

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  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1.2$ ) überschichtet; nach der ersten Einwirkung wird tropfenweise  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1.4$ ) 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  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1.4$ ) 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  $\text{HCl}$  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 Phosphorselensulfide 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 Aminen<sup>1)</sup>, Estern<sup>2)</sup> und Metallalkylen<sup>3)</sup>.

In diesem Teile meiner Arbeit<sup>4)</sup> 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].

CO<sub>2</sub>-Strom vertrieben. Hierauf wurde das Zinnsulfid abfiltriert und als SnO<sub>2</sub> bestimmt. Das Filtrat wird mit etwas Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd versetzt und bis zur vollständigen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes erhitzt. Hierdurch wird eventuell noch anwesender Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure oxydiert. In der mit Essigsäure angesäuerten Lösung wird nun das Brom als Silberbromid bestimmt.

#### A. Verbindungen mit aromatischen Aminen.

Anilin-Hexabromostannat, SnBr<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub> (Fig. 1).

2 Mol. frisch destilliertes Anilin und 1 Mol. Zinntetrabromid werden in verd. Bromwasserstoffsäure gelöst und die Lösung im Vakuum-Exsiccator über Chlorcalcium zum Krystallisieren gebracht. Nach kurzer Zeit erhält man hexagonale Prismen von gelber Farbe. Die Krystalle werden von der Mutterlauge getrennt, einigemal mit verd. Bromwasserstoffsäure gewaschen, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und im Exsiccator getrocknet. Sie sind in Wasser und Alkohol löslich.

SnBr<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub>. Ber. Sn 15.13, Br 61.13.  
Gef. ,, 15.19, 15.20, 15.18, ,, 61.09, 61.10, 61.09.

Diphenylamin-Hexabromostannat, SnBr<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
(Fig. 2).

Diese Verbindung erhält man, indem man Diphenylamin und Zinntetrabromid in Alkohol auflöst und mit Bromwasserstoffsäure ansäuert. Beim Auskrystallisieren bilden sich zuerst Krystalle von Diphenylamin. Nach einiger Zeit beginnt auch der neue Körper, sich in Form von gelben Krystallen abzuschneiden. In diesem Zeitpunkt muß die Krystallisation unterbrochen werden, um die Diphenylamin-Krystalle zu entfernen. Das Diphenylamin-Hexabromostannat muß vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Seine Krystalle gehören dem tetragonalen System an. Sie sind in Alkohol löslich. Im Wasser zerfallen sie unter Abscheidung von Diphenylamin in ihre Komponenten.

SnBr<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. Sn 12.64, Br 51.09.  
Gef. ,, 12.68, 12.70, 12.69, ,, 51.06, 51.05, 51.05.

#### B. Verbindungen mit Aldehyden.

Salicylaldehyd-Zinntetrabromid, SnBr<sub>4</sub>, 2 C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>.

wird erhalten, indem zu 1 Mol. Zinntetrabromid, welches in wasser-freiem Chloroform gelöst ist, 2 Mol. Salicylaldehyd langsam hinzugefügt werden. Die Reaktion zwischen beiden Körpern ist sehr heftig. Die Verbindung ist ein gelbliches, krystallinisches Pulver, welches nach einiger Zeit rotgelbe Farbe annimmt, ohne sich jedoch zu zersetzen. Es ist optisch krystallin, löslich in Alkohol und Äther.

SnBr<sub>4</sub>, 2 C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Ber. Sn 17.39, Br 46.84.  
Gef. ,, 17.44, 17.47, 17.45, ,, 46.75, 46.76, 46.76.

Zimtaldehyd-Zinntetrabromid, SnBr<sub>4</sub>, 2 C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O.

Diese Verbindung erhält man in derselben Weise wie das Salicylaldehyd-Derivat, die Reaktion ist aber noch heftiger. Das Produkt ist ein amorphes Pulver von gelblichroter Farbe, welches mit der Zeit gelbbraun wird. Es ist

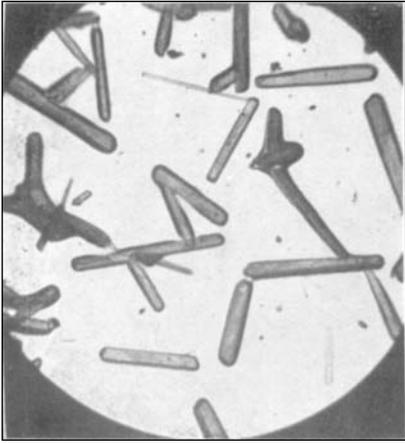


Fig. 1.  
Anilin-Hexabromostannat,  
 $\text{Sn Br}_6 \text{H}_2, 2(\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{NH}_2)$ , vergrößert.

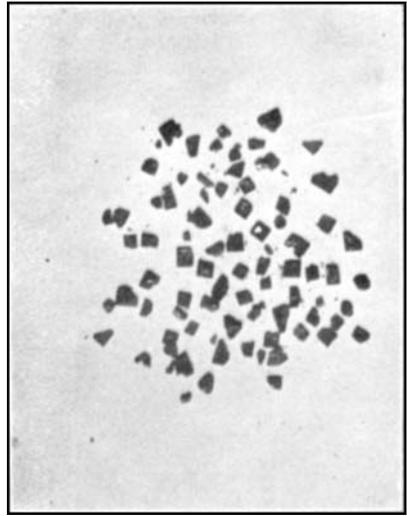


Fig. 2.  
Diphenylamin-Hexabromostannat,  
 $\text{Sn Br}_6 \text{H}_2, 2(\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5)$ ,  
 $\frac{2}{3}$  der natürlichen Größe.

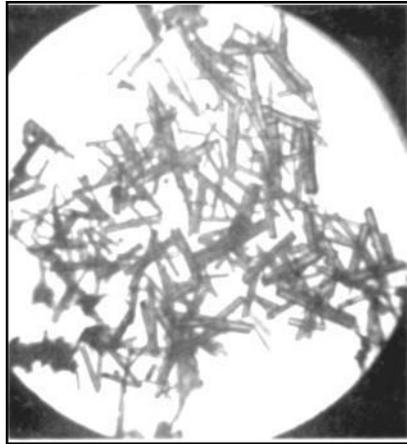


Fig. 3.  
Chinolin-Hexabromostannat,  $\text{Sn Br}_6 \text{H}_2, 2(\text{C}_9 \text{H}_7 \text{N})$ ,  
vergrößert

löslich in Äther und Alkohol. Trotz Farbenwechsels an der Luft zersetzt es sich nicht.

$\text{SnBr}_4, 2 \text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ . Ber. Sn 16.89, Br 45.54.  
Gef. „ 16.94, 16.95, 16.94, „ 45.51, 45.49, 45.53.

### C. Verbindungen mit Pyridin und Chinolin.

Pyridin-Hexabromostannat,  $\text{SnBr}_6\text{H}_2, 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ,

entsteht durch Vermengen von 1 Mol. Tetrabromid und 2 Mol. Pyridin in verd. Bromwasserstoffsäure. In der anfangs farblosen Lösung, welche durch Konzentrieren gelb wird, bilden sich gelbe Krystalle, die dem tetragonalen System angehören. Die Verbindung ist sehr beständig, löslich in Wasser und Alkohol beim Erwärmen.

$\text{SnBr}_6\text{H}_2, 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . Ber. Sn 15.65, Br 63.23.  
Gef. „ 15.74, 15.73, 15.75, „ 63.20, 63.19, 63.21.

Chinolin-Hexabromostannat,  $\text{SnBr}_6\text{H}_2, 2 \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  (Fig. 3),

erhält man auf demselben Wege wie die entsprechende Pyridin-Verbindung, doch erfolgt die Bildung der Krystalle fast augenblicklich. Sie gehören dem hexagonalen System an und sind von gelber Farbe. Die Verbindung ist sehr beständig, löslich in Alkohol. In Wasser tritt Zersetzung ein.

$\text{SnBr}_6\text{H}_2, 2 \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ . Ber. Sn 13.82, Br 55.86.  
Gef. „ 13.90, 13.91, 13.89, „ 55.78, 55.80, 55.80.

Cernăuți (Czernowitz), März 1927.

### 395. E. Berl und L. Ranis:

#### Analysen-Methode für Methanol-Äthylalkohol-Wasser-Gemische.

[Aus d. Chem.-techn. u. Elektrochem. Institut d. Techn. Hochschule Darmstadt.]  
(Eingegangen am 30. August 1927.)

Wenn ein ternäres Flüssigkeitsgemisch, wie es in der Mischung Methanol + Äthylalkohol + Wasser vorliegt, auf den Prozentgehalt seiner Einzelbestandteile hin untersucht werden soll, liegt es vielleicht am nächsten, die Bestimmung durch fraktionierte Destillation auszuführen. Es ist jedoch einigermaßen schwierig, Methanol und Äthylalkohol voneinander zu trennen, da auch bei Anwendung langer Kolonnen die Einzelbestandteile durch eine Fraktionierung kaum rein hergestellt werden können. Ein mehrmaliges Fraktionieren würde aber zu viel Zeit für eine Analyse beanspruchen, und die bei jeder Fraktionierung erfolgenden Destillationsverluste würden außerdem eine zu große Ungenauigkeit der Resultate nach sich ziehen.

Eine nach Denigès verbesserte colorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung von Methanol in Gegenwart von Äthylalkohol gibt R. M. Chapin<sup>1)</sup> an, die sich aber anscheinend wegen ihrer Umständlichkeit nicht eingebürgert hat. Diejenige Methode zur Analyse von Methanol-Äthylalkohol-Wasser-Gemischen, welche in die Praxis Eingang gefunden

<sup>1)</sup> Journ. Ind. Engin. Chem. **13**, 543—545 [1921].