

bestand aus zwei Substanzen, die sich durch häufige fraktionierte Krystallisation aus absol. Alkohol trennen ließen. Die leichter lösliche Substanz kann durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther noch weiter gereinigt werden. Sie krystallisiert in langen, an den Enden zugespitzten Prismen vom Schmp. 132—133°. In Säure-Dämpfen, z. B. über Schwefelsäure, färbt sie sich unter Salzbildung gelb. Man muß daher über Kali trocknen.

0.1484 g Sbst.: 0.4269 g CO₂, 0.0971 g H₂O. — 0.1312 g Sbst.: 15.8 ccm N (10°, 751 mm).

C₁₃H₁₄N₂. Ber. C 78.74, H 7.12, N 14.14. Gef. C 78.48, H 7.32, N 14.34.

Dichlorhydrat: Durch Abdampfen der Base mit konz. Salzsäure und Trocknen bei 85°. Weißes Krystallpulver.

0.3021 g Sbst.: 0.3163 g AgCl. — C₁₃H₁₆N₂Cl₂. Ber. Cl 26.16. Gef. Cl 25.90.

Jodmethylat: 2 g Amino-phenyl-lutidin wurden mit 8 g Jodmethyl und 5 ccm absol. Alkohol 12 Stdn. stehen gelassen und dann kurze Zeit erwärmt. Die ausgeschiedene Masse wurde aus Wasser umkrystallisiert. Gelbe Nadeln.

0.1973 g Sbst.: 0.1337 g AgJ. — C₁₃H₁₇N₂J. Ber. J 37.31. Gef. J 36.63.

Das schwerer lösliche der oben erwähnten Reduktionsprodukte entsteht nur in geringer Menge. Um es farblos zu erhalten, mußte es noch einige Male aus Alkohol umkrystallisiert werden. Sechseckige Platten. Schmp. 223°. Seine Lösungen, z. B. in Alkohol, Methylalkohol, Benzol, zeigen, besonders wenn verdünnt, sehr starke blaue Fluorescenz. Auf die nähere Untersuchung wurde wegen der geringen Menge verzichtet.

393. Julius Mai: Über Dijodtetraphosphortriselenid.

(Eingegangen am 22. August 1927.)

Nach der Zusammenfassung im Gmelin-Kraut-Friedheim ist eine ganze Reihe von Phosphorsulfojodiden in die chemische Literatur übergegangen: P₂SJ₂ (Drechsel, Besson), P₂S₂J₂, P₂SJ₄, P₄S₃J₂ (L. Ouvrand). Den letzteren Körper hat dann L. Wolter¹⁾ auf additionellem Wege aus Phosphoresquisulfid und Jod rein dargestellt.

Analoge Selenverbindungen waren bis jetzt meines Wissens nicht bekannt. Die in CS₂ lösliche Modifikation des Phosphoresquiselenids²⁾ zeigt nun das gleiche Verhalten. Werden die prismatischen Krystalle auf einem Objektglas mit Jod-Jodkalium-Lösung betupft, so ändern sie ihren Habitus, was leicht mit einem gewöhnlichen Mikroskop zu verfolgen ist. Man bemerkt warzen-artige Ausbuchtungen und dunkel gefärbte Punkte. Die Masse nimmt einen roten Ton an. Auch bei trockenem Zerreiben mit Jod tritt unter Rauchbildung energische Reaktion ein.

Zur präparativen Darstellung des Jodides wurden 2 g gereinigtes Phosphorselenid auf einem Filter langsam mit 40 ccm warmem, trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst, das Filtrat in einem gut schließenden Stöpselglas mit 1.5 g fein verriebenem Jod portionsweise versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Das Jod wird unter starker Rotfärbung aufgenommen. Man filtriert nochmals ab und läßt über Nacht im Eiskasten stehen. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in wohlausgebildeten, großen, granatroten, regulären Oktaedern von auffallendem Metallglanz aus. Man gießt die Lösung ab, wäscht die Krystalle mit CS₂ und schließlich mit CHCl₃. Aus der Mutterlauge, die stark raucht, läßt sich durch Zusatz von 1 g Jod weiteres, jedoch unreines Material gewinnen. Bei größerer Jodmenge fällt schließlich ein schwarzer Körper aus, wohl ein Perjodid, das noch untersucht werden soll.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1907, 640.

²⁾ B. 59, 1888 [1926].

Bei schnellem Erhitzen schmelzen die Krystalle bei 154—155°; langsam erwärmt, scheidet sich meist etwas Jod ab, und der Schmelzpunkt ist dann weniger scharf zu ermitteln. Salpetersäure ($d = 1.4$) wirkt bei spontaner Jodabscheidung fast explosionsartig ein, oft unter Feuer-Erscheinung.

Die Analyse bot daher gewisse Schwierigkeiten. Zur Bestimmung von Phosphor und Selen werden die derben Krystalle mit HNO_3 ($d = 1.2$) überschichtet; nach der ersten Einwirkung wird tropfenweise HNO_3 ($d = 1.4$) hinzugefügt und schließlich auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und wie sonst zuerst Selen und dann die Phosphorsäure bestimmt. Zur Ermittlung des Jodgehaltes wurde zerriebene Substanz mit 1 g Silbernitrat bedeckt und mit doppelt-normaler Salpetersäure überschichtet. Die Einwirkung gibt sich durch baldige Schwärzung zu erkennen. Man fügt nun portionsweise HNO_3 ($d = 1.4$) hinzu und erwärmt vorsichtig auf dem Wasserbade, bis die Farbe des Rückstandes über rot nach gelb umschlägt. Man nimmt alsdann mit Wasser auf, filtriert die Flüssigkeit auf einen Gooch-Tiegel und dekantiert noch einige Male mit Wasser. Der Rückstand, bestehend aus Jodsilber und schwer löslichem Silberselenit wird mit 1-proz. Ammoniak behandelt, filtriert und so lange damit gewaschen, bis das Filtrat mit HCl keine Fällung mehr gibt.

0.4540 g Subst.: 0.1742 g Se, 0.33 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 0.3958 g Subst.: 0.294 g AgJ .

$\text{P}_4\text{Se}_3\text{J}_2$. Ber. P 20.17, Se 38.59, J 41.23. Gef. P 20.30, Se 38.37, J 40.44.

Anhangsweise möchte ich noch erwähnen, daß es mir gelungen ist, mit Hilfe der Tetralin-Methode auch die Phosphorselenulfide zu isolieren.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Anorgan.-chem. Laborat. d. Universität Bern.

394. G. I. Costeanu:

Die organischen Verbindungen des Zinntetrabromids.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Cernăuți (Czernowitz), Rumänien.]

(Eingegangen am 19. September 1927.)

Die Zahl der Doppelverbindungen des Zinntetrabromids mit den verschiedenen organischen Funktionen ist eine sehr beschränkte. Bekannt sind Verbindungen mit aliphatischen Aminen¹⁾, Estern²⁾ und Metallalkylen³⁾.

In diesem Teile meiner Arbeit⁴⁾ sind die Darstellung und die charakteristischen Eigenschaften der Doppelverbindungen des Zinntetrabromids enthalten, welche ich mit aromatischen Aminen, Aldehyden und Körpern aus der heterocyclischen Reihe (Pyridin und Chinolin) erhalten habe. Alle diese Verbindungen sind sehr beständig, und einige von ihnen zeigen sehr schöne Krystallformen. Mit Ausnahme der Zimtaldehyd-Verbindung, welche ein amorphes Pulver ist, sind alle anderen Verbindungen krystallinisch. In alkoholischer, wäßriger und ätherischer Lösung haben sie die Eigenschaften ihrer organischen Komponenten. Alle diese Körper sind Verbindungen molekularer Addition.

Beschreibung der Versuche.

Zur Analyse wurde die vorher gut getrocknete Substanz gelöst und aus dieser Lösung das Zinn als Sulfid abgeschieden. Alsdann wurde der überschüssige Schwefelwasserstoff, welcher das Ausfällen des Broms mit Silbernitrat erschwert, durch einen

1) Amer. chem. Journ. **22**, 435—446.

2) Ztschr. anorgan. Chem. **87**, 335—352.

3) Ztschr. anorgan. Chem. **17**, 82.

4) B. **60**, 1312 [1927].