

und im Vacuum zur Trockne verdampft. Die Analyse des so erhaltenen Körpers ergab:

$C_3H_{10}NS_3O_8Na_3$. Ber. C 10.2, H 2.8, N 4.0, S 27.2, Na 19.5.
Gef. » 10.5, » 2.6, » 4.1, » 26.6, » 18.5.

Löst man den Körper in Wasser und fällt partiell mit Methylalkohol, so ist im Stickstoffgehalt der einzelnen Fractionen kein Unterschied zu constatiren.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Januar 1905.

189. R. F. Weinland und Hans Schmid:

Ueber Halogendoppelsalze des vierwerthigen Antimons.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 21. Februar 1905; vorgetragen i. d. Sitz. von Hrn. W. A. Roth.)

Vom vierwerthigen Antimon sind bis jetzt folgende Halogendoppelsalze in der Litteratur beschrieben worden: 1. das von Setterberg¹⁾ dargestellte Antimontetrachlorid-Cäsiumchlorid, $SbCl_4 \cdot 2CsCl$, 2. das von Bošek²⁾ erhaltene Kaliumsalz $2SbCl_4 \cdot 3KCl$, 3. das von Weinland und Feige³⁾ beobachtete Bromiddoppelsalz vom Rubidium, $SbBr_4 \cdot 2RbBr$.

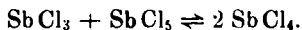
Das Setterberg'sche Cäsiumchlorid-Antimontetrachlorid krystallisirt in Octaëdern, die im auffallenden Lichte schwarz sind. Es wurde von Wells und Metzger⁴⁾ aufs neue dargestellt, welche Autoren constatirten, dass es mit Cäsiumchlorid-Bleitetrachlorid isomorph ist; je nach dem Gehalt an Antimonsalz sind die isomorphen Mischungen hell- bis dunkel-grün. Wells und Metzger halten die Vierwerthigkeit des Antimons hierdurch für bewiesen und sie rechnen das Setterberg'sche Cäsiumsalz zu den bekannten Doppelsalzen der vierwerthigen Elemente vom Typus des Kaliumplatinchlorids. Setterberg hatte die Frage, ob das Antimon in seinem Salze vierwerthig ist, noch offen gelassen und es für möglich gehalten, dass es eine Doppelverbindung von drei- und fünfwerthigem Antimon ist. Für die Vierwerthigkeit des Antimons in diesem Salze spricht auch noch seine dunkelviolettblaue Farbe; die Doppelchloride des dreiverthigen Antimons sind bekanntlich farblos, die vom fünfwerthigen schwach grünlich gelb⁵⁾.

1) Oefversigt K. Vedtenskaps Akademiens Förhandlingar, 1882, 6, 27.

2) Journ. chem. Soc. 67, 516 [1895]. 3) Diese Berichte 36, 259 [1903].

4) Amer. chem. Journ. 26, 268 [1901]. 5) Diese Berichte 36, 247 [1903].

Da Weinland und Feige, wie oben erwähnt, ein Rubidiumsalz des Antimontetrabromids beobachtet hatten, vermutheten wir, dass auch das Antimontetrachlorid ausser dem genannten Cäsiumsalz noch andere Doppelsalze bilden würde¹⁾. Es zeigte sich, dass dies der Fall ist. Zunächst gelang es uns, ein Rubidiumchlorid-Antimontetrachlorid, $\text{SbCl}_4 \cdot 2\text{RbCl}$, darzustellen. Es ist wie das Cäsiumsalz im auffallenden Lichte schwarz und bildet nach freundlicher Mittheilung von Hrn. Privatdocent Dr. Sommerfeldt wie jenes reguläre Oktaëder. Herr Dr. Sommerfeldt vermuthete, dass sich von diesem Salze isomorphe Mischungen mit Rubidiumplatinchlorid darstellen lassen würden. Dies ist in der That möglich: es lassen sich Salze mit wechselnden Mengen Platin erhalten, welche je nach dem Gehalt an Antimon mehr oder weniger dunkelviolett gefärbt sind. Diese Fähigkeit der Doppelsalze des Antimontetrachlorids mit den Platinchloriddoppelsalzen und, wie wir weiterhin constatirten, mit den Zinntetrachloriddoppelsalzen isomorphe Mischungen zu bilden, ermöglichte es uns, ausser dem Rubidiumsalz noch ein Ammonium- und ein Kalium-Salz, welche wir rein nicht erhalten konnten, in isomorpher Mischung mit den entsprechenden Platin-(Zinn)-Tetrachloridsalzen darzustellen. Während nämlich das Cäsiumsalz sich beim Zusammenbringen von Antimon-Trichlorid, -Pentachlorid und Cäsiumchlorid in salzsaurer Lösung sofort ausscheidet, sind für die Abscheidung des Rubidiumsalses in reinem Zustande ganz bestimmte Mengen- und Concentrations-Verhältnisse erforderlich. In einer Lösung von Antimontrichlorid und Antimonpentachlorid existirt nach unseren Beobachtungen ein Gleichgewichtszustand zwischen diesen und Antimontetrachlorid:



Vermischt man die farblose salzsaure Lösung des Antimontrichlorids mit der grünlich-gelben des Antimonpentachlorids in äquimolekularen Mengen, so erhält man je nach der Concentration der Salzsäure mehr oder weniger gelbbraun gefärbte Flüssigkeiten, und zwar sind die Lösungen um so dunkler, je grösser der Gehalt an Salzsäure ist, und sie enthalten, je dunkler sie sind, destomehr vierwerthiges Antimon. Ebenso färben sich die Lösungen beim Erwärmen dunkler; sie enthalten also in der Hitze mehr Tetrachlorid, was damit übereinstimmt, dass wir einige Salze nur aus solchen heissen Lösungen erhalten konnten. Auch beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Antimontrichlorid in Salzsäure bildet sich intermediär Antimontetrachlorid, was man daran sieht, dass die Lösung

¹⁾ Auf das Bošeck'sche Salz werden wir weiter unten zurückkommen.

sich zunächst dunkelbraun färbt und bei weiterem Einleiten die hellgrünlich-gelbe Farbe des Antimonpentachlorids annimmt.

Die Abscheidung eines Salzes des Antimontetrachlorids ist hier nach davon abhängig, dass man Bedingungen herstellen kann, unter denen 1. möglichst viel vierwerthiges Antimon vorhanden ist und unter welchen 2. das Tetrachloriddoppelsalz schwerer löslich ist als die Doppelsalze der beiden anderen. Für das Ammoniumsalz vermochten wir die Bedingungen der Reindarstellung nicht herzustellen; es schieden sich stets gleichzeitig neben den schwarzen Krystallen farblose von Doppelsalzen des Antimon-Trichlorids und -Pentachlorids aus. Bei allen Versuchen, das Kaliumsalz darzustellen, schieden sich immer Doppelsalze des drei- und fünf-werthigen Antimons aus; wir erhielten es, wie oben angegeben, nur in isomorpher Mischung mit Kaliumplatinchlorid und Kaliumzinnchlorid. Dieser Isomorphismus der genannten Antimonverbindungen mit den entsprechenden des vierwerthigen Platins und Zinns ist ein weiterer Beweis für die Vierwerthigkeit des Antimons in ihnen.

Ausser den angeführten Salzen der Form $SbCl_6R_2$ beobachteten wir noch eine Anzahl von Verbindungen von brauner bis schwarzbrauner Farbe. Sie enthalten drei- und fünf-werthiges Antimon. Die Menge des Letzteren erfährt man durch Erhitzen der Salze mit Jodkalium in salzsaurer Lösung und Bestimmung des abdestillirten Jods mit Thiosulfat. Aus der Farbe der Körper glauben wir schliessen zu können, dass ein Theil des Antimons in ihnen vierwerthig ist. Hiernach erscheinen sie als Doppelverbindungen der Form $SbCl_6R_2$ mit Doppelsalzen des Antimon-Trichlorids und -Pentachlorids. Alle diese Salze enthalten eigenthümlicher Weise Antimon und Chlor im atomistischen Verhältniss 1:6. Wir haben folgende Salze erhalten:

1. $SbCl_6Rb_2 \cdot 2SbCl_6Rb_3$,
2. $SbCl_6(NH_4)_2 \cdot SbCl_6(NH_4)_3$,
3. $4(SbCl_6H_2 \cdot 2C_5H_5N) \cdot (SbCl_6H_3 \cdot 3C_5H_5N)$,
4. $2(SbCl_6H_2 \cdot 2C_5H_5N) \cdot (SbCl_6H \cdot C_5H_5N)$.

Im Gegensatz zu den meistens hygroskopischen Doppelsalzen des Antimontrichlorids und Antimonpentachlorids sind alle angeführten Salze, sei es, dass sie ausschliesslich vierwerthiges Antimon, sei es, dass sie ausserdem drei- und fünf-werthiges enthalten, an der Luft ganz beständig. Auch sind sie sämmtlich frei von Krystallwasser. Wasser zersetzt sie sogleich unter Abscheidung weisser Oxyde.

Wie oben erwähnt, beschreibt Bošek ein Salz der Formel $2\text{SbCl}_4 \cdot 3\text{KCl}$. Er beobachtete es bei Gelegenheit seiner Versuche über die Oxydation von Antimon zu Antimonsäure durch Kaliumchlorat in salzsaurer Lösung. Es hatte sich einmal aus einer derartigen Lösung in citronengelben, zerfliesslichen Krystallen ausgeschieden. Wiederholte Versuche Bošek's, dieses Salz aus einer Lösung von Antimontrichlorid, Antimonpentachlorid und Kaliumchlorid in den verschiedensten Verhältnissen zu erhalten, waren erfolglos. Im Hinblick darauf, dass alle bis jetzt dargestellten Salze, welche vierwerthiges Antimon enthalten, braun bis schwarzbraun bis dunkelviolet gefärbt sind, und dass auch die isomorphe Mischung des von uns dargestellten Kaliumsalzes mit Kaliumplatinchlorid im Verhältniss $\text{Sb} : \text{Pt} = 1.0 : 1.48$ noch dunkelviolet gefärbt ist, im Hinblick ferner darauf, dass alle diese Salze luftbeständig sind, und dass wir endlich eine analog zusammengesetzte Verbindung nie beobachteten, halten wir es für wenig wahrscheinlich, dass Bošek ein Salz des vierwerthigen Antimons in den Händen hatte.

Experimenteller Theil.

1. Rubidiumsalze.

a) SbCl_6Rb_2 . Zur Darstellung dieses und aller folgenden Salze wurde eine Lösung verwendet, welche äquimolekulare Mengen Antimontrichlorid und -Pentachlorid enthielt, und die in der Art dargestellt wurde, dass man eine beliebige Menge Antimontrioxyd in Salzsäure löste, die Lösung in zwei Theile theilte, den einen Theil mit Chlor sättigte und nach Entfernung des überschüssigen Chlors durch Erwärmen den anderen Theil der Lösung hinzufügte.

Man erhält das Rubidiumsalz, indem man eine Lösung von 2.3 g Rubidiumcarbonat in etwa 10 g concentrirter Salzsäure zu einer solchen von 1.4 g Antimonoxyd in Salzsäure, die zur Hälfte mit Chlor gesättigt ist, hinzufügt, mit concentrirter Salzsäure auf etwa 50 ccm bringt und im Becherglas auf freiem Feuer auf 22.0 g eindampft. Man fügt zu der heissen Lösung 8.0 g concentrirte Salzsäure (von 37 pCt.) und kühlt sofort mit Wasser ab. Hierbei scheidet sich das Rubidiumsalz im Verlauf weniger Minuten als schwarzer, krystallinischer Niederschlag ab. Man saugt ihn sofort ab und trocknet ihn auf Thon.

Das Salz bildet ein schwarzes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver, unter dem Mikroskope glänzende Octaëder; dünne Splitter sind rothviolett durchscheinend. Auch der Strich ist violett. Wasser zersetzt sogleich unter Abscheidung weisser Antimonoxyde.

0.2583 g Sbst.: 0.4470 g AgCl . — 0.4792 g Sbst.: 0.1838 g Antimon-sulfid + Schwefel, davon 0.1400 g = 0.1231 g Sb_2S_3 . — 0.4671 g Sbst., mit

HCl und KJ erhitzt, verbrauchten 9.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.4792 g Sbst.: 0.2476 g Rb_2SO_4 .

SbCl_6Rb_2 . Ber. Sb 23.86, Sb 5-werthig 11.93, Cl 42.23, Rb 33.91.
Gef. » 24.09, » » 12.21, » 42.79, » 33.07.

^{IV} b) $\text{SbCl}_6\text{Rb}_2 \cdot 2\text{SbCl}_5\text{Rb}_3$. Man verfährt zur Darstellung dieses Salzes genau wie beim vorigen, nur unterlässt man den Zusatz von concentrirter Salzsäure zu der eingedampften Lösung. Aus dieser Flüssigkeit scheidet sich das Salz beim Erkalten und beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur in guter Ausbeute aus. Es bildet braune, glänzende, durchsichtige, sechsseitige Blättchen.

0.2016 g Sbst.: 0.3054 g AgCl. — 0.5445 g Sbst.: 0.1828 g Antimon-sulfid + Schwefel, wovon 0.1534 g = 0.1394 g Sb_2S_3 . — 0.5628 g Sbst., mit HCl und KJ erhitzt, verbrauchten 3.45 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.5445 g Sbst.: 0.3440 g Rb_2SO_4 .

^{IV} $\text{SbCl}_6\text{Rb}_2 \cdot 2\text{SbCl}_5\text{Rb}_3$. Ber. Sb 21.44, Sb 5-werthig 3.57, Cl 37.94, Rb 40.62.
Gef. » 21.79, » » 3.66, » 37.46, » 40.43.

2. Ammoniumsalze.

a) $(\text{Sb}, \text{Pt})\text{Cl}_6(\text{NH}_4)_2$. Man fügt zu der, wie beim Rubidiumsals beschrieben, erhaltenen Lösung von vierwerthigem Antimon und von Chlorammonium (im molekularen Verhältniss $\text{Sb}:\text{NH}_4\text{Cl} = 1:1$) in rauchender Salzsäure eine mit concentrirter Salzsäure stark verdünnte Lösung von Platinchloridchlorwasserstoffsäure hinzu. Die isomorphe Mischung des Ammoniumantimonchlorids mit dem Ammoniumplatinchlorid scheidet sich fast augenblicklich in Form eines schwarzen Niederschlages aus.

Es lassen sich je nach der Menge der zugesetzten Platinchloridchlorwasserstoffsäure bräunlich-violette, durchsichtige bis undurchsichtige, schwarze Krystalle darstellen. Es sind Würfel und Octaëder, sowie Combinationen von beiden, die häufig sternförmig angeordnet sind.

Die Probe der unten angeführten Analyse enthielt auf 1 Mol. Antimontetrachlorid-Ammoniumchlorid 0.367 Mol. Ammoniumplatinchlorid.

Bei der Analyse verfahren wir, um alle Bestandtheile in einer Portion zu bestimmen, folgendermaassen: Wir erhitzen zuerst mit einer Kaliumsulfid-lösung und bestimmten so das Ammoniak. Aus dem Rückstand fällten wir in der Wärme mit verdünnter Schwefelsäure die Sulfide des Antimons und Platins und bestimmten im Filtrate dieser das Chlor. Die Sulfide trennten wir durch Erhitzen im Salzsäurestrom.

0.4383 g Sbst.: lieferten soviel Ammoniak, dass 10.40 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl gesättigt wurden, ferner 0.9661 g AgCl und 0.2473 g Sulfidgemenge; von diesem

gaben 0.2139 g 0.0507 g Pt und 0.2887 g Antimonsulfid + Schwefel; von
 Letzterem lieferten 0.1857 g 0.0768 g Sb_2S_3 .

Gef. Sb 22.49, Pt 13.39, Cl 54.50, NH_4 8.53.

Hiernach verhalten sich:

$(\text{Sb, Pt}): \text{Cl}: \text{NH}_4 = 1.0 : 6.01 : 1.84,$

wobei

$\text{Sb}: \text{Pt} = 1.0 : 0.367.$

b) $(\text{Sb, Sn})\text{Cl}_6(\text{NH}_4)_2$. Man verfährt zur Darstellung genau wie
 beim vorigen Salz unter Verwendung einer Lösung von Zinntetra-
 chlorid oder von Ammoniumzinnchlorid in Salzsäure. Es lassen sich
 leicht hell- bis dunkel-violette Mischungen in jeder Abstufung herstellen.

Bei der Analyse wurde verfahren wie beim vorigen Körper. Das Gemisch
 von Zinnsulfid und Antimonsulfid wurde in concentrirter Salzsäure gelöst,
 durch Chlor das Antimon zu fünfwerthigem oxydirt, das überschüssige Chlor
 durch Kohlensäure verjagt und die Menge des Antimons durch Bestimmung
 des beim Erhitzen der Lösung mit Jodkalium entweichenden Jods erhalten.
 Das Zinn wurde aus der Differenz berechnet.

0.4432 g Sbst. lieferten soviel Ammoniak, dass 11.6 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl ge-
 sättigt wurden, ferner 1.0370 g AgCl; ausserdem wurden zur Bindung des
 ausgeschiedenen Jods 12.45 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht.

Gef. Sb 16.68, Sn 15.88, Cl 57.85, NH_4 9.41.

Hiernach verhalten sich:

$(\text{Sb, Sn}): \text{Cl}: \text{NH}_4 = 1.0 : 5.96 : 1.90,$

wobei

$\text{Sb}: \text{Sn} = 1.0 : 0.91.$

c) $\overset{\text{IV}}{\text{Sb}}\text{Cl}_6(\text{NH}_4)_2 \cdot \overset{\text{III}}{\text{Sb}}\text{Cl}_6(\text{NH}_4)_3$. Dieses Salz erhält man auf die-
 selbe Weise wie das braune Rubidiumsals; aber es entsteht auch,
 wenn Antimon-Trichlorid und -Pentachlorid in beliebigen Verhältnissen
 vorhanden sind. Es bildet ebenfalls braune, glänzende, sechsseitige
 Blättchen und unterscheidet sich vom Rubidiumsals in seiner Zu-
 sammensetzung dadurch, dass auf ein Mol. Tetrachloridsals ein Mol.
 Trichloridsals kommt.

I. 0.1852 g Sbst.: 0.4190 g AgCl. — 0.3017 g Sbst.: 0.1988 g Antimon-
 sulfid + Schwefel, davon 0.1753 g = 0.1183 g Sb_2S_3 . — 0.4112 g Sbst. lieferten
 soviel NH_3 , dass 12.95 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl gesättigt wurden. — 0.4936 g Sbst.
 verbrauchten zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 6.75 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

II. 0.1292 g Sbst.: 0.2928 g Ag Cl. — 0.3330 g Sbst.: 0.1950 g Antimon-
 sulfid + Schwefel, davon 0.1656 g = 0.1264 g Sb_2S_3 . — 0.3857 g Sbst. lieferten
 soviel NH_3 , dass 12.7 ccm $\frac{1}{5}$ -n. HCl gesättigt wurden. — 0.8493 g Sbst. ver-
 brauchten zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 11.45 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$\overset{\text{IV}}{\text{Sb}}\text{Cl}_6(\text{NH}_4)_2 \cdot \overset{\text{III}}{\text{Sb}}\text{Cl}_6(\text{NH}_4)_3$.

Ber. Sb 31.79, Sb 5-werthig 7.95, Cl 56.26, NH_4 11.95.

Gef. » 31.76, 31.92, » » 8.22, 8.03, » 55.94, 56.04, » 11.39, 11.89.

3. Kaliumsalz, $(\text{Sb,Pt})\text{Cl}_6\text{K}_2$.

Zur Darstellung verfährt man wie bei dem entsprechenden Ammoniumsalz. Es muss schnell von der Mutterlauge getrennt werden da es sich im Gegensatz zum Ammoniumsalz in derselben zersetzt. Wir erhielten von diesem Salz keine isomorphen Mischungen mit Antimon im Ueberschusse. Das Salz bildete ein dunkelviolettes Pulver unter dem Mikroskope sternförmig gruppirte, sehr kleine, durchsichtige, violettbräunliche Kryställchen.

0.3903 g Stbst.: 0.7396 g AgCl und 0.1490 g K_2SO_4 und 0.2502 g Sulfidgemenge, wovon 0.1956 g = 0.0778 g Pt und 0.1159 g Antimonsulfid + S. wovon 0.0995 g = 0.0390 g Sb_2S_3 .

Gef. Sb 10.63, Pt 25.50, Cl 46.85, K 17.14.

Hiernach verhalten sich:

$$(\text{Sb, Pt}) : \text{Cl} : \text{K} = 1.0 : 6.02 : 2.0,$$

wobei

$$\text{Sb} : \text{Pt} = 1.0 : 1.48.$$

Auch mit Zinntetrachlorid-chlorkalium lassen sich isomorphe Mischungen herstellen, die ebenfalls violette Farbe besitzen.

4. Pyridinsalze.

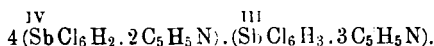
Ein ausschliesslich vierwerthiges Antimon enthaltendes Pyridinsalz erhielten wir nicht, wohl aber zwei Salze, von denen das eine bemerkenswerther Weise ein Doppelsalz des vierwerthigen mit fünfwerthigem Antimon ist, das andere ein Doppelsalz des vier- und drei-werthigen darstellt.

a) $4(\text{SbCl}_6\text{H}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \cdot (\text{SbCl}_6\text{H}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$. Zur Darstellung dieses Salzes verwendet man eine salzsaure Lösung, welche Antimon und Pyridin im molekularen Verhältniss 1:5 enthält. Man fügt das gleiche Volumen Alkohol hinzu und verdampft in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade, bis die Krystallisation beginnt. Man löst nochmals in Alkohol und verdampft wieder. Dies wird so lange wiederholt, bis sich ausschliesslich schwarzes Salz ausscheidet; so lange noch viel Salzsäure vorhanden ist, scheidet sich ausser dem noch das braune Salz ab (siehe unter b). Man lässt in der Wärme auskrystallisiren, da bei schnellem Erkalten Salze des fünfwerthigen Antimon sich beimischen.

Das Salz bildet ein schwarzbraunes, krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskope sargdeckelförmige, häufig zu Zwillingen vereinigte Krystalle. Es löst sich leicht und ohne Zersetzung in absolutem Alkohol und Eisessig, nicht in Benzol.

I. 0.3377 g Stbst.: 0.5778 g AgCl. — 0.3726 g Stbst.: 0.1687 g Antimonsulfid + Schwefel, davon 0.1212 g : 0.0883 g Sb_2S_3 . — 0.4418 g Stbst. verbrauchten zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 7.15 ccm $1/10\text{-N. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.2132 g Stbst.: 11 ccm N (18°, 745 mm).

II. 0.1355 g Subst.: 0.2284 g AgCl. — 0.3770 g Subst. verbrauchten zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 5.65 cem $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.



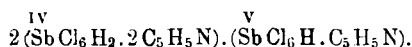
Ber. Sb 23.61, Sb 5-werthig 9.45, Cl 41.78, N 6.07.

Gef. » 23.56, » • 9.72, 8.97, » 42.30, 41.68, » 5.93.

b) $2(\overset{\text{IV}}{\text{SbCl}_6\text{H}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}}) \cdot (\overset{\text{V}}{\text{SbCl}_6\text{H} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}})$. Man erhält dieses Salz aus Lösungen, die Antimon und Pyridin im Verhältniß 1:2 enthalten, indem man wie vorhin mit Alkohol versetzt und concentrirt, sodann aber, statt wieder mit Alkohol aufzunehmen, einige Cubikcentimeter starke Salzsäure zusetzt.

Es bildet braune, sehr gut ausgebildete, glänzende Blättchen von rhombischem Umriss.

0.2429 g Subst.: 0.4540 g AgCl. — 0.3553 g Subst.: 0.2117 g Antimonulfid + Schwefel, davon 0.1608 g:0.0967 g Sb_2S_3 . — 0.4303 g Subst. verbrauchten zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 12.00 cem $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.2161 g Subst.: 9.2 cem N (18°, 745 mm).



Ber. Sb 25.77, Sb 5-werthig 17.18, Cl 45.61, N 5.02.

Gef. » 25.60, » » 16.75, » 46.21, » 4.90.

190. Franz Sachs und Ludwig Sachs:

Bemerkungen zur Reaction tertiärer Amine mit magnesiumorganischen Verbindungen.

(Eingegangen am 1. März 1905.)

Die in unserer letzten Mittheilung über »Ersatz des Aldehydsauerstoffes durch zwei einwerthige Kohlenwasserstoffreste mittels der Grignard'schen Reaction« für die Molrefractionen einiger Verbindungen (vgl. S. 520, 522, 524) berechneten Daten stimmen nicht besonders mit den gefundenen Werthen überein (die Abweichungen betragen etwa 1 Einheit).

Herr Prof. Dr. J. W. Brühl hatte die Liebenswürdigkeit, für die wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken, uns darauf aufmerksam zu machen, dass diese Uebereinstimmung in vollkommener Weise hergestellt wird, wenn man nicht, wie wir es gethan hatten, die Ostwald's Handbuch entnommenen und mit nicht genügender Berücksichtigung der Bindungsverhältnisse ausgesuchten Zahlen verwendet, sondern diejenigen, welche Brühl bei seinen Untersuchungen benutzt