

des Esters ist demnach unrichtig). Der Dimethylpyridazindicarbonsäureester siedet bei Atmosphärendruck unter erheblicher Zersetzung bei 275°. Im luftverdünnten Raum, bei 22 mm Druck, destilliert die Substanz unter geringer Zersetzung bei 200°.

0.1671 g Sbst.: 0.3506 g CO<sub>2</sub>, 0.0988 g H<sub>2</sub>O. — 0.197 g Sbst.: 20.5 ccm N (24° 732 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 57.16, H 6.35, N 11.11.  
Gef. » 57.22, » 6.56, » 11.22.

#### 438. Eduard Jordis: Ueber Doppelsalze des Antimontrichlorids.

(Eingegangen am 15. Juli 1903.)

Erwägungen, welche durch die Werner'schen Anschauungen über die Constitution anorganischer complexer Verbindungen entstanden sind, veranlassten mich, Untersuchungen über die Doppelsalze des Antimon-Trichlorids und -Trisulfids zu beginnen. Mein Ziel ist einerseits die Entstehungsbedingungen dieser Körper genau festzulegen, andererseits zu untersuchen, ob nicht auch hier<sup>1)</sup> Abkömmlinge bestimmter complexer Säuren vorliegen könnten. Seit längerer Zeit arbeitet Hr. Seidel unter meiner Leitung über die Alkalidoppelsalze des Antimonchlorids. Der Aufsatz des Hrn. Ephraim<sup>2)</sup> veranlasst mich, schon jetzt einige Ergebnisse der Untersuchung zu veröffentlichen, um Hrn. Seidel das Arbeitsfeld zu sichern. Die Untersuchung geht übrigens von ganz anderen Gesichtspunkten aus, als die des Hrn. Ephraim.

Dieser nimmt, ähnlich wie Werner, an, dass nur bis zu einer gewissen Höchstzahl Metall-, z. B. Alkalihalogene mit anderen, z. B. Schwermetallhalogenen zusammentreten können. Diese Höchstzahl wird aber nicht immer erreicht, wobei zu unterscheiden ist zwischen solchen Fällen, in denen sie durch passend gewählte Versuchsbedingungen noch erzielt werden kann und solchen, in denen dies auf keine Weise gelingt. Dabei ergäbe sich die Regel, dass die Bindefähigkeit für z. B. Alkalihalogene sinkt: 1. mit steigendem Atomgewicht des positiveren (Alkali) Metalls; 2. mit fallendem Atomgewicht des negativeren (Schwer-) Metalls; 3. mit steigendem Atomgewicht des Halogens.

<sup>1)</sup> J. Wagner, zur Isomerie der Cyanverbindungen. Verhandl. d. Naturf. und Aerzte 2, 1 [1903] 69, f.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 1815—1824 [1903].

Der Grund liege in sterischen Hinderungen, was durch Literaturbelege<sup>1)</sup> und neu dargestellte Körper bewiesen wird. Es ergibt sich danach, dass jeder Bestandteil eines Doppelsalzes einen besonderen Einfluss ausübt, sodass sich durch Variationen die Eigenschaften in bestimmter voraussehbarer Weise ändern. Einige Ausnahmen sucht Ephraim durch Hilfsannahmen zu deuten.

Grossmann<sup>2)</sup> hat alsbald darauf hingewiesen, dass auch noch andere Thatsachen der Ephraim'schen Regel widerstreiten. Er versucht das Atomvolumen als weiteren Factor heranzuziehen, an das aber schon Ephraim offenbar denkt, wenn er von der »räumlichen Grösse der Atome« oder »Atomgrösse« spricht.

Ephraim weist die Einwände zurück<sup>3)</sup>, bis auf einige »Ausnahmen«, die bestehen bleiben.

Die der organischen Chemie entlehnte und von Ephraim benutzte Anschauungsweise ist zwar ein bequemes, aber auf anorganischem Gebiete kein vollkommen genügendes Hilfsmittel der Verdeutlichung von Thatsachen, wie auch ein näheres Studium der Werner'schen Arbeiten zeigt. Denn die feineren Unterschiede ganz analog constituirter Körper<sup>4)</sup> lassen sich dadurch nicht wiedergeben. Wie auch die Atome aneinandergelagert gedacht sein mögen, stets müssen ja gewisse Kräfte vorhanden sein, welche sie zusammenhalten. Diese müssen für jedes Atom von bestimmter Art und Grösse sein, daher muss jede Aenderung eines Bestandtheils auch eine Aenderung im Wechselspiel dieser Kräfte, mithin in den Eigenschaften der Verbindungen hervorrufen. Solche Aenderungen lassen sich aber nur zahlenmässig festlegen durch quantitative Messung irgend welcher zweckmässig gewählter Eigenschaften; die Unterschiede dieser Zahlen werden dann den Energieänderungen im Salze in irgend einer Art proportional sein.

Voraussetzung solcher Messungen sind wohldefinierte Salze; in den Doppelsalzen des Antimon-Trichlorids und -Trisulfids besitzt man diese noch nicht, wie die Literaturangaben zeigen. Der Weg zu klaren Vorstellungen über sie ist von van't Hoff u. v. a. vorgezeichnet: man muss die Gleichgewichtszustände bei Bildung der Doppelsalze genau feststellen. Erst hierdurch erlangt man auch Kenntniss der vergleichbaren Zustände. Denn die übliche Darstellung der Salze unter-

<sup>1)</sup> In der Tabelle S. 1818 fehlen zahlreiche bekannte Verbindungen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 1600—1605 [1903].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 36, 1912—1914 [1903].

<sup>4)</sup> James Locke, Zeitschr. für anorg. Chem. 33, 58—80 [1902]; Jordis, Zeitschr. für angew. Chem. 1902, 911.

richtet gewöhnlich nur über das, was bei zufälliger Concentration und bei Zimmertemperatur erfolgt, weil der Masse des Wassers und dem Einfluss wechselnder Temperaturen kein besonderer Werth beigelegt wird. Nun ist aber bekannt, dass einzelne Doppelsalzformen nur unter sehr engbegrenzten Versuchsbedingungen entstehen. Es bedarf daher einer sehr sorgfältigen Untersuchung mit folgerichtiger Variation aller Componenten und der Temperatur, um zu entscheiden, ob eine Höchstzahl und welche erreichbar ist.

Die in der Literatur beschriebenen Doppelsalze mit Antimontrichlorid sind aus Lösungen ihrer Componenten spontan, durch Einengen oder durch Zusätze erhalten worden. Diesen Weg haben wir zur Controlle zuerst beschritten, dann aber den anderen benutzt, eine oder mehrere der Componenten constant zu halten und eine zweite und die Temperatur zu variiren; hierbei mussten die Ergebnisse der ersten Reihe wiedergefunden werden.

Die Untersuchung begann mit einer im Verhältniss  $K_3SbCl_6$  angesetzten Lösung, I L = 399.4 g, der die zur Lösung des gefällten Oxychlorids nöthige Menge Salzsäure zugefügt worden war. Auf dem Wasserbad wurden immer 18 g abgedampft und dann zur Krystallisation bei Seite gesetzt. Die ersten Krystalle fielen, als 90 g abgedampft waren. Dann wurde weiter fractionirt krystallisirt, wie die folgende Tabelle zeigt, und ausser den Krystallen auch die Mutterlauge nach Bedarf untersucht; die Ergebnisse sind auf molekulare Verhältnisse berechnet angegeben. I L bedeutet erste Lauge, I K Krystalle aus dieser Lauge.

No.	ver- dampft g	erhalten			Krystalle				Mutterlauge				Formel 1 Sb Cl <sub>3</sub> mit
		bei °C	g	Sb	K	Cl	H <sub>2</sub> O	Sb Cl <sub>3</sub>	KCl	HCl	H <sub>2</sub> O		
I L	90	—	—	—	—	—	—	1	2.81	5.66	64.15	—	
I K	—	0	15	1	127.7	122.3	(0.88) <sup>1)</sup>	—	—	—	—	123 KCl	
II L	54	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
II K	—	20	7	1	44.8	47.6	(0.79) <sup>1)</sup>	—	—	—	—	44.7 KCl	
III L	36	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
III K	—	20	11	1	2.37	5.25	(0.27) <sup>1)</sup>	—	—	—	—	2.3 KCl	
IV L	9	—	—	—	—	—	—	1	1.24	1.70	15.50	—	
IV K	—	20	16	1	2.35	—	—	—	—	—	—	2.3 KCl	
V L	0	—	—	—	—	—	—	1	0.85	0.87	6.93	—	
V K	—	20	5.5	1	1.44	4.40	0.87	—	—	—	—	1.4 KCl.0.9 H <sub>2</sub> O	
VI L	—	—	—	—	—	—	—	1	0.51	1.14	7.26	—	
VI K	—	20	5.5	1	0.78	3.93	1.68	—	—	—	—	0.78 KCl.0.15 HCl 1.68 H <sub>2</sub> O	

<sup>1)</sup> Verlust beim Erhitzen auf 105°.

Dem zuerst ausfallenden Chlorkalium sind steigende Mengen Antimonchlorid oder Doppelsalz beigemischt, bis ein constantes Verhältniss von annähernd  $2\text{KCl} \cdot \text{SbCl}_3$  erreicht ist; darüber hinaus sinkt die Menge des Chlorkaliums mehr und mehr bis unter das Verhältniss  $\text{KCl} \cdot \text{SbCl}_3$ . Die Salze KI und KII sind Gemenge, die anderen erweisen sich bei der krystallographischen Untersuchung als einheitliche, optisch isotrope, hexagonale Prismen oder sehr steile Pyramiden. Die Körper VK und VIK sind sehr hygroskopisch <sup>1)</sup> und zerfliessen an der Luft. Wenn bei  $20^\circ$  nichts auskrystallisirte, wurde bei  $0^\circ$  gearbeitet. Aus der Mutterlauge von V liess sich auf dem Wasserbad nichts mehr abdampfen; nach drei Wochen hatte sich im luftdicht verstopften Glase aber ein Krystallbrei VI aus ihr gebildet.

Zur Controlle wurde die Mutterlauge II, aus der zuerst das Doppelsalz III erhalten worden war, in 5-fach grösserer Menge aus den Componenten hergestellt und damit wie vorher beschrieben verfahren; es entstanden dieselben Verbindungen. Auch wenn die bei  $100^\circ$  gesättigte Lauge II auf verschiedene Temperaturen  $40^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $0^\circ$  nur abgekühlt wurde, erhielt man dasselbe Salz.

Nun wurde von Mutterlauge II nur die Menge des Wassers um 100 g vermindert, die anderen Componenten aber in derselben Menge genommen wie vorher, und ebenfalls stufenweise auf  $40^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $0^\circ$  und  $-10^\circ$ , ohne abzdampfen, nur abgekühlt. Jetzt erhielt man zuerst zweimal Chlorkalium mit 3.6 bzw. 5.8 pCt.  $\text{SbCl}_3$  und erst bei  $0^\circ$  nach Entfernung der beiden ersten Fractionen das Doppelsalz  $2\text{SbCl}_3 \cdot 5\text{KCl}$ . Bei  $-10^\circ$  fiel ein Salz der Formel  $\text{SbCl}_3 \cdot 6\text{KCl}$  in kleinen einheitlichen optisch isotropen Krystallen. Auch hier ergaben Controlversuche bis  $0^\circ$  immer dasselbe; die Zusammensetzung der Fraction bei  $-10^\circ$  ist aber abhängig von der Menge Salz, die man vorher den Laugen entzogen hatte. Da es sehr schwer ist, im Sommer bei  $-10^\circ$  zu arbeiten, besonders abzusaugen und abzupressen, werden erst Versuche im Winter genaueres ergeben. Man erkennt aber, wie vorauszusehen, deutlich den Einfluss der Masse des Wassers.

Die Mutterlaugen färben sich beim Eindampfen gelb; in ihnen sind die Krystalle der Doppelsalze ganz klar, werden aber beim Nutschen trübe und mehr oder weniger gelblich. Zusatz von Ammoniak<sup>2)</sup> zu den Lösungen, Aufbewahren in einer Ammoniakatmosphäre war ohne Einfluss auf die Farbe; ob Sauerstoff oder vielleicht Spuren von Schwefelwasserstoff einwirken, muss untersucht werden. Mit Natriumfolie umwickelt, explodiren die Doppelsalze durch Schlag<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Poggiale, C. r. 20, 1180 [1845].

<sup>2)</sup> van Bemmelen, Meerburg und Noodt, Zeitschr. anorg. Chem. 33, 272—310 [1903].

<sup>3)</sup> Flückiger, Pogg. Ann. 87, 245 [1852].

Diese Versuche, von denen die genauen analytischen Belege vorliegen und nach Abschluss dereinst veröffentlicht werden, beweisen, wie sehr die Verhältnisse von äusseren Umständen abhängen, eine Erscheinung, die natürlich nach den Lehren der physikalischen Chemie vorausgesehen werden musste. Sie zeigen aber auch, dass die Doppelsalze keineswegs immer genau der Formel z. B.  $2\text{KCl} \cdot \text{SbCl}_3$  entsprechen, sondern bald etwas mehr  $\text{KCl}$ , bald etwas mehr  $\text{SbCl}_3$  enthalten, ja dass zwischen  $\text{SbCl}_3$  und  $3\text{KCl} \cdot \text{SbCl}_3$  wahrscheinlich jede denkbare Stufe dargestellt werden kann. Daber sind auch die Formeln Saunders' u. A.  $10\text{SbCl}_3 \cdot 23\text{KCl}$  keineswegs zweifelhaft, sondern, vollkommen den Thatsachen entsprechend, als  $1\text{SbCl}_3 \cdot 2.3\text{KCl}$  zu schreiben. Man hat es eben hier neben der nach diesen Funden doch zweifelhaften Doppelsalzbildung auf alle Fälle noch mit isomorpher Beimischung von  $\text{KCl}$  zum Doppelsalz zu thun, die weiterhin in einer Beimischung von  $\text{SbCl}_3$  zum Doppelsalz  $\text{KCl} \cdot \text{SbCl}_3$  wiederkehrt. Denn diese Körper sind krystallographisch durchaus einheitlich und keine Gemenge. Seit den Untersuchungen Retgers' sind derartige Dinge ja durchaus nicht mehr erstaunlich. Merkwürdig dagegen ist der Körper  $6\text{KCl} \cdot \text{SbCl}_3$ , über den noch weitere Erfahrungen gesammelt werden müssen; ein Salz  $\text{SbCl}_3 \cdot 6\text{CsCl}$  und  $\text{SbCl}_3 \cdot 6\text{RbCl}$  ist schon beschrieben<sup>1)</sup>.

Bei den weiteren Versuchen wurde zu einer gewogenen Menge reinen Antimontrichlorids zuerst bei constanter Temperatur Wasser gegeben, dann die Temperatur bei constanter Wassermenge geändert u. s. w., dann zu einer Lösung von bestimmtem  $\text{SbCl}_3$ -Gehalt Chlorkalium zugesetzt und wieder die Temperatur variirt. Auch hier konnten Verbindungen bis zu  $2\text{KCl} \cdot \text{SbCl}_3$  nachgewiesen werden. Die Versuche werden fortgesetzt.

Handversuche mit Kochsalz statt Chlorkalium zeitigten andere Ergebnisse.

Die Verhältnisse sind also in der That so verwickelt, wie man vorhersehen konnte, und erst nach langwierigen Studien wird es möglich sein zu sagen, welche Verbindungen zwischen den einzelnen Metallhalogenen möglich sind. Dann vielleicht kann man an das Studium gemischter Lösungen mit drei und noch mehr verschiedenen Halogeniden denken, das naturgemäss noch weit schwieriger ist.

Bei dieser Sachlage jetzt schon weitgehende Theorien mit lückenhaftem Material aufzubauen, erscheint mir unzweckmässig. Die

<sup>1)</sup> Saunders, Am. Chem. Journ. 14, 152.

anorganische Chemie bedarf vor Allem genauer allseitiger Beschreibungen ihrer Verbindungen; liegen diese vor, so werden sich die allgemeinen Beziehungen und Gesetze von selbst ergeben.

Erlangen, Chemisches Universitätslaboratorium.

439. H. Thoms und C. Mannich: Ueber die Richtung der Wasserabspaltung aus hochmolekularen secundären Alkoholen.

[Mittheilung aus dem Pharmaceutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Juli 1903.)

Anlässlich einer Arbeit über die Ketone des ätherischen Rautenöles<sup>1)</sup>, das Nonylmethylketon und das von dem Einen von uns<sup>2)</sup> aufgefundene Heptylmethylketon, wurden Darstellung, Eigenschaften und Reactionen der zugehörigen secundären Alkohole näher untersucht. Ueber die Ergebnisse dieser Arbeit soll in Folgendem berichtet werden:

Das Nonylmethylcarbinol ist bereits von Giesecke<sup>3)</sup> durch Reduction aus dem Nonylmethylketon dargestellt worden. Er giebt an, dass die Reduction »äusserst schwierig« ist, so dass er den Alkohol nur durch wochenlanges Schütteln mit Natriumbisulfit von unverändertem Keton befreien konnte. Nach dem unten angegebenen Verfahren verläuft indessen die Reaction sehr glatt, so dass man das Nonylmethylcarbinol leicht in einer Ausbeute bis zu 75 pCt. der Theorie erhält. Nach derselben Methode konnte mit gleich gutem Erfolge aus dem Heptylmethylketon das Heptylmethylcarbinol gewonnen werden.

Bei der Reduction sowohl des Heptylmethylketons, wie des Nonylmethylketons entstehen hochsiedende Oele, die bei der Destillation mit Wasserdämpfen im Rückstande verbleiben. Diese Producte sind nicht einheitlich. Wegen des geringen Sauerstoffgehaltes können sie nur zum kleinsten Theil aus dem zu erwartenden Pinakon  $C_{22}H_{46}O_2$  bestehen. Wahrscheinlich wirkt das Natriumalkoholat condensirend auf die Ketone ein, so dass — unter Zusammentritt von 2 oder 3 Molekülen — Körper entstehen, die dem von Markownikoff und Zuboff beschriebenen Di- und Tri-Caprylalkohol<sup>4)</sup> an die Seite zu stellen sind. —

Am Nonylmethylcarbinol und Heptylmethylcarbinol wurde nun zu ermitteln versucht, in welcher Richtung eine Wasserabspaltung aus

<sup>1)</sup> C. Mannich, diese Berichte 35, 2144 [1902].

<sup>2)</sup> H. Thoms, Ber. d. d. pharm. Ges. 11, 3 [1901].

<sup>3)</sup> Giesecke, Zeitschr. für Chem. 1870, 428.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 34, 3246 [1901].