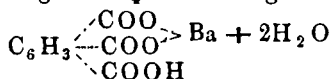


0.2216 g gaben 0.1334 g  $\text{BaSO}_4 = 0.0784 \text{ g Ba} = 35.3 \text{ pCt. Ba.}$

Die Formel



verlangt 35.5 pCt. Ba. Ein Theil des Salzes wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess eine weisse Krystallmasse in kleinen Warzen. Da dieselben etwas braun gefärbt waren, wurden sie zwischen Uhrgläsern sublimirt. Das Sublimat bestand aus feinen Nadeln, welche bei  $158^0$  schmolzen. Es war demnach das Anhydrid der Trimellithsäure.

Isophthalsäure und Terebinsäure konnte ich nicht auffinden. Das Hauptprodukt der Oxydation der Abiëtsäure mittelst Chromsäure ist Essigsäure, in geringer Menge entsteht Trimellithsäure.

Chemisches Laboratorium der Akademie Münster i. W.

### 364. H. Salkowski: Bemerkung zu der Mittheilung des Herrn W. Demel: Zur Kenntniss der Arseniate des Zinks und Cadmiums.

(Eingegangen am 19. Juli.)

Auf S. 1279 dieser Berichte befindet sich eine Mittheilung von Hrn. W. Demel: Zur Kenntniss der Arseniate des Zinks und Cadmiums. Dieselbe musste mein Interesse um so mehr erregen, als ich in ihr einige von mir früher aufgestellte Formeln bestätigt finde.

Ich habe vor längerer Zeit <sup>1)</sup> einige Arseniate kennen gelehrt, welche, dualistisch geschrieben und mit Benutzung der heutigen

Atomgewichte, der Formel  $5 \overset{\text{II}}{\text{RO}}, 2 \text{As}_2\text{O}_3 + n \text{H}_2\text{O}$  entsprechen. Derartige Verbindungen, in denen nach dualistischer Ausdrucksweise der Sauerstoff der Säure das Doppelte von dem der Base beträgt, waren meines Wissens zur Zeit meiner Untersuchung auf künstlichem Wege nicht dargestellt und von natürlich vorkommenden lag nur der etwas zweifelhafte Pikropharmakolith <sup>2)</sup>  $5(\text{Ca, Mg})\text{O}, 2 \text{As}_2\text{O}_3 + 12 \text{H}_2\text{O}$  vor, von entsprechenden Phosphaten der Hureaulit und Heterosit  $5(\text{Mn, Fe})\text{O}, 2 \text{P}_2\text{O}_5 + 5 \text{H}_2\text{O}$  <sup>3)</sup>. Nachdem inzwischen

<sup>1)</sup> Journ. f. pract. Chem. 104, 129. Jahresbericht f. 1868, 234.

<sup>2)</sup> P. Groth hat denselben in seine tabellarische Uebersicht (Braunschweig, 1874) nicht aufgenommen.

<sup>3)</sup> Natürliche Phosphate und Arseniate, welche auf  $5 \overset{\text{II}}{\text{RO}}$  eine andere Anzahl von  $\text{P}_2\text{O}_5$  resp.  $\text{As}_2\text{O}_3$  enthalten, kommen in grösserer Menge vor, nämlich:

Phosphate	Arseniate
Dihydrat = $5 \text{CuO}, \text{P}_2\text{O}_5 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Erinit = $5 \text{CuO}, \text{As}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$
Ehrlit = $5 \text{CuO}, \text{P}_2\text{O}_5 + 3 \text{H}_2\text{O}$	Cornwallit = $5 \text{CuO}, \text{As}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$
Beraunit = $5 \text{Fe}_2\text{O}_3, 3 \text{P}_2\text{O}_5 + 14 \text{H}_2\text{O}$	Kupferschaum = $5 \text{CuO}, \text{As}_2\text{O}_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$
	Chondrarsenit = $5 \text{MnO}, \text{As}_2\text{O}_3 + 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
	Grünes Nickelsarseniat = $5 \text{NiO}, \text{As}_2\text{O}_3$
	Berzellit = $10 \text{CaO}, 3 \text{As}_2\text{O}_3$ .

einige künstlich dargestellte Phosphate von analoger Zusammensetzung bekannt geworden sind, nämlich das Manganphosphat  $(\text{Mn}_2)_5(\text{PO}_4)_4$   $(\text{PO}_4\text{H})_4 + 8\text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}$ ,  $2\text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$  von Hrn. Erlenmeyer und Heinrich<sup>1)</sup> und das Zinkphosphat  $5\text{ZnO}$ ,  $2\text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$  von Hrn. W. Demel<sup>2)</sup>, konnte mir eine Bestätigung meiner Formeln auch bei der Arsensäure nur willkommen sein. Hr. Demel beschreibt indess die Verbindungen (halbirt)  $5\text{ZnO}$ ,  $2\text{As}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$ <sup>3)</sup> und  $5\text{CdO}$ ,  $2\text{As}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$  (ebenso auch  $6\text{CdO}$ ,  $2\text{As}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ ) ohne zu erwähnen, dass ich dieselben bereits, freilich auf anderem Wege, dargestellt habe. Ich würde dies nicht erwähnen, wenn nicht aus der Citirung meiner Abhandlung an einer andern Stelle hervorgeinge, dass Hr. Demel dieselbe kennt.

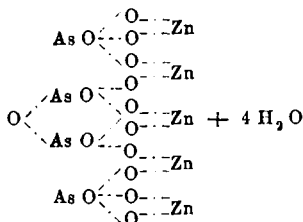
Beim Durchblättern meines damals geführten Journals finde ich nun zu meiner Ueberraschung auch das von Hrn. Demel erhaltene Salz  $2\text{ZnO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{AsO}_4\text{HZn} + \text{H}_2\text{O}$  bereits beschrieben und analysirt. Ohne die Priorität desselben in Bezug auf diese Verbindung antasten zu wollen, möchte ich mir erlauben, nachstehend anzugeben, was ich darüber notirt finde.

Arsensaures Zink (aus Zinksulfat durch gewöhnliches Natriumarseniat gefällt) war mit einer Arsensäurelösung übergossen längere Zeit (über ein Jahr) stehen geblieben. Der Bodensatz wurde nach dieser Zeit von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt, bis zum Verschwinden der saueren Reaction im Filtrat mit kaltem Wasser gewaschen und bei  $120^\circ$  getrocknet. Das so erhaltene Präparat, welches sich noch in meiner Sammlung befindet, gab bei der Analyse

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 195 ff.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 1174. Erlenmeyer und Heinrich, sowie Demel gaben die verdoppelten Formeln, ebenso letzterer für die analogen Arseniate; aus welchem Grunde, ist mir nicht recht ersichtlich.

<sup>3)</sup> Ich habe allerdings etwas weniger Wasser gefunden, entsprechend der Formel  $5\text{ZnO}$ ,  $2\text{As}_2\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Dieser Verbindung ist die Ehre zu Theil geworden, in der 6. Auflage von Gmelin's Handbuch (Bd. I, Abth. II, Vorwort) — nur mit einem Druckfehler — als Beispiel für eine Additionsformel benutzt zu werden. Es kostet selbstverständlich nicht die geringste Mühe, sie in eine atomistische Lagerungsformel umzubilden:



wonach das Salz als das einer Tetraarsensäure  $\text{As}_4\text{O}_{15}\text{H}_{10}$  erscheint. Ich lege indessen auf derartige Speculationen nur geringen Werth.

Zahlen, welche mit der obigen Formel hinreichend übereinstimmen, die ich ihm deshalb auch zuschrieb.

	Berechnet	Gefunden
Zn O	36.32	35.75
H <sub>2</sub> O	12.11	11.95.

Das Filtrat wurde, wie es auch von Hrn. Demel bei seinen analogen Versuchen geschah, weiter eingedampft, jedoch zuletzt einige Stunden auf eine höhere Temperatur, 180 bis 200°, erhitzt. Der durch Stehenlassen an der Luft theilweise wieder zerflossene Rückstand wurde dann mit Wasser aufgenommen und mit Alkohol bis zum Verschwinden der sauern Reaction ausgewaschen. Die so erhaltene, bei 120° getrocknete Substanz enthielt 23.42 pCt. Zn O. Nach nochmaligem Auswaschen mit kaltem Wasser stieg der Gehalt an Zn O auf 24.23 pCt., blieb aber unverändert, als die Substanz nunmehr noch 10 Minuten lang mit Wasser heftig gekocht wurde, wobei sie sich in ein schweres, weisses Pulver verwandelte. Dieser Zinkgehalt entspricht annähernd dem einer Verbindung  $\text{ZnO}, \text{As}_2\text{O}_5 = (\text{AsO}_3)_2\text{Zn}$ , welche allerdings 26.05 pCt. Zn O erfordert.

Schon früher sind Versuche angestellt, den Maddrell'schen Metaphosphaten, welche sich bekanntlich durch ihre Unlöslichkeit auszeichnen, analoge Arseniate durch Eindampfen und Erhitzen der Lösungen gewöhnlicher Arseniate in Arsensäure darzustellen. Setterberg<sup>1)</sup> hat auf diesem Wege ein selbst in siedendem Wasser nur wenig lösliches Barytsalz  $\text{BaO}, 2\text{As}_2\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$  erhalten und ein farbloses Silbersalz  $\text{Ag}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ , welches durch Wasser schnell zersetzt wurde, unter Abscheidung des braunen arsensauren Silbers. Hurtzig und Geuther<sup>2)</sup> beobachteten dagegen bei Wiederholung des Versuches von Setterberg ein anderes, ebenfalls weisses, wasserfreies Silbersalz,  $\text{A}_2\text{O}, 2\text{As}_2\text{O}_5$ , welches sie durch Waschen mit Spiritus von der überschüssigen Arsensäure befreiten, da es von Wasser schnell zersetzt wurde.

Ich habe gelegentlich meiner Untersuchung über Arseniate ebenfalls derartige Versuche angestellt und bin zu mehreren Verbindungen von der Formel  $\text{RO}, \text{As}_2\text{O}_5 = \text{R}(\text{AsO}_3)_2$  gelangt, welche sämmtlich durch Schwer- oder Unlöslichkeit in Wasser charakterisirt sind und welche man vielleicht den Maddrell'schen Salzen an die Seite stellen und als Metaarseniate bezeichnen darf. Ich muss jedoch bemerken, dass dieselben sämmtlich (ebenso wie das oben erwähnte Zinksalz) bei der Analyse eine für jene Formel zu geringe Menge Metalloxyd (bis zu 2 pCt., in einem Falle sogar über 3 pCt.) ergaben. Aus diesem Grunde habe ich über jene Verbindungen, welche mir noch jetzt

<sup>1)</sup> Berzelius' Jahresbericht f. 1847 (XXVI), 206.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 111, 168.

fast vollzählig vorliegen, damals nichts mitgetheilt und will mich auch bei dieser Gelegenheit auf einige allgemeine Angaben beschränken.

Untersucht wurden die Salze von Ba, Sr, Ca, Zn, Cd, Cu und Ag. Die Darstellung derselben geschah durch Eindampfen theils der Metalloxyde (Zn), theils der Chloride (Ba, Sr, Ca, Cd, Cu), theils der Nitrate (Ag), theils der Arseniate (Zn, Cd, Cu, Ag) mit Arsensäure, wobei zuletzt einige Zeit auf etwa 200° erhitzt wurde. Beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser blieben in allen Fällen, ausser beim Silbersalz, welches durch Wasser sofort zersetzt wird, weisse, kaum oder gar nicht lösliche Rückstände, welche meistens mit Weingeist ausgewaschen wurden. Die bei 100° getrockneten Verbindungen verloren, bis 200° erhitzt, nicht nennenswerth an Gewicht. Ihre Zusammensetzung war keine vollständig analoge, vielmehr entsprach (innerhalb der eben angeführten Fehlergrenze)

		Ber.	Gef.
das Bariumsalz der Formel $\text{BaO}, 2\text{As}_2\text{O}_5^1$ ;	$\text{BaO}$	24.96	24.30
- Strontiumsalz - - $\text{SrO}, \text{As}_2\text{O}_5$ ;	$\text{SrO}$	31.06	27.37
- Calciumsalz - - $\text{CaO}, \text{As}_2\text{O}_5$ ;	$\text{CaO}$	19.58	17.70
- Zinksalz - - $\text{ZnO}, \text{As}_2\text{O}_5$ ;	$\text{ZnO}$	26.05	24.54
- Cadmiumsalz - - $\text{CdO}, \text{As}_2\text{O}_5$ ;	$\text{CdO}$	35.75	33.78
- Kupfersalz - - $2\text{CuO}, \text{As}_2\text{O}_5$ ;	$\text{CuO}$	40.84	40.57
- Silbersalz - - $\text{Ag}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5^1$ ;	$\text{Ag}_2\text{O}$	50.22	49.44.

Was das — ebenfalls farblose — Silbersalz betrifft, so gelang es mir nicht, dasselbe selbst mit absolutem Alkohol oder Alkoholäther ohne Zersetzung auszuwaschen, es wurde daher mit sehr verdünnter Salpetersäure gewaschen, bis man annehmen konnte, dass die überschüssige Arsensäure entfernt sei; hierdurch lässt sich zwar die Bildung des tertiären Salzes nicht vermeiden, aber dasselbe wird durch die Säure sogleich gelöst, wodurch freilich die Ausbeute sehr verringert wird.

Die Versuche, welche darauf abzielten, die Gegenwart einer etwa in jenen Salzen enthaltenen, eigenthümlichen Modification der Arsensäure nachzuweisen, blieben ohne entscheidendes Resultat.

Chem. Laboratorium der Akademie Münster i. W.

### 365. Josef Cosack: Ueber Kohlensäurederivate der isomeren Toluidine.

(Eingegangen am 21. Juli.)

Die Mittheilung des Hrn. Lachmann in dem eben mir zugekommenen 11. Hefte der Berichte veranlasst mich, um mir die Fort-

<sup>1)</sup> Ich fand somit für diese Salze die Formeln von Setterberg — abgesehen vom Wassergehalt — bestätigt.