klären. Indem das Nitrosylechlorid mit dem Kampheroxim reagirt, bilden sich Pernitrosokampher und Salzsäure, welche letztere sich mit einer anderen Molekel Kampheroxim verbindet und so das Chlorhydrat liefert. Wenn das Medium, in dem die Reaction vor sich geht, nicht gut trocken ist, so erhält man eine grössere Menge Pernitrosokampher und die Bildung des Chlorhydrats des Oxims bleibt aus.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der
Universität Bonn.

Ueber tetraalkylirte Arsoniumbasen;

von *Emil Mannheim*.

[Erste Abhandlung.]

(Eingelaufen am 7. Mai 1905.)

In den Wasserstoffverbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe lassen sich bekanntlich die Wasserstoffatome theilweise oder vollständig durch organische Radicale ersetzen. Im Verhältnisse zu dem weit ausgebauten Gebiet der Stickstoffbasen und ihrer Derivate sind die entsprechenden Abkömmlinge der übrigen hierher gehörenden Elemente: des Phosphors, Arsens, Antimons und Wismuths nur wenig untersucht worden.

Cadet¹⁾ war der erste, der das Arsen in die organische Chemie einführte; durch Destillation von essigsaurem Kalium mit arseniger Säure erhielt er im Jahre 1760 eine an der Luft selbstentzündliche, sehr giftig wirkende Flüssigkeit, die nach ihm als „Cadet's rauchende, arsenikalische Flüssigkeit“ bezeichnet wurde, deren Zusammensetzung ihm jedoch völlig unbekannt geblieben ist. Auch die Jahrzehnte später von Berzelius

¹⁾ Mémoires de Math. et de Phys. des savants étrangers **3**, 363.

und Thénard²⁾ hierüber wieder aufgenommenen Arbeiten waren wenig erfolgreich. Erst Bunsen³⁾ zeigte durch seine in den Jahren 1837—1843 ausgeführten klassischen Untersuchungen, dass jene Flüssigkeit als Hauptbestandtheil das Oxyd eines Radicals enthielt, welch letzterem Berzelius wegen seines unerträglich widerlichen Geruches den Namen *Kakodyl* gab.

Später wurden diese Bunsen'schen Beobachtungen von A. v. Baeyer⁴⁾ wesentlich erweitert; dieser stellte eine Reihe von Verbindungen des Arsens her, die dem Typus $\text{AsH}_2\text{R}^{5)}$, AsHR_2 und AsR_3 entsprechen: die Mono-, Di- und Trialkylarsenverbindungen; hieran schliessen sich die quaternären Alkylarsoniumverbindungen.

Schon vor A. v. Baeyer hatte H. Landolt⁶⁾ bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Arsennatrium Arsendiäthyl neben Arsentriäthyl erhalten. Durch Destillation konnte er das nach der Gleichung

entstandene Arsentriäthyl von dem Arsendiäthyl trennen. Mit Jodäthyl zusammengebracht verbindet sich das Arsentriäthyl schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Tetraäthylarsoniumjodid:

feuchtes Silberoxyd macht hieraus die Arsoniumbase selbst frei, welche jedoch analysenrein noch nicht dargestellt wurde.

Cahours und Riche⁷⁾ haben diese Reaction auf das Methyljodid angewandt und aus Arsennatrium neben wenig Dimethylarsin, $\text{AsH}(\text{CH}_3)_2$, und Trimethylarsin, $\text{As}(\text{CH}_3)_3$, als Hauptproduct das Tetramethylarsoniumjodid, $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J}$, erhalten, aus dem feuchtes Silberoxyd ebenfalls die Base in Freiheit setzt.

²⁾ Ann. chim. phys. **52**, 54.

³⁾ Diese Annalen **24**, 271; **31**, 175; **37**, 1; **42**, 14; **46**, 1.

⁴⁾ Diese Annalen **105**, 265; **107**, 257.

⁵⁾ R = Radical.

⁶⁾ Diese Annalen **89**, 301; **92**, 365.

⁷⁾ Compt. rend. **39**, 541; diese Annalen **92**, 361.

An Stelle von Arsennatrium liessen dieselben Forscher⁸⁾ später metallisches Arsen im Druckrohre bei 160—175° 20 bis 24 Stunden lang auf Jodalkyle einwirken, wobei sie bei Anwendung von Jodmethyl eine Doppelverbindung von Tetramethylarsoniumjodid und Arsentrijodid erhielten. Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge zersetzt sich dieselbe in Tetramethylarsoniumjodid, Kaliumjodid, arsenigsaures Kalium und Wasser, während beim Destilliren mit *festem* Kaliumhydroxyd Arsentrimethyl entsteht.

Bei Anwendung von Arsenzink oder Arsencadmium an Stelle von metallischem Arsen erhielten dieselben Forscher⁹⁾ Doppelverbindungen von der Formel $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J}.\text{ZnJ}_2$ und $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J}.\text{CdJ}_2$; durch Kochen mit concentrirter Kalilauge werden letztere in Jodkalium, Zinkoxyd bezw. Cadmiumoxyd und Tetramethylarsoniumjodid zersetzt, während bei der Destillation über *festes* Kalihydrat sich ebenfalls Arsentrimethyl bildet.

Bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Tetramethylarsoniumjodid entsteht, wie ebenfalls Cahours¹⁰⁾ zeigte, Penta-methylarsen, das durch Jod wieder in Jodmethyl und Tetramethylarsoniumjodid zurückverwandelt wird.

Michaelis und La Coste¹¹⁾ lehrten aromatische Arsenverbindungen kennen, bei denen der Benzolrest mit Arsen verbunden ist, die ich hier ausser Betracht lasse. Wohl aber muss ich die Arbeiten, die Michaelis und Paetow¹²⁾ zu den Benzylarsenverbindungen führten, an dieser Stelle hervor-

⁸⁾ Diese Annalen **92**, 364; **122**, 192.

⁹⁾ Diese Annalen **122**, 202.

¹⁰⁾ Diese Annalen **122**, 337.

¹¹⁾ Diese Annalen **201**, 191 ff.; **208**, 1 ff.

¹²⁾ Diese Annalen **233**, 60.

heben. Durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine ätherische Lösung von Benzylchlorid und Arsentrichlorid bei Gegenwart von Essigester stellten sie neben Dibenzylarsinsäure und Tribenzylarsinoxyd Tribenzylarsin dar, das unter geeigneten Umständen mit Benzylchlorid zu dem dem Tetramethylarsoniumchlorid entsprechenden Tetrabenzylarsoniumchlorid sich addirt.

Diesen schon länger bekannten Verbindungen stellte Herr Partheil in Gemeinschaft mit den Herren Amort und Gronover¹³⁾ in einer ausführlichen, in den Jahren 1897 und 1898 ausgeführten Experimentaluntersuchung eine neue Körperklasse an die Seite, die er als Hexaalkyldiarsoniumverbindungen bezeichnete.

Durch Einwirkung von stark mit Wasserstoff verdünntem Arsenwasserstoff auf alkoholische Quecksilberchloridlösung erhielten Partheil und Amort als die Ersten das Arsenquecksilber, As_2Hg_3 , durch eine Reaction, die nach der Gleichung

verläuft. Durch Einwirkung dieses Arsenquecksilbers auf Propyljodid bei 180° im Druckrohre waren Partheil und Amort neben einigen unwesentlichen Nebenproducten wie Jodwasserstoff und gasförmigen Kohlenwasserstoffen zu einem prächtig krystallisirenden Körper gelangt, der, wie die qualitative Untersuchung ergab, aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Arsen, Quecksilber und Jod bestand. Im Laufe der weiteren Untersuchungen, die durch die quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandtheile sehr erschwert wurden, kamen sie zu der Ansicht, dass dieser Körper das Quecksilberjodiddoppelsalz eines Hexapropyldiarsoniumjodids sei von der Formel

¹³⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 121 (1899).

Emil Amort, Ueber die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Quecksilberchlorid und über hexaalkylirte Diarsoniumverbindungen. Inaug.-Dissert. Heidelberg 1898.

A. Gronover, Beiträge zur Kenntniss der Hexaalkyldiarsoniumverbindungen. Inaug.-Dissert. Heidelberg 1899.

Die Auffassung dieses Hexapropyldiarsoniumjodids als Additionsproduct von zwei Mol. Propyljodid an intermediär entstandenes Tetrapropylarsin verwarfen sie, da schon Cahours¹⁴⁾ gezeigt hat, dass „bei der directen Einwirkung von Jodmethyl auf Kakodyl nach der Gleichung

Tetramethylarsoniumjodid und Kakodyljodid gebildet werden“.

Ausser mit Propyljodid haben Partheil und seine Mitarbeiter Arsenquecksilber auch mit Methyljodid, Aethyljodid, Isopropyljodid, n-Butyljodid, Allyljodid und Benzyljodid erfolgreich in Reaction bringen können, während das Arsenquecksilber mit den entsprechenden Chloriden und Bromiden und mit Jodbenzol nicht reagirte.

Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf das Hexapropyldiarsoniumjodidquecksilberjodid geben sie an, nach der Gleichung:

die freie Base selbst, das Hexapropyldiarsoniumhydroxyd, erhalten zu haben. Allerdings konnten sie die Base selbst und ihre Homologen wegen der energischen Anziehung von Wasser und Kohlendioxyd ebenso wenig analysenrein darstellen, als Landolt das Tetraäthylarsoniumhydroxyd. Auch die durch Neutralisation der freien Basen mit Salzsäure entstehenden Chloride konnten sie wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften nicht rein gewinnen; dagegen erhielten sie mit Jodwasserstoffsäure krystallisirbare Salze, von denen sie die Schmelzpunkte

¹⁴⁾ Diese Annalen **122**, 209.

bezw. Zersetzungstemperaturen angeben, ohne dass jedoch quantitative Bestimmungen von denselben ausgeführt worden wären.

Ferner stellten sie durch Fällen der wässrigen bezw. alkoholischen Lösungen der Hexaalkyldiarsoniumchloride mit concentrirter Quecksilberchlorid- bezw. Platinchloridlösung die betreffenden Doppelsalze dar, welche mit wenigen Ausnahmen recht gut krystallisirten; von ihnen sind eine Reihe von Analysen ausgeführt worden, die bei Identitätsnachweisen in erster Linie in Betracht kamen.

Während Arsenquecksilber auf die Jodide der gesättigten Kohlenwasserstoffe und auf das Benzyljodid erst im Druckrohre einwirkte, reagirte es mit Allyljodid schon bei Wasserbadwärme am Rückflusskühler. Aus diesem Grunde haben Partheil und Gronover letztere Reaction benutzt, um den quantitativen Verlauf derselben festzustellen, wobei sie zu folgender Reaktionsgleichung gelangten:

Bei Anwendung von 18 g Arsenquecksilber und 36 g Allyljodid erhielten sie als wesentliches Reactionsproduct 44,5 g rohes Hexaallyldiarsoniumjodidquecksilberjodid, das mit Hülfe von Jodkalilösung in 10,75 g Quecksilberjodid und 33,75 g reines Hexaallyldiarsoniumjodidquecksilberjodid zerlegt wurde. Daneben wiesen sie die Bildung von 180 ccm Allylen, 0,64 g Jodwasserstoff und 1,2 g Quecksilberjodid nach. Auf Grund dieser Zahlen kamen sie zu dem Ergebniss, dass zunächst neben Hexaallyldiarsoniumjodidquecksilberjodid metallisches Quecksilber sich bildet nach der Gleichung:

Dieses letztere kann dann weiter reagiren entweder mit einem Mol. Allyljodid:

oder mit zwei Mol.:

Allein den Verfassern ist der Nachweis weder des Quecksilberallyljodids noch des Diallyls gelungen; die einzig nach-

weisbaren Nebenproducte bestanden aus Jodoform, dann wie schon erwähnt, aus Allylen, C_3H_4 , für das eine gasanalytische Bestimmung allerdings nicht ausgeführt worden ist, und aus durch die quantitative Analyse identificirtem Quecksilberjodid.

Da die aus den Quecksilberjodiddoppelsalzen mit feuchtem Silberoxyd dargestellten Lösungen der freien Basen beim Eindampfen stets mit geringen Mengen Silberoxyd verunreinigt blieben, haben die Verfasser versucht, die Basen durch Destillation unter vermindertem Druck rein zu erhalten. Der Versuch hat sich nicht ausführen lassen, da bei der Destillation Zersetzung eintritt. Bei Anwendung der Propylbase fanden die Verfasser Propylkakodylsäure im Destillat; sie nehmen an, dass sich bei Abschluss des Luftsauerstoffs zunächst neben sehr geringen Mengen Propylalkohol Tripropylarsinoxyd und Dipropylarsin bilden, welch letzteres durch Oxydation (bei Zutritt von Luft) in Dipropylarsinsäure (Propylkakodylsäure) übergehen soll nach dem Schema:

Von diesen Spaltungsproducten meint Gronover das Tripropylarsinoxyd in Form seines Quecksilberchloriddoppelsalzes gefasst zu haben.

Im Anschluss an diese Arbeiten haben Partheil und van Haaren¹⁵⁾ im Laufe des Jahres 1899 versucht, durch Einwirkung von Phosphorquecksilber, P_2Hg_3 , auf Jodalkyle zu den den Hexaalkyldiarsoniumderivaten entsprechenden Hexa-

¹⁵⁾ Arch. d. Pharm. **238**, 28 (1900).

A. van Haaren, Ueber die Einwirkung von Jodalkylen auf Phosphorquecksilber. Inaug.-Dissert. Bonn 1900.

alkyldiphosphoniumverbindungen zu gelangen. Allein ihre Versuche ergaben, dass die Reaction in ganz normaler Weise ebenso verläuft wie die eingangs erwähnte Reaction zwischen Jodmethyl und Arsenzink bezw. Arsencadmium, nämlich unter Bildung von Quecksilberjodiddoppelsalzen des Tetraalkylphosphoniumjodids. Zu derselben Zeit untersuchte ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Partheil¹⁶⁾, dessen Privatassistent ich von Ostern 1899 bis Ostern 1900 war, die Einwirkung von Antimonquecksilber, Sb_2Hg_3 , auf Alkyljodide in der Absicht, zu den hexaalkylierten Distiboniumverbindungen zu gelangen; aber auch diese Reaction lieferte als wesentliches Reactionsproduct Verbindungen, die sich als Quecksilberjodiddoppelsalze des Tetraalkylstiboniumjodids erwiesen.

Im Laufe der folgenden Jahre kamen mir Zweifel an der Existenz der Hexaalkyldiarsoniumverbindungen überhaupt, die mich schliesslich veranlassten, mich in den letzten Monaten eingehend mit dieser Frage zu beschäftigen.

Vergleicht man die Entstehung der Tetraalkylphosphoniumderivate aus dem Phosphorquecksilber und die Entstehung der Tetraalkylstiboniumderivate aus dem Antimonquecksilber mit der Bildung der Hexaalkyldiarsoniumderivate aus dem dem Phosphorquecksilber, P_2Hg_3 , und dem Antimonquecksilber, Sb_2Hg_3 , doch vollkommen entsprechenden Arsenquecksilber, As_2Hg_3 , so kommt man unwillkürlich zu dem Schlusse, dass das Arsen in diesem Reactionsverlaufe eine sehr überraschende und vor allem durch nichts begründete Sonderstellung einnimmt. Es muss sich die Frage aufdrängen: Weshalb bilden sich bei letzterer Reaction nicht ebenfalls wie beim Phosphor und beim Antimon *tetraalkylierte* Arsoniumverbindungen?

Vergleicht man weiterhin die Formeln der Quecksilberjodid- bezw. Platinchloriddoppelsalze der Hexaalkyldiarsoniumhalogenide

¹⁶⁾ Arch. d. Pharm. **238**, 166 (1900).

Emil Mannheim, Ueber die Einwirkung von Jodalkylen auf Quecksilberantimonid. Inaug.-Dissert. Bonn 1900.

mit den von mir neuerdings dargestellten entsprechenden Doppelsalzen der Tetraalkylarsoniumhalogenide, z. B.:

so sieht man auf den ersten Blick, dass in Folge der hohen Atomgewichte des Platins und Quecksilbers die procentualen Werthe für alle Elemente, ausgenommen nur Kohlenstoff und Wasserstoff, sehr nahe bei einander liegen müssen. So beträgt der Unterschied der Werthe für das Arsen bezw. das Quecksilber in den Formeln des Hexamethyldiarsoniumjodidquecksilberjodids und des Tetramethylarsoniumjodidquecksilberjodids nur 0,23 pC. bezw. 0,60 pC.!

	Berechnet für	
	$\text{As}_2(\text{CH}_3)_6\text{J}_2 \cdot 2\text{HgJ}_2$	$\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J} \cdot \text{HgJ}_2$
As	10,70	10,47
Hg	28,57	27,97

In diesem Falle ist der Unterschied demnach so gering, dass er als innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen liegend betrachtet werden muss, wodurch die Entscheidung, ob der eine oder der andere der beiden Körper vorliegen würde, sofern es auf die Arsenbestimmung allein ankommt, unmöglich gemacht wird. Da dabei von den Verfassern obiger Arbeit ebenso wie von den Fachgenossen, die andere organische Arsenverbindungen zu analysiren hatten, wiederholt auf die grossen Schwierigkeiten hingewiesen wird, die diese Körper bei der Analyse in der Erzielung brauchbarer, übereinstimmender Werthe für Arsen bieten, so ist ein Irrthum in der Berechnung der atomistischen Verhältnisse in der Molekularformel sehr leicht möglich. Auch die vielfache Uebereinstimmung in den physikalischen und chemischen Eigenschaften der vermeintlichen Hexaalkyldiarsoniumverbindungen mit denen der allerdings nur in geringer Anzahl

bis jetzt dargestellten entsprechenden Tetraalkylarsoniumverbindungen fällt auf.

Ich habe zunächst die schon bekannten Tetraalkylarsoniumverbindungen:

genau nach den Vorschriften, wie sie die früheren Autoren gegeben haben, und daran anschliessend noch nicht auf diesem Wege erhaltene Doppelsalze des Tetramethyl-, Tetraäthyl-, Tetrapropyl- und Tetrabenzylarsoniums dargestellt. Weiterhin habe ich diese Reactionen auch auf das Isopropyljodid sowie das Normalbutyljodid ausdehnen müssen, um von den Schmelzpunkten bezw. Zersetzungstemperaturen aller Salze einen Ueberblick geben zu können. Die Reaction zwischen Arsenquecksilber und Jodalkylen habe ich unter peinlich genauer Beobachtung der von Partheil und seinen Mitarbeitern innegehaltenen Bedingungen ebenfalls einer neuen Untersuchung unterzogen und die so auf zwei verschiedenen Wegen erhaltenen Körper mit einander verglichen. Auch die noch nicht bekannten Goldchloriddoppelsalze einiger Tetraalkylarsoniumchloride sind nach beiden Methoden dargestellt worden.

Das Ergebniss meiner Untersuchungen ist, dass bei der Einwirkung von Arsenquecksilber auf Jodalkyle nicht hexaalkylirte Diarsonium-, sondern tetraalkylirte Arsoniumdoppelsalze entstehen. Neben den analytischen Werthen, die ohne Ausnahme für die letztere Annahme sprechen, zeigen die nach beiden Methoden erhaltenen Salze und Doppelsalze eine so vollständige, lückenlose Uebereinstimmung in ihren Schmelzpunkten und Zersetzungstemperaturen, dass deren Identität nicht mehr zu bezweifeln ist. Die vermeintlichen Hexaalkyldiarsoniumverbindungen sind mithin aus der Liste der organischen Arsenverbindungen zu streichen.

Ueber die Bestimmung der Schmelzpunkte und die Ausführung der quantitativen Bestimmungen schicke ich Folgendes voraus.

Bei den Schmelzpunktsbestimmungen wurde die Gaszufuhr so geregelt, dass während der letzten 15—20 Minuten vor Beginn des Schmelzens das Thermometer pro Minute um *einen* Grad stieg, wie es Anschütz¹⁷⁾ zur Erzielung vergleichbarer Werthe schon vor Jahren in seinem Lehrbuch empfohlen hat.

Zur Bestimmung des Quecksilbers in den Quecksilberjodid-doppelsalzen wurde die Substanz in Aceton gelöst, Wasser bis zur Trübung hinzugefügt, letztere mit Aceton hinweggenommen und dann *kalt* Schwefelwasserstoff eingeleitet. Im Filtrat des Niederschlages kann dann nach Verjagung des noch gelösten Schwefelwasserstoffs der Jodwasserstoff nach Volhard bestimmt werden, oder man bestimmt direct das Jod in der Ursubstanz, indem man die alkoholische Lösung derselben mit überschüssigem, feuchtem Silberoxyd einige Zeit lang auf dem Wasserbade digerirt, dann nach dem Filtriren dem auf dem Filter verbleibenden Rückstand von Jodsilber, Quecksilberoxyd und Silberoxyd die beiden letzteren mit Salpetersäure entzieht; vergl. hierzu auch Seite 211. Beide Methoden gaben übereinstimmende Resultate. Statt mit Schwefelwasserstoff kann man das Quecksilber auch mit Schwefelammon fallen, eine Halogenbestimmung im Filtrat ist dann natürlich sehr umständlich.

Einige Male, nicht in allen Fällen, habe ich bemerkt, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die *warne* Acetonlösung der Substanz aus mir bisher unbekannten Gründen ein roth gefärbter Niederschlag entsteht, dessen Zusammensetzung ich vorläufig nicht weiter untersucht habe. Bei Anwendung von Alkohol an Stelle von Aceton als Lösungsmittel habe ich häufig das Auftreten eines öligen, widerlich riechenden Productes bemerken können, das sich an den oberen Gefässwandungen in Tröpfchen ansetzte¹⁸⁾.

¹⁷⁾ v. Richter-Anschütz, Org. Chemie, 7. Aufl., **I**, 54 (1894).

¹⁸⁾ Vergl. hierzu diese Annalen **107**, 279.

Die Quecksilberchloriddoppelsalze wurden zur Bestimmung des Quecksilbers in Wasser gelöst, das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt, im Filtrat das Chlor nach Volhard titirt.

In den Gold- und Platinsalzen lassen sich diese Metalle nicht wie gewöhnlich durch blosses Veraschen und Glühen bestimmen, theils kriecht die Substanz zu leicht über¹⁹⁾, oder aber man findet zuviel, weil ein Theil des Arsens zurückzubleiben scheint. Im Tetrabenzylarsoniumchloridplatinchlorid haben früher Michaelis und Paetow²⁰⁾ das Platin durch abwechselndes Glühen im Sauerstoff- und Wasserstoffstrome bestimmt, während Partheil und Amort¹⁹⁾ es durch Glühen mit Natriumcarbonat bestimmt haben. Ich habe es vorgezogen, es in heisser, mit einer bekannten Menge Salzsäure angesäuerter Lösung mit Schwefelwasserstoff als Platinsulfid zu fällen und dieses zu glühen, wie ich es schon bei dem früher dargestellten Tetrapropylstiboniumchloridplatinchlorid²¹⁾ ausführte. Im Filtrat kann das Chlor dann titirt werden. Das Gold wurde in saurer Lösung mit Ferrosulfat als Metall gefällt und im Filtrat das Chlor ebenfalls titirt.

Die Tetraalkylarsoniumjodide lassen sich wegen ihrer sehr leichten Löslichkeit nur sehr schwer in grösseren Mengen analysenrein darstellen. Da in ihnen wegen des Fehlens der hohen Atomgewichte des Goldes, Platins und Quecksilbers die Werthe der anderen Elemente grössere Unterschiede zeigen, habe ich einzelne von ihnen vollständig analysirt. Jod kann direct titirt oder als Jodsilber gefällt werden. Die Verbrennung geschah im offenen Rohre mit Bleichromat und bietet nach einiger Uebung absolut keine Schwierigkeiten dar; nur muss das Erhitzen der in einem langen Schiffchen mit Bleichromat gemischten Substanz sehr langsam erfolgen, da sie sich plötzlich unter reichlicher Gasentwicklung zersetzt. Das hintere Ende des Rohres war zur Zurückhaltung von Spuren durchgehenden freien Jods mit

¹⁹⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 134 (1899).

²⁰⁾ Diese Annalen **233**, 79.

²¹⁾ Arch. d. Pharm. **238**, 182 (1900).

Annalen der Chemie **341**. Bd.

versilbertem Bimsstein angefüllt. Die Formeln der Hexaalkyl-diarsoniumjodide zeichnen sich vor denen der Tetraalkylarsoniumjodide durch einen grösseren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt aus; da der von mir gefundene grössere Gehalt hieran, was bei den unter sich stimmenden Werthen allerdings merkwürdig gewesen wäre, von sich verflüchtigenden Arsenverbindungen hätte herrühren können, habe ich die Absorptionsapparate für Wasser und Kohlendioxyd wiederholt nach einzelnen Verbrennungen mittelst der empfindlichen Gutzeit'schen Reaction²²⁾ auf Arsen geprüft; doch wurden sie stets als frei davon befunden.

Das Arsen ist in diesen Verbindungen gegen Oxydationsmittel äusserst beständig; die quantitative Ueberführung desselben in Arsensäure ist mir nicht gelungen durch

1) mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf 180—250°;

2) mehrstündiges Erhitzen mit Brom und Wasser auf 180° bis 200°;

3) Glühen mit Soda und Salpeter;

4) Glühen mit Quecksilberoxyd und Soda nach Russel²³⁾;

5) Oxydation mit Chromsäure in Eisessig;

6) Glühen mit Natronkalk im Sauerstoffstrome.

Die Oxydation verläuft hingegen quantitativ bei Anwendung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure als Oxydationsmittel in folgender Ausführung. Die Substanz wird in Wasser gelöst und mit Silberoxyd die Base in Freiheit gesetzt; das mit Schwefelsäure angesäuerte Filtrat lässt man zu einem heissen Gemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure (80 pC.) langsam zutropfen und erhitzt dann noch mehrere Stunden lang. Nach der Reduction des überschüssigen Kaliumdichromats wurde die Arsensäure mit Schwefelwasserstoff gefällt und später als Magnesiumpyroarseniat gewogen. Das Verfahren ist umständlich und zeitraubend, giebt aber befriedigende Resultate.

²²⁾ Arch. d. Pharm. **227**, 1 (1889).

²³⁾ Diese Annalen **107**, 280.

Experimenteller Theil.

Von den tetraalkylirten Arsoniumverbindungen, mit deren Studium ich mich zunächst beschäftigen musste, sind bisher nur Derivate der Methyl- und Aethylreihe eingehend untersucht worden. Als einfachster Weg zu ihrer Gewinnung erschien mir derjenige, den Cahours und Riche²⁴⁾ bei den Methyl- und noch vor ihnen H. Landolt²⁵⁾ bei den Aethylderivaten eingeschlagen haben, nämlich durch Einwirkung von Arsennatrium auf die Alkyljodide zunächst das Trialkylarsin und daraus durch Addition eines weiteren Moleküls Halogenalkyl das Tetraalkylarsoniumsalz darzustellen. Das Arsennatrium²⁶⁾, von dem ich eine kleinere Menge von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz bezogen hatte, stellte eine braune, steinharte, trockne Masse dar, die bei dem Versuch, sie zu pulvern, augenblicklich feucht wurde und schon nach wenigen Minuten sich entzündete, dabei Ströme von giftig wirkenden Gasen austossend. Auch durch verschiedene Vorsichtsmassregeln, wie Mischen mit dem mehrfachen Gewicht Sand, wie es Landolt²⁷⁾ schon empfohlen hat, habe ich die Selbstentzündung nicht verhindern können. Selbstbereitetes Arsennatrium, dargestellt durch Einwirkung von 1 Theil Natrium auf 1 Theil metallisches Arsen in der Glühhitze, zeigte dieselben unangenehmen Eigenschaften. Das in kleine Stückchen zerschlagene Material reagirt allerdings auch mit Jodalkyl, aber nur an der äusseren Schicht. Die Ausbeute befriedigte mich nach wiederholten, mehrfach abgeänderten Versuchen so wenig,

²⁴⁾ Diese Annalen **92**, 361.

²⁵⁾ Diese Annalen **89**, 301.

²⁶⁾ Der Na-Gehalt lässt sich durch einfache Zersetzung der Substanz mit Wasser und Titration des Filtrates mit Salzsäure bestimmen; eine Bestimmung des Arsens durch Wägung des Ungelösten lässt sich nicht durchführen, da durch den entwickelten Wasserstoff Arsenwasserstoffe entstehen.

1,8411 g verbrauchten 32,6 ccm $\frac{1}{2}$ n-HCl = 0,7498 Na = 40,73 pC. Na.

²⁷⁾ Diese Annalen **89**, 307.

dass ich an Stelle des Arsennatriums metallisches Arsen selbst in Reaction treten liess.

Abkömmlinge des Tetramethylarsoniumhydroxyds.

Tetramethylarsoniumjodid, $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J}$.

Genau nach der von Cahours²⁸⁾ gegebenen Vorschrift erhitzte ich 5 g fein gepulvertes Arsen mit 10 g Jodmethyl im Druckrohre 20—24 Stunden auf 160—175°. Nach dem Erkalten hatte sich eine rothbraune, krystallinische Masse abgeschieden, welche ich nach Entfernung von noch anhaftendem Jodmethyl mit concentrirter Kalilauge einige Zeit lang erhitzte. Das sich zunächst ölig ausscheidende Tetramethylarsoniumjodid wurde bald fest, worauf ich es aus Wasser umkrystallisirte. Ich erhielt das Jodid in kleinen, spitzen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, in wasserfreiem Aether unlöslichen Krystallen, die beim allmählichen Erhitzen bei 170—180° unter Gelbfärbung sich zu zersetzen beginnen.

I. 0,1276 g gaben 0,06194 J (titirt).

II. 0,1276 g „ 0,1142 AgJ (gewogen) = 0,0617 J.

	Berechnet für $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J}$	Gefunden	
		I.	II.
J	48,41	48,54	48,36

Tetramethylarsoniumjodidquecksilberjodid, $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J} \cdot \text{HgJ}_2$.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Tetramethylarsoniumjodids mit alkoholischer Quecksilberjodidlösung, so fällt ein gelblicher Niederschlag; nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhielt ich gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 184°. Das Salz ist sehr leicht löslich in Aceton, sehr schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol; aus beiden Lösungsmitteln lässt es sich durch Zusatz von viel Wasser, in dem es so gut wie unlöslich ist, wieder ausfällen; in Aether ist es unlöslich.

²⁸⁾ Diese Annalen **122**, 198.

0,2445 g gaben 0,0685 Hg.

0,1924 g „ 0,1894 AgJ = 0,1024 J.

	Berechnet für $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J} \cdot \text{HgJ}_2$	Gefunden
Hg	27,97	28,02
J	53,15	53,19

Tetramethylarsoniumchloridquecksilberchlorid, $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{Cl} \cdot \text{HgCl}_2$.

Zur Darstellung dieses Doppelsalzes erwärmte ich die alkoholische Lösung des Tetramethylarsoniumjodids eine Stunde lang auf dem Wasserbade mit überschüssigem, feuchtem Silberoxyd. Das Filtrat säuerte ich mit Salzsäure schwach an und versetzte die von der Spur ausgefallenen Chlorsilbers befreite, klare Lösung mit concentrirter, wässriger Quecksilberchloridlösung. Der Niederschlag krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die unscharf bei 175—176° schmelzen. Sie sind schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser.

0,2555 g gaben 0,1162 Hg.

0,4480 g „ 0,1075 Cl.

	Berechnet für $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{Cl} \cdot \text{HgCl}_2$	Gefunden
Hg	45,34	45,48
Cl	24,07	23,99

Tetramethylarsoniumchloridplatinchlorid, $[\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$.

In der concentrirten wässrigen Lösung des Tetramethylarsoniumchlorids erzeugt concentrirte Platinchloridlösung einen Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Er krystallisirt in kleinen, gelben, derben Krystallen, die bei 240° bis 245° sich dunkler färben; bei weiterem Erhitzen tritt bei 250—260° Zersetzung ein. In kaltem Wasser ist das Salz schwer, in heissem leichter löslich.

0,2024 g gaben 0,05785 Pt und 0,06335 Cl.

	Berechnet für $[\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt	28,74	28,58
Cl	31,38	31,30

Tetramethylarsoniumchloridgoldchlorid, $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}.\text{AuCl}_3$.

Concentrirte Goldchloridlösung fällt aus der Lösung des Arsoniumchlorids einen amorphen, gelben Niederschlag, der aus salzsäurehaltigem Wasser, das circa 10 pC. Alkohol enthielt, umkrystallisirt wurde. Das Salz krystallisirt in Nadeln, deren Schmelzpunkt über 233° liegt. Es ist sehr leicht löslich in Aceton, leicht löslich in kaltem und warmem Alkohol, unlöslich in Aether.

0,1025 g gaben 0,04235 Au und 0,03084 Cl.

	Berechnet für $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}.\text{AuCl}_3$	Gefunden
Au	41,59	41,32
Cl	29,90	30,09

Derivate des Tetraäthylarsoniumhydroxyds.*Tetraäthylarsoniumjodid*, $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$.

Nach der von Cahours gegebenen Vorschrift erhitzte ich 5 g fein zerriebenes Arsen mit 10 g Jodäthyl im Druckrohre 20—24 Stunden lang auf 160 — 170° . Das Reactionsproduct wurde genau, wie es beim Methyljodid angegeben ist, behandelt und liefert so das Tetraäthylarsoniumjodid in farblosen Nadeln, die aus Wasser wiederholt umkrystallisirt wurden. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in wasserfreiem Aether. Beim Erhitzen beginnen sie bei etwa 160° unter allmählicher Gelbfärbung sich zu zersetzen, ein exactes Schmelzen findet nicht statt.

I. 0,1021 g gaben 0,0406 J (titirt).

II. 0,1021 g „ 0,0752 AgJ (gewogen) = 0,04063 J.

	Berechnet für $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$	Gefunden	
		I.	II.
J	39,88	39,76	39,80

Tetraäthylarsoniumjodidquecksilberjodid, $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}.\text{HgJ}_2$.

Das Quecksilberjodiddoppelsalz erhielt ich ebenso wie das der Methylbase durch Fällen der alkoholischen Lösung des Jodids mit alkoholischer Quecksilberjodidlösung. Aus Alkohol

krystallisirt es in gelben, schönen Nadeln, die in Wasser und in Aether unlöslich sind. Sie lösen sich leicht in Aceton, nur sehr schwer in kaltem Alkohol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 112° .

0,2968 g gaben 0,0770 Hg.

0,2321 g „ 0,1148 J.

	Berechnet für $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}.\text{HgJ}_2$	Gefunden
Hg	25,90	25,98
J	49,29	49,46

Tetraäthylarsoniumchloridquecksilberchlorid, $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}.\text{HgCl}_2$.

Das Doppelsalz erhielt ich wie das entsprechende Methyl-derivat durch Fällen der aus Tetraäthylarsoniumjodid zunächst dargestellten Lösung des Chlorids mit Quecksilberchloridlösung. Aus Alkohol krystallisirt es in kleinen, weissen Nadeln, die bei 139° schmelzen. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem leichter löslich.

0,1994 g gaben 0,0806 Hg und 0,0424 Cl.

	Berechnet für $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}.\text{HgCl}_2$	Gefunden
Hg	40,23	40,42
Cl	21,36	21,26

Tetraäthylarsoniumchloridplatinchlorid, $[\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}]_2.\text{PtCl}_4$.

Das wie das entsprechende Derivat der Methylbase gewonnene Salz krystallisirt aus Wasser in kleinen, derben Krystallen, die bei 224° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. In den Löslichkeitsverhältnissen gleicht es dem Platinsalz der Methylbase.

0,1766 g gaben 0,04345 Pt und 0,04761 Cl.

	Berechnet für $[\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}]_2.\text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt	24,68	24,60
Cl	26,92	26,95

Tetraäthylarsoniumchloridgoldchlorid, $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}.\text{AuCl}_3$.

Der aus concentrirter Goldchlorid- und Tetraäthylarsoniumchloridlösung fallende Niederschlag krystallisirt aus salzsäure-

haltigem Wasser, das 10 pC. Alkohol enthält, in schönen, gelben Nadeln, die in kaltem Wasser nur sehr schwer löslich sind. Das Salz ist spielend leicht löslich in Aceton, sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Erhitzt, färbt es sich bei 150° dunkler und schmilzt darauf bei 171°.

0,1565 g gaben 0,05845 Au und 0,0421 Cl.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$	
Au	37,20	37,34
Cl	26,74	26,93

Derivate des Tetra-n-propylarsoniumhydroxyds.

Tetra-n-propylarsoniumjodid, $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J}$.

Das Jodid wurde ebenso wie die vorhergehenden nach der von Cahours²⁹⁾ gegebenen Vorschrift durch 24—30 stündige Einwirkung von Arsen auf Propyljodid in Form seiner Arsenjodürverbindung hergestellt und daraus durch Kochen mit concentrirter Kalilauge und Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten. Es bildet weisse Nadeln, die bei etwa 150° unter Gelbfärbung sich zu zersetzen beginnen. Es ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in wasserfreiem Aether.

I. 0,1109 g gaben 0,03776 J (titirt).

II. 0,1109 g „ 0,03784 J (gewogen).

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J}$	I.	II.
J	33,90	34,05	34,12

Tetra-n-propylarsoniumjodidquecksilberjodid, $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J} \cdot \text{HgJ}_2$.

Das Doppelsalz wird durch Fällen der Lösung des Arsoniumjodids mit Quecksilberjodidlösung erhalten; aus Alkohol krystallisirt es in spitzen Nadeln, die scharf bei 120° schmelzen. Es ist sehr leicht löslich in Aceton, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und in Aether.

0,4142 g gaben 0,1002 Hg und 0,1897 J.

²⁹⁾ Compt. rend. **76**, 752 (1873).

	Berechnet für $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J} \cdot \text{HgJ}_2$	Gefunden
Hg	24,19	24,19
J	45,95	45,80

Tetra-n-propylarsoniumchloridquecksilberchlorid,

Das Doppelsalz wird wie das entsprechende Aethylderivat aus Tetrapropylarsoniumchlorid und Quecksilberchlorid erhalten. Ich erhielt es nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen Nadeln, die in kaltem Wasser nur schwer, in heissem leichter löslich sind. Es schmilzt sehr scharf bei 169° .

0,4490 g gaben 0,1634 Hg und 0,08666 Cl.

	Berechnet für $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Cl} \cdot \text{HgCl}_2$	Gefunden
Hg	36,16	36,39
Cl	19,20	19,30

Tetra-n-propylarsoniumchloridplatinchlorid,

Der beim Fällen von Tetrapropylarsoniumchlorid mit concentrirter Platinchloridlösung entstehende Niederschlag krystallisirt aus Wasser in kleinen, gelbrothen Krystallen, die sich gegen Lösungsmittel wie das Platinsalz der Aethylbase verhalten. Es schmilzt scharf bei 189° .

0,2130 g gaben 0,04625 Pt und 0,05058 Cl.

	Berechnet für $[\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt	21,60	21,71
Cl	23,58	23,75

Tetra-n-propylarsoniumchloridgoldchlorid, $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$.

Das Doppelsalz krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser, das 10 pC. Alkohol enthält, in winzig kleinen Nadeln, die sich sehr leicht in Aceton lösen; in heissem Alkohol sind sie leicht, in kaltem schwerer löslich; sie sind unlöslich in Aether; nach vorherigem Zusammensintern schmelzen sie bei 127° .

0,2522 g gaben 0,0850 Au und 0,06138 Cl.

	Berechnet für $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$	Gefunden
Au	33,63	33,71
Cl	24,19	24,34

Derivate des Tetraisopropylarsoniumhydroxyds.

Tetraisopropylarsoniumjodid, $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J}$.

Die Einwirkung des Arsens auf Isopropyljodid ist bisher noch nicht studirt worden. 0,5 g fein gepulvertes Arsen erhitze ich mit 5 g, der doppelten der theoretisch berechneten Menge, Isopropyljodid zunächst zwei bis drei Stunden lang im Druckrohre auf $100-125^\circ$, daraufhin, da eine Reaction nicht eingetreten zu sein schien, 24—30 Stunden lang auf $175-180^\circ$. Obwohl jetzt die Hälfte des Jodalkyls verschwunden und auch metallisches Arsen nicht mehr zu erkennen war, liess die Ausbeute doch sehr zu wünschen übrig. Aber auch bei höheren Temperaturen (bei den folgenden Versuchen ging ich bis 235°) erzielte ich eine bessere Ausbeute nicht. Die Verarbeitung des Reactionsproductes geschah genau so wie bei den niederen Homologen und bietet keine Schwierigkeit.

Das Tetraisopropylarsoniumjodid krystallisirte ich aus Wasser um und erhielt es so in schönen Nadeln, die beim Erhitzen bei etwa 150° sich zu färben beginnen; ein exactes Schmelzen ist bei diesem Salz ebenso wenig wie bei den niederen Homologen zu bemerken. In Alkohol ist es ebenfalls leicht löslich, unlöslich in wasserfreiem Aether.

I. 0,2045 g gaben 0,06955 J (titirt).

II. 0,2045 g „ 0,06974 J (gewogen).

III. 0,1094 g „ 0,1536 CO_2 = 0,04189 C und 0,0747 H_2O = 0,008383 H.

	Berechnet für $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
J	33,90	34,01	34,10	—
C	38,49	—	—	38,28
H	7,56	—	—	7,66

Tetraisopropylarsoniumjodidquecksilberjodid, $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J.HgJ}_2$.

Das Doppelsalz, erhalten durch Fällung der alkoholischen Lösung des Arsoniumjodids mit Quecksilberjodid, bildet aus Alkohol umkrystallisirt gelbe Nadeln, die bei 114° schmelzen. Ebenso wie seine Homologen ist es unlöslich in Wasser und Aether, sehr leicht löslich in Aceton.

0,1468 g gaben 0,03551 Hg und 0,06735 J.

	Berechnet für $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J.HgJ}_2$	Gefunden
Hg	24,19	24,20
J	45,95	45,88

Durch Einwirkung von überschüssigem feuchten Silberoxyd auf das Jodid erhielt ich die Lösung der Base, die mit Salzsäure neutralisirt das Chlorid liefert; beide Verbindungen sind wegen ihrer energischen Anziehung von Kohlendioxyd und Wasser nicht analysenrein zu erhalten, während die Quecksilberchlorid-, Platinchlorid- und Goldchloriddoppelsalze recht gut krystallisirten.

Tetraisopropylarsoniumchloridquecksilberchlorid,

Aus Alkohol erhielt ich das Doppelsalz in Nadeln, die in Aceton und heissem Wasser leicht löslich sind; in kaltem Wasser sind sie sehr schwer löslich; der Schmelzpunkt liegt bei 171° .

0,2019 g gaben 0,07268 Hg und 0,03888 Cl.

	Berechnet für $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Cl.HgCl}_2$	Gefunden
Hg	36,16	36,00
Cl	19,20	19,26

Tetraisopropylarsoniumchloridplatinchlorid, $[\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Cl}]_2.\text{PtCl}_4$.

Das Doppelsalz wurde aus Wasser umkrystallisirt; es ist in kaltem Wasser und kaltem Alkohol nur schwer, in warmem Alkohol leichter löslich. Beim Erhitzen beginnt es bei 211° unter Weichwerden sich zu zersetzen.

0,2565 g gaben 0,05585 Pt und 0,0611 Cl.

	Berechnet für	Gefunden
	$[\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$	
Pt	21,60	21,77
Cl	23,58	23,82

Tetraisopropylarsoniumchloridgoldchlorid, $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$.

Das Goldsalz krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser, das etwas Alkohol enthält, in sehr feinen, verfilzten Nadeln, die sich in Aceton und warmem Alkohol sehr leicht, in kaltem Alkohol schwerer lösen, in Aether sind sie unlöslich. Beim Erhitzen sintert das Salz bei 170° etwas zusammen und schmilzt zwischen 186° und 188° .

Im Gegensatz zu den anderen sehr beständigen Goldsalzen zersetzt sich dieses Salz durch die Einwirkung des Lichtes unter Abscheidung von metallischem Gold.

0,1467 g gaben 0,04965 Au und 0,03574 Cl.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$	
Au	33,63	33,85
Cl	24,19	24,36

Derivate des Tetra-n-butylarsoniumhydroxyds.

Die Darstellung der Arsoniumderivate des n-Butyls geschah nach den früheren Methoden durch 20—24 stündige Einwirkung von einem Theil Arsen auf zehn Theile n-Butyljodid bei 170° bis 180° im Druckrohre. Trotz mancherlei Abänderungen des Verfahrens in Bezug auf Temperatur und Dauer des Erhitzens habe ich auch hier stets mit sehr bescheidenen Ausbeuten an Reinmaterial mich begnügen müssen.

Tetra-n-butylarsoniumjodid, $\text{As}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{J}$.

Das Jodid erhielt ich durch Umkrystallisiren aus Wasser in kleinen Nadeln, die erhitzt, wie die niederen Homologen, bei 145 — 150° unter Färbung sich zu zersetzen beginnen; ein scharfes Schmelzen habe ich nicht beobachten können. Es ist

leicht löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in wasserfreiem Aether.

- I. 0,1518 g gaben 0,04444 J (titirt).
 II. 0,1518 g „ 0,0815 AgJ (gewogen) = 0,0440 J.
 III. 0,0756 g „ 0,0410 AgJ = 0,02215 J.
 IV. 0,1136 g „ 0,1849 CO₂ = 0,05043 C und 0,0828 H₂O = 0,00929 H.

	Berechnet für	Gefunden			
	As(C ₄ H ₉) ₄ J	I.	II.	III.	IV.
J	29,49	29,28	29,01	29,30	—
C	44,63	—	—	—	44,39
H	8,45	—	—	—	8,18

Tetra-n-butylarsoniumjodidquecksilberjodid, As(C₄H₉)₄J.HgJ₂.

Das Salz krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, die sehr leicht löslich in Aceton sind; in Wasser und Aether sind sie unlöslich. Es schmilzt scharf bei 109°.

0,2825 g gaben 0,06371 Hg und 0,1222 J.

	Berechnet für	Gefunden
	As(C ₄ H ₉) ₄ J.HgJ ₂	
Hg	22,65	22,55
J	43,02	43,26

Tetra-n-butylarsoniumchloridplatinchlorid, [As(C₄H₉)₄Cl]₂.PtCl₄.

Aus Wasser erhielt ich das Salz in gelbrothen, derben Krystallen, in Alkohol ist es leicht löslich. Beim Erhitzen beginnen sie bei 145—147° sich etwas zu färben, diese Dunkel-färbung nimmt allmählich zu, bei 220° beginnt eine sehr leb-
 hafte Zersetzung.

0,1703 g gaben 0,0332 Pt und 0,03598 Cl.

	Berechnet für	Gefunden
	[As(C ₄ H ₉) ₄ Cl] ₂ .PtCl ₄	
Pt	19,21	19,49
Cl	20,97	21,13

Tetra-n-butylarsoniumchloridgoldchlorid, As(C₄H₉)₄Cl.AuCl₃.

Das Salz erhielt ich aus salzsäurehaltigem Wasser, das etwa 10 pC. Alkohol enthält, in sehr kleinen Nadeln, die in

Wasser nur schwer löslich sind; in Aceton lösen sie sich sehr leicht, in Aether sind sie unlöslich.

Die Krystalle schmelzen unscharf bei 131° .

0,1325 g gaben 0,04035 Au und 0,02955 Cl.

	Berechnet für $\text{As}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$	Gefunden
Au	30,70	30,45
Cl	22,07	22,30

Derivate des Tetrabenzylarsoniumhydroxyds.

Das Ausgangsmaterial für die Doppelsalze des Tetrabenzylarsoniumchlorids und -jodids bildet das Tribenzylarsin, das von Michaelis und Paetow³⁰⁾ zuerst dargestellt und ausführlich untersucht worden ist. Die genannten Forscher lassen Natrium auf eine ätherische Lösung von Benzylchlorid und Arsenchlorür bei Gegenwart von Essigester einwirken und geben an genannter Stelle eine sehr genaue Vorschrift zur Trennung der hierbei entstehenden Arsenverbindungen, so dass ich mich darauf beschränken kann, die von mir erhaltenen analytischen Daten für das Tribenzylarsin als Beweis seiner Reinheit anzugeben.

Tribenzylarsin, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3$, Schmelzp. 104° .

0,0967 g gaben 0,2563 CO_2 = 0,0699 C und 0,0541 H_2O = 0,00607 H.

	Berechnet für $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3$	Gefunden
C	72,42	72,29
H	6,04	6,26

Durch dreistündiges Erhitzen von Tribenzylarsin mit Benzylchlorid im Druckrohre auf möglichst genau 170 — 175° erhielt ich das schön krystallisirende Tetrabenzylarsoniumchlorid, das mir durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd die Base selbst lieferte, die zur Gewinnung des Tetrabenzylarsoniumjodids diente.

³⁰⁾ Diese Annalen **233**, 60.

Tetrabenzylarsoniumjodidquecksilberjodid, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{J.HgJ}_2$.

Ich stellte das Doppelsalz her durch Fällen der alkoholischen Lösung des Arsoniumjodids mit Quecksilberjodidlösung. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmelzen die Krystalle bei 163° . Das Salz ist sehr leicht löslich in Aceton, unlöslich in Wasser und in Aether.

0,2455 g gaben 0,0487 Hg und 0,09098 J.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{J.HgJ}_2$	
Hg	19,63	19,84
J	37,31	37,06

Tetrabenzylarsoniumchloridquecksilberchlorid,

Auf Zusatz von Quecksilberchloridlösung zu der Lösung des Arsoniumchlorids fällt ein weisser Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisiert. Schmelzp. 176° . Das Salz fällt gern ölig. In kaltem Wasser ist es nur schwer löslich.

0,2782 g gaben 0,07497 Hg und 0,03925 Cl.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Cl.HgCl}_2$	
Hg	26,85	26,95
Cl	14,26	14,11

Tetrabenzylarsoniumchloridplatinchlorid,

Das Salz fällt als gelber Niederschlag beim Mischen der Lösungen der Componenten; es fällt gern ölig aus. Es ist bereits von Michaelis und Paetow³¹⁾ beschrieben und analysirt worden. Der Schmelzpunkt liegt bei 198° .

0,2041 g gaben 0,0314 Pt und 0,03416 Cl.

	Berechnet für	Gefunden
	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Cl}]_2.\text{PtCl}_4$	
Pt	15,15	15,39
Cl	16,55	16,74

³¹⁾ Diese Annalen **233**, 79.

Tetrabenzylarsoniumchloridgoldchlorid, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Cl}.\text{AuCl}_3$.

Das Salz fällt als gelber Niederschlag, der aus Wasser mit etwas Alkohol umkrystallisirt wurde; es bildet sehr kleine Nadelchen, die nach vorherigem Weichwerden unscharf bei circa 130° schmelzen.

0,1545 g gaben 0,0388 Au und 0,02847 Cl.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Cl}.\text{AuCl}_3$	
Au	25,34	25,10
Cl	18,22	18,43

Einwirkung von Arsenquecksilber auf Jodalkyle.*Darstellung von Arsenquecksilber*, As_2Hg_3 .

Das als Ausgangsmaterial für die folgenden Operationen dienende Arsenquecksilber wurde genau nach der von Partheil und Amort³²⁾ gegebenen Vorschrift, durch Einleiten von mit Wasserstoff verdünntem Arsenwasserstoff (aus 30 g arseniger Säure in zwei Litern $12\frac{1}{2}$ procentiger Salzsäure und Zink im Kipp'schen Apparate) in alkoholische Quecksilberchloridlösung (27,1 g HgCl_2 ad 2000 ccm) dargestellt. Das Gasgemisch wurde zur Zurückhaltung von mitgerissenen Theilen Salzsäuregas zunächst mit Wasser gewaschen, dann durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet. Obwohl die Beendigung der Reaction

sich sehr deutlich daran erkennen lässt, dass das Arsenquecksilber sich als tiefschwarzes, schweres Pulver zu Boden setzt, während, so lange noch chlorhaltige Zwischenproducte vorhanden sind, die Flüssigkeit emulsionsartig getrübt erscheint, habe ich doch jedesmal die entstandene Salzsäure in einem aliquoten Theile des Alkohols titirt. Diese Titrations können wegen der wenn auch nur in geringem Maasse eintretenden Volumänderungen (hervorgerufen durch die chemischen Umsetzungen) auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch machen und dienten nur

³²⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 126 (1899).

als Vorprobe. Sobald die Menge des *freien* Chlorwasserstoffs nicht mehr zunahm, sah ich die Reaction als beendet an. Das Arsenquecksilber wurde nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol und Aether im Vacuum getrocknet und mittelst der Beilstein'schen Reaction auf einen etwaigen Halogengehalt geprüft. Den Gehalt an Quecksilber habe ich jedesmal nach der Oxydation mit Salzsäure und chlórsaurem Kalium in einfacher Weise durch Titration des mit H_2S gefällten Schwefelquecksilbers mit Jodlösung bestimmt. Die von mir für Hg gefundenen Werthe stimmten stets so gut mit dem berechneten überein, dass ich mich darauf beschränken kann, die gefundenen Grenzzahlen als Beweis für die Reinheit des weiter verarbeiteten Materials anzugeben.

	Berechnet für	Gefunden
	As_2Hg_3	
Hg	80,02	79,96—80,15

Das Arsenquecksilber zeigte die von Partheil und Amort angegebenen Eigenschaften. Seine ausserordentlich grosse Neigung zur Zersetzung habe ich durch Aufbewahrung in einer Wasserstoffatmosphäre zu verhindern vermocht; bisweilen überzog es sich dann jedoch, sobald es während des Abwägens wieder mit der Luft in Berührung kam, mit einer weissen Schicht. Derartig in Zersetzung begriffenes Material wurde von jeder Weiterverarbeitung ausgeschlossen.

Die Jodalkyle zu den folgenden Versuchen wurden vorher mittelst Siedepunktsbestimmung auf ihre Reinheit geprüft; nur auf die Reindarstellung des Benzyljodids habe ich wegen seiner furchtbaren Wirkung auf die Augen verzichtet.

Derivate des Aethyljodids.

Tetraäthylarsoniumjodidquecksilberjodid, $As(C_2H_5)_4J.HgJ_2$.

Arsenquecksilber wurde mit der doppelten Menge Jodäthyl im Druckrohre drei Stunden lang auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten der Reactionsmasse konnte ich genau, wie Partheil und Amort beim Propyljodid gezeigt haben, eine geringe Menge

eines Gases nachweisen, das beim Oeffnen des Rohres oft unter recht hohem Drucke entwich und angezündet mit russender Flamme brannte. Ebenso hatte sich, jedoch nur in unwesentlicher Menge, Jodwasserstoff gebildet.

Nach dem Abgiessen des noch unzersetzt vorhandenen Jodäthyls wurde das gelbe Reactionsproduct, das noch geringe Mengen Arsenquecksilber, sowie kleine, rothe Krystalle (Quecksilberjodid) enthielt, wiederholt mit Aether gewaschen, bis dieser fast farblos ablief, der darin unlösliche Haupttheil der Masse aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Häufig, nicht in allen Fällen, liess sich schon mit blossem Auge in der ersten Krystallisation das Vorhandensein von zwei verschiedenen Salzen erkennen, eines von citronengelber und eines von weit hellerer Farbe; die Menge des letzteren war die grössere. Der Unterschied war so deutlich, dass ich mit einiger Mühe sie durch mechanisches Auslesen habe trennen können. Die hellen Krystalle (I) zeigten den Schmelzp. 112° , die dunkleren (II) unscharf 96° ; nach wiederholtem Umkrystallisiren blieb der Schmelzpunkt der Krystalle I constant (112°), während die Krystalle II eine hellere Farbe annahmen und ihr Schmelzpunkt ebenfalls auf 112° heraufrückte; ein Gemisch beider schmolz ebenfalls bei 112° . Aus diesen Erscheinungen schliesse ich, dass die Krystalle II noch mit geringen Mengen Quecksilberjodid verunreinigt waren, ich habe daher die Sache nicht weiter verfolgt.

Die physikalischen Eigenschaften des Doppelsalzes (Löslichkeit, Krystallform) stimmen so vollkommen mit denen des Hexaäthyldiarsoniumjodidquecksilberjodids von Partheil und Amort und denen des im ersten Theile der Arbeit beschriebenen Tetraäthylarsoniumjodidquecksilberjodids überein, dass ich auf deren Angaben verzichten kann. Ich beschränke mich daher darauf, als das wesentlichste Kennzeichen seiner Reinheit den nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bleibenden Schmelzpunkt und die bei der quantitativen Analyse sich ergebenden Werthe anzuführen.

Dasselbe gilt von allen im weiteren Verlaufe der Arbeit dargestellten Salzen; in den Fällen, wo ich abweichende Beobachtungen gemacht habe, sind diese im Text erwähnt.

Die folgenden Analysen I und II sind von Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführt worden; über eine dritte Quecksilberbestimmung des auf anderem Wege dargestellten Quecksilberjodiddoppelsalzes vergl. weiter unten.

I. 0,6370 g gaben 0,16475 Hg.

II. 0,8826 g „ 0,2280 Hg und 0,4362 J.

Berechnet für		Gefunden	
$\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} \cdot \text{HgJ}_2$		I.	II.
Hg	25,90	25,88	25,83
J	49,29	—	49,24

Berechnet für		Gefunden
$\text{As}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{J}_2 \cdot 2 \text{HgJ}_2$		von Amort ³³⁾
Hg	26,91	26,76
J	51,22	—

Statt mit Alkohol lässt sich das Rohproduct der Reactionsmasse mit weit geringeren Mengen siedendem Aceton entziehen. Versetzt man diesen Auszug dann mit dem vielleicht 25fachen Volumen Wasser, so fällt das Doppelsalz zunächst ölig aus, erstarrt aber in der Regel schon über Nacht zu einem festen Krystallkuchen. Ich bemerke jedoch ausdrücklich, dass auf diese Weise gewonnenes Material zu quantitativen Analysen nicht benutzt worden ist; ich habe für diesen Zweck ausschliesslich die Extraktion mit Alkohol ausgeführt, da die Herren Partheil und Amort dieses Lösungsmittel vorschreiben.

Aus den Quecksilberjodiddoppelsalzen habe ich durch Behandlung mit überschüssigem, feuchtem Silberoxyd die Lösungen der freien Basen hergestellt. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$2\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} \cdot \text{HgJ}_2 + 3\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH} + 2\text{HgO} + 6\text{AgJ}$$

und lässt sich, wie schon im allgemeinen Theile der Arbeit erwähnt wurde, zur Bestimmung des Jods verwerthen. Ein Theil

³³⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 139; Amort, Inaug.-Dissert. Seite 28.

der Lösungen der Basen diene zur Darstellung der nachstehend beschriebenen jodwasserstoffsauen Salze, ein anderer Theil zur Darstellung der chlorwasserstoffsauen Salze und der von diesen sich ableitenden Quecksilberchlorid-, Platinchlorid- und Goldchloriddoppelsalze.

Tetraäthylarsoniumjodid, $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$.

Bei etwa 160° beginnt das Salz, das auch Partheil und Amort darstellten und beschrieben³⁴⁾, aber nicht analysirten, unter Gelbfärbung sich zu zersetzen; einen scharfen Schmelzpunkt konnte ich nicht feststellen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech färbt es sich zunächst gelb, später verbrennt es mit bläulicher Flamme unter Entwicklung weisser, giftig wirkender Dämpfe. Ebenso verhalten sich die Homologen. Krystallwasser enthält das Salz nicht.

Aus der Nebeneinanderstellung der für die Formeln

berechneten Werthe sieht man sofort, dass die Analyse dieses Salzes besonders geeignet ist, um zwischen diesen beiden Formeln zu entscheiden. Ich habe deshalb auf die Analyse dieses Salzes die grösste Sorgfalt verwendet; sämmtliche Zahlen sprechen für die Formel $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$.

- I. 0,3933 g gaben 0,15663 J.
- II. 0,3091 g „ 0,1232 J.
- III. 0,3297 g „ 0,1320 J.
- IV. 0,3344 g „ 0,1339 J.
- V. 0,1188 g „ 0,1302 $\text{CO}_2 = 0,03551 \text{ C}$ und 0,0692 $\text{H}_2\text{O} = 0,007765 \text{ H}$.
- VI. 0,1280 g gaben 0,1412 $\text{CO}_2 = 0,03851 \text{ C}$ und 0,0740 $\text{H}_2\text{O} = 0,0083 \text{ H}$.
- VII. 0,1081 g gaben 0,1193 $\text{CO}_2 = 0,03254 \text{ C}$ und 0,0599 $\text{H}_2\text{O} = 0,006722 \text{ H}$.
- VIII. 0,1243 g gaben 0,1366 $\text{CO}_2 = 0,03725 \text{ C}$ und 0,07144 $\text{H}_2\text{O} = 0,008012 \text{ H}$.
- IX. 0,3032 g gaben 0,1464 $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 0,07068 \text{ As}$.
- X. 0,3204 g gaben 0,1540 $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 0,0743 \text{ As}$.

³⁴⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 139; Amort, Inaug.-Dissert. Seite 28.

	Berechnet für		Gefunden				
	$\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$	$\text{As}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{J}_2$	I.	II.	III.	IV.	V.
J	39,88	43,89	39,82	39,85	40,03	40,06	—
C	30,18	24,91	—	—	—	—	29,89
H	6,35	5,24	—	—	—	—	6,53
As	23,58	25,95	—	—	—	—	—

	Berechnet für		Gefunden				
	$\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$	$\text{As}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{J}_2$	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
J	39,88	43,89	—	—	—	—	—
C	30,18	24,91	30,09	30,09	29,97	—	—
H	6,35	5,24	6,48	6,22	6,44	—	—
As	23,58	25,95	—	—	—	23,31	23,20

Die Substanz zur Verbrennung in Nr. V ist lufttrocken verwendet worden; für die übrigen Bestimmungen war die Substanz bei 40° getrocknet worden. Aus dem Jodid habe ich mit Quecksilberjodid nochmals das Doppelsalz hergestellt und analysirt. Schmelzp. 112°.

0,1796 g gaben 0,04646 Hg.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} \cdot \text{HgJ}_2$	
Hg	25,90	25,87

Tetraäthylarsoniumchloridquecksilberchlorid, $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl} \cdot \text{HgCl}_2$.

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt nach meinen Beobachtungen bei 139°, während Partheil und Amort 162° angeben³⁵⁾.

I. 0,4035 g gaben 0,1622 Hg und 0,08675 Cl.

II. 0,5161 g „ 0,2069 Hg „ 0,1097 Cl.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl} \cdot \text{HgCl}_2$	I.	II.
Hg	40,23	40,20	40,10
Cl	21,36	21,50	21,25

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{As}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Cl}_2 \cdot 2\text{HgCl}_2$	von Amort ³⁶⁾
Hg	42,72	42,70
Cl	22,68	—

³⁵⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 139; Amort, Inaug.-Dissert. Seite 29.

³⁶⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 139; Amort, Inaug.-Dissert. Seite 29.

Tetraäthylarsoniumchloridplatinchlorid, $[\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$.

Das Salz schmilzt bei 224° unter Zersetzung, während Partheil und Amort 237° angeben³⁷⁾.

I. 0,3346 g gaben 0,08255 Pt und 0,08994 Cl.

II. 0,2073 g „ 0,05075 Pt „ 0,05545 Cl.

Berechnet für		Gefunden	
$[\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$		I.	II.
Pt	24,68	24,67	24,48
Cl	26,92	26,97	26,75

Berechnet für		Gefunden
$\text{As}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$		von Amort ³⁸⁾
Pt	26,62	26,39
Cl	29,07	29,02

Tetraäthylarsoniumchloridgoldchlorid, $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$.

Diese Verbindung wurde von Partheil und Amort nicht dargestellt.

Schmelzp. 171° .

I. 0,1247 g gaben 0,04615 Au und 0,03314 Cl.

II. 0,1581 g „ 0,05885 Au „ 0,0425 Cl.

III. 0,4044 g „ 0,15005 Au „ 0,1076 Cl.

	Berechnet für		Gefunden		
	$\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$	$\text{As}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{AuCl}_3$	I.	II.	III.
Au	37,20	39,36	37,01	37,22	37,10
Cl	26,74	28,30	26,57	26,89	26,61

Derivate des Methyljodids.*Tetramethylarsoniumjodidquecksilberjodid*, $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J} \cdot \text{HgJ}_2$.

Schmelzp. 184° .

I. 0,6955 g gaben 0,1959 Hg.

II. 0,5875 g „ 0,1651 Hg.

III. 0,2336 g „ 0,1246 J.

	Berechnet für	Gefunden		
		I.	II.	III.
Hg	$\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J} \cdot \text{HgJ}_2$ 27,97	28,16	28,10	—
J	53,15	—	—	53,34

³⁷⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 139; Amort, Inaug.-Dissert. Seite 29.

³⁸⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 139; Amort, Inaug.-Dissert. Seite 29.

	Berechnet für $\text{As}_2(\text{CH}_3)_6\text{J}_2 \cdot 2 \text{HgJ}_2$	Gefunden von Amort ³⁹⁾
Hg	28,57	28,31
J	54,29	—

Tetramethylarsoniumjodid, $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J}$.

Das Salz, das von Partheil und Amort beschrieben⁴⁰⁾, aber nicht analysirt worden ist, zersetzt sich beim Erhitzen über 170° ohne scharf zu schmelzen.

I. 0,1063 g gaben 0,05184 J (titirt).

II. 0,1063 g „ 0,05164 J (gewogen).

III. 0,1411 g „ 0,0942 CO_2 = 0,02569 C und 0,0563 H_2O = 0,00631 H.

IV. 0,1676 g gaben 0,1117 CO_2 = 0,03046 C und 0,0672 H_2O = 0,00754 H.

	Berechnet für		Gefunden			
	$\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J}$	$\text{As}_2(\text{CH}_3)_6\text{J}_2$	I.	II.	III.	IV.
J	48,41	51,37	48,77	48,58	—	—
C	18,32	14,57	—	—	18,21	18,17
H	4,63	3,68	—	—	4,47	4,50

Auch diese Zahlen sprechen für sich selbst.

Tetramethylarsoniumchloridquecksilberchlorid, $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{Cl} \cdot \text{HgCl}_2$.

Schmelzpunkt unscharf bei 176°; ein Salz vom Schmelzpunkt 211°, wie es Partheil und Amort angeben⁴¹⁾, habe ich nicht bekommen können.

0,1538 g gaben 0,0696 Hg und 0,0366 Cl.

	Berechnet für $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{Cl} \cdot \text{HgCl}_2$	Gefunden
Hg	45,34	45,25
Cl	24,07	23,80
	Berechnet für $\text{As}_2(\text{CH}_3)_6\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{HgCl}_2$	Gefunden von Amort ⁴²⁾
Hg	46,89	46,54
Cl	24,92	—

³⁹⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 138; Amort, Inaug.-Dissert. Seite 26.

⁴⁰⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 138; Amort, Inaug.-Dissert. Seite 27.

⁴¹⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 138; Amort, Inaug.-Dissert. Seite 27.

⁴²⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 138; Amort, Inaug.-Dissert. Seite 27.

Tetramethylarsoniumchloridplatinchlorid, $[\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$.

Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen über 250° .

0,2199 g gaben 0,06345 Pt und 0,0686 Cl.

	Berechnet für $[\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt	28,74	28,85
Cl	31,38	31,20

	Berechnet für $\text{As}_2(\text{CH}_3)_6\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$	Gefunden von Amort ⁴³⁾
Pt	30,04	29,83
Cl	32,89	32,63

Tetramethylarsoniumchloridgoldchlorid, $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$.

Dieses Salz ist von Partheil und Amort nicht dargestellt worden.

Das Salz schmilzt noch nicht bei 230° .

0,2542 g gaben 0,1056 Au und 0,0766 Cl.

	Berechnet für		Gefunden
	$\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$	$\text{As}_2(\text{CH}_3)_6\text{Cl}_2 \cdot 2\text{AuCl}_3$	
Au	41,59	42,95	41,55
Cl	29,90	30,89	30,13

Derivate des n-Propyljodids.*Tetra-n-propylarsoniumjodidquecksilberjodid*, $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J} \cdot \text{HgJ}_2$.

Das Salz schmilzt sehr scharf bei 120° .

0,1598 g gaben 0,0390 Hg und 0,0731 J.

	Berechnet für $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J} \cdot \text{HgJ}_2$	Gefunden
Hg	24,19	24,40
J	45,95	45,74
As	9,06	—
C	17,39	—
H	3,41	—

⁴³⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 138; Amort, Inaug.-Dissert. Seite 27.

	Berechnet für		Gefunden		
	$\text{As}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_6\text{J}_2 \cdot 2\text{HgJ}_2$		von Amort ⁴⁴⁾		
Hg	25,41		25,43	25,31	25,37
J	48,6		47,6	46,4	nach Carius
			46,8	45,9	
			47,77	46,89	Glühen mit Na_2CO_3 Behandeln mit Ag_2O
			47,2	—	
			48,3	48,26	
As	9,55		9,5	9,29	9,41
C	13,75		—	12,58	12,46
H	2,67		—	2,8	2,62

Tetra-n-propylarsoniumjodid, $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J}$.

Dieses Salz haben Partheil und Amort⁴⁵⁾ zwar beschrieben, aber nicht analysirt, obgleich es seiner Zusammensetzung nach besonders geeignet war zur Entscheidung, ob eine Tetraalkylarsonium- oder eine Hexaalkyldiarsoniumverbindung vorlag. Das Salz beginnt bei circa 150° unter Gelbfärbung sich zu zersetzen; ein scharfes Schmelzen, wie es Partheil und Amort⁴⁶⁾ angeben, findet nicht statt.

I. 0,2137 g gaben 0,07229 J.

II. 0,1013 g „ 0,1426 CO_2 = 0,03889 C und 0,0673 H_2O = 0,007544 H.

III. 0,1132 g gaben 0,1589 CO_2 = 0,04334 C und 0,0748 H_2O = 0,008394 H.

IV. 0,1759 g gaben 0,0719 $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ = 0,0347 As.

V. 0,2137 g „ 0,0865 $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ = 0,04176 As.

	Berechnet für		Gefunden				
	$\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J}$	$\text{As}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_6\text{J}_2$	I.	II.	III.	IV.	V.
J	33,90	38,32	33,83	—	—	—	—
C	38,49	32,63	—	38,39	38,29	—	—
H	7,56	6,41	—	7,45	7,41	—	—
As	20,05	22,66	—	—	—	19,73	19,54

⁴⁴⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 132; Amort, Inaug.-Dissert. Seite 17.

⁴⁵⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 133; Amort, Inaug.-Dissert. Seite 21.

⁴⁶⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 133; Amort, Inaug.-Dissert. Seite 21.

Tetra-n-propylarsoniumjodidquecksilberchlorid,

Die Quecksilberjodiddoppelsalze setzen sich, wie Partheil und Amort gefunden haben, mit frisch gefälltem Chlorsilber so um, dass nur $\frac{2}{3}$ des Jods, nur das an Quecksilber gebundene, unter Ersatz durch Chlor eliminirt wird. Ich habe den Versuch nach der später beim Allyljodid angegebenen, abgeänderten Methode ausgeführt.

Substanz: 0,2568 g.

14,94 ccm $\frac{1}{10}$ n- AgNO_3 -Lösung = 0,2142 AgCl.

Gewicht des erhaltenen (AgCl + AgJ) = 0,2714 g.

Nach der Formel

$$x = \frac{100 \cdot \text{J} \cdot (0,2714 - 0,2142)}{(\text{J} - \text{Cl}) \cdot 0,2568}$$

berechnet sich

$$x = 30,95 \text{ pC. J.}$$

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J}.\text{HgJ}_2$	
$\frac{2}{3}\text{J}$	30,63	30,95
	Berechnet für	Gefunden
	$\text{As}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_{10}\text{J}_2 \cdot 2 \text{HgJ}_2$	von Amort ⁴⁷⁾
$\frac{2}{3}\text{J}$	32,40	32,99 32,93

Der Reactionsverlauf entspricht demnach der Gleichung:

Tetra-n-propylarsoniumchloridquecksilberchlorid,

Schmelzp. 169°.

0,2220 g gaben 0,08017 Hg und 0,0423 Cl.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Cl}.\text{HgCl}_2$	
Hg	36,16	36,08
Cl	19,20	19,03
As	13,54	—
C	26,00	—
H	5,10	—

⁴⁷⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 132; Amort, Inaug.-Dissert. Seite 19.

	Berechnet für $\text{As}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{HgCl}_2$	Gefunden von Amort ⁴⁸⁾
Hg	39,17	38,92
Cl	20,86	20,90
As	14,68	14,31
C	21,15	21,22
H	4,11	4,11

Tetra-n-propylarsoniumchloridplatinchlorid,

Schmelzp. 189°.

0,1941 g gaben 0,04215 Pt und 0,0462 Cl.

	Berechnet für $[\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt	21,60	21,72
Cl	23,58	23,80

	Berechnet für $\text{As}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_6\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$	Gefunden von Amort ⁴⁹⁾
Pt	23,85	23,71 21,8 22,22 19,7
Cl	26,10	25,98 26,3

Die von Amort für Pt gefundenen Werthe sprechen mehr für die Tetraalkylarsoniumformel.

Tetra-n-propylarsoniumchloridgoldchlorid, $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$.

Dieses Salz ist von Partheil und Amort nicht dargestellt worden.

Schmelzp. 127° (unscharf).

0,3045 g gaben 0,10195 Au und 0,07308 Cl.

	Berechnet für		Gefunden
	$\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$	$\text{As}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_6\text{Cl}_2 \cdot 2\text{AuCl}_3$	
Au	33,63	36,32	33,45
Cl	24,19	26,11	24,01

Derivate des Isopropyljodids.*Tetraisopropylarsoniumjodidquecksilberjodid, $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J} \cdot \text{HgJ}_2$.*

Schmelzp. 114°.

0,5685 g gaben 0,1382 Hg und 0,2620 J.

⁴⁸⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 133; Amort, Inaug.-Dissert. Seite 24.⁴⁹⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 134; Amort, Inaug.-Dissert. Seite 25.

	Berechnet für $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J} \cdot \text{HgJ}_2$	Gefunden
Hg	24,19	24,31
J	45,95	46,09

	Berechnet für $\text{As}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_6\text{J}_2 \cdot 2 \text{HgJ}_2$	Gefunden von Amort ⁵⁰⁾
Hg	25,41	25,46
J	48,60	—

Tetraisopropylarsoniumjodid, $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J}$.

Auch von diesem Salze geben Partheil und Amort⁵¹⁾ nur die Löslichkeitsverhältnisse und den Schmelzpunkt an; quantitative Analysen haben sie nicht ausgeführt.

Beginnende Zersetzung bei circa 150°.

- I. 0,1428 g gaben 0,04809 J.
 II. 0,1071 g „ 0,1505 CO_2 == 0,04104 C und 0,0735 H_2O == 0,008248 H.
 III. 0,1104 g gaben 0,1552 CO_2 == 0,04233 C und 0,0732 H_2O == 0,008214 H.

	Berechnet für		Gefunden		
	$\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J}$	$\text{As}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_6\text{J}_2$	I.	II.	III.
J	33,90	38,32	33,67	—	—
C	38,49	32,63	—	38,32	38,35
H	7,56	6,41	—	7,70	7,44

Tetraisopropylarsoniumchloridquecksilberchlorid,

Schmelzp. 171°; das Salz krystallisirt sehr schön in häufig 4—5 cm langen Nadeln.

0,2732 g gaben 0,0990 Hg und 0,0518 Cl.

	Berechnet für $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Cl} \cdot \text{HgCl}_2$	Gefunden
Hg	36,16	36,25
Cl	19,20	18,96

⁵⁰⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 140; Amort, Inaug.-Dissert. Seite 30.

⁵¹⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 140; Amort, Inaug.-Dissert. Seite 30.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{As}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_6\text{Cl}_2 \cdot 2\text{HgCl}_2$	von Amort ⁵²⁾
Hg	39,17	38,90
Cl	20,86	—

Tetraisopropylarsoniumchloridplatinchlorid,

Beginnende Zersetzung bei circa 211°.

0,2434 g gaben 0,05265 Pt und 0,0571 Cl.

	Berechnet für	Gefunden
	$[\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$	
Pt	21,60	21,63
Cl	23,58	23,46

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{As}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_6\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$	von Amort ⁵³⁾
Pt	23,85	23,74
Cl	26,10	26,03

Tetraisopropylarsoniumchloridgoldchlorid, $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$.

Das Goldsalz ist von Partheil und Amort nicht dargestellt worden.

Schmelzp. 187°.

0,2378 g gaben 0,07968 Au und 0,0573 Cl.

	Berechnet für		Gefunden
	$\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$	$\text{As}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_6\text{Cl}_2 \cdot 2\text{AuCl}_3$	
Au	33,63	36,32	33,51
Cl	24,19	26,11	24,09

Derivate des n-Butyljodids.*Tetra-n-butylarsoniumjodidquecksilberjodid, $\text{As}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{J} \cdot \text{HgJ}_2$.*

Schmelzp. 109°.

0,3237 g gaben 0,0738 Hg und 0,1397 J.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{As}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{J} \cdot \text{HgJ}_2$	
Hg	22,65	22,80
J	43,02	43,16

⁵²⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 140; Amort, Inaug.-Dissert. Seite 30.

⁵³⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 140; Amort, Inaug.-Dissert. Seite 31.

	Berechnet für $\text{As}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_6\text{J}_2 \cdot 2\text{HgJ}_2$	Gefunden von Amort ⁵⁴⁾
Hg	24,18	24,06
J	46,02	—

Tetra-n-butylarsoniumjodid, $\text{As}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{J}$.

Ebenso wie von den früheren Homologen geben Partheil und Amort⁵⁵⁾ von dieser Verbindung nur die Löslichkeitsverhältnisse und den Schmelzpunkt an; quantitative Bestimmungen fehlen.

Bei circa 150° beginnende Zersetzung.

- I. 0,1361 g gaben 0,0399 J.
 II. 0,1041 g „ 0,1700 CO_2 = 0,04636 C und 0,0777 H_2O = 0,00872 H.
 III. 0,1163 g gaben 0,1896 CO_2 = 0,05171 C und 0,0863 H_2O = 0,009685 H.

	Berechnet für		Gefunden		
	$\text{As}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{J}$	$\text{As}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_6\text{J}_2$	I.	II.	III.
J	29,49	34,00	29,32	—	—
C	44,63	38,60	—	44,56	44,46
H	8,45	7,31	—	8,37	8,31

Tetra-n-butylarsoniumchloridplatinchlorid, $[\text{As}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$.

Bei etwa 145° schwache Dunkelfärbung, bei 210° Braunfärbung, bei 220° Schmelzen unter Zersetzung.

0,3463 g gaben 0,06685 Pt und 0,0721 Cl.

	Berechnet für $[\text{As}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt	19,21	19,30
Cl	20,97	20,82

	Berechnet für $\text{As}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_6\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$	Gefunden von Amort ⁵⁶⁾
Pt	21,63	21,44
Cl	23,67	23,70

⁵⁴⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 141; Amort, Inaug.-Dissert. Seite 31.

⁵⁵⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 141; Amort, Inaug.-Dissert. Seite 32.

⁵⁶⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 141; Amort, Inaug.-Dissert. Seite 32.

Tetra-n-butylarsoniumchloridgoldchlorid, $\text{As}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Cl}.\text{AuCl}_3$.

Dieses Doppelsalz ist von Partheil und Amort nicht dargestellt worden.

Schmelzp. 130—131°.

0,2992 g gaben 0,0913 Au und 0,06648 Cl.

Berechnet für		Gefunden
$\text{As}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Cl}.\text{AuCl}_3$	$\text{As}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_6\text{Cl}_2.2\text{AuCl}_3$	
Au 30,70	33,68	30,51
Cl 22,07	24,22	22,22

Derivate des Allyljodids.*Tetraallylarsoniumjodidquecksilberjodid*, $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{J}.\text{HgJ}_2$.

Mit dem fein zerriebenen Arsenquecksilber reagirt Allyljodid schon bei Wasserbadtemperatur sehr glatt. Die besten Ausbeuten erzielt man, wenn man sofort, nachdem das Arsenquecksilber bis auf einen geringen Theil verschwunden ist, die Reaktionsmasse abkühlt. Erwärmt man länger, so finden tiefergehende Zersetzungen statt, die die Ausbeute wesentlich verschlechtern.

Bei 63° sintert das Salz etwas zusammen und schmilzt darauf bei 74°.

I. 0,4822 g gaben 0,1184 Hg und 0,2226 J.

II. 0,4897 g „ 0,1201 Hg.

	Berechnet für $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{J}.\text{HgJ}_2$	Gefunden	
		I.	II.
Hg	24,42	24,55	24,53
J	46,40	46,16	—
As	9,14	—	—

	Berechnet für $\text{As}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_6\text{J}_2.2\text{HgJ}_2$	Gefunden von Gronover ⁵⁷⁾	
Hg	25,67	25,80	
J	48,87	48,89	
As	9,64	9,24	

⁵⁷⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 142; Gronover, Inaug.-Dissert. Seite 15.

Tetraallylarsoniumjodidquecksilberchlorid, $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{J.HgCl}_2$.

Durch Einwirkung von überschüssigem Chlorsilber auf das Quecksilberjodiddoppelsalz des Allylarsoniumjodids haben die früheren Verfasser ein Salz vom Schmelzp. $72,5^\circ$ erhalten. Genau nach dem früheren Verfahren versetzte ich die alkoholische Lösung des HgJ_2 -Doppelsalzes mit frisch gefälltem, überschüssigem Chlorsilber; das im Filtrat enthaltene neue Doppelsalz zeigte den Schmelzp. $72,5^\circ$, jedoch erhielt ich bei der Jodbestimmung des Halogensilbers zu niedrige Werthe (bis zu 3 pC. zu wenig). Ich führe dies darauf zurück, dass die äussere Schicht des zusammengeballten Chlorsilbers sich zu AgJ umsetzt, während im Innern noch unverändertes Chlorsilber vorhanden ist. Ich habe deshalb den Versuch in folgender Weise ausgeführt.

Das HgJ_2 -Doppelsalz wird in ziemlich viel Alkohol gelöst und die Lösung mit Salpetersäure versetzt; das ausgewaschene Chlorsilber wird in verdünntem Ammoniak gelöst und diese Lösung unter Umrühren in die erstere eingegossen. Die Flüssigkeit muss natürlich so viel Salpetersäure enthalten, dass sie nach der Reaction noch deutlich sauer reagirt; das Chlorsilber wirkt so gleichsam im status nascendi ein. Nach dem Absetzen wurde sofort filtrirt.

Aus 0,5187 g Substanz und 25 cem $\frac{1}{10}$ n- AgNO_3 -Lösung erhielt ich auf diesem Wege 0,4757 g Halogensilber ($\text{AgCl} + \text{AgJ}$), woraus sich nach der früher angegebenen Formel 0,1627 g J berechnen.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{As}(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{J.HgJ}_2$	
$\frac{2}{3}$ J	30,92	31,36
	Berechnet für	Gefunden
	$\text{As}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_6\text{J}_2 \cdot 2\text{HgJ}_2$	von Gronover ⁵⁸⁾
$\frac{2}{3}$ J	32,58	32,93

Auf die Gewinnung des Doppelsalzes $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{J.HgCl}_2$ muss man bei Einhaltung dieser Vorschrift natürlich verzichten,

⁵⁸⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 142; Gronover, Inaug.-Dissert. Seite 17.

da die verhältnissmässig grossen Mengen des Ammoniumnitrats dessen Krystallisation jedenfalls sehr erschweren würden. Kommt es daher auf die Bestimmung des Schmelzpunktes an, so wird man practischer die alte Vorschrift einhalten.

Derivate des Benzyljodids.

Tetrabenzylarsoniumjodidquecksilberjodid, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{J}.\text{HgJ}_2$.

Die Ausbeuten waren sehr gering; das Salz scheidet sich gern als klebrige, ölige Masse ab und ist dann nur sehr schwer zum Krystallisiren zu bringen.

Schmelzp. 163° .

0,4340 g gaben 0,0860 Hg.

0,2035 g „ 0,0755 J.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{J}.\text{HgJ}_2$	
Hg	19,63	19,82
J	37,31	37,10
	Berechnet für	Gefunden
	$\text{As}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_6\text{J}_2.2\text{HgJ}_2$	von Gronover ⁵⁹⁾
Hg	21,56	—
J	41,01	40,45

Tetrabenzylarsoniumchloridquecksilberchlorid,

Schmelzp. 176° .

0,5666 g gaben 0,1531 Hg und 0,08165 Cl.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Cl}.\text{HgCl}_2$	
Hg	26,85	27,02
Cl	14,26	14,41
	Berechnet für	Gefunden
	$\text{As}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_6\text{Cl}_2.2\text{HgCl}_2$	von Gronover ⁶⁰⁾
Hg	30,55	30,38
Cl	16,27	16,18 16,13

⁵⁹⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 145; Gronover, Inaug.-Dissert. Seite 25.

⁶⁰⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 147; Gronover, Inaug.-Dissert. Seite 29.

Derivate der	Berechnet für		Gefunden		Schmelzpunkte und Zersetzungstemperaturen der Salze aus		
	tetra- alkylirte Arsonium- ver- bindungen	hexaalky- lirte Di- arsonium- ver- bindungen	Ausgangsmaterial As	Ausgangsmaterial As ₂ Hg ₃	As	As ₂ Hg ₃	der Salz- gemische
<i>Methylbase:</i>							
HJ-Salz	J	48,41	51,37	48,54 48,36	170—180°	170°	—
	C	18,32	14,57	—	u. Z.	u. Z.	—
HgJ ₂ -Doppelsalz	H	4,63	3,68	—	184°	184°	184°
	Hg	27,97	28,57	28,02	—	—	—
HgCl ₂ -Doppelsalz	J	53,15	54,29	53,19	175—176°	176°	—
	Hg	45,34	46,89	45,48	—	—	—
PtCl ₄ -Doppelsalz	Cl	24,07	24,92	23,99	250—260°	250°	—
	Pt	28,74	30,04	28,58	u. Z.	u. Z.	—
AuCl ₃ -Doppelsalz	Cl	31,38	32,89	31,30	über 233°	über 230°	über 230°
	Au	41,59	42,95	41,32	—	—	—
	Cl	29,90	30,89	30,09	—	—	—

Derivate der	Berechnet für		Gefunden		Schmelzpunkte und Zersetzungstemperaturen der Salze aus			Salz- gemische
	tetra- alkylirte Arsonium- ver- bindungen	hexaalky- lirte Di- arsonium- ver- bindungen	Ausgangsmaterial As	Ausgangsmaterial As ₂ Hg ₃	As	As ₂ Hg ₃		
<i>Aethylbase:</i>								
HJ - Salz	J	39,88	43,89	39,76 39,80	39,82 39,85 40,03 40,06	160°	160°	—
	C	30,18	24,91	—	29,89 30,09 30,09 29,97	n. Z.	n. Z.	
	H	6,35	5,24	—	6,53 6,48 6,22 6,44			
	As	23,58	25,95	—	23,31 23,20			
HgI ₂ - Doppelsalz	Hg	25,90	26,91	25,98	25,88 25,83 25,87	112°	112°	112°
	J	49,29	51,22	49,46	49,24			
HgCl ₂ - Doppelsalz	Hg	40,23	42,72	40,42	40,20 40,10	139°	139°	139°
	Cl	21,36	22,68	21,96	21,50 21,25			
PtCl ₄ - Doppelsalz	Pt	24,68	26,62	24,60	24,67 24,48	224°	224°	224°
	Cl	26,92	29,07	26,95	26,97 26,75			
AuCl ₃ - Doppelsalz	Au	37,20	39,36	37,34	37,01 37,22 37,10	171°	171°	—
	Cl	26,74	28,30	26,93	26,57 26,89 26,61			

Derivate der	Berechnet für		Gefunden		Schmelzpunkte und Zersetzungstemperaturen der Salze aus		
	tetra- alkylirte Arsonium- ver- bindungen	hexaalky- lirte Di- arsonium- ver- bindungen	Ausgangsmaterial As	Ausgangsmaterial As ₂ Hg ₃	As	As ₂ Hg ₃	der Salz- gemische
<i>n-Propylbase:</i>							
HJ-Salz	J	33,90	38,32	34,05 34,12	33,83	150°	150°
	C	38,49	32,63	—	38,39 38,29	n. Z.	n. Z.
	H	7,56	6,41	—	7,45 7,41		
	As	20,05	22,66	—	19,73 19,54		
HgI ₂ -Doppelsalz	Hg	24,19	25,41	24,19	24,40	120°	120°
	J	45,95	48,60	45,80	45,74		120°
HJ-Salz + HgCl ₂	J	15,32	16,20	—	15,00 durch Differenz	—	—
	Hg	36,16	39,17	36,39	36,08	169°	169°
HgCl ₂ -Doppelsalz	Cl	19,20	20,86	19,30	19,03		
	Pt	21,60	23,85	21,71	21,72	186°	189°
PtCl ₄ -Doppelsalz	Cl	23,58	26,10	23,75	23,80		
	Au	33,63	36,32	33,71	33,45	127°	127°
AuCl ₃ -Doppelsalz	Cl	24,19	26,11	24,34	24,01		

Derivate der	Berechnet für		Gefunden		Schmelzpunkte und Zersetzungstemperaturen der Salze aus		
	tetra- alkylirte Arsonium- bindungen	hexaalky- lirte Di- arsonium- ver- bindungen	As	As ₂ Hg ₃	As	As ₂ Hg ₃	Salz- gemische
<i>Isopropylbase:</i>							
HJ-Salz	J 33,90	38,32	34,01 34,10	33,67	150° u. Z.	150° u. Z.	—
HgJ ₂ -Doppelsalz	C 38,49	32,63	38,28	38,32 38,35	114°	114°	114°
	H 7,56	6,41	7,66	7,70 7,44			
	Hg 24,19	25,41	24,20	24,31			
HgCl ₂ -Doppelsalz	45,95	48,60	45,88	46,09	171°	171°	—
	Hg 36,16	39,17	36,00	36,25			
	Cl 19,20	20,86	19,26	18,96			
PtCl ₄ -Doppelsalz	21,60	23,85	21,77	21,63	211°	211°	—
	Cl 23,58	26,10	23,82	23,46			
	An 33,63	36,32	33,85	33,51			
AuCl ₃ -Doppelsalz	24,19	26,11	24,36	24,09	186—188°	187°	—
	Cl						

Derivate der	Berechnet für		(gefunden)		Schmelzpunkte und Zersetzungstemperaturen der Salze aus		der Salz- gemische	
	tetra- alkylirte Arsonium- ver- bindungen	hexalky- lirte Di- arsonium- ver- bindungen	Ausgangsmaterial As	Ausgangsmaterial As ₂ Hg ₃	As	As ₂ Hg ₃		
<i>n</i> - Butylbase:								
HI - Salz	J	29,49	34,00	29,28 29,01 29,30	29,32	140—150°	150°	—
	C	44,63	38,60	44,39	44,56 44,46	n. Z.	n. Z.	
	H	8,45	7,31	8,18	8,37 8,31			
HgI ₂ - Doppelsalz	Hg	22,65	24,18	22,55	22,80	109°	109°	109°
	J	43,02	46,02	43,26	43,16			
PtCl ₄ - Doppelsalz	Pt	19,21	21,63	19,49	19,30	220°	220°	—
	Cl	20,97	23,67	21,13	20,82	n. Z.	n. Z.	
AuCl ₃ - Doppelsalz	Au	30,70	33,68	30,45	30,51	131°	130—131°	
	Cl	22,07	24,22	22,30	22,22			

Derivate der	Berechnet für		Gefunden		Schmelzpunkte und Zersetzungstemperaturen der Salze aus		
	tetra- alkylirte Arsonium- ver- bindungen	hexaalky- lirte Di- arsonium- ver- bindungen	Ausgangsmaterial AsCl ₃	Ausgangsmaterial As ₂ Hg ₃	AsCl ₃	As ₂ Hg ₃	Salz- gemische
<i>Alkylbase:</i>							
HgI ₂ -Doppelsalz	Hg	24,42	25,67	24,55 24,53	—	74°	—
J	J	46,40	48,87	46,16	—	—	—
HJ-Salz mit HgCl ₂	J	15,47	16,29	15,04 durch Differenz	—	72,5°	—
<i>Benzylbase:</i>							
HgI ₂ -Doppelsalz	Hg	19,63	21,56	19,82	163°	163°	—
J	J	37,31	41,01	37,10	—	—	—
HgCl ₂ -Doppelsalz	Hg	26,85	30,55	27,02	176°	176°	—
Cl	Cl	14,26	16,27	14,41	—	—	—
PtCl ₄ -Doppelsalz	Pt	15,15	17,64	15,39	198°	197°	197°
Cl	Cl	16,55	19,27	16,74	—	—	—
AuCl ₃ -Doppelsalz	Au	25,34	28,61	25,10	130°	130°	—
Cl	Cl	18,22	20,69	18,43	—	—	—

Tetrabenzylarsoniumchloridplatinchlorid,

Schmelzp. 197°; Krystallwasser enthält das Salz nicht.

0,3944 g gaben 0,0605 Pt und 0,0655 Cl.

	Berechnet für	Gefunden
	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$	
Pt	15,15	15,34
Cl	16,55	16,61
	Berechnet für	Gefunden
	$\text{As}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_6\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$	von Gronover ⁶¹⁾
Pt	17,64	17,62
Cl	19,27	—

Tetrabenzylarsoniumchloridgoldchlorid, As(C₆H₅CH₂)₄Cl.AuCl₃.

Schmelzp. 130°.

0,2274 g gaben 0,0579 Au und 0,04129 Cl.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_2$	
Au	25,34	25,46
Cl	18,22	18,15
	Berechnet für	Gefunden
	$\text{As}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_6\text{Cl}_2 \cdot 2\text{AuCl}_3$	von Gronover ⁶²⁾
Au	28,61	28,22
Cl	20,69	21,03

In der Zusammenstellung auf Seite 226 bis Seite 231 gebe ich ein Gesamtbild über:

1) die für die Tetraalkylarsoniumderivate berechneten und experimentell gefundenen Werthe. Neben die aus den Formeln der Tetraalkylarsoniumverbindungen berechneten Prozentzahlen stelle ich des bequemeren Vergleichs halber die aus den Formeln der entsprechenden vermeintlichen Hexaalkyldiarsoniumverbindungen berechneten Werthe.

⁶¹⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 148; Gronover, Inaug.-Dissert. Seite 30.

⁶²⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 148; Gronover, Inaug.-Dissert. Seite 31.

2) die beobachteten Schmelzpunkte bezw. Zersetzungstemperaturen. Die in der letzten Spalte angeführten Zahlen geben die Schmelzpunkte der Gemische der aus metallischem Arsen (bezw. Arsenrichlorid) und aus Arsenquecksilber erhaltenen entsprechenden Doppelsalze an. Das Ausbleiben jeder Schmelzpunktsänderung bei dem Gemisch ist ein sicherer Beweis für die Identität der Componenten.