Farbstoffes beendet. Von sonstigen Wirkungen der Substanz ist zu berichten, dass 4 Stunden nach der Einnahme Kollern im Leibe und leichte Kolikschmerzen auftraten und nach 6½ Stunden ein dünner Stuhl erfolgte.

Der schwach kirschrot gefärbte Harn zeigte auf Eisenchlorid-zusatz Braunfärbung, ähnlich den alkoholischen Lösungen der Embeliasäure. Zusatz von Mineralsäuren oder Essigsäure zum Harn veränderte die Rotfärbung in Gelb, dasselbe geschah durch Alkalien oder Soda. Durch vorsichtiges Neutralisieren konnte in beiden Fällen die ursprüngliche Farbe wieder hervorgerufen werden. Aus dem angesäuerten Harn liess sich die färbende Substanz mit Aether ausschütteln. Aus der gelbgefärbten ätherischen Lösung ging sie beim Schütteln mit ganz verdünnter Sodalösung in diese mit intensiv kirschroter Farbe über. Bei Anwendung konzentrierter Lösung entstand nur schwache Orangefärbung. Der Rückstand der ätherischen Ausschüttelung gab mit Eisenchlorid intensive Braunfärbung.

An eine Isolierung des färbenden Bestandteils konnte der geringen Menge wegen nicht gedacht werden. Wahrscheinlich handelt es sich nicht um Embeliasäure, sondern um ein Umwandlungsprodukt derselben, denn die Alkaliverbindungen der Säure sind violett gefärbt und zeigen niemals eine so ausgesprochen kirschrote Farbe, wie die im Harn auftretende Substanz. Auch wird ihre Färbung durch Alkalizusatz nicht verändert.

Phosphorquecksilber u. Phosphoniumverbindungen.

Von A. Partheil und A. van Haaren.

(Eingegangen den 31. XII. 1899.)

Durch Einwirkung von Jodalkyl auf Arsenquecksilber war der Eine von uns mit E. Amort und A. Gronover¹⁾ zu Verbindungen gelangt, welche als Abkömmlinge des Hexaalkyldiarsoniumhydroxyds,

¹⁾ Dieses Archiv **237**, 121 ff.

erkannt wurden, in denen also zwei fünfwertige Arsenatome mit einfacher Bindung direkt vereinigt sind. Bisher waren in dem Kakodyl,

und in dem Arsenobenzol,

von Michaelis und Schulte¹⁾ nur vom dreiwertigen Arsen derivierende organische Arsenverbindungen mit zwei direkt gebundenen Arsenatomen bekannt; in Hofmann's²⁾ Aethylenhexaaethyldiarsoniumbromid

finden sich freilich auch zwei fünfwertige Arsenatome, diese stehen aber nicht in direkter Bindung, wie bei unseren Hexaalkyldiarsoniumverbindungen.

Es schien uns daher von Interesse, zu versuchen, auf einem ähnlichen Wege zu Diphosphoniumverbindungen zu gelangen, besonders da das dem Azo- und Arsenobenzol entsprechende Phosphobenzol

bereits von Michaelis und Köhler³⁾ beschrieben ist und da dem Kakodyl der Dimethylphosphor $[\text{P}(\text{CH}^3)^2]$ von Thénard⁴⁾ entsprechen dürfte.

Quecksilberphosphide waren bereits auf verschiedene Art hergestellt worden, doch wurde entweder ihre Zusammensetzung überhaupt nicht bestimmt, oder das Produkt entsprach nicht der Formel P_2Hg_3 . So hatte Pelletier⁵⁾ ein Quecksilberphosphid als schwarze, schneidbare Masse sowohl durch Digestion von Quecksilberoxyd mit Phosphor und Wasser als auch von fein verteiltem Quecksilber mit Phosphor erhalten. Boullay⁶⁾ stellte es durch Kochen von Sublimat

1) Ber. XIV, 912.

2) Ann. Suppl. 1, 311.

3) Ber. X, 812.

4) Berzelius, J. B., 26, 598.

5) Dammer, Anorg. Chem. II, 2, 916.

6) Ann. de Chim. et de Phys. 34, 345.

mit Phosphor, Thomson¹⁾ durch Einleiten von Phosphorwasserstoff in Merkuronitratlösung her. Beim schwachen Erhitzen von Quecksilberchlorid mit Phosphorwasserstoff erhielt es Rose²⁾. Aber, wie bemerkt, sind Formeln für diese Phosphide nicht bekannt.

Phosphorquecksilber von der Zusammensetzung P^2Hg^3 wurde von M. Granger³⁾ durch Einwirkung von Phosphorjodür auf Quecksilber durch Erhitzen im Einschmelzrohr hergestellt. Da nun aber vielfach solche bei hoher Temperatur erhaltenen Körper träge reagieren, so versuchten wir zunächst auf dem Wege zum Quecksilberphosphid zu gelangen, der Amort⁴⁾ zu dem Arsenquecksilber As^2Hg^3 geführt hatte.

Schon Rose⁵⁾ hatte Phosphorwasserstoff, den er aus Kalilauge und Phosphor, beziehungsweise durch Erhitzen von phosphoriger Säure gewann, auf Quecksilberchloridlösung einwirken lassen und so einen gelben Körper von der Zusammensetzung $2(\text{PHg}^2\text{Cl} \cdot \text{Hg Cl}^2) + 3\text{H}^2\text{O}$ erhalten. Rose sagt, dass dieser Körper von derselben Beschaffenheit sei, möge er sich nun im Anfange der Operation gebildet haben oder später, auch wenn Phosphorwasserstoff nach gänzlicher Fällung des Quecksilbers durch die Flüssigkeit geleitet werde.

Wir kamen nun bei unseren Versuchen zu dem Ergebnis, dass die Bildung des Rose'schen Körpers von der Konzentration des Phosphorwasserstoffs wie auch der Quecksilberchloridlösung abhängig ist, und dass unter gewissen Bedingungen nicht ein gelber, stark chlorhaltiger, sondern ein dunkelbrauner, fast chlorfreier Niederschlag verblieb. Entwickelte man den Phosphorwasserstoff aus unterphosphorigsaurem Natrium, Zink und Salzsäure, so wurde stets ein erst weisslicher, später gelb werdender Niederschlag erhalten. Mochten wir nun kurze Zeit oder tagelang einleiten, mochte die Quecksilberchloridlösung konzentriert oder verdünnt sein, immer resultierte derselbe Körper. Benutzten wir jedoch einen fast unverdünnten Phosphorwasserstoff aus Phosphorzink und Salzsäure, so entstand in einer konzentrierten Quecksilberchloridlösung ebenfalls ein gelber Niederschlag, der sich auch nach längerem Einleiten kaum merklich dunkler färbte. Leiteten wir aber diesen konzentrierten Phosphorwasserstoff in verdünnte Quecksilberchloridlösung, so fiel die gelbe Verbindung aus, welche sich bereits nach halbstündigem Einleiten stark bräunte, um schliesslich dunkelbraun zu werden. Auch durch mehrtägiges

¹⁾ Dammer, Anorg. Chem. II, 2, 916.

²⁾ Pogg. Ann. 24, 355.

³⁾ Compt. rend. 1892, 2, 230.

⁴⁾ Dieses Archiv 237, 126.

⁵⁾ Pogg. Ann. 40, 75.

Einleiten trat dann eine Aenderung nicht mehr ein. Das im angewendeten Quecksilberchlorid enthaltene Chlor fand sich zu fast 99% im Waschwasser als Chlorwasserstoff wieder vor.

Die qualitative Untersuchung dieses braunen Körpers ergab P, Hg und geringe Mengen Cl. Vollständig chlorfrei war er nicht zu erhalten. Die quantitativen Bestimmungen lassen einen erheblichen Gehalt an Sauerstoff erkennen. Da also auf diesem Wege die gesuchte Verbindung P^2Hg^3 nicht erhalten wurde, auch beim Ueberleiten von trockenem Phosphorwasserstoff über trocknes Quecksilberchlorid ein stark chlorhaltiges Produkt hinterblieb, so mussten wir schliesslich das Quecksilberphosphid nach der Methode von Granger¹⁾ herstellen.

Der Versuch, durch Einwirkung von Jodalkyl auf dieses Quecksilberphosphid zu hexaalkylierten Diphosphoniumverbindungen zu gelangen, führte nicht zu dem beabsichtigten Ergebnis, sondern bei dieser Reaktion entstehen Tetraalkylphosphoniumverbindungen. Zum Vergleiche nach älteren Methoden hergestellte Derivate erwiesen sich identisch mit den unsrigen. Wir haben die Reaktion mit Methyl- und Aethyljodid durchgeführt. Die Einwirkungsprodukte von N.-Propyl- und von Allyljodid besaßen ölige Beschaffenheit und wurden deshalb nicht näher studiert. Bei der Ausführung der im folgenden beschriebenen Versuche hat uns Herr Dr. Gronover vielfach in liebenswürdigster Weise zur Seite gestanden. Wir können nicht unterlassen, ihm dafür auch an dieser Stelle den besten Dank zu sagen.

Experimenteller Teil.

Von Dr. A. van Haaren.

I. Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Quecksilberchlorid.

A. Auf Quecksilberchloridlösung.

In einem Kipp'schen Apparate wurde aus unterphosphorigsaurem Natrium, Zink und Salzsäure ein konstanter Strom von Phosphorwasserstoff entwickelt, der naturgemäss durch Wasserstoff reichlich verdünnt war. Diesen leitete ich in eine alkoholische Quecksilberchloridlösung. Zuerst entstand eine weissliche Trübung, welche bald gelbe Färbung annahm. Schliesslich setzte sich ein gelber Niederschlag zu Boden, der auch durch dreitägiges Einleiten des Phosphorwasserstoffs sein Aussehen nicht mehr änderte. Es war der von Rose gefundene gelbe Körper $[PHg^2Cl, HgCl^2]^2 + 3H^2O$.

Nun brachte ich einen Strom sehr konzentrierten Phosphorwasserstoffs in Anwendung. Ich stellte denselben aus Phosphorzink und

¹⁾ A. a. O.

Salzsäure her, wusch zuerst mit Kalilauge dann mit Alkohol und trocknete ihn dann mit Chlormalcium. Beim Einleiten in eine ungefähr 6% ige alkoholische Quecksilberchloridlösung beobachtete ich nur momentan eine weissliche Trübung, die rasch eine gelbe Farbe annahm. Bald fiel ein reichlicher, voluminöser gelber Niederschlag. Auch dieser veränderte sich durch länger fortgesetztes Einleiten kaum mehr, höchstens dass er sich ein wenig dunkler färbte. Im übrigen war der Niederschlag dem bei der vorigen Operation erhaltenen äusserlich vollständig ähnlich und besass einen sehr erheblichen Gehalt an Chlor, so dass man annehmen kann, dass es sich auch hier um den Rose'schen Körper handelte.

Bei einem folgenden Versuche liess ich den wie vorher erhaltenen Phosphorwasserstoff zwei Waschflaschen passieren, von denen jede 6,0 g Quecksilberchlorid, gelöst in je 300 ccm Alkohol enthielt. Diese zweiprozentige Lösung war also bedeutend verdünnter, als die zuvor angewendete. Es entstand in der ersten Waschflasche sofort eine weisse Trübung, dann ein gelber Niederschlag. Nachdem dieser rein gelb geworden war, wiederholte sich in der zweiten Flasche derselbe Vorgang, wie in der ersten. Nach ungefähr halbstündigem Einleiten färbten sich die Niederschläge schon bedeutend dunkler, um nach einigen Stunden dunkelbraun zu werden. Das Einleiten wurde zwei Tage lang fortgesetzt, doch konnte ich eine weitere Veränderung nicht bemerken. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit enthielt kein Quecksilber mehr, wohl aber reichliche Mengen freier Salzsäure. Nachdem ich aus beiden Waschflaschen die Flüssigkeit abfiltriert, den Niederschlag mit Alkohol gewaschen und die Filtrate vereinigt hatte, wurde aus ihnen der Phosphorwasserstoff durch Kohlendioxyd verdrängt und letzteres durch kurzes Aufkochen vertrieben. In 500 ccm der zu einem Liter aufgefüllten Flüssigkeit bestimmte ich mittels Normalkalilauge den Gehalt an Chlorwasserstoff. Verbraucht wurden 21,85 ccm der Lauge, entsprechend 0,7757 g Chlor. Da nun die den 500 ccm entsprechenden 3,0 g Quecksilberchlorid 0,7859 g Chlor enthalten, so fanden sich 98,71% des im angewendeten Quecksilberchlorid gebundenen Chlors in der Flüssigkeit als Chlorwasserstoff wieder. Der erhaltene braune Körper musste also ganz oder fast chlorfrei sein. Er wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und dann zerrieben. So erhielt ich ein schweres, dunkelbraunes Pulver. Die qualitative Untersuchung ergab Quecksilber, Phosphor und wenig Chlor. Vollständig chlorfrei war das Produkt auch bei erneuten Darstellungen nicht zu erhalten.

1) Pharm. Centralh. 1888, 207.

Das Chlor bestimmte ich teils nach Volhard, teils nach Carius, nach diesem auch den Phosphor. Das Quecksilber führte ich durch Königswasser, worin sich der Körper leicht löste, in Quecksilberchlorid über und bestimmte das aus der Lösung gefällte Quecksilbersulfid nach Denner¹⁾. Die Analysen wurden mit Substanzen verschiedener Darstellungen ausgeführt und lieferten folgende Werte:

1. 0,8722 g Substanz verbrauchten 1,8 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Silberlösung = 0,00639 g Chlor.
2. 0,8679 „ „ ergaben 0,0237 g AgCl = 0,00588 g Chlor.
3. 0,9131 „ „ „ 0,0194 „ AgCl = 0,00482 „ „
4. 1,5311 „ „ „ 0,3087 „ $\text{Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7$ = 0,0863 g Phosphor.
5. 1,5119 „ „ „ 0,2930 „ $\text{Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7$ = 0,0818 „ „
6. 0,6414 „ „ „ 0,1265 „ $\text{Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7$ = 0,0353 „ „
7. 1,1713 „ „ „ 0,2276 „ $\text{Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7$ = 0,0636 „ „
8. 0,4200 „ „ erforderten 36,98 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Jodlösung = 0,3698 g Quecksilber.
9. 0,3466 „ „ „ 30,73 „ „ = 0,3073 „ „
10. 0,6414 „ „ „ 57,01 „ „ = 0,5701 „ „

Gefunden:			Berechnet für	
Cl	P	Hg	P^2Hg^5 :	$2[\text{P Hg}^2\text{Cl}, \text{Hg Cl}^2] 3 \text{H}^2\text{O}$
1. 0,73	—	—	P = 9,36	4,05 %
2. 0,67	—	—	Hg = 90,64	78,48 „
3. 0,50	—	—		Cl = 13,93 „
4. —	5,63	—		
5. —	5,41	—		
6. —	5,50	—		
7. —	5,43	—		
8. —	—	88,05		
9. —	—	88,66		
10. —	—	88,88.		

Aus diesen Analysendaten ist leicht zu ersehen, dass der erhaltene Körper, trotzdem er fast chlorfrei ist, nicht dem gesuchten Quecksilberphosphid entspricht, von dem Rose'schen Körper aber vollständig verschieden ist. Aus den analytischen Werten würde sich die Formel $\text{P}^2\text{Hg}^5\text{O}^4$ berechnen lassen, welche verlangt:

$$\text{Hg} = 88,81\%$$

$$\text{P} = 5,51\%.$$

Vielleicht ist der Körper ein Oxydationsprodukt von intermediär gebildetem Quecksilberphosphid, denn er ist sehr zersetzlich und entwickelt an der Luft und beim Behandeln mit Wasser Phosphorwasserstoff. Selbst im Exsiccator nimmt er noch an Gewicht zu.

¹⁾ Pharm. Centralh. 1888, 207.

B. Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf trocknes Quecksilberchlorid.

Da man durch Ueberleiten von Antimonwasserstoff über trockenes Quecksilberchlorid Antimonquecksilber, Sb^3Hg^3 erhält, eine Thatsache, deren Kenntniss ich der Liebenswürdigkeit des Herrn E. Mannheim verdanke, so versuchte ich in analoger Weise zu meinem Ziele zu gelangen. 2,71 g fein zerriebenes und mit gereinigtem Seesand gemischtes Quecksilberchlorid wurde zugleich mit einigen Glasstäben in einen Glaseylinder gebracht, der durch eine Turbine in rotierende Bewegung versetzt wurde. Der Zusatz von Seesand, wie auch das Hineinbringen der Glasstäbe bezweckte, eine möglichst innige Berührung mit dem durchstreichenden Phosphorwasserstoff zu bewirken. Letzterer wurde in der schon angegebenen Weise aus Phosphorzink und Salzsäure entwickelt, durch Kalilauge und Alkohol gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und dann durch den rotierenden Cylinder geleitet. Beim Austritt aus diesem hatte es eine mit etwas Wasser beschickte Waschflasche zu passieren, worin die frei gewordene Salzsäure zurückgehalten werden sollte. Eine Einwirkung fand alsbald statt. Das Gemisch von Seesand und Quecksilberchlorid färbte sich allmählich dunkler, bis es schliesslich fast braun wurde. Nach eintägigem Einleiten wurde die Operation unterbrochen und die aufgefangene Salzsäure mittels Normalkalilauge titriert.

Falls sich Phosphorquecksilber, P^2Hg^3 , gebildet hatte, mussten zur Sättigung der aus 2,71 g Quecksilberchlorid freigewordenen Salzsäure 20 ccm Normalkalilauge verbraucht werden. Es wurden aber nach dem ersten Tage nur 5,85 ccm, und nachdem noch einen zweiten Tag hindurch das Einleiten fortgesetzt worden war, noch 1 ccm, im ganzen also nur 6,85 ccm Normallauge gebraucht. Dementsprechend gab auch das im Cylinder verbliebene Reaktionsprodukt eine sehr starke Chlorreaktion, sodass ich aus beiden Gründen von einer weiteren quantitativen Bestimmung absehen konnte.

Da nun auf diesen Wegen, von denen der eine beim Arsen, der andere beim Antimon zu der betreffenden Quecksilberverbindung geführt hatte, Phosphorquecksilber, P^2Hg^3 nicht erhalten werden konnte, blieb mir nichts weiter übrig, als das Ausgangsmaterial für meine Versuche nach M. Granger¹⁾ aus Phosphorjodür und Quecksilber herzustellen.

II. Herstellung von Phosphorquecksilber.

Phosphorjodür P_2J_4 .

Phosphorjodür erhielt ich in der von Corenwinder²⁾ angegebenen Weise. 26 g gut abgetrockneter Phosphor wurden in ungefähr 700 ccm

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Ann. chim. phys. (3), 30, 242.

Schwefelkohlenstoff gelöst und dieser Lösung allmählich 203,4 g Jod zugesetzt. Nach mehrstündigem Stehen in einer Kältemischung hatten sich rote, tafelförmige Krystalle ausgeschieden. Nach dem Abgiessen der Mutterlauge leitete ich über dieselben im Wasserbade einen trocknen Luftstrom, um den noch anhaftenden Schwefelkohlenstoff zu entfernen. Aus der Mutterlauge wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Es hinterblieb noch eine beträchtliche Menge reines Phosphorjodür, sodass die Ausbeute fast quantitativ war. Die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 110° . Nachdem ich dieselben noch kurze Zeit im Exsiccator nachgetrocknet hatte, verarbeitete ich sie rasch zu Phosphorquecksilber, um einer Zersetzung in phosphorige Säure und Jodwasserstoff vorzubeugen.

Phosphorquecksilber P_2Hg_3 .

Gemäss der Formel: $P_2J_4 + 5Hg = P_2Hg_3 + 2HgJ^2$ nahm ich auf je 20 g Phosphorjodür 35 g Quecksilber und erhitzte im zugeschmolzenen Rohr bei etwa 280° — 300° ungefähr 10 Stunden lang. Auch bei längerem Erhitzen trat nicht alles Quecksilber in Reaktion. Trotzdem ich im Verlaufe der Arbeit grosse Mengen darstellte und mich genau an die von Granger gegebene Vorschrift hielt, gelang es mir nur in wenigen Fällen, das von dem Autor als metallglänzende, braune Blättchen beschriebene Phosphid in dieser Form zu erhalten. Vereinzelt fanden sich solche Blättchen in dem hauptsächlich aus einer zusammengebackenen, braunen Masse, bestehenden Reaktionsprodukt vor. Dieses wurde zerrieben, durch Waschen mit Jodkaliumlösung vom Quecksilberjodid befreit und der rein braune Rückstand im Exsiccator getrocknet. Nach dem Trocknen wurde das noch beigemengte Quecksilber durch sanftes Schütteln veranlasst, zu grösseren Tröpfchen sich zu vereinigen und diese dann mechanisch entfernt. Das zerriebene Phosphorquecksilber war sehr schwer, von brauner, am Lichte bedeutend nachdunkelnder Farbe.

III. Einwirkung von Aethyljodid auf Phosphorquecksilber.

Tetraäthylphosphoniumquecksilberjodid $P(C^2H^5)^4J \cdot 2HgJ^2$.

15 g Phosphorquecksilber wurden mit der doppelten Menge Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohre auf ungefähr 160° vier bis fünf Stunden erhitzt. Es hatte sich über zum Teil noch unzersetztes Phosphorquecksilber eine gelbe Krystallmasse gelagert; auch bemerkte ich sehr schön ausgebildete Krystalle von Quecksilberjodid in reichlicher Zahl. Eine vollständige Umwandlung des angewendeten Phosphorquecksilbers war nicht zu erzielen, da, wie spätere Versuche ergaben, sowohl bei höherem, wie auch längerem Erhitzen keine vermehrte,

sondern vielmehr eine verminderte Ausbeute entstand. Beim Oeffnen des Rohres verbrannten die ausströmenden Gase mit stark leuchtender, russender Flamme. Gleichzeitig machte sich ein unangenehmer Geruch nach Phosphorwasserstoffen bemerkbar. Das gebildete Quecksilberjodid wurde nach dem Abgiessen des überschüssigen Jodäthyls grösstenteils mechanisch entfernt, der Rückstand mit Alkohol-Aether gewaschen und dann mit heissem Aceton extrahiert. Aus diesem Auszug schied sich nach dem Erkalten und teilweisen Verdunsten des Acetons eine gelbe, krystallinische Masse ab. Durch Umkrystallisieren aus heissem Aceton-Alkohol erhielt ich kleine gelbe Nadeln, bisweilen auch derbere Blättchen, die in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol schwer, in heissem Aceton leichter löslich waren. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmolzen sie zu einer gelben, dann braunen Flüssigkeit, um sich schliesslich zu verflüchtigen.

Beim Verbrennen lieferte die Substanz, vermutlich wegen des hohen Jodgehaltes, keine übereinstimmenden Zahlen. Ich bestimmte daher von derselben Jod und Quecksilber und führte die vollständige Analyse mit dem Quecksilberchloriddoppelsalze aus. Das Jod bestimmte ich sowohl hier, wie auch später, in folgender Weise: Die in heissem Alkohol gelöste Substanz wurde mit überschüssigem Silberoxyd mehrere Stunden digeriert. Nach öfterem Dekantieren durch ein bei 100° getrocknetes Filter, behandelte ich den Rückstand, um Quecksilber- und Silberoxyd zu entfernen, unter Erwärmen mit Salpetersäure, die wenig verdünnt war. Das zurückbleibende Jodsilber wurde sodann in üblicher Weise gesammelt, getrocknet und gewogen.

Zur Bestimmung des Quecksilbers wurde die Substanz fein mit Wasser angerieben, einige Tropfen Ammoniak zugefügt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach mehrstündigem Erwärmen auf 30—40° sammelte ich das ausgeschiedene Schwefelquecksilber auf einem Filter, um es endlich nach Denner (a. a. O.) jodometrisch zu bestimmen. Bei einigen Analysen erhielt ich sofort oder auch beim Digerieren nicht schwarzes, sondern rotes Quecksilbersulfid. Dieses setzt sich aber mit Jodlösung ebenso vollständig um, nur etwas langsamer als jenes.

Bei der Analyse verbrauchten 0,3541 g Substanz 11,95 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Jodlösung = 0,1195 g Hg.

0,3125 g Substanz lieferten 0,3083 g Jodsilber = 0,1666 g J.

Berechnet für $P(C^2H^5)^4J \cdot 2HgJ^2$:

Hg = 33,91

J = 53,62

Gefunden:

33,74 %

53,31 „

Tetraäthylphosphoniumhydroxyd $P(C^2H^5)^4OH$.

Das Quecksilberjodiddoppelsalz wurde in Alkohol gelöst und einige Stunden mit Silberoxyd digeriert. Zuerst trübte sich die Lösung

milchig, wurde aber bald klar. Das stark alkalische Filtrat enthielt kein Jod mehr, sondern die freie Base:

Beim Eindunsten hinterblieb eine krystallinische Masse, welche durch gelöstes Silber etwas dunkel gefärbt war. Aus diesem Grunde, und da sie sehr hygroskopische Eigenschaften aufwies, wurde von einer Analyse Abstand genommen.

Tetraäthylphosphoniumchlorid $\text{P}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{Cl}$.

Die Lösung der freien Base neutralisierte ich mit Salzsäure. Es fiel Chlorsilber aus, da die Base Silber in Lösung gehalten hatte. Das Filtrat hinterliess beim Eindunsten eine hygroskopische Krystallmasse, die sich nicht zur Analyse eignete. Ich verwandelte daher dieses Chlorid in sein Quecksilberchloriddoppelsalz.

Tetraäthylphosphoniumquecksilberchlorid $\text{P}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{Cl} \cdot 2\text{HgCl}^2$.

Auf Zusatz von alkoholischer Quecksilberchloridlösung zur alkoholischen Lösung des Chlorids fiel ein feinkrystallinischer Niederschlag, den ich in heissem Wasser löste. Beim Erkalten schied sich das Salz in weissen Nadelchen aus, die leicht in heissem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether waren.

Die Analyse dieser Verbindung wurde vollständig durchgeführt. Das Quecksilber bestimmte ich in der schon erwähnten Weise, Chlor nach Volhard, und zwar theils direkt, theils nach dem Zerstören mit Natriumkarbonat. Der Phosphor wurde nach Carius bestimmt, nachdem der Versuch, ihn durch Glühen mit Natriumkarbonat und Quecksilberoxyd zu bestimmen, zu niedrige Werte ergeben hatte. Um bei der Verbrennung das Quecksilber nicht in die Vorlagen gelangen zu lassen, wurde ein Rohr verwendet, welches reichlich fünfzehn Centimeter aus dem Ofen herausragte und in diesem Theile mit einem Gemisch aus Asbest und Blattgold beschickt war.

Es wurden folgende Werte erhalten:

1. 0,2305 g Substanz verbrauchten 15,85 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Silberlösung = 0,05627 g Cl.

2. 0,2987 g Substanz verbrauchten 20,85 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Silberlösung = 0,07402 g Cl.

3. Das aus derselben Substanz gefällte HgS erforderte 16,46 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung = 0,1646 g Hg.

4. 0,2121 g Substanz lieferten 0,0534 g H^2O und 0,1014 g CO^2 .

5. 0,9437 g Substanz gaben 0,1395 g $\text{Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7$ = 0,03878 g P.

Berechnet für $P(C^2H^5)^4Cl \cdot 2HgCl^2$:	Gefunden:
Cl = 24,49	24,41; 24,78 %
Hg = 55,21	55,10 %
C = 13,25	13,04 „
H = 2,76	2,79 „
P = 4,28	4,11 „

Tetraaethylphosphoniumgoldchlorid $P(C^2H^5)^4Cl \cdot AuCl^3$.

Fügt man zur wässrigen Lösung des Chlorides Goldchloridlösung, so fällt ein gelber Niederschlag. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet das Salz fast würfelförmige Krystalle, aus siedendem Wasser dagegen schöne goldglänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 179^0 liegt.

Bei der Analyse hinterliessen 0,2086 g der bei 100^0 getrockneten Substanz 0,0849 g Gold.

Berechnet für $P(C^2H^5)^4AuCl^4$:	Gefunden:
Au = 40,45	40,69 %.

Tetraaethylphosphoniumplatinchlorid $[P(C^2H^5)^4Cl]^2PtCl^4$.

Auch dieses Salz fällt auf Zusatz von Platinchloridlösung zur wässrigen Lösung von Tetraaethylphosphoniumchlorid als orangegelber Niederschlag. Aus siedendem Wasser krystallisiert es in wohl ausgebildeten Oktaedern, die in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich sind. Bei 260^0 schmolz es noch nicht. Da sich beim Glühen Platin mit den Phosphordämpfen verflüchtigte, so musste die Substanz zur Bestimmung des Platingehaltes zuvor durch Glühen mit Natriumkarbonat zerstört werden. Nach dem Auflösen der Schmelze wurde das Platin auf einem Filter gesammelt und schliesslich stark geglüht, das Filtrat aber zur Chlorbestimmung benutzt.

Hierbei ergaben 0,3133 g der bei 100^0 getrockneten Substanz 0,0877 g Platin und 0,0945 g Chlor.

Berechnet für $[P(C^2H^5)^4Cl]^2PtCl^4$:	Gefunden:
Pt = 27,72	27,99 %
Cl = 30,38	30,16 „

IV. Zum Vergleiche aus Tetraaethylphosphoniumjodid hergestellte Tetraaethylphosphoniumverbindungen.

Tetraaethylphosphoniumjodid $P(C^2H^5)^4J$.

10 g Triäethylphosphin löste ich nach der Angabe von A. W. Hofmann¹⁾ in Aether. Hierzu fügte ich eine aetherische Lösung von 14 g Jodaethyl. Man muss sich hüten, das Triäethylphosphin auch nur kurze Zeit der Einwirkung der Luft auszusetzen, da es sich ungemein leicht zu Triäethylphosphinoxyd oxydiert. Beim

¹⁾ Annalen 104, 15.

Zusammenbringen der erwähnten Lösungen trat sofort eine weisse Fällung ein. Bei längerem Stehen schieden sich ausserdem grössere und kleinere Krystalle ab. Durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol erhielt ich das Salz in grossen, derben Krystallen.

Bei der Analyse lieferten 0,4235 g Substanz 0,3614 g Jodsilber = 0,1954 g Jod.

Berechnet für $P(C^2H^5)^4J$:
J = 46,25

Gefunden:
46,14 %.

Tetraaethylphosphoniumquecksilberjodid $[P(C^2H^5)^4J]^2 \cdot HgJ^2$.

Die alkoholische Lösung des Tetraaethylphosphoniumjodids lieferte auf Zusatz einer Auflösung von Quecksilberjodid in Alkohol einen feinen Niederschlag, der aus heissem Alkohol leicht in schönen, fast farblosen Blättchen krystallisierte, welche bei 202^0 schmolzen. Schon das Aeussere der Substanz wies darauf hin, dass hier nicht das gesuchte Quecksilberjodiddoppelsalz $P(C^2H^5)^4J \cdot 2HgJ^2$ vorlag und die Bestimmung des Quecksilbergehaltes bewies, dass es sich um ein Doppelsalz der Formel $[P(C^2H^5)^4J]^2HgJ^2$ handelte.

Das aus 0,3932 g Substanz erhaltene HgS erforderte 7,85 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung = 0,0785 g Hg.

Berechnet für $[P(C^2H^5)^4J]^2HgJ^2$:
Hg = 20,00

Gefunden:
19,97 %.

Tetraaethylphosphoniumquecksilberjodid $P(C^2H^5)^4J \cdot 2HgJ^2$.

Da das aus Phosphorquecksilber gewonnene Quecksilberjodiddoppelsalz unter Druck und in einem anderen Lösungsmittel hergestellt war, so versuchte ich das obige Salz $[P(C^2H^5)^4J]^2HgJ^2$ in das an Quecksilberjodid reichere zu verwandeln, indem ich es ähnlichen Verhältnissen aussetzte. Ich schmolz es deshalb mit Jodaethyl und Quecksilberjodid in ein Druckrohr ein und erhitze dann mehrere Stunden auf 160^0 . Nach dem Erkalten zeigte sich neben schön ausgebildeten Krystallen von Quecksilberjodid eine gelbe, krystallinische Masse. Diese wurde aus Aceton-Alkohol umkrystallisiert und nunmehr in gelben Nadeln erhalten, welche in ihrem Aeusseren der gesuchten Verbindung völlig entsprachen. Der Schmelzpunkt lag bei 117^0 . Das Gewicht betrug, trotz der durch das Umkrystallisieren unumgänglichen Verluste, bedeutend mehr, als das angewendete, was schon für eine Aufnahme von Quecksilberjodid sprach. Die Analyse bestätigte die Richtigkeit dieser Voraussetzung.

0,5793 g Substanz erforderten 19,55 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung = 0,1955 g Hg
0,6737 " " " 23,00 " $\frac{1}{10}$ " = 0,2300 " Hg

Berechnet für $P(C^2H^5)^4J \cdot 2HgJ^2$:
Hg = 33,91

Gefunden:
33,75; 34,14 %.

Tetraaethylphosphoniumquecksilberchlorid

Aus Tetraaethylphosphoniumjodid wurde durch Behandeln mit Silberoxyd die Base in Freiheit gesetzt. Sobald eine abfiltrierte Probe keine Jodreaktion mehr gab, neutralisierte ich das Filtrat mit Salzsäure. Auch jetzt fiel Chlorsilber aus, da die Base etwas Silber gelöst hatte. Die Lösung des Tetraaethylphosphoniumchlorids dampfte ich stark ein, nahm mit Alkohol auf und versetzte mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid. Der ausgefallene weisse Niederschlag krystallisierte aus Wasser in weissen Nadeln, die in heissem Wasser und Alkohol löslich waren. Der Schmelzpunkt lag bei 130°.

Bei der Analyse gebrauchte das aus 0,4356 g gefällte HgS 23,95 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung = 0,2395 g Hg.

Die im Filtrat vom HgS befindliche Salzsäure band 29,80 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Silberlösung = 0,1058 g Cl.

Berechnet für $\text{P}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{Cl} \cdot 2 \text{HgCl}^2$:

Hg = 55,21

Cl = 24,49

Gefunden:

54,98 %

24,28 „

Tetraaethylphosphoniumgoldchlorid $\text{P}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{Cl} \cdot \text{AuCl}^3$.

In der Lösung des Tetraaethylphosphoniumchlorids entstand auf Zusatz von Goldchloridlösung ein feiner, gelber Niederschlag, der aus heissem Wasser umkrystallisiert, sich in schönen, gelben Nadeln ausschied. Dieses Salz glich äusserlich und in seinen Löslichkeitsverhältnissen völlig dem aus Phosphorquecksilber erhaltenen Goldsalz. In demselben Apparate nebeneinander erhitzt, schmolzen beide Präparate bei 179°.

Beim Glühen hinterliessen 0,2639 g Substanz 0,1071 g Gold.

Berechnet für $\text{P}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{AuCl}^3$:

Au = 40,45

Gefunden:

40,58 %.

Durch diese Versuche dürfte die Identität der durch Einwirkung von Jodaethyl auf Quecksilberphosphid erhaltenen Verbindungen mit den bekannten Tetraaethylphosphoniumverbindungen erwiesen sein. Es ist damit eine neue Methode der Darstellung tetraalkylierter Phosphoniumverbindungen gefunden. Ich habe die Anwendbarkeit der Methode noch für das Jodmethyl erprobt.

V. Einwirkung von Methyljodid auf Phosphorquecksilber.

Tetramethylphosphoniumquecksilberjodid $\text{P}(\text{CH}^3)^4 \cdot 2 \text{HgJ}^2$.

Phosphorquecksilber wurde mit der doppelten Menge Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre etwa vier Stunden auf 140—150° erhitzt.

Auch hier erhielt ich eine gelbe Krystallmasse, die sich über noch unzersetztes Phosphorquecksilber gelagert hatte. Die Verarbeitung des Reaktionsproduktes geschah in derselben Weise, wie bei der Aethylverbindung. Durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol erhielt ich bei langsamem Erkalten das Salz in derben, gelben, prismatischen Krystallen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie bei der entsprechenden Aethylverbindung. Der Schmelzpunkt liegt bei 172° . Beim Erhitzen auf dem Platinblech erhält man eine rotbraune Flüssigkeit, die sich bei stärkerem Erhitzen unter heftiger Reaktion und Ausstossen von Joddämpfen zersetzt.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,5086 g Substanz verlangten 18,00 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung = 0,1800 g Hg
 0,3748 „ „ gaben 0,3911 g Jodsilber = 0,2114 g J.

Berechnet für $P(CH^3)_4J \cdot 2HgJ^2$:	Gefunden:
Hg = 35,60	35,39 %
J = 56,29	56,41 „

Tetramethylphosphoniumquecksilberchlorid

Um die freie Base herzustellen, verrieb ich das Quecksilberjodid-doppelsalz mit feuchtem Silberoxyd, nahm mit Alkohol auf und erwärmte einige Zeit. Das stark alkalische Filtrat wurde mit Salzsäure gesättigt, von dem dabei abgeschiedenen Chlorsilber abfiltriert und mit Quecksilberchloridlösung versetzt. Der sich sofort ausscheidende mikrokrySTALLINISCHE Niederschlag wurde aus siedendem Wasser umkrystallisiert und so in weissen Nadeln erhalten. Das Salz ist leicht in heissem Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Aether löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 249° . Auch von dieser Verbindung wurde die Analyse vollständig durchgeführt.

1. 0,2697 g Substanz erforderten 13,65 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Jodlösung = 0,1365 g Hg.

2. Das Filtrat vom HgS erforderte 20,48 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Silberlösung = 0,0727 g Cl.

3. 0,2406 g Substanz verlangten 18,36 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Silberlösung = 0,065178 g Cl.

4. 0,4122 g Substanz ergaben 0,1091 g H_2O und 0,1788 g CO_2 .

5. 0,7821 g Substanz lieferten 0,2138 g $Mg^2P^2O_7$ = 0,05944 g P.

Berechnet für $P(CH^3)_4Cl \cdot HgCl^2$:	Gefunden:
Cl = 26,79	26,96; 27,09 %
Hg = 50,32	50,61 %
C = 12,08	11,83 „
H = 3,02	2,94 „
P = 7,79	7,60 „

Tetramethylphosphoniumplatinchlorid $[P(CH^3)_4Cl]^2 \cdot PtCl^4$.

Auf Zusatz von Platinchloridlösung zur alkoholischen Lösung des Chlorids der Base entstand ein feinpulveriger, gelber Niederschlag. Durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser erhielt ich kleine, gelbe Oktaëder, die in Alkohol und Aether unlöslich waren und bis 260° noch nicht schmolzen.

0,4256 g Substanz lieferten nach dem Glühen mit Natriumkarbonat 0,1409 g Pt.

Das Filtrat gebrauchte 43,05 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Silberlösung = 0,15283 g Cl.

Berechnet für $[P(CH^3)_4Cl]^2 PtCl^4$:

Pt = 32,99

Cl = 36,10

Gefunden:

33,10 %

35,91 „

Tetramethylphosphoniumgoldchlorid $P(CH^3)_4Cl \cdot AuCl^3$.

Die alkoholische Lösung des Tetramethylphosphoniumchlorids, mit Goldchlorid versetzt, liess einen gelben Niederschlag fallen, der in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich war. Aus siedendem Wasser krystallisierten beim Erkalten gelbe Nadeln. Die Substanz schmolz, auf dem Platinblech erhitzt, zu einer gelbbraunen Flüssigkeit. Im Schmelzpunktsröhrchen war sie oberhalb 260° noch nicht geschmolzen.

Beim Glühen hinterliessen 0,2765 g Substanz 0,1270 g Au.

Berechnet für $P(CH^3)_4AuCl^3$:

Au = 45,75

Gefunden:

45,92 %.

Bonn, den 30. Dezember 1899.

Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Strassburg.

Ueber die Natur der Klunge'schen Aloë-Reaktionen und die Oxydations-Wirkungen der Kupfersalze in Gegenwart von Cyanverbindungen.

Von Ed. Schaer.

(Vorläufige Mitteilung).

(Eingegangen den 3. I. 1900.)

Anlässlich einer kritischen Uebersicht über die Aloë-Reaktionen von K. Heuberger¹⁾ in Bern finden sich auch die verschiedenen s. Z. von A. Klunge aufgefundenen und empfohlenen Aloë- bzw. Aloin-

¹⁾ Siehe „Zur Aufklärung der Aloëreaktionen“. Schw. Wschr. f. Chem. u. Pharm. 1899, S. 506.