

III. Bildung des Aethyläthers durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf ein Gemisch von Jodäthyl und Aethylalkohol.

Es ist bekannt, dass sich die Ethylhaloide und Ethylate zu Aethern umsetzen, ebenso ist es schon bekannt, dass sich kleine Aethermengen bilden, wenn man genannte Halogenverbindungen mit Alkoholen in Röhren einschliesst und auf hohe Temperaturen erhitzt; so viel ich weiss ist es aber noch unbekannt, dass Aether entstehen, wenn Halogenethyle in alkoholischer Lösung mit Aetzkali behandelt werden.

Bringt man zerkleinertes, festes Aetzkali im molekularen Verhältniss mit Jodäthyl in äthylalkoholischer Lösung zusammen, so bildet sich der Aethyläther bei gewöhnlicher Temperatur schon nach kurzer Zeit und ist an seinem Geruche zu erkennen.

Sollten sich andere Halogenverbindungen der Fett- und aromatischen Reihe bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur ähnlich verhalten, so würde diese Umsetzung an Interesse gewinnen.

Freiburg i. B., den 22. Juni 1879.

312. W. Demel: Zur Kenntniß der Arseniate des Zinks und Cadmiums.

[Auszug aus einer d. k. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien vorgelegten Abhandlung.]
(Eingegangen am 24. Juni.)

Berzelius¹⁾ hat durch Auflösen des „arseniksauren Zinkoxydes in flüssiger Arsensäure“, und auch durch Digeriren von Zink mit derselben Säure, ein saures, arsensaures Zinkoxyd in Form von cubischen Krystallen erhalten; hingegen führt Fischer²⁾ in seiner Abhandlung: „Ueber Metallreductionen durch andere Metalle auf nassem Wege“ an, dass er bei Einwirkung von Zink auf Arsensäure ein saures arsensaures Zinkoxyd als durchsichtige Gallerte dargestellt habe.

Ich unternahm es, die Einwirkung von Arsensäure auf Zinkoxyd zu studiren, und dehnte meine Untersuchung auch auf die entsprechenden Cadmiumsalze aus, über welche bisher keinerlei Mittheilungen vorliegen.

Trägt man in eine wässrige Auflösung von Arsensäure (von beliebiger Concentration) Zinkoxyd ein, so löst sich dieses theilweise auf. Man bedarf auf 100 g trockene Arsensäure etwa 6 g Zinkoxyd, welches Verhältniss auch bei Anwendung von Siedehitze nicht verändert wird. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade bis zu

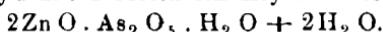
¹⁾ Lehrbuch der Chemie, 1836, IV, 487.

²⁾ Pogg. Ann. IX, 261.

schwacher Syrupconsistenz, scheidet sich nach längerem Stehen eine weisse Krystallkruste von kleinen Tafeln aus; die Mutterlauge giebt bei fortgesetztem Eindampfen eine reichliche Ausscheidung von kleinen, weissen Nadeln. Diese beiden Produkte, welche, wie die Analyse zeigte, ein und dasselbe Salz vorstellen, wurden gesammelt und mit Aether, von welchem sie nicht verändert werden, gewaschen. Die noch restirende Mutterlauge giebt, mit Alkohol versetzt, einen reichlichen, weissen Niederschlag desselben Salzes.

Die so erhaltenen Substanzen wurden nach mehrtägigem Trocknen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume in verdünnter Salzsäure gelöst und der Analyse unterzogen. Das Zink wurde als Zn S oder ZnO bestimmt, die Arsensäure als arsensaure Ammonmagnesia gefällt, und nach dem Trocknen bei 100—103° C. als $2\text{MgO} \cdot 2\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gewogen; die Wasserbestimmung entweder durch Glühen mit Bleioxyd im Verbrennungsrohre oder aber als Glühverlust ausgeführt. Bei 100° getrocknet, ergab die Substanz einen Gewichtsverlust von 0.89 pCt.; bei 180° einen solchen von 11.26 pCt., ohne dass sie hierbei äusserlich sich verändert hätte.

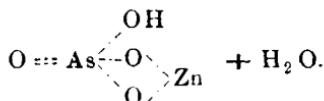
Die durch Analyse erhaltenen Zahlen entsprechen der empirischen Formel $2\text{ZnO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, d. i. dem einfach sauren arsensauren Zinkoxyd mit 2 Molekülen Krystallwasser



	Gefunden						Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
2 ZnO	36.41	35.87	36.01	—	—	—	36.32
As ₂ O ₅	50.87	50.06	51.59	—	—	—	51.57
3 H ₂ O	—	—	—	12.61	13.12	12.55	12.11
							100.00.

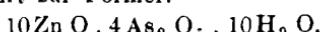
Die Analysen der mit Alkohol gefällten Substanz sind hier mit III. und VI. bezeichnet.

Die Constitution des Salzes kann ausgedrückt werden durch die Formel:



Durch Einwirkung von kaltem oder auch heissem Wasser verändert sich dieses Salz, indem es Arsensäure an das Wasser abgibt, und in ein neues, krystallinisches Produkt übergeht. Es genügt hierzu das 3—5fache Volumen an Wasser; die entstandene Substanz wird zum Verschwinden der sauren Reaction mit Wasser gewaschen, abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet. In verdünnter Salzsäure ist diese Verbindung leicht löslich, und bleibt bei 100° unverändert.

Die Analyse führt zur Formel:



	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
10 Zn O	42.06	42.52	—	42.40
4 As ₂ O ₅	48.18	47.50	—	48.16
10 H ₂ O	—	—	9.59	9.44
				100.00

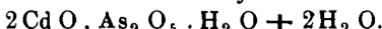
Die salzsäuren Lösungen der beiden eben beschriebenen Verbindungen geben, mit Alkalien im Ueberschusse versetzt, einen weissen, voluminösen Niederschlag. Die Analyse erwies, dass derselbe aus neutralem, arsensauren Zinkoxyd (3 ZnO · As₂ O₅ + 3 H₂ O) besteht, welches Salkowski¹⁾ durch Fällung einer Zinkvitriollösung mit gesättigtem, arsensauren Natron erhalten und beschrieben hat.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
3 Zn O	45.90	—	—	46.11
As ₂ O ₅	43.27	—	—	43.54
3 H ₂ O	—	10.12	10.34	10.25
				100.00

Ganz analoge Verbindungen entsprechen auch dem Cadmium. Zur Darstellung derselben benutzte ich kohlensaures Cadmiumoxyd. Ich verfuhr in der bei den Zinksalzen angeführten Weise, und bedurfte auf 100 g trockene Arsensäure ungefähr 16 g kohlensaures Cadmiumoxyd. Die erhaltene Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, und es erfolgte schon hierbei Ausscheidung von feinen, weissen und stark glänzenden Nadeln. Diese wurden mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Mutterlauge gab mit Alkohol versetzt einen voluminösen, weissen Niederschlag desselben Salzes.

In verdünnter Salzsäure ist diese Substanz leicht löslich; sie blieb bei 100° unverändert und verlor 0.45 pCt. ihres Gewichtes.

Die durch Analyse erhaltenen Zahlen entsprechen dem einfach sauren arsensauren Cadmiumoxyd mit 2 Mol. Krystallwasser:



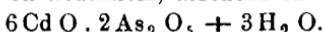
	Gefunden					Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	
2 Cd O	47.04	47.20	47.09	—	—	47.40
As ₂ O ₅	42.36	41.24	41.98	—	—	42.59
3 H ₂ O	—	—	—	10.17	10.20	10.01
						100.00

Dieses Salz wird durch kaltes oder heisses Wasser ebenso verändert wie das analoge Zinksalz; es entsteht hierbei die Verbindung 10 Cd O · 4 As₂ O₅ · 10 H₂ O. Es ist dies eine weisse, krystallinische Substanz, die bei 150° C. 0.25 pCt. ihres Gewichtes verliert und in verdünnter Salzsäure leicht löslich ist.

¹⁾ Journ. f. pr. Chem. 104; 162.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
10 Cd O	53.21	53.57	—	53.78
4 As ₂ O ₅	38.05	—	—	38.65
10 H ₂ O	—	—	7.87	7.57
				100.00.

Die salzaure Lösung des einfach sauren arsensauren Cadmiumoxyds giebt, mit Alkalien versetzt, ebenfalls einen weissen, voluminösen Niederschlag von neutralem, arsensaurem Cadmiumoxyd:



	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
6 Cd O	59.85	—	—	59.91
2 As ₂ O ₅	—	—	—	35.88
3 H ₂ O	—	4.39	4.51	4.21
				100.00.

Wien, Laborat. d. Prof. A. Bauer a. d. k. k. techn. Hochsch.

313. Victor Meyer und Carl Meyer: Bestimmung der Dampfdichte einiger unorganischer Verbindungen.

(Eingegangen am 23. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Antimonige Säure.

In unserer Abhandlung über Dampfdichtebestimmung bei sehr hoher Temperatur¹⁾ haben wir gezeigt, dass die arsenige Säure, deren Dampfdichte nach Mitscherlich bei 571°C. der Formel As₄O₆ entspricht, auch bei einer um ca. 1000° höheren Temperatur genau das gleiche Gasvolumengewicht hat, und dass ihr also unzweifelhaft die Molekularformel As₄O₆ zukommt. Hiernach vermuteten wir, dass die antimonige Säure ebenfalls nicht die gewöhnlich angenommene Formel Sb₂O₃, sondern die Zusammensetzung Sb₄O₆ haben werde. Da diese Substanz, welche zwar bei Dunkelrothgluth sehr wenig flüchtig ist, doch bei 1560° C. augenblicklich und rapide verdampft, so war zu vermuten, dass die Dichtebestimmung im Stickgase ausführbar sei.

Für den Versuch verwandten wir ein aus käuflicher, antimoniger Säure durch langsame Sublimation im Kohlensäurestrom dargestelltes Präparat, welches aus prachtvollen, centimeterlangen Krystallen von lebhaftem Demantglanz bestand.

Der Versuch, bei voller Hitze des Perrot'schen Ofens (ca. 1560° C.) vorgenommen, ergab:

¹⁾ Diese Berichte XII, 1112.