

schwand aber beim Umkrystallisiren, und das gereinigte Product zeigte alle Eigenschaften des reinen Santonins. Dieses total verschiedene Verhalten der beiden isomeren Säuren — der Santoninsäure und der Santonsäure<sup>1)</sup> — gegen Diazoniumchloride muss in der Structur derselben begründet sein, kommt aber in den bisher aufgestellten Constitutionsformeln nicht genügend zum Ausdruck. Auf diesen Punkt gedenke ich auf Grund einiger anderer Beobachtungen demnächst zurückzukommen.

260. R. F. Weinland und G. Barttlingek:

Ueber Verbindungen von Selenaten mit Jodaten, Phosphaten und Arsenaten.

[Mittheilung aus dem Laborat. für angew. Chemie der Universität München.]

(Eingegangen am 24. April 1903.)

Verbindungen von Jodaten mit Säuren, bezw. deren Salzen, der 6. Gruppe der Elemente, kennt man bis jetzt von der Schwefelsäure, der Tellursäure, der Chromsäure, der Molybdänsäure und der Wolframsäure. Diejenigen der Tellursäure waren von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit H. Prause<sup>2)</sup> dargestellt worden. Die beobachteten Formen waren:

1.  $J_2O_5, 2TeO_3, R_2O, nH_2O,$
2.  $J_2O_5, TeO_3, K_2O, 3H_2O.$

Während die erstere mit dem Verhältniss von Jodsäure ( $JO_3H$ ) zur Tellursäure wie 1 zu 1 bei sämtlichen anderen Säuren auch vorkommt, war die zweite bei keiner anderen Säure gefunden worden.

Es war bis jetzt nicht untersucht worden, welche Verbindungen die Jodate mit den Selenaten zu bilden vermögen.

Wir erhielten die beiden folgenden Formen:

1.  $J_2O_5, 2SeO_3, 2R_2O, H_2O,$
2.  $3J_2O_5, 2SeO_3, 2R_2O, 5H_2O.$

Die erste entspricht vollständig dem von Marignac<sup>3)</sup> und Blomstrand<sup>3)</sup> dargestellten Sulfatjodat  $J_2O_5, 2SO_3, 2K_2O, H_2O.$

<sup>1)</sup> Santonsaures Alkali reagirt [auch mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid unter Bildung eines gelben Körpers vom Schmp. 138—140°; derselbe scheint nur eine Azogruppe zu enthalten.

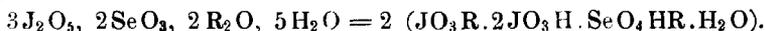
<sup>2)</sup> Zeitschr. für anorg. Chem. 28, 45 [1901]; siehe dort auch die Literatur über die Verbindungen der Jodate mit den anderen Säuren.

<sup>3)</sup> Gmelin-Kraut, 2, 1, 67.

Schreibt man die Verbindungen dieser Form der Anschaulichkeit wegen als Doppelsalze, so stellen sie ein solches von 1 Mol. neutralem Jodat mit 1 Mol. saurem Selenat dar, z. B. das Kaliumsalz:



Die zweite Form ist bis jetzt bei keiner anderen Säure eines sechswerthigen Elementes beobachtet worden; bei ihr verhalten sich  $JO_3H:SeO_4H_2 = 3:1$ . Als Doppelsalz angesehen, erscheint dieses Selenatjodat als ein solches von 1 Mol. Trijodat mit 1 Mol. saurem Selenat:

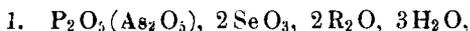


Was die Darstellung der Selenatjodate betrifft, so erhält man sie nie aus Lösungen, welche die Componenten in den der Formel entsprechenden Mengen enthalten, stets musste die Menge der Selensäure bedeutend gesteigert werden, da sich sonst saures Jodat ausschied. Ob man Selenatmonoiodat (die erste Form) oder Selenattrijodat (die zweite Form) erhält, hängt nur vom Verhältniss der Jodsäure zum Alkali ab: Zur Darstellung der Selenattrijodate muss die Menge des Alkalis reducirt werden, da hierdurch aus den neutralen Jodaten die in den Doppelsalzen enthaltenen Trijodate entstehen.

Die Selenatjodate zeigen sehr gutes Krystallisationsvermögen.

Ihre wässrige Lösung zeigt sämtliche Reactionen der Selensäure und der Jodsäure.

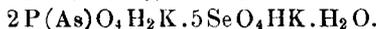
Ferner wurde die Selensäure auf ihr Vermögen, sich mit Phosphaten und Arsenaten zu verbinden, untersucht und dabei folgende Formen beobachtet:



oder als Doppelsalz geschrieben:



oder



Die erstere mit dem Verhältniss  $P_2O_5(As_2O_3):SeO_3 = 1:2$  entspricht vollkommen dem von Jacquelain<sup>1)</sup> entdeckten Sulfatphosphat, sowie dem von Friedheim<sup>2)</sup> genau untersuchten Sulfatarсенat. Dasselbe Verhältniss zwischen fünf- und sechs-werthiger Säure zeigen noch das ebenfalls von Jacquelain<sup>1)</sup> dargestellte Sulfatnitrat  $N_2O_5, 2SO_3, 2K_2O, H_2O$  und das von Weinland und Prause<sup>3)</sup> beschriebene Natriumtellurat-Phosphat bzw. -Arsenat:



<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. [2] 70, 317 [1839].

<sup>2)</sup> Zeitschr. für anorg. Chem. 6, 273 [1894].

<sup>3)</sup> Zeitschr. für anorg. Chem. 28, 58 [1901].

Die zweite Form mit dem Verhältniss  $P_2O_5(As_2O_5):SeO_3 = 1:5$  wurde bis jetzt nur bei einigen Phosphormolybdäaten<sup>1)</sup>, aber mit anderem Alkaligehalt, beobachtet.

Alle von uns erhaltenen Verbindungen von Selenaten mit Phosphaten und Arsenaten krystallisiren gut.

Ihre wässrige Lösung zeigt sämtliche Reactionen der Componenten.

### I. Selenatjodate.

Vom Kalium und Ammonium wurden sowohl das Selenatmonoiodat als das Selenatrijodat erhalten, vom Rubidium nur das Letztere.

#### 1. Kaliumselenatmonoiodat, $J_2O_6, 2SeO_3, 2K_2O, H_2O$ .

Dieses Salz scheidet sich am besten aus einer Lösung aus, welche Selensäure<sup>2)</sup>, Jodsäure ( $JO_3H$ ) und Kaliumhydroxyd im molekularen Verhältniss 6:1:6 enthält. Man concentrirt mässig und lässt über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiren. Vermindert man in dieser Lösung, unter Beibehaltung des Verhältnisses von Jodsäure zu Kaliumhydroxyd wie 1 zu 6, die Menge der Selensäure auf 5 und 4 Moleküle, so scheidet sich zunächst saures Kaliumjodat und dann Kaliumselenatmonoiodat aus. Steigert man andererseits, indem man das Verhältniss Selensäure zu Jodsäure wie 6 zu 1 bestehen lässt, das Kaliumhydroxyd auf 7, 8 und 9 Moleküle, so erhält man das Doppelsalz direct, aber in schlechter Ausbeute. Reducirt man dagegen die Menge des Kaliumhydroxyds, so bildet sich das weiter unten (S. 1400) beschriebene Kaliumselenatrijodat.

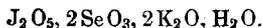
Das Kaliumselenatmonoiodat bildet klare, flache, vierseitige, schräg abgeschnittene Prismen; zuweilen waren die Krystalle nadelförmig. Es ist luftbeständig und verwittert nicht über Schwefelsäure. Wasser zersetzt das Salz: Beim Uebergiessen damit trüben sich die Krystalle zunächst unter Bildung von Jodat, dann tritt Lösung ein.

I. 0.2083 g Sbst. verbr. nach Zusatz von Jodkalium und Schwefelsäure<sup>3)</sup> 31.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat. — 2.1865 g Sbst.: 0.4324 g Se. — 2.1865 g Sbst.: 0.9760 g  $K_2SO_4$ . — II. 0.1192 g Sbst. verbr. 18.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat. — III. 0.1470 g Sbst. verbr. 22.35 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat. — IV. 0.2926 g Sbst. verbr. 43.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat. — 1.7937 g Sbst.: 0.3467 g Se. — 1.6899 g Sbst.: 0.7437 g  $K_2SO_4$ .

<sup>1)</sup> Diese sind in der Abhandlung von Friedheim (Zeitschr. für anorg. Chem. 4, 278 und 288 [1893]) zusammengestellt.

<sup>2)</sup> Die zu diesen Versuchen verwendete Selensäure wurde nach dem Verfahren von Thomsen (diese Berichte 2, 598 [1869]) dargestellt.

<sup>3)</sup> Damit die Selensäure vom Jodwasserstoff nicht theilweise reducirt wird, muss nach dem Zusatz von Schwefelsäure sogleich titrirt werden. Die genaueren analytischen Angaben finden sich in der Dissertation von G. Bartlingck, München 1903.



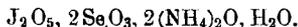
Ber.  $\text{J}_2\text{O}_5$  42.01,  $\text{SeO}_3$  31.99,  $\text{K}_2\text{O}$  23.73,  $\text{H}_2\text{O}$  2.27.  
 Gef. » 42.3, 42.4, 42.3, 41.7, » 31.8, 31.1, » 24.1, 23.8, » —

## 2. Ammoniumselenatmonoiodat, $\text{J}_2\text{O}_5, 2\text{SeO}_3, 2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}$ .

Dieses Salz krystallisirt am besten aus einer Lösung von 8 Mol. Selensäure, 1 Mol. Jodsäure ( $\text{JO}_3\text{H}$ ) und 7 Mol. Ammoniak bei deren Verdunsten über Schwefelsäure. Wendet man die beim Kaliumsalz angegebenen Mengenverhältnisse an, nämlich 6:1:6, so scheidet sich zunächst Jodat aus und dann das Doppelsalz.

Das Salz besitzt [Form [und Eigenschaften der entsprechenden Kaliumverbindung.

0.3095 g Sbst.: 52.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat. — 1.0756 g Sbst.: 0.2327 g Se. — 1.5488 g Sbst. lieferten beim Erhitzen mit Kalilauge eine Menge Ammoniak, welche 8.8 ccm n.-Schwefelsäure sättigte.



Ber.  $\text{J}_2\text{O}_5$  46.99,  $\text{SeO}_3$  35.78,  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  14.69,  $\text{H}_2\text{O}$  2.54.

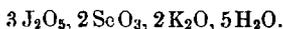
Gef. { » 46.72, » 34.77, » 14.81, » —.

## 3. Kaliumselenattrijodat, $3\text{J}_2\text{O}_5, 2\text{SeO}_3, 2\text{K}_2\text{O}, 5\text{H}_2\text{O}$ .

Reducirt man bei dem oben für das Kaliumselenatmonoiodat angegebenen Verhältniss von 6:1:6 die Menge des Alkalis, so scheidet sich aus Lösungen, welche die Componenten  $\text{SeO}_4\text{H}_2 : \text{JO}_3\text{H} : \text{KOH} = 6 : 3$  oder  $6 : 1 : 2$  oder  $6 : 1 : 1$  enthalten, das Kaliumselenattrijodat aus; indessen sind die so erhaltenen Krystalle trübe, plattig und schlecht ausgebildet. Am besten krystallisirt das Salz, wenn man die Selensäure in den Lösungen bedeutend steigert, nämlich aus einer concentrirten Lösung von 10 Mol. Selensäure, 1 Mol. Jodsäure ( $\text{JO}_3\text{H}$ ) und 2 Mol. Kaliumhydroxyd. Die Ausbeute ist klein.

Das Salz bildet farblose, kleine, dicke, zuweilen kurz flachprismatische, sehr gut ausgebildete Krystalle. Es ist luftbeständig und verwittert nicht über Schwefelsäure. Beim Uebergiessen mit Wasser werden die Krystalle zunächst trübe, dann lösen sie sich. Dadurch unterscheiden sie sich unter anderem von den Krystallen des Kaliumtrijodats, welche sich zuweilen aus den obigen Lösungen gleichfalls ausscheiden. Diese bleiben beim Uebergiessen mit Wasser klar.

0.0647<sub>4</sub> g Sbst.: 15.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat. — 0.8791 g Sbst.: 0.0904 g Se. — 0.8791 g Sbst.: 0.2021 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — 0.2397 g Sbst.: 56.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat. — 1.1648 g Sbst.: 0.1214 g Se.



Ber.  $\text{J}_2\text{O}_5$  65.27,  $\text{SeO}_3$  16.57,  $\text{K}_2\text{O}$  12.29,  $\text{H}_2\text{O}$  5.87.

Gef. » 64.9, 65.9, » 16.53, 16.75, » 12.43, » —.

4. Rubidiumseleatrijodat,  $3\text{J}_2\text{O}_3, 2\text{SeO}_3, 2\text{Rb}_2\text{O}, 5\text{H}_2\text{O}$ .

Diese Verbindung krystallisirt am schönsten aus einer Lösung von 7 Mol. Selensäure, 1 Mol. Jodsäure ( $\text{JO}_3\text{H}$ ) und 4 Mol. Rubidiumhydroxyd. Man erhält sie im Gegensatz zum entsprechenden Kaliumsalz aus Lösungen, welche wesentlich mehr Rubidiumhydroxyd enthalten, so auch aus einer solchen vom Verhältniss 8 : 1 : 6.

Es sei hier hervorgehoben, dass ein Rubidiumseleatmonojodat auch bei vielfacher Variation der Mengenverhältnisse der Componenten nicht beobachtet werden konnte.

Das Salz besitzt dieselbe Krystallform wie das Kaliumsalz und verhält sich auch im Uebrigen wie jenes.

0.1332 g Sbst.: 27.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat. — 0.0596 g Sbst.: 12.55 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat. — 1.2184 g Sbst.: 0.1133 g Se. — 1.2184 g Sbst.: 0.3812 g  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ .

$3\text{J}_2\text{O}_3, 2\text{SeO}_3, 2\text{Rb}_2\text{O}, 5\text{H}_2\text{O}$ .

Ber.  $\text{J}_2\text{O}_5$  58.24,             $\text{SeO}_3$  14.78,  $\text{Rb}_2\text{O}$  21.74,  $\text{H}_2\text{O}$  5.24.

Gef. » 58.29, 58.57, » 15.01, » 21.90, » — .

5. Ammoniumseleatrijodat,  $3\text{J}_2\text{O}_3, 2\text{SeO}_3, 2(\text{NH}_4)_2\text{O}, 5\text{H}_2\text{O}$ .

Das Salz erhält man nur bei einer bestimmten Concentration aus Lösungen von 7 Mol. Selensäure, 1 Mol. Jodsäure ( $\text{JO}_3\text{H}$ ) und 1 Mol. Ammoniak: Man löst 1.76 g Jodsäure ( $= \frac{1}{100}$  Mol.  $\text{JO}_3\text{H}$ ) in einer Menge verdünnter Selensäure, welche 10.15 g  $\text{SeO}_4\text{H}_2$  ( $= \frac{1}{100}$  Mol.) enthält, fügt 10 ccm n.-Ammoniak ( $= \frac{1}{100}$  Mol.) hinzu und concentrirt, bis das Gewicht der Lösung 15 g beträgt. Stellt man sie dann über Schwefelsäure, so krystallisirt nach einiger Zeit das Doppelsalz aus. Die Ausbeute beträgt etwa 0.6 g. Ist die Lösung verdünnter, so erhält man Ammoniumtrijodat; ist sie concentrirter, so findet über Schwefelsäure überhaupt keine Ausscheidung mehr statt.

Das Salz bildet bis 1 cm grosse, sehr schöne, klare, glänzende, flächenreiche Krystalle, welche denen des Kalium- und Rubidiumsalzes ähnlich sind.

0.1232 g Sbst.: 30.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat. — 1.4759 g Sbst.: 0.1630 g Se. — 0.5998 g Sbst. lieferten beim Erhitzen mit Kalilauge eine Menge Ammoniak, welche 17.13 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Schwefelsäure sättigte.

$3\text{J}_2\text{O}_3, 2\text{SeO}_3, 2(\text{NH}_4)_2\text{O}, 5\text{H}_2\text{O}$ .

Ber.  $\text{J}_2\text{O}_5$  69.07,  $\text{SeO}_3$  17.53,  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  7.19,  $\text{H}_2\text{O}$  6.21.

Gef. » 69.10, » 17.75, » 7.45, » — .

## II. Selenatphosphate.

Vom Kalium wurde sowohl ein Selenatmonophosphat, als ein Pentaselenatdiphosphat erhalten, vom Rubidium und Ammonium nur das Erstere.

1. Kaliumselenatmonophosphat,  $P_2O_5, 2SeO_3, 2K_2O, 3H_2O$ .

Um dieses Salz rein darzustellen, concentrirt man eine Lösung von Selensäure, Phosphorsäure ( $PO_4H_3$ ) und Kaliumhydroxyd im Verhältniss 1 : 2 : 2 auf dem Wasserbade so weit, dass beim Erkalten sofort Krystallisation eintritt. Steigert man in den Lösungen die Menge der Phosphorsäure, so gelangt man zu dem unten beschriebenen Pentaselenatdiphosphat.

Das Salz bildet harte, farblose Blättchen von rhombischem Umriss.

Es verwittert nicht über Schwefelsäure. Beim Uebergiessen mit Wasser trüben sich die Krystalle zunächst, dann lösen sie sich.

0.4819 g Sbst.: 0.1678 g  $Mg_2P_2O_7$ . — 0.6134 g Sbst.: 0.1505 g Se. —  
0.6134 g Sbst.: 0.3334 g  $K_2SO_4$ . — 0.1492 g Sbst.: 0.0525 g  $Mg_2P_2O_7$ . —  
0.4995 g Sbst.: 0.1242 g Se. — 0.4995 g Sbst.: 0.2737 g  $K_2SO_4$ .

$P_2O_5, 2SeO_3, 2K_2O, 3H_2O$ .

Ber.  $P_2O_5$  22.24,  $SeO_3$  39.78,  $K_2O$  29.52,  $H_2O$  8.46.

Gef. » 22.20, 22.44, » 39.42, 39.95, » 29.40, 29.63, » —

Die beiden folgenden Salze entsprechen nach Darstellung und Eigenschaften völlig dem Kaliumsalze.

2. Rubidiumselenatmonophosphat,  $P_2O_5, 2SeO_3, 2Rb_2O, 3H_2O$ .

0.2778 g Sbst.: 0.0759 g  $Mg_2P_2O_7$ . — 0.9492 g Sbst.: 0.1810 g Se. —  
0.9492 g Sbst.: 0.6159 g  $Rb_2SO_4$ .

$P_2O_5, 2SeO_3, 2Rb_2O, 3H_2O$ .

Ber.  $P_2O_5$  17.24,  $SeO_3$  30.86,  $Rb_2O$  45.35,  $H_2O$  6.55.

Gef. » 17.42, » 30.64, » 45.41, » —.

## 3. Ammoniumselenatmonophosphat,

$P_2O_5, 2SeO_3, 2(NH_4)_2O, 3H_2O$ .

0.4326 g Sbst.: 0.1746 g  $Mg_2P_2O_7$ . — 1.0462 g Sbst.: 0.2956 g Se. —  
1.0462 g Sbst. lieferten beim Erhitzen mit Kalilauge eine Menge Ammoniak,  
welche 7.54 ccm n.-Schwefelsäure sättigte.

$P_2O_5, 2SeO_3, 2(NH_4)_2O, 3H_2O$ .

Ber.  $P_2O_5$  25.62,  $SeO_3$  45.82,  $(NH_4)_2O$  18.81,  $H_2O$  9.75.

Gef. » 25.73, » 45.41, » 18.79, » —.

## 4. Kaliumpentaselenatdiphosphat,

$P_2O_5, 5SeO_3, 3.5K_2O, 5.5H_2O$ .

Man erhält das Salz leicht aus einer concentrirten Lösung von 1 Mol. Selensäure, 4 Mol. Phosphorsäure ( $PO_4H_3$ ) und 1 Mol. Kaliumhydroxyd beim Stehen derselben über Schwefelsäure.

Es bildet einzelne, klare, stabförmige, mehr oder weniger flache, gerade abgeschnittene Krystalle von etwa 5 mm Länge. Es ist luftbestän-

dig und verwittert nicht über Schwefelsäure. In Wasser ist es leicht löslich; beim Uebergiessen damit trüben sich die Krystalle nicht.

0.4663 g Sbst.: 0.0869 g  $Mg_2P_2O_7$ . — 0.5220 g Sbst.: 0.1708 g Se. —  
0.5220 g Sbst.: 0.2626 g  $K_2SO_4$ . — 0.2522 g Sbst.: 0.0479 g  $Mg_2P_2O_7$ . —  
0.2534 g Sbst.: 0.0823 g Se. — 0.2534 g Sbst.: 0.1261 g  $K_2SO_4$ .

$P_2O_5$ , 5  $SeO_3$ , 3.5  $K_2O$ , 5.5  $H_2O$ .

Ber.  $P_2O_5$  11.77,  $SeO_3$  52.67,  $K_2O$  27.35,  $H_2O$  8.21.

Gef. » 11.88, 12.11, » 52.58, 52.20, » 27.20, 26.91, » —.

### III. Selenatarsenate.

Wir erhielten von diesen Verbindungen, wie bei den Selenatphosphaten, vom Kalium, Rubidium und Ammonium die Selenatmonoarsenate, vom Kalium ausserdem das Pentaselenatdiarsenat. Sie entsprechen nach Bildung und Eigenschaften völlig den Selenatphosphaten.

#### 1. Kaliumselenatmonoarsenat, $As_2O_5$ , 2 $SeO_3$ , 2 $K_2O$ , 3 $H_2O$ .

0.4120 g Sbst.: 0.1751 g  $Mg_2As_2O_7$ . — 0.4015 g Sbst.: 0.0867 g Se. —  
0.4015 g Sbst.: 0.1944 g  $K_2SO_4$ .

$As_2O_5$ , 2  $SeO_3$ , 2  $K_2O$ , 3  $H_2O$ .

Ber.  $As_2O_5$  31.65,  $SeO_3$  34.97,  $K_2O$  25.95,  $H_2O$  7.43.

Gef. » 31.46, » 34.70, » 26.19, » —.

#### 2. Rubidiumselenatmonoarsenat, $As_2O_5$ , 2 $SeO_3$ , 2 $Rb_2O$ , 3 $H_2O$ .

0.3638 g Sbst.: 0.1226 g  $Mg_2As_2O_7$ . — 0.6296 g Sbst.: 0.1100 g Se. —  
0.6296 g Sbst.: 0.3646 g  $Rb_2SO_4$ .

$As_2O_5$ , 2  $SeO_3$ , 2  $Rb_2O$ , 3  $H_2O$ .

Ber.  $As_2O_5$  25.23,  $SeO_3$  27.88,  $Rb_2O$  40.97,  $H_2O$  5.92.

Gef. » 24.95, » 28.08, » 40.53, » —.

#### 3. Ammoniumselenatmonoarsenat,

$As_2O_5$ , 2  $SeO_3$ , 2  $(NH_4)_2O$ , 3  $H_2O$ .

0.3919 g Sbst.: 0.1902 g  $Mg_2As_2O_7$ . — 0.6303 g Sbst.: 0.1538 g Se. —  
0.6303 g Sbst. lieferten beim Erhitzen mit Kalilauge eine Menge Ammoniak,  
welche 38.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Schwefelsäure sättigte.

$As_2O_5$ , 2  $SeO_3$ , 2  $(NH_4)_2O$ , 3  $H_2O$ .

Ber.  $As_2O_5$  35.80,  $SeO_3$  39.56,  $(NH_4)_2O$  16.23,  $H_2O$  8.41.

Gef. » 35.93, » 39.21, » 15.88, » —.

#### 4. Kaliumpentaselenatdiarsenat,

$As_2O_5$ , 5  $SeO_3$ , 3.5  $K_2O$ , 5.5  $H_2O$ .

Dieses Salz scheidet sich aus einer concentrirten Lösung von 1 Mol. Selensäure, 4 Mol. Arsensäure ( $As_2O_5$ ) und 1 Mol. Kaliumhydroxyd beim Verdunsten über Schwefelsäure aus.

Es bildet einzelne, klare, gerade abgeschnittene, flache Prismen.

In Wasser ist es leicht löslich und trübt sich dabei nicht. Es ist luftbeständig und verliert über Schwefelsäure kein Wasser.

0.5275 g Sbst.: 0.1248 g  $Mg_2As_2O_7$ . — 0.7091 g Sbst.: 0.2172 g Se. — 0.7091 g Sbst.: 0.3383 g  $K_2SO_4$ .

$As_2O_5$ , 5  $SeO_3$ , 3.5  $K_2O$ , 5.5  $H_2O$ .

Ber.  $As_2O_5$  17.77,  $SeO_3$  49.09,  $K_2O$  25.49,  $H_2O$  7.65.

Gef. » 17.51, » 49.23, » 25.80, » —

### 261. C. N. Riiber: Die Addition von Brom an Phenylbutadiën.

(Eingegangen am 27. April 1903.)

Das Phenylbutadiën wurde vor einigen Jahren von C. Liebermann und mir aus Allocinnamylidenessigsäure<sup>1)</sup>, später aus Cinnamylidenmalonsäure dargestellt<sup>2)</sup>. Derselbe Kohlenwasserstoff ist von A. Klages<sup>3)</sup> auch aus dem Styrylchloräthan erhalten worden. Auf Veranlassung und mit freundlicher Zustimmung des Hrn. Prof. Liebermann habe ich diesen reactionsfähigen Kohlenwasserstoff näher untersucht und werde in den folgenden Zeilen zunächst über die Bromaddition berichten.

Das zu den Versuchen erforderliche Phenylbutadiën wurde durch Verschmelzen der Cinnamylidenmalonsäure gewonnen, im Wesentlichen in derselben Weise, wie l. c. beschrieben ist. Es vereinigt sich momentan mit Brom zu einem Dibromid und sehr langsam mit weiteren zwei Atomen Brom zu einem Tetrabromid.

Phenylbutadiën-dibromid,  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH : CH \cdot CH_2Br$ , wurde in der Weise dargestellt, dass in eine abgekühlte Lösung von 1 Volumen Kohlenwasserstoff in 10 Volumen reinem, trockenem Chloroform so lange ein Gemisch von 1 Volumen trockenem Brom in 4 Volumen Chloroform eingetropt wurde, bis die braune Farbe eben bestehen blieb. Das Chloroform wurde unter schwachem Erwärmen mittels eines Stromes trockner Luft vertrieben und der krystallinische Rückstand aus niedrig siedendem Ligroïn umkrystallisirt. Aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff krystallisirt das Dibromid in grossen, schön ausgebildeten, schwach gelblichen Pyramiden. Schmp.  $94^0$ .

0.1847 g Sbst.: 0.2778 g  $CO_2$ , 0.0589 g  $H_2O$ . — 0.1795 g Sbst.: 0.2336 g AgBr.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2401 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2696 [1902].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 2649 [1902].