XVI.

Ueber die Aether der Säuren des Arsen.

Von

J. M. Crafts.

(Compt. rend. t. 64, p. 700.)

Friedel und ich haben beobachtet, dass die wasserfreie Borsäure, wenn sie mit Kieseläther erhitzt wird, die Kieselsäure ausscheidet und so vollständig an ihre Stelle tritt, dass man die berechnete Menge von reinem Boräther erhält. Wir hofften auf diesem Wege auch die Aether der Arsensäure und arsenigen Säure erhalten zu können, aber nur die letztere gab ein günstiges Resultat.

Wird gut getrocknete Arsensäure mit kieselsaurem Aethyloxyd in eine Glasröhre eingeschlossen und man erhitzt diese längere Zeit auf eine Temperatur von etwa 220 — 230 Grad, so findet man die Röhre mit gallertartiger Kieselsäure angefüllt. Beim Oeffnen der Röhre bemerkt man, dass ein Gas, was die Eigenschaften des Aethylen besitzt, in reichlichen Mengen entweicht. Wird dann der Inhalt der Röhren der Destillation unterworfen, so destillirt zuerst gewöhnlicher Aether über. Zwischen 150—200 Grad destillirt unter Gasentwicklung eine Flüssigkeit, die nur sehr wenig Arsensäure enthält, die aber beim Zusatz von Wasser einen reichlichen Niederschlag von arseniger Säure gibt. Obgleich die Flüssigkeit demnach hauptsächlich aus arsenigsaurem Aethyloxyd zu bestehen scheint, so lässt sich doch ein reines Product daraus nicht leicht darstellen. Der Rückstand von der Destillation besteht aus einem Gemenge von arseniger Säure, Arsensäure und Kieselsäure.

Da ich auf diese Weise kein arsensaures Aethyloxyd erhalten konnte, versuchte ich, ob durch Einwirkung von arsensaurem Silberoxyd auf Jodäthyl die Verbindung zu erhalten sei, und diess gelang vollständig, nur darf man, um die Verbindung rein zu erhalten, keinen Ueberschuss von Jodäthyl anwenden, und die Temperatur nicht über 120 Grad steigen lassen.

Befindet sich Jodäthyl im Ueberschuss bei einer nur wenig höheren Temperatur als zur Bildung des arsensauren Aethyloxyds erfordert wird, so tritt Zersetzung ein. Es bildet sich dann freies Jod und Jodarsen.

Um arsensaures Aethyloxyd darzustellen, erhitzt man arsensaures Silberoxyd in kleinem Ueberschuss mit Jodäthyl, das man mit zwei Volumen gewöhnlichem Aether gemischt hat. Man trennt dann das gebildete arsensaure Aethyloxyd vom Jodsilber durch Waschen mit Aether, und destillirt es unter schwächerem als Atmosphärendruck, nachdem man es zuvor zur Vertreibung des Aethers in einem Kohlensäurestrom auf 100° erhitzt hat.

Bei einem Druck von 60 Mm. destillirt es zwischen 148 bis 153° ohne Zersetzung. Bei Atmosphärendruck destillirt es zwischen 235—238°, jedoch findet hierbei gegen Ende der Operation eine Zersetzung statt und es bleibt in der Retorte Arsensäure zurück.

Die Analysen des Aethers führten zur Formel

Seine Dichte bei 0° ist = 1,3264; bei 8° = 1,3161. Mit Wasser lässt es sich in allen Verhältnissen mischen; man erhält eine klare Lösung, die alle Reactionen der Arsensäure giebt. Ich weiss nicht, ob sich hierbei eine Aetherarsensäure bildet.

Arsenigsaures Aethyloxyd. — Arsenige Säure wirkt auf kieselsaures Aethyloxyd bei einer Temperatur von 220° ein. Es scheidet sich Kieselsäure aus, und man erhält fast die berechnete Menge von arsenigsaurem Aether, den man durch Destillation von der Kieselsäure trennt. Seine Formel ist

Er siedet bei 166—188° ohne sich zu zersetzen. Die Dampfdichte desselben wurde bei 209,5° zu 7,615; bei 213° zu 7,608; bei 233° zu 7,197; bei 267° zu 7,389 bestimmt. Die Theorie fordert bei einer Verdichtung auf 2 Vol., 7,267.

Die Dichte des Aethers bei 0° ist 1,224.

Mit Wasser zersetzt er sich augenblicklich unter Abscheidung von arseniger Säure.

Man erhält ihn auch durch Einwirkung von arsenig-

saurem Silberoxyd durch Jodäthyl. Bemerkenswerth hierbei ist, dass man bei Einwirkung von Jodäthyl auf gelbes arsenigsaures Silberoxyd, das 2 Atome Basis enthält, den normalen Aether mit 3 Atomen Aethyl bekommt.

Die Verbindung des Arsenchlorürs mit Alkohol giebt bei der Behandlung mit Natronalkoholat kein arsenigsaures Aethylxyd. Ebenso wenig erhält man dasselbe beim Erhitzen von arseniger Säure mit Alkohol oder mit einem Gemenge von gewöhnlichem Aether und Essigäther.

Auf ähnliche Weise die Aether der Wolframsäure und Antimonsäure darzustellen, ist mir nicht gelungen*).

XVII.

Ueber das Saponin.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Bd. 56. 1867.)

Im Jahre 1853 (dies. Journ. 60, 293) habe ich die Resultate der Versuche veröffentlicht, welche ich in Gemeinschaft mit Dr. R. Schwarz mit dem Saponin angestellt hatte. Spätere Mittheilungen über denselben Körper, von Bolley (dies. Journ. 63, 92 und 253), gaben Anlass, die Arbeit wieder aufzunehmen. Ich veranlasste später Herrn von Payr sich mit dem Saponin zu beschäftigen. Die gewonnenen Resultate finden sich in einer Abhandlung: „Ueber Saponin und Caïncin und deren Spaltungsproducte“ (dies. Journ. 85, 275). Die kürzlich mitgetheilten Erfahrungen über das Aescigenin in den Früchten von *Aesculus Hippocastanum* und über das Caïncin liessen mir eine abermalige Bearbeitung des Saponin nöthig erscheinen, um seine Beziehungen zu den beiden genannten Substanzen endgültig festzustellen. Es gelang auch eine nahe Verwandtschaft des Saponin und Caïncin festzustellen und einfachere Formeln für die Zusammensetzung des

*) Ueber einen von Maly entdeckten Aether der Wolframsäure siehe dies. Journ. 98, 196.