Zur Kenntnis des spez. Gew. des zur Herstellung des Kampfer-spiritus verwendeten Alkohols führt folgende Betrachtung. Hat man, wie in Lösung 1 10 g Kampfer in 90 g Alkohol von 0,7896 spez. Gew. gelöst und dabei eine Lösung vom spez. Gew. 0,8035 erhalten, so sind

100 g Kampferlösung von 0,8035 spez. Gew. = 124,45 ccm

90 „ Alkohol von 0,7896 spez. Gew. . . . = 113,98 „

10 „ gelöster Kampfer = 10,47 „

Im Mittel der 11 Lösungen sind 10 g gelöster Kampfer = 10,52 ccm. Demnach ergibt sich das spez. Gew. des Alkohols der Kampfer-

lösung = $\frac{100 - p}{\frac{100}{d} - 1,05 p}$ worin p = Gewichtsprozente Kampfer, d = spez.

Gew. des Kampferspiritus. Für die Lösungen 12—15 berechnet sich nach dieser Formel das spez. Gew. zu

0,8808

0,8813

0,8812

und 0,8810 statt 0,8808.

Auf demselben Wege fanden wir ferner d = 0,8497 statt 0,8487

0,8806 „ 0,8807

0,9035 „ 0,9039.

Die analytischen Fehler sind mithin erheblich kleiner, als die vom Arzneibuch zugelassenen Differenzen im Alkoholgehalt, man wird also die Methode mit Vorteil zur Wertbestimmung des Kampfer-spiritus benutzen können.

Bonn, im März 1900.

Quecksilberantimonid und Stiboniumverbindungen.

Von A. Partheil und E. Mannheim.

(Eingegangen den 16. III. 1900.)

Während die Einwirkung von Jodalkyl auf Arsenquecksilber, wie ich vor Jahresfrist mit E. Amort und A. Gronover¹⁾ berichtete, zur Bildung von hexaalkylierten Diarsoniumverbindungen führt, Verbindungen, welche zwei direkt gebundene fünfwertige Arsenatome enthalten, konnte ich kürzlich mit A. van Haaren²⁾ zeigen, dass die analoge Reaktion mit Phosphorquecksilber und Jodalkyl in einem ganz anderen Sinne verläuft. Hierbei entstehen nämlich tetraalkylierte

¹⁾ Dieses Archiv 237, 121 ff.

²⁾ Ebenda 238, 28.

Phosphoniumverbindungen. Es schien mir nun von Interesse zu sein, zu untersuchen, welchem der beiden Quecksilberverbindungen sich das Quecksilberantimonid zur Seite stellen würde, wenn man es mit Alkyljodiden reagieren liesse, ob also dabei Hexaalkyldistiboniumverbindungen oder Tetraalkylstiboniumverbindungen entstehen würden. Ueber die betreffenden Versuche, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn Apotheker E. Mannheim ausgeführt habe, möchte ich im folgenden kurz berichten.

Das Arsenquecksilber As^2Hg^3 , das Ausgangsmaterial für die Darstellung der Hexaalkyldiarsoniumverbindungen, hatte Amort durch Einleiten von Arsenwasserstoff in alkoholische Quecksilberchloridlösung nach der Gleichung: $2 \text{AsH}_3 + 3 \text{Hg Cl}^2 = \text{As}^2\text{Hg}^3 + 6 \text{HCl}$ erhalten. Dagegen konnte van Haaren auf dem entsprechenden Wege nicht zu P^2Hg^3 gelangen, sondern musste sein Ausgangsmaterial aus Phosphorjodür und Quecksilber bereiten, entsprechend der Gleichung: $\text{P}^2\text{J}^4 + 5 \text{Hg} = \text{P}^2\text{Hg}^3 + 2 \text{Hg J}^2$.

Die Einwirkung von Antimonwasserstoff auf Quecksilberchloridlösung ist schon mehrfach studiert worden. So erhielt Pfaff¹⁾ dabei einen Niederschlag, in welchem er Antimonoxyd und Quecksilberchlorür nachwies. Simon²⁾ beobachtete, dass, wenn man einen langsamen Strom von SbH_3 durch Quecksilberchloridlösung leitet, alles Antimon zurückgehalten wird und ein weisser, flockiger Niederschlag entsteht, dessen Farbe allmählich durch Grau in Sammettschwarz übergeht. In dem grauen Niederschlag wies er Quecksilber, Antimon und Chlor nach, während die überstehende Flüssigkeit noch Quecksilber enthielt. Rose³⁾ berichtet, dass die Zusammensetzung des Niederschlages, den er bei der Einwirkung von SbH^3 auf Quecksilberchloridlösung erhalten habe, nicht analog sei der Zusammensetzung der Niederschläge, die er aus AsH^3 und PH^3 und Quecksilberchloridlösung erhielt.

Unsere Versuche haben ergeben, dass auf diesem Wege Quecksilberantimonid nicht dargestellt werden kann. Durch genügend lange fortgesetztes Einleiten von Antimonwasserstoff kann man zwar sämtliches Quecksilber aus der Lösung ausfällen, aber das Chlor befindet sich nur zu etwa $\frac{3}{4}$ im Filtrate als Chlorwasserstoff, der Rest in Form von gebundenem Chlor im Niederschlag.

Bei der Einwirkung von Antimonwasserstoff auf Quecksilberchloridlösung bemerkt man schon nach wenigen Minuten, wenn die Flüssigkeit noch kaum schwach getrübt ist, in dem trockenen Teile

¹⁾ Poggend. Ann. **42**, 344.

²⁾ Ebenda **42**, 566.

³⁾ Ebenda **51**, 423.

des Einleitungsrohres einen schwarzen Ring. Diese Beobachtung gab die Veranlassung dazu, Antimonwasserstoff auf trockenes Quecksilberchlorid einwirken zu lassen, ein Versuch, welcher uns das gewünschte Quecksilberantimonid Sb^3Hg^3 erhalten liess. Bei langsamem Ueberleiten des Gases über gepulvertes Quecksilberchlorid nimmt dieses augenblicklich eine rein gelbe Farbe an, die bei längerer Einwirkung in Braun, dann allmählich in Schwarz übergeht. Die Analyse dieses schwarzen Endproduktes bestätigte die Zusammensetzung Sb^3Hg^3 . Das Chlor konnte bei dem Versuch quantitativ als Chlorwasserstoff aufgefangen werden, sodass der Prozess der Gleichung: $2\text{SbH}^3 + 3\text{HgCl}^2 = \text{Sb}^3\text{Hg}^3 + 6\text{HCl}$ entsprechend verläuft.

Lässt man auf dieses Quecksilberantimonid Jodalkyl im Druckrohr einwirken, so bildet sich neben Quecksilberjodid wesentlich das Quecksilberjodiddoppelsalz eines Tetraalkylstiboniumjodids, entsprechend der Gleichung: $\text{Sb}^3\text{Hg}^3 + 8\text{RJ} = 2[\text{SbR}^4\text{J} + \text{HgJ}^2] + \text{HgJ}^2$.

Feuchtes Silberoxyd lässt aus den Quecksilberjodiddoppelsalzen leicht Lösungen der freien quaternären Stiboniumbasen gewinnen, aus welchen behufs Identifizierung eine Anzahl von Salzen und Doppelsalzen gewonnen wurden. Die Reaktion wurde mit Aethyl- und Propyljodid durchgeführt. Zum Vergleich wurde das Tetraäthylstiboniumjodid aus Aethyljodid und Antimonkalium nach dem Verfahren von Löwig¹⁾ gewonnen und daraus die entsprechenden übrigen Salze hergestellt, andererseits wurden nach derselben Methode die bisher noch nicht beschriebenen Propylverbindungen hergestellt. Durch Vergleich der betreffenden Verbindungen konnte deren Identität mit aller Sicherheit erwiesen werden.

Experimenteller Teil.

Von E. Mannheim.

I. Einwirkung von Antimonwasserstoff auf Quecksilberchlorid.

A. Auf Quecksilberchloridlösung.

2,71 g Quecksilberchlorid wurden in 250 ccm absolutem Alkohol gelöst und in diese Lösung Antimonwasserstoff so lange (etwa 8 bis 10 Stunden) eingeleitet, bis die überstehende Flüssigkeit kein Quecksilber mehr enthielt und der entstandene Niederschlag eine graue Farbe angenommen hatte. Den Antimonwasserstoff entwickelte ich aus einem Kippschen Apparate aus Zink und Salzsäure, die ungefähr 2% ihres Gewichtes an Antimontrichlorid gelöst enthielt; das aus Wasserstoff und Antimonwasserstoff bestehende Gasgemisch wurde, um es von mit-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 97, 322.

gerissenen Spuren von Salzsäure zu befreien, durch eine etwas Wasser enthaltende Waschflasche geleitet. Der erhaltene Niederschlag wurde von der Flüssigkeit getrennt und getrocknet; im Filtrat wurde mit $\frac{1}{10}$ -N.-Kalilauge die entstandene Salzsäure titriert. Es wurden nur ungefähr 0,55 g Cl (statt 0,71 g) gefunden, der Rest des Chlors musste also noch in dem Niederschlag sich befinden. Da dieser ausserdem nach dem Trocknen reichliche Mengen metallischen Quecksilbers erkennen liess, so konnte er unmöglich das gesuchte Quecksilberantimonid sein; ich konnte folglich davon Abstand nehmen, denselben quantitativ zu analysieren.

Der folgende Versuch zeigte, dass die Einwirkung des Antimonwasserstoffs auf die Quecksilberchloridlösung zunächst zur Bildung von Quecksilberchlorür und einer in Weinsäure löslichen anorganischen Antimonverbindung führt. In eine wie oben bereitete Quecksilberchloridlösung wurde der Antimonwasserstoff nur solange eingeleitet, bis etwa 0,5 g eines weissen Niederschlages entstanden waren. Dieser wurde nach dem Absetzen sofort von der Flüssigkeit getrennt und mit Wasser bis zum Ausbleiben der Chlorreaktion ausgewaschen. Mit Weinsäurelösung behandelt, gab er an diese reichliche Mengen Antimon ab, aber kein Quecksilber. Der Rückstand wurde abermals sorgfältig ausgewaschen und vor Licht geschützt getrocknet. Er bestand aus Quecksilber und Chlor. Zur quantitativen Bestimmung wurde eine gewogene Menge der sehr fein zerriebenen Substanz auf dem Wasserbade einige Stunden mit Kalilauge erwärmt. Das Quecksilberoxydul wurde sodann abfiltriert und gewogen, im Filtrat aber das Chlor titrimetrisch bestimmt. Dabei lieferten 0,3140 g Substanz 0,2766 g Hg^2O = 0,2660 g Hg und 0,047215 g Cl.

Berechnet für Hg^2Cl^2 :

Hg = 84,92 %

Cl = 15,08 %

Gefunden:

84,71 %

15,04 %.

B. Einwirkung von Antimonwasserstoff auf trockenes Quecksilberchlorid.

Antimonquecksilber: Sb_2Hg_3 .

Die Einwirkung des Antimonwasserstoffs auf das trockene Quecksilberchlorid nahm ich in einem wie beistehend geformten Glaskörper von etwa 20 cm Länge und 5 cm Durchmesser vor, welcher an den beiden offenen Rohrenden mit aufgekitteten Messingröhrchen versehen war, die in Hartgummidüsen gasdicht eingeschliffen waren. Auf diese Weise konnte der Glaskörper mit Hilfe einer Turbine um seine Achse gedreht werden und gleichzeitig ein Strom von trockenem Antimon-

wasserstoff durch den Apparat gesandt werden. Die Anordnung des ganzen Versuches zeigt die Abbildung.

Der Glaskörper wurde mit 2,71 g trockenem, aber fein zerriebenem Quecksilberchlorid sowie mit 10 g trockenem, vorher durch Auskochen mit Salzsäure gereinigtem Sand und endlich mit einigen Glasstäben beschickt. Den Antimonwasserstoff entwickelte ich in einem Kippschen Apparate aus Zink und Salzsäure, die etwa 3% ihres Gewichtes an

Antimontrichlorid gelöst enthielt; das aus Wasserstoff und Antimonwasserstoff bestehende Gasmisch wurde zunächst durch eine konzentriertes Glyzerin enthaltende Waschflasche geleitet — Schwefelsäure ist zum Trocknen nicht verwendbar, da sie den Antimonwasserstoff zersetzt — passierte dann zwei Chlorcalciumröhren, welche sorgfältig mit Kohlensäure behandelt sein müssen, da basisches Salz ebenfalls grosse Mengen Antimonwasserstoff zerstört und trat dann völlig

trocken in den Zylinder mit dem Quecksilberchlorid ein, der sich in langsamer Drehung befand. Die austretenden Gase hatten zunächst wieder ein Chlorcalciumrohr, dann zwei mit ungefähr 50 ccm Wasser gefüllte Waschflaschen zu passieren, worin das bei dem Prozess gebildete Chlorwasserstoffgas aufgefangen wurde, während der überschüssige Antimonwasserstoff direkt ins Freie geleitet wurde, um nicht davon belästigt zu werden. Es ist bei diesem Versuch unbedingt notwendig, die Luftfeuchtigkeit sorgfältig abzuschliessen, da durch dieselbe die entstehenden Zwischenprodukte zersetzt werden und dadurch die Entstehung des Quecksilberantimonids verhindert wird. Der Zusatz des Sandes und der Glasstäbe hat den Zweck, dem durchstreichenden Antimonwasserstoff eine möglichst grosse Oberfläche zu bieten und gleichzeitig zu verhindern, dass sich das spezifisch schwere Quecksilberchlorid an den Wandungen des Glaskörpers festsetzt.

Das Endergebnis der Reaktion lässt sich durch die Gleichung ausdrücken:

Nach Beendigung der Reaktion hat man das Quecksilber des angewendeten Sublimats quantitativ als Quecksilberantimonid in dem Glaskörper, während alles Chlor sich als Chlorwasserstoff in den Absorptionsgefässen befindet.

Die gegenseitige Einwirkung von Antimonwasserstoff auf das Quecksilberchlorid findet indessen offenbar nicht direkt im Sinne obiger Gleichung statt; lässt man nämlich einen sehr schwachen Strom von Antimonwasserstoff einwirken, so sieht man, dass der weisse Inhalt des Glaszylinders nach wenigen Augenblicken eine gelbe Farbe annimmt, die bei längerer Dauer der Einwirkung allmählich dunkler wird und schliesslich durch Braun in Schwarz übergeht. Diese nicht näher untersuchten, wahrscheinlich chlorhaltigen gefärbten Zwischenprodukte sind sehr leicht zersetzlich und konnten nicht getrennt dargestellt werden.

Die vollständige Umwandlung des Quecksilberchlorids in Quecksilberantimonid geht nur sehr langsam vor sich, da, wie leicht ersichtlich, ein grosser Teil des Antimonwasserstoffs unverbraucht den Apparat verlässt, auch werden die Quecksilberchloridteilchen mit einem Mantel von Sb^3Hg^3 umhüllt, der nur langsam durch die infolge der Rotation stattfindende Reibung entfernt wird. Mehr als 5 g Quecksilberchlorid lassen sich an einem Tage nicht in das Antimonid umsetzen.

Um sich zu überzeugen, dass die Reaktion zu Ende geführt sei, titrierte ich jedesmal die aufgefangene Salzsäure mit N.-Kalilauge. Bei Anwendung von je 2,71 g Sublimat verbrauchte ich z. B. 19,95

und 19,90 ccm N.-Kalilauge, statt der berechneten 20 ccm, oder fand, auf HCl umgerechnet:

Berechnet:	Gefunden:
HCl = 0,7300 g	0,728175 g; 0,72635 g.

Nach Beendigung der Reaktion wurde der Zylinderinhalt mit absolutem Alkohol gewaschen und dann im Vakuum über Aetzkalk getrocknet. Häufig zeigte sich im Waschkalk eine weissliche Trübung, welche auf Zusatz von etwas Salzsäure wieder verschwand und jedenfalls aus Spuren von Antimonverbindungen bestand, wie mit Schwefelwasserstoff gezeigt werden konnte; Quecksilber konnte in den Waschwässern nicht mehr nachgewiesen werden.

Zur quantitativen Bestimmung des Antimons und Quecksilbers erhitzte ich eine ungefähr abgewogene Menge des Antimonquecksilber-Sandgemisches, etwa 2—3 g, mit konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade so lange, bis der graue Bodensatz eine rein weisse Farbe angenommen hatte. Nun wurde mit Ammoniak stark übersättigt, mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Schwefelquecksilber nach Denner¹⁾ jodometrisch bestimmt, im Filtrat aber das Antimon, nach dem Eindampfen und Oxydieren als Sb^2O^4 gewogen.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

1. Aus 3 g des Gemisches erhielt ich 0,2199 g Sb^2O^4 = 0,1736 g Sb.
Das Schwefelquecksilber erforderte 43,36 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung = 0,4336 g Hg
Mithin zur Analyse verwendet 0,6072 g Sb^2Hg^3 .
2. Aus 1,5 g des Gemisches erhielt ich 0,1026 g Sb^2O^4 = 0,0810 g Sb.
Das HgS erforderte zur Titration 20,15 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung = 0,2015 g Hg.
Folglich analysiert: 0,2825 g Sb^2Hg^3 .

Berechnet für Sb^2Hg^3 :

Sb = 28,57 %
Hg = 71,43 %

Gefunden:

1.	2.
28,59	28,67 %
71,41	71,33 %

Leitet man Antimonwasserstoff über reines, nicht mit Sand gemischtes, trockenes Quecksilberchlorid, so findet anfangs ebenfalls Einwirkung statt, nach kurzer Zeit aber legt sich das Salz, wohl veranlasst durch das energisch Wasser anziehende Chlorwasserstoffgas, fest an die inneren Glaswände an, sodass dann alles folgende Antimonwasserstoffgas den Apparat ungenützt passiert. Nach diesen Erfahrungen wandte ich behufs Darstellung von reinem Quecksilberantimonid an Stelle der Sandmischung eine solche mit Zucker an. Aus dem Reaktionsprodukt wurde der Zucker mit warmem 50 %igem Alkohol ausgewaschen und das Antimonquecksilber im Vakuum getrocknet.

¹⁾ Pharm. Zentralh. 1888, 207.

Das Quecksilberantimonid ist ein dunkelgraues, schweres Pulver, unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Konzentrierte Salpetersäure löst in der Wärme das Quecksilber als Nitrat, während das Antimon grösstenteils zu Tetroxyd oxydiert wird. Beim Erhitzen im Probierrohr sublimiert das Quecksilber, während das Antimon zu Antimontrioxyd verbrennt, das sich in schönen, spiessigen Krystallen an den Gefässwänden ansetzt.

In dem Gemisch mit Sand ist das Quecksilberantimonid sehr beständig; auch an feuchter Luft hält es sich lange Zeit unverändert. Das reine Antimonquecksilber dagegen scheint zur Zersetzung zu neigen; mit Hilfe der Lupe liessen sich in einem einige Zeit aufbewahrten Präparate kleine Quecksilberkügelchen erkennen. Zur Ausführung der im folgenden beschriebenen Versuche habe ich stets das mit Sand bereitete Quecksilberantimonid verwendet.

II. Einwirkung von Antimonquecksilber auf Aethyljodid.

Tetraäthylstiboniumquecksilberjodid: $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{J} + \text{HgJ}^2$.

10 g Antimonquecksilber wurden mit 25 g Aethyljodid im Druckrohr eingeschmolzen und im Dampf von siedendem Anilin so lange erhitzt, bis die überstehende Schicht des Jodalkyls eine intensiv gelbe Farbe angenommen hatte. Beim Oeffnen der Röhre entwich etwas Jodwasserstoff sowie ein brennbares Gas. Das Reaktionsprodukt wurde durch Auswaschen mit Aether von beigemischtem Quecksilberjodid befreit. Wässrige Jodkaliumlösung liess sich zu diesem Zwecke nicht verwenden, weil dadurch eine Zersetzung unter Bildung eines braunen, schmierigen Oeles stattfand. Das von Aether Ungelöste wurde dann so oft mit siedendem Alkohol ausgezogen, bis dieser ungefärbt abfloss; beim Erkalten schieden die alkoholischen Auszüge ein klein krystallinisches Pulver ab, das durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol gereinigt wurde.

Die erhaltenen Krystalle des Tetraäthylstiboniumquecksilberjodids besaßen eine weisslich-gelbe Farbe. Sie waren unlöslich in Wasser und in Aether, in kaltem Alkohol lösten sie sich schwer auf, leicht in siedendem Alkohol und in Aceton. Ihr Schmelzpunkt lag bei 93—95°.

Das Quecksilber wurde als HgS gefällt und gewogen. Das Jod bestimmte ich in folgender Weise: Der alkoholischen Lösung der Substanz fügte ich feuchtes Silberoxyd hinzu und erwärmte auf dem Wasserbade, bis die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar geworden war. Der Niederschlag wurde nun auf gewogenem Filter gesammelt, HgO und Ag^2O mit warmer verdünnter Salpetersäure entfernt und das Jodsilber zur Wägung gebracht.

Bei der Analyse lieferten: 1. 0,3553 g Substanz 0,1002 g HgS = 0,08638 g Hg.
 2. 0,4059 „ „ 0,1143 „ „ = 0,09855 „ „
 3. 0,1240 „ „ 0,1064 „ AgJ = 0,0578 „ J.

Berechnet für	Gefunden:		
$\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{J} + \text{HgJ}^2$:	1.	2.	3.
Hg = 24,51 %	24,32	24,28	— %
J = 46,58 %	—	—	46,61 %

Tetraäthylstiboniumchlorid: $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{Cl}$.

Die alkoholische Lösung des Tetraäthylstiboniumquecksilberjodids lieferte, mit feuchtem Silberoxyd behandelt, die freie Base, deren Lösung mit Salzsäure neutralisiert und eingedampft wurde. Beim freiwilligen Verdunsten hinterblieben kleine, farblose, äusserst hygroskopische Krystalle von der Form des Kochsalzes. Der leichten Löslichkeit halber konnte das Salz nicht in dem Zustande der Reinheit erhalten werden, um es analysieren zu können.

Tetraäthylstiboniumjodid: $3\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{J} + \text{H}^2\text{O}$.

Das Quecksilberjodiddoppelsalz wurde mit Alkohol angerieben und auf dem Wasserbade mit feuchtem Silberoxyd erwärmt. Die nach dem Erkalten filtrirte, möglichst konzentrierte Lösung wurde mit Jodwasserstoff genau neutralisiert und dann ein Tropfen Ammoniak zugefügt. Beim Verdunsten der Lösung im Vakuumexsiccator über Aetzkalk schieden sich weisse, glänzende, bis 2 cm lange Nadeln aus, die durch Absaugen und Auswaschen mit Aether von der Mutterlauge getrennt wurden. Sie waren leicht löslich in Wasser und in Alkohol, sehr schwer löslich in Aether. Erhitzt, beginnen sie bei 150° unter Dunkelfärbung sich zu zersetzen.

1. 0,1255 g im Exsiccator getrockneter Substanz verloren, bei 100° getrocknet, 0,0017 g.

2. 0,1513 g lieferten 0,0964 g AgJ = 0,05209 g J.

3. Dieselbe Menge Substanz verbrauchte 4,1 ccm $\frac{1}{10}$ -Silberlösung = 0,0520085 g Jod.

Berechnet für	Gefunden:		
$3\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{J} + \text{H}^2\text{O}$:	1.	2.	3.
H^2O = 1,63 %	1,36	—	— %
J = 34,33 %	—	34,42	34,36 %

Tetraäthylstiboniumquecksilberchlorid: $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{Cl} + 4\text{HgCl}^2$.

Auf Zusatz eines grossen Ueberschusses gesättigter, wässriger Quecksilberchloridlösung zu der Lösung des Tetraäthylstiboniumchlorids fiel ein krystallinischer Niederschlag, der nach dem Absaugen und Auswaschen aus Wasser umkrystallisiert wurde. Es schieden sich

kleine, weisse Octaëder aus, die leicht löslich waren in Alkohol und Aceton, unlöslich in Aether. Der Schmelzpunkt lag bei 141—142°.

Die Analysen lieferten folgende Werte:

1. 0,2158 g Substanz ergaben 0,1485 g HgS = 0,1280 g Hg,
0,04533 „ Cl (an Hg gebunden),
0,05117 „ Gesamt-Cl.
2. 0,2421 g Substanz ergaben 0,1665 g HgS = 0,1435 g Hg,
0,05100 „ Cl (an Hg gebunden),
0,05733 „ Gesamt-Cl.

Berechnet für	Gefunden:	
$\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{Cl} + 4\text{HgCl}^2$:	1.	2.
Hg = 59,07 %	59,31	59,27 %
Cl (an Hg) = 20,91 %	21,01	21,06 %
Gesamt-Cl = 23,52 %	23,71	23,68 %

Tetraäthylstiboniumgoldchlorid: $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{Cl}$, $\text{AuCl}^3 + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$.

Das Doppelsalz wurde erhalten durch Versetzen der Tetraäthylstiboniumchloridlösung mit konzentrierter Goldchloridlösung. Es schieden sich in der Kälte gelbe nadelförmige Krystalle aus, die häufig sich zu Blättchen aneinandergelagert hatten. Sie wurden wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht umkrystallisiert, sondern nach dem Absaugen sorgfältig mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und dann nach dem Trocknen sofort analysiert. Sie waren löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser und Aether. Erhitzt, färben sie sich bei ungefähr 150° braun, um bei 178° zu schmelzen.

Da sich das Gold durch einfaches Glühen nicht bestimmen liess, so löste ich die gewogene Substanz in alkoholhaltigem Wasser, fügte Salzsäure und dann Ferrosulfatlösung hinzu und erwärmte einige Stunden auf 50—60°. Das abgeschiedene Gold wurde gesammelt, getrocknet und gewogen.

0,2027 g Substanz lieferten 0,0648 g Au.

0,2820 g der exsiccatorgetrockneten Substanz verloren, bei 100° getrocknet, 0,0037 g Wasser.

Berechnet für	Gefunden:
$\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{Cl}$, $\text{AuCl}^3 + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$:	
Au = 33,75 %	33,74 %
H ² O = 1,54 %	1,31 %

Tetraäthylstiboniumplatinchlorid: $[\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{Cl}]^2\text{PtCl}^4$.

Beim Vermischen konzentrierter Lösungen des Tetraäthylstiboniumchlorids mit Platinchlorid fiel das Doppelsalz als orangegelber Niederschlag. Beim Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser schied es sich in prächtigen, grossen, gelbroten Oktaëdern ab, die schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter löslich in heissem salz-

säurehaltigen Wasser und Aceton sind. In Aether sind sie unlöslich. Erhitzt, zersetzt sich die Substanz bei 141°. Bei dem Versuch, das Platin und gleichzeitig das Chlor durch Zerstören der Substanz mit Natriumkarbonat im Rohr zu bestimmen, hinterblieb beim Glühen im Tiegel eine antimonhaltige Masse; auch die Chlortitrationen gaben keine übereinstimmenden Zahlen. Daher fällte ich das Platin als Ammoniumplatinchlorid und bestimmte darin das Platin durch Glühen.

Hierbei lieferten 0,1248 g Substanz 0,02776 g Pt.

Berechnet für
 $[\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}_5)_4\text{Cl}]^2\text{PtCl}_4$:
 Pt = 22,14 %

Gefunden:
 22,24 %.

III. Zum Vergleich aus Triäthylstibin hergestellte Tetraäthylstiboniumverbindungen.

Tetraäthylstiboniumjodid: $3 \text{Sb}(\text{C}^2\text{H}_5)_4\text{J} + \text{H}^2\text{O}$.

Nachdem die Analysen meiner aus Quecksilberantimonid und Jodäthyl erhaltenen Verbindungen diese als Tetraäthylstiboniumverbindungen kennen gelehrt hatten, lag es mir ob, sie durch Vergleich mit den bekannten Tetraäthylstiboniumderivaten zu identifizieren. Ich stellte mir daher nach den Angaben von Loewig und Schweizer¹⁾ Tetraäthylstiboniumjodid dar. Das dazu als Ausgangsmaterial benötigte Antimonkalium gewann ich in der Weise, dass ich ein inniges Gemisch von 200 g sehr fein gepulvertem Antimon und 250 g Weinstein in einem hessischen Tiegel erst bis zur Verkohlung des Weinstains gelinde, dann noch ein bis zwei Stunden zur Weissglut erhitzte. Nach dem völligen Erkalten hatte sich das Antimonkalium am Boden als schwere, im Innern krystallinische Masse abgeschieden, bedeckt von einer grünen, stark kaliumkarbonathaltigen Schlacke. An der Luft wird es sofort unter Entwicklung von Wasserstoff zersetzt; der Gehalt an Kalium wurde bestimmt, indem eine gewogene Menge mit Wasser zersetzt, und im Filtrat das entstandene Kaliumhydroxyd mittels $\frac{1}{10}$ -N.-Salzsäure titriert wurde. Ich fand etwa 7 % K.

Zur Darstellung des Tetraäthylstiboniumjodids wurden 25 g Antimonkalium mit der doppelten Gewichtsmenge Sand zu einem staubfeinen Pulver zerrieben, sofort in ein kleines, etwa 100 ccm fassendes, trockenes Kölbchen gebracht und soviel Aethyljodid in kleinen Portionen zugegeben, dass die ganze Masse damit durchtränkt war. Es tritt heftige Reaktion ein, sodass das Jodäthyl von selbst ins Sieden gerät. Wir haben dann zur Vollendung der Reaktion noch einige Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt und dann aus dem

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 75, 315, 338; 97, 322.

Sandbade der Destillation unterworfen. Zuerst geht überschüssiges Jodäthyl über, später folgt Triäthylstibin. Die Destillate wurden direkt in mit Kohlensäure gefüllten Einschmelzröhren unter Wasser aufgefangen, die Röhren verschmolzen und 2—3 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich ein Teil des Tetraäthylstiboniumjodids in schönen weissen Nadeln abgeschieden, der Rest war in dem überstehenden Wasser gelöst. Die Krystalle wurden zur Entfernung des Aethyljodids mehrmals mit Aether gewaschen und dann vor Licht geschützt im Vakuum über Aetzkalk getrocknet. Sie glichen in allen ihren Eigenschaften dem aus Quecksilberantimonid dargestellten Jodid.

Bei der Analyse lieferten 0,2610 g Substanz $0,1662 \text{ g AgJ} = 0,0898 \text{ g J}$.
 0,3154 g der exsiccatorgetrocknen Substanz verloren, bei 100° getrocknet, 0,0054 g Wasser.

Berechnet für $3 \text{ Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{J} + \text{H}^2\text{O}$:	Gefunden:
J = 34,33 %	34,40 %
H ² O = 1,63 %	1,70 %

Tetraäthylstiboniumquecksilberjodid: $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{J} + \text{HgJ}^2$.

Als ich ein Gemisch molekularer Mengen von Tetraäthylstiboniumjodid und Quecksilberjodid in einem Druckrohr mit Jodäthyl übergoss, in der Absicht, die Mischung im Anilinbade zu erhitzen, um dadurch zu dem Quecksilberjodiddoppelsalze zu gelangen, färbte sich das rote Gemisch schon in der Kälte fast momentan gelb, sobald das Jodäthyl dazutrat. Auch beim Uebergiessen mit Alkohol trat dieselbe Erscheinung ein. Da ich in dem gelb gewordenen Produkt das Quecksilberjodiddoppelsalz vermutete, so krystallisierte ich es mehrmals aus heissem Alkohol um. Ich erhielt in der That die kleinen, weisslich-gelben Nadelchen vom Schmelzpunkt 94° .

0,5009 g Substanz gaben $0,1426 \text{ g HgS} = 0,1229 \text{ g Hg}$.

Berechnet für $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{J} + \text{HgJ}^2$:	Gefunden:
Hg = 24,51 %	24,54 %

Tetraäthylstiboniumquecksilberchlorid: $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{Cl} + 4\text{HgCl}^2$.

Durch Behandeln des Tetraäthylstiboniumjodids mit feuchtem Silberoxyd erhielt ich die freie Base, die mit Salzsäure neutralisiert, nach dem Eindampfen das Chlorid als sehr hygroskopische Würfel lieferte; auf Zusatz eines grossen Ueberschusses gesättigter Quecksilberchloridlösung zu der Lösung des Tetraäthylstiboniumchlorids fiel das Doppelsalz als weisser Niederschlag, der aus Wasser umkrystallisiert wurde. Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse stimmten mit meinem Vergleichspräparate überein, der Schmelzpunkt lag bei 139° .

Bei der Analyse lieferten 0,4713 g Substanz 0,3231 g HgS = 0,2786 g Hg, 0,09892 g Cl (an Hg gebunden) und 0,11122 g Gesamtchlor.

Berechnet für $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{Cl} + 4 \text{Hg Cl}^2$:	Gefunden:
Hg = 59,07 %	59,11 %
Cl (an Hg) = 20,91 %	20,98 %
Gesamtchlor = 23,52 %	23,60 %

Tetraäthylstiboniumgoldchlorid: $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{Cl} \cdot \text{AuCl}^3 + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$.

Beim Zusammengiessen der Chloridlösung mit Goldchlorid scheidet sich die Doppelverbindung als gelbes, krystallinisches Pulver ab, das seiner leichten Zersetzlichkeit wegen nicht umkrystallisiert werden konnte. Es wurde daher mit verdünntem Alkohol gut gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie bei dem aus Sb^2Hg^8 hergestellten Salz. Erhitzt färbt es sich etwa bei 150° dunkel, der Schmelzpunkt liegt bei 178° .

Die Analyse lieferte aus 0,3737 g Substanz 0,1265 g Au.

0,2296 g verloren, bei 100° getrocknet, 0,0033 g an Gewicht.

Berechnet für $\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{Cl} \cdot \text{AuCl}^3 + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$:	Gefunden:
Au = 33,75 %	33,85 %
H ² O = 1,54 %	1,44 %

Tetraäthylstiboniumplatinchlorid: $[\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{Cl}]^2\text{PtCl}^4$.

Das Tetraäthylstiboniumplatinchlorid wurde durch Fällen der wässrigen Lösung des Chlorids mit Platinchloridlösung als gelber Niederschlag erhalten, der aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert wurde. Es bildet gelbrote, bei 141° sich zersetzende, prächtige Oktaëder, die sich gegen Lösungsmittel genau wie das Vergleichspräparat verhalten.

0,1395 g Substanz lieferten 0,03106 g Pt.

Berechnet für $[\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{Cl}]^2\text{PtCl}^4$:	Gefunden:
Pt = 22,14 %	22,22 %

Durch diese Versuche ist die Identität der aus Jodäthyl und Quecksilberantimonid erhaltenen Verbindungen mit den von Loewig und Schweizer beschriebenen Tetraäthylstiboniumderivaten erwiesen. Unser Verfahren bietet demnach eine neue Methode zur Darstellung quaternärer Stiboniumverbindungen. Wir haben die Anwendbarkeit der Methode weiter noch an dem Beispiel des Propyljodids geprüft und die bisher noch nicht beschriebenen Tetrapropylstiboniumverbindungen zum Vergleiche auch aus Antimonkalium bezüglich Tripropylstibin dargestellt.

IV. Einwirkung von Antimonquecksilber auf Propyljodid.

Tetrapropylstiboniumquecksilberjodid: $\text{Sb}(\text{C}^3\text{H}^7)^4\text{J} + \text{HgJ}^2$.

5 g Quecksilberantimonid wurden mit etwas mehr als der doppelten Menge Propyljodid in ein Druckrohr eingeschmolzen und zunächst drei Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Da hierdurch eine Reaktion nicht eingetreten war, wurde das Rohr zunächst bei 120° , dann bei 150° im Bombenofen erhitzt, ohne dass ein anderes Ergebnis erzielt wurde. Erst nachdem ich das Rohr drei Stunden auf 180° erhitzt hatte, zeigte sich ein grosser Teil seines Inhaltes in eine gelbrote, krystallinische Masse verwandelt. Der Erfolg dieser Operation hängt indessen so erheblich von der Dauer und Höhe des Erhitzens ab, dass wir nach einer Anzahl misslungener Versuche dazu übergingen, das Erhitzen der Einschmelzrohre in Anilindampf vorzunehmen. Man hat dabei den Vorteil, dass die Temperatur genau inne gehalten wird und dass man die einzelnen Phasen der Reaktion mit Leichtigkeit beobachten kann.

Nach halbstündigem Erhitzen, vom Sieden des Anilins an gerechnet, zeigte sich in dem mittleren Teil der Sand-Amalgamschicht ein gelber Ring, der sich allmählich nach oben und unten hin weiter ausdehnte; gleichzeitig nahm das überstehende Propyljodid eine intensiv gelbe Farbe an. Das Erhitzen wurde beendet, sobald sich im unteren Teile des Rohres ein brauner Farbenton zu zeigen begann. Die Zeitdauer bis zur Vollendung der Reaktion war sehr wechselnd und schwankte bei denselben Gewichtsmengen zwischen 1 bis 3 Stunden. Wahrscheinlich hängt das von der mehr oder minder feinen Verteilung des Quecksilberantimonids ab. Beim Oeffnen der Rohre entwich etwas Jodwasserstoff und ein übelriechendes Gas, das schwerer war als Luft und mit leuchtender, stark russender Flamme braunte.

Der feste Teil des Rohrinhaltes zeigte zu unterst eine grünlich gelbe krystallinische Schicht, darüber eine gelbe, mit einzelnen roten Krystallen durchsetzte Schicht, welche beim Berühren mit einem Glasstabe rot wurde und also wohl zum grössten Teil Quecksilberjodid war; sie wurde von reinem Sand überdeckt.

Das überschüssige Propyljodid, in dem sich bisweilen gelbe Krystalle zeigten, wurde abgegossen, um bei der nächsten Operation von neuem verwendet zu werden. Der Rückstand im Rohr wurde zunächst zur Entfernung des Propyljodids zwei bis dreimal mit wenig Aether, dann zur Entfernung des Quecksilberjodids mit wässriger Jodkaliumlösung, schliesslich mit Wasser gewaschen; das Tetrapropylstiboniumquecksilberjodid wurde nun mit siedendem Alkohol gelöst und aus demselben Lösungsmittel wiederholt umkrystallisiert.

Es bildet glänzende, gelbe, säulenförmige Krystalle, welche sich leicht in Aceton, nicht in Wasser und in Aether lösen. Mit absolutem Alkohol gelinde erwärmt, schmelzen sie zu einer gelben, öligen Flüssigkeit, welche sich bei weiterem Erhitzen mit intensiv gelber Farbe in dem Alkohol löst. Der Schmelzpunkt des Salzes ist $103,5^{\circ}$.

Das Quecksilber wurde aus der warmen alkoholischen Lösung des Salzes mit Schwefelwasserstoff gefällt und als HgS gewogen. Im Filtrate wurde der freie Jodwasserstoff alkalimetrisch, sodann das Gesamtjod nach Volhard titriert.

1. 0,6321 g Substanz lieferten 0,1688 g HgS = 0,1455 g Hg, 0,18396 g J (an Hg gebunden) und 0,27566 g Gesamtjod.

2. 0,4876 g Substanz gaben 0,1306 g HgS = 0,1126 g Hg, 0,1410 g J (an Hg gebunden) und 0,2125 g Gesamtjod.

Berechnet für	Gefunden:	
$\text{Sb}(\text{C}^3\text{H}^7)^4\text{J} + \text{HgJ}^2$:	1.	2.
Hg = 22,91 %	23,02	23,09 %
J an Hg = 29,09 %	29,10	28,92 %
Gesamtjod = 43,64 %	43,61	43,58 %

Tetrapropylstiboniumhydroxyd: $\text{Sb}(\text{C}^3\text{H}^7)^4\text{OH}$.

Das Quecksilberjodiddoppelsalz wurde in warmem Alkohol gelöst, die Lösung mit feuchtem Silberoxyd versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die zuerst gelbe Lösung wurde zunächst weisslich getrübt, nach etwa halbstündigem Erwärmen war sie klar und farblos geworden. Beim Verdunstenlassen hinterblieb die Base als stark hygroskopische, widerwärtig riechende, an der Luft begierig Kohlensäure anziehende Masse, die nicht zur Analyse einlud. Die wässrige Lösung der Base wurde mit Salzsäure neutralisiert und von der geringen Menge ausgeschiedenen Chlorsilbers abfiltriert. Nach wochenlangem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure hatten sich aus der öligen, in ihrem Geruch an alten Thran erinnernden Mutterlauge wenige, bis 2 cm lange nadelförmige Krystalle abgeschieden, welche indessen so hygroskopisch waren, dass ich von einer Analyse Abstand nehmen musste.

Tetrapropylstiboniumquecksilberchlorid: $\text{Sb}(\text{C}^3\text{H}^7)^4\text{Cl} + \text{HgCl}^2$.

Auf Zusatz einer kaltgesättigten wässrigen Quecksilberchloridlösung zu der wässrigen Lösung des Tetrapropylstiboniumchlorids entstand eine weissliche Trübung, die sich jedoch beim Umschwenken sofort wieder löste. Erst als ein sehr grosser Ueberschuss von Quecksilberchlorid zugegeben war, fiel ein feinkrystallinischer Niederschlag, der nach dem Absaugen und Auswaschen aus Wasser umkrystallisiert wurde. Dann bildete er kleine, sehr weisse, bis 5 mm lange seidenglänzende Nadelchen, die leicht löslich waren in Alkohol und Aceton,

fast unlöslich in Aether. Aus konzentrierter alkoholischer Lösung erhielt ich derbe, schwere Krystalle. Mit Wasser gelinde erwärmt, schmelzen sie zu einer farblosen, öligen Flüssigkeit, in heissem Wasser sind sie leicht löslich. Die Krystalle schmelzen unscharf bei 120—121°.

Bei der Analyse erhielt ich die Werte für Quecksilber und Chlor nach dem bei dem Quecksilberjodiddoppelsalz befolgten Gange. Bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung wurde der vordere Teil des Verbrennungsrohres mit Asbest und Blattgold gefüllt, um zu verhindern, dass Quecksilber in den Chlorcalciumapparat übergerissen wurde. Die Bestimmung des Antimons wurde folgendermassen ausgeführt. Die Substanz wurde mit 8 Teilen Kaliumdichromat und 40 Teilen 60%iger Schwefelsäure zwei Stunden im mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen erhitzt. Die nach dem Erkalten völlig klare Lösung wurde, um überschüssiges Kaliumdichromat zu reduzieren, mit schwefeliger Säure behandelt, nach dem Verjagen der letzteren mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und sodann Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Schwefelantimon wurde von dem Schwefelquecksilber mit gelbem Schwefelammon getrennt und in üblicher Weise als Antimontetroxyd bestimmt.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

1. 0,4414 g Substanz gaben 0,1708 g HgS = 0,1472 g Hg, 0,0528 g Cl (an Hg gebunden) und 0,0785 g Gesamtchlor.
2. 0,3885 g Substanz gaben 0,1509 g HgS = 0,1301 g Hg, 0,04643 g Cl (an Hg) und 0,06939 g Gesamtchlor.
3. 0,2874 g Substanz lieferten 0,2503 g CO² und 0,1172 g H²O.
4. 0,1678 g Substanz lieferten 0,1466 g CO² und 0,0725 g H²O.
5. 0,9701 g Substanz lieferten 0,2396 g Sb²O⁴ = 0,1891 g Sb.

Berechnet für	Gefunden:				
Sb (C ³ H ⁷) ⁴ Cl + HgCl ² :	1.	2.	3.	4.	5.
Hg = 33,42 %	33,36	33,49	—	—	—
Cl (an Hg) = 11,87 %	11,96	11,95	—	—	—
Cl (Gesamt-) = 17,79 %	17,78	17,86	—	—	—
C = 24,06 %	—	—	23,75	23,83	—
H = 4,68 %	—	—	4,53	4,79	—
Sb = 20,05 %	—	—	—	—	19,49.

Tetrapropylstiboniumgoldchlorid: Sb(C³H⁷)⁴Cl + AuCl³.

Fügt man zu der wässrigen Lösung des Chlorids Goldchlorid, so fällt ein gelber Niederschlag, der aus 80%igem Alkohol in schönen gelben, bis 2 cm langen, sehr feinen Nadelchen krystallisiert. Das Salz ist sehr leicht löslich in kaltem Aceton und warmem Alkohol; in Aether löst es sich nur in sehr geringer Menge; unter warmem

Wasser schmilzt es zu gelben Tröpfchen, die sich nicht darin auflösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 98° . Das Gold lässt sich durch einfaches Glühen nicht bestimmen, da es antimonhaltig hinterbleibt. Es wurde daher nochmals in Königswasser gelöst und durch Fällen mit Ferro-sulfat gereinigt.

0,6494 g Substanz lieferten nunmehr 0,2040 g Au.

Berechnet für $\text{Sb}(\text{C}^3\text{H}^7)^4\text{AuCl}^4$:

Au = 31,23 %

Gefunden:

31,40 %.

Tetrapropylstiboniumplatinchlorid: $[\text{Sb}(\text{C}^3\text{H}^7)^4\text{Cl}]^2\text{PtCl}^4$.

In der konzentrierten wässerigen Lösung des Tetrapropylstibonium-chlorids entsteht auf Zusatz von Platinchlorid ein gelber krystallinischer Niederschlag, der beim Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser derbe, gelbrote, oktaëdrische Krystalle lieferte. Dieselben sind leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Aceton, so gut wie unlöslich in Aether. Es schmilzt unter Zersetzung bei 133° . Das Platin konnte durch einfaches Verglühen nicht bestimmt werden. Es wurde daher als Schwefelplatin gefällt und als Platin gewogen, im Filtrat aber die gebildete Salzsäure alkalimetrisch bestimmt.

Aus 0,4908 g Substanz erhielt ich 0,0972 g Pt und 0,06993 g Cl.

Berechnet für $[\text{Sb}(\text{C}^3\text{H}^7)^4\text{Cl}]^2\text{PtCl}^4$:

Pt = 19,64 %

Cl (an Pt) = 14,29 %

Gefunden:

19,80 %

14,25 %.

Tetrapropylstiboniumpikrat: $\text{Sb}(\text{C}^3\text{H}^7)^4\text{O} \cdot \text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^3$.

Das Pikrat entsteht auf Zusatz von konzentrierter wässeriger Pikrinsäurelösung zur Lösung der Propylbase als gelbliches Pulver. Aus 20 %igem Alkohol umkrystallisiert, stellt es kleine, gelbe, nadel-förmige Krystalle dar vom Schmelzpunkt $67,5^{\circ}$. Das Salz löst sich in Aceton, und beim Erwärmen in Wasser, Alkohol und Aether leicht auf. Auf dem Platinblech schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit, um bei stärkerem Erhitzen zu verpuffen.

Bei der Analyse lieferten 0,1368 g Substanz 9,75 ccm feuchten N bei 21° und 763 mm.

Berechnet für $\text{C}^{18}\text{H}^{30}\text{O}^7\text{N}^3\text{Sb}$:

N = 8,09 %

Gefunden:

8,14 %.

V. Zum Vergleiche aus Tripropylstibin hergestellte Tetrapropylstibonium-verbindungen.

Tetrapropylstiboniumjodid: $\text{Sb}(\text{C}_3\text{H}_7)^4\text{J}$.

Die Darstellung des Tetrapropylstiboniumjodids unternahm ich in ganz analoger Weise nach der Methode von Löwig und Schweizer, wie es oben für die Aethylverbindung beschrieben wurde, um nicht

nur meine Propylderivate als quaternäre Stiboniumverbindungen zu identifizieren, sondern zugleich auch festzustellen, dass die Anwendbarkeit jener Methode nicht auf die Herstellung der Methyl- und Aethyl-derivate beschränkt ist. Der Verlauf der Reaktion ist dem bei der Herstellung des Tetraäthylstiboniumjodids ganz analog, nur etwas weniger energisch. Dem im Wasserbade erhitzten Reaktionsprodukt konnten durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser reichliche Mengen des gebildeten Tetrapropylstiboniumjodids entzogen werden, ohne dass es gelungen wäre, dieses leicht lösliche und leicht zersetzliche Salz in analysenreinem Zustande zu erhalten. Es wurde daher ein Teil der Lösung desselben zur Herstellung des Quecksilberjodiddoppelsalzes verwendet, der Rest wurde mit Silberoxyd in die Lösung der Base verwandelt, die zur Gewinnung der übrigen Derivate diente.

Tetrapropylstiboniumquecksilberjodid: $\text{Sb}(\text{C}^3\text{H}^7)^4\text{J} + \text{HgJ}^2$.

Auf Zusatz einer alkoholischen Quecksilberjodidlösung zu wässriger Tetrapropylstiboniumjodidlösung fiel ein gelber Niederschlag, der abgesaugt und mit kaltem Alkohol von überschüssigem Quecksilberjodid befreit wurde. Beim Umkrystallisieren aus heissem Alkohol erhielt ich das Salz in schönen, gelben, säulenförmigen Krystallen, die in ihren Eigenschaften völlig dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Quecksilberjodiddoppelsalz glichen. Der Schmelzpunkt lag bei $102-103^\circ$.

0,5246 g Substanz lieferten 0,1401 g $\text{HgS} = 0,1208 \text{ g Hg}$.

Berechnet für $\text{Sb}(\text{C}^3\text{H}^7)^4\text{J} + \text{HgJ}^2$:

Hg = 22,91 %

Gefunden:

23,03 %.

Tetrapropylstiboniumquecksilberchlorid: $\text{Sb}(\text{C}^3\text{H}^7)^4\text{Cl} + \text{HgCl}^2$.

Es wurde in der oben beschriebenen Weise gewonnen und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Das Salz schmolz unscharf bei $120-121^\circ$. Die Löslichkeitsverhältnisse und sonstigen Eigenschaften waren die des aus Sb^2Hg^3 gewonnenen Salzes.

0,5195 g Substanz lieferten 0,2010 g $\text{HgS} = 0,17327 \text{ g Hg}$, 0,06151 g Cl (an Hg gebunden) und 0,09268 g Gesamtchlor.

Berechnet für $\text{Sb}(\text{C}^3\text{H}^7)^4\text{Cl} + \text{HgCl}^2$:

Hg = 33,42 %

Cl (an Hg) = 11,87 %

Gesamt-Cl = 17,79 %

Gefunden:

33,35 %

11,84 %

17,84 %.

Tetrapropylstiboniumgoldchlorid: $\text{Sb}(\text{C}^3\text{H}^7)^4\text{Cl} + \text{AuCl}^3$.

Aus 80%igem Alkohol umkrystallisiert, bildet es prächtige, gelbe, bei 98° schmelzende Nadeln, welche dem Kontrollpräparate völlig glichen. Bei der Goldbestimmung lieferten 0,2105 g Substanz 0,06561 g Gold.

Berechnet für $\text{Sb}(\text{C}^3\text{H}^7)^4\text{AuCl}^4$:

Au = 31,23 %

Gefunden:

31,17 %.

Tetrapropylstiboniumplatinchlorid: $[\text{Sb}(\text{C}^3\text{H}^7)^4\text{Cl}]^2\text{PtCl}^4$.

In der Lösung des Tetrapropylstiboniumchlorids entsteht auf Zusatz von Platinchlorid ein orangefarbener Niederschlag, der nach dem Absaugen aus salzsäurehaltigem Wasser, das ein Zehntel seines Volumens Alkohol enthielt, umkrystallisiert wurde. Das Salz schied sich beim Erkalten in schönen, rötlichen Nadeln ab, deren Löslichkeitsverhältnisse dieselben waren, wie bei dem Platinsalz der aus Quecksilberantimonid erhaltenen Verbindung. Beim Erhitzen zersetzt es sich bei 133°.

0,1615 g Substanz lieferten 0,03161 g Pt.

Berechnet für $[\text{Sb}(\text{C}^3\text{H}^7)^4\text{Cl}]^2\text{PtCl}^4$:

Pt = 19,64 %

Gefunden:

19,57 %.

Tetrapropylstiboniumpikrat: $\text{Sb}(\text{C}^3\text{H}^7)^4\text{O} \cdot \text{C}^6\text{H}^5(\text{NO}^2)^3$.

Das aus der Lösung der Base mit Pikrinsäure gefällte Pikrat bildete, aus 20%igem Alkohol umkrystallisiert, gelbe, glänzende, blätterige Krystalle, welche bei 67,5° schmolzen und in übrigen dem Vergleichspräparat in jeder Beziehung glichen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab aus 0,1089 g Substanz 7,3 ccm feuchten Stickstoff bei 8° und 749 mm.

Berechnet für $\text{SbC}^3\text{H}^7^4\text{N}^3\text{O}^7$:

N = 8,09 %

Gefunden:

7,97 %.

Bonn, den 28. Februar 1900.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

129. Ueber die Alkaloide der Samen von *Anagyris foetida*.

Von Ernst Schmidt.

(Eingegangen den 20. IX. 1899.)

Anagyris foetida ist eine in Südfrankreich, Algier, sowie in den sonstigen Küstenländern des Mittelmeeres wildwachsende Papilionacee, welche sich in allen ihren Teilen, namentlich beim Reiben, durch einen unangenehmen Geruch kennzeichnet. Die Blätter und die Samen dieser Pflanze sollen nach Angaben von X. Landerer in Griechenland als Volksheilmittel, speziell als Brech- und Abführmittel, Verwendung finden.