Chlor, Brom, ClO (Jod) wirken auf die Gruppe 2 oxydirend, aber K_3Cfdy und HO_2 verhalten sich indifferent.

XXXVIII.

Ueber das Methplumbäthyl.

Von

Dr. C. Klippel.

Dieses organische Radical wurde bereits im Jahre 1853 von Loewig entdeckt, und die Darstellungsmethode und einige seiner wesentlichen Verbindungen und deren Eigenschaften beschrieben. (Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, 104 ff.)

Nachdem ich mir grössere Quantitäten von Jodäthyl bereitet hatte, schritt ich zur Darstellung der Legirung von Blei und Natrium und zwar auf folgende Weise: Ich brachte in einem hessischen Tiegel das Blei zum Schmelzen, entfernte sodann das Feuer und trug in kleinen Stücken, das noch vom Steinöl befeuchtete Natrium unter stetem Umrühren mit einem eisernen Drahte in dasselbe ein. Das Natrium schmilzt sogleich und die Bildung der Legirung geht mit so intensiver Wärmeentwicklung von Statten, dass das Steinöl zum Entzünden gelangt und durch die hierbei entwickelten Gase wird die Legirung vor Oxydation geschützt. Sobald alles Natrium eingetragen ist, wird der Tiegel mit trockenem warmen Sande angefüllt und langsam erkalten gelassen.

Um das günstigste Verhältniss zwischen Blei und Natrium herzustellen, wandte ich folgende Gewichtstheile beider Metalle versuchsweise an:

- 1) 5 Th. Blei und 1 Th. Natrium.
- 2) 4 " " " 1 " "
- 3) 3 " " " 1 " "

Die letzte Legirung enthält Blei und Natrium fast genau nach der Formel (Pb_2Na_3) und die Einwirkung des

Jodäthyls ist um so lebhafter, die Ausbeute an (Pb_2Ac_3) um so grösser, je mehr die Legirung sich dem letztgenannten Verhältniss nähert.

Nach dem Erkalten wird der Tiegel zerschlagen und die schön krystallinische Legirung in einem trocknen und erwärmten eisernen Mörser unter Hinzufügung von einer kleinen Quantität trocknen Sandes möglichst rasch zu einem recht feinen Pulver zerstoßen, was mit nicht unbedeutlicher Wärmeentwicklung verbunden ist, dann in Kölbchen von ungefähr 100 Grm. Inhalt gebracht, mit Jodäthyl vollständig durchfeuchtet und schnell durch ein Destillationsrohr mit einem Liebig'schen Kühler verbunden. Es tritt, wenn die Legirung gut bereitet ist, fast momentan eine äusserst heftige Reaction ein. Ein Theil des Jodäthyls destillirt durch die bedeutende Wärmeentwicklung rasch über, wird wieder aufgegossen und so lange auf diese Weise fortgefahren, bis keine weitere Einwirkung mehr zu beobachten ist.

Durch Hinzufügung von einigen Tropfen Weingeist sieht man, ob noch unzersetzte Legirung vorhanden ist, und befördert dadurch, wenn diess der Fall ist, die weitere Zersetzung derselben durch das Jodäthyl. Der Ueberschuss des letzteren wird nun im Wasserbade abdestillirt.

Einmal brachte ich in ein Kölbchen Quecksilber, löste in diesem die grob zerkleinerte Legirung unter Erwärmen und Umrühren auf, und fügte sodann das Jodäthyl hinzu. Es fand ebenfalls sehr lebhafte Einwirkung statt, ohne dass eine Spur von Quecksilberäthyl hierbei entstanden wäre.

Der vom überschüssigen Jodäthyl befreite Inhalt der Kölbchen wurde in einen trocknen Cylinder entleert und mit Aether tüchtig geschüttelt. Dieser löst das Methplumbäthyl leicht auf; die ätherische Lösung bringt man rasch in einen Kolben, setzt etwas Wasser hinzu und destillirt sodann den Aether aus dem Wasserbade ab. Zieht man den Inhalt des Cylinders nochmals mit Aether aus, so erhält man noch eine kleine Quantität des Radicals. Wenn der Aether fast abdestillirt ist, scheidet sich das Methplumbäthyl als ein ziemlich dünnflüssiges, schwach gelblich ge-

färbtes, durchsichtiges, öartiges Liquidum unter dem Wasser ab. Es ist in geringem Grade mit den Aetherdämpfen flüchtig, für sich allein ohne Zersetzung lässt es sich nicht destilliren.

Das spec. Gew. ist $\approx 1,471$ bei 10° C.

In Wasser ist das Radical so gut wie unlöslich, auch in Alkohol löst es sich nicht in grosser Quantität, in Aether aber ist es ausserordentlich leicht löslich.

Dem Lichte ausgesetzt, scheidet sich metallisches Blei aus dem Radical ab und es scheinen neue flüchtige Körper gebildet zu werden, welche ich aber noch nicht untersucht habe und in gleicher Weise scheidet sich auch schon Blei ab, wenn es längere Zeit mit Wasser gekocht wird.

Bei der ersten Darstellung des Radicals, liess ich die ätherische Lösung desselben langsam bei Luftzutritt verdunsten. Hierbei nimmt das Methplumbäthyl O und CO_2 aus der Luft auf und man erhält das kohlen saure Salz in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers. Man erleidet aber auf diese Weise erstens wegen der Flüchtigkeit des Radicals sowohl, wie des Oxyds und des kohlen sauren Salzes einen bedeutenden Verlust an Material und wird ferner noch ausserordentlich belästigt durch die Dämpfe, welche die Schleimhäute der Respirationsorgane äusserst unangenehm afficiren und die Symptome des Fliess-Schnupfens constant und im hohen Grade unter heftigem Thränen der Augen hervorrufen.

Das kohlen saure Methplumbäthyloxyd ist in Wasser unlöslich, in heissem Aether jedoch löslich und kann durch Verdunsten der Lösung in Krystallen erhalten werden. Unter Entwicklung von CO_2 löst es sich leicht in heissem, mit Schwefelsäure versetztem Alkohol und aus dieser Lösung scheidet sich dann das schwefelsaure Salz beim Erkalten in schönen Krystallen aus.

Bei einer andern Darstellung versetzte ich die ätherische Lösung des Radicals (nach der Methode von Löwig) mit einer weingeistigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so lange noch Ausscheidung von metallischem Silber erfolgte. In der Lösung findet sich nun salpeter-

saures Methplumbäthyloxyd, welches mit weingeistiger Kalilösung geschüttelt, Methplumbäthyloxydhydrat liefert, das durch Zusatz einer gehörigen Quantität Wasser und Aether in ätherischer Lösung erhalten wird. Neutralisirt man mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich beim Verdunsten der Lösung das Methplumbäthylchlorür ($\text{Pb}_2\text{Ae}_3\text{Cl}$) in schönen seidenglänzenden langen Nadeln ab.

Bei der Analyse gaben von der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung

$$\begin{array}{rcl} 0,248 \text{ Grm. gaben AgCl} & = & 0,1084 \text{ Grm.} \\ & \text{Cl} = 0,0265 & \text{,,} = 10,69 \text{ p.C.} \\ 0,356 \text{ Grm. ,, AgCl} & = & 0,224 \text{ ,,} \\ & \text{Cl} = 0,0382 & \text{,,} = 10,72 \text{ p.C.} \end{array}$$

die Formel (Pb_2Ae_3) Cl verlangt = 10,74 p.C.

Um die Einwirkung des Chlors auf das Methplumbäthyl kennen zu lernen, trug ich von dem Radical mittelst einer Pipette in frisch bereitetes Chlorwasser ein. Der Chlorgeruch verschwand sogleich und bald schieden sich weisse glänzende Flitter aus, welche sich als reines PbCl erwiesen. Die Flüssigkeit, von den Krystallen abfiltrirt, gab beim langsamen Verdunsten noch mehr davon und als ich endlich vorsichtig bis zur Trockniss verdunstet hatte, konnte aus dem weissen Rückstand, weder durch Aether noch durch Alkohol Etwas ausgezogen werden; er war reines Chlorblei.

Möglicherweise hat sich nebenbei noch Chloräthyl gebildet, welches wegen seiner Flüchtigkeit sich bald der Beobachtung entzog.

Ganz in derselben Weise wie sich Chlor in wässriger Lösung gegen das reine Radical verhält, ganz so verhält es sich gegen das Methplumbäthylchlorür, so dass nähere Zersetzungsproducte, andere Verbindungen zwischen Blei und Aethyl auf diese Weise nicht zu erhalten waren.

Es war mir nun zunächst daran gelegen, verschiedene Verbindungen des Methplumbäthyls näher kennen zu lernen und darzustellen. Von Loewig bereits erhalten war das isolirte Radical und folgende Verbindungen:

und ausserdem bemerkte er die ausserordentlich leichte Zersetzbarkeit der Jodverbindung in PbJd und in einen neuen Körper, dessen Zusammensetzung erst durch weitere Untersuchungen festzustellen ist.

Anfangs hatte ich nun die Absicht mir eine grössere Quantität des schwefelsauren Salzes darzustellen, um dann durch doppelte Zersetzung mit abgewogenen Mengen der Barytsalze verschiedener Säuren eine Reihe von Salzen zu erhalten. Zu diesem Zweck sättigte ich eine weingeistige Lösung der Oxyds mit verdünnter Schwefelsäure bis der im Anfang entstandene weisse krystallinische Niederschlag beim Erwärmen sich in ein wenig mehr Schwefelsäure vollständig gelöst hatte.

Beim Erkalten schieden sich Krystalle von $(\text{Pb}_2\text{Ae}_3)\text{O} \cdot \text{SO}_3$ aus, welche die Form einer sechsseitigen Säule mit gradaufgesetztem Dihexaëder zeigen, ganz analog den Krystallen des schwefelsauren Methstannäthoxyd $(\text{Sn}_2\text{Ae}_3)\text{O} \cdot \text{SO}_3$.

0,452 Grm. gaben nach dem Trocknen über Schwefelsäure:

$$\begin{aligned} \text{BaOSO}_3 &= 0,182 \text{ Grm.} \\ \text{SO}_3 &= 0,0528 \text{ „} = 11,69 \text{ p.C.} \\ &\text{berechnet} = 11,66 \text{ „} \end{aligned}$$

Bei einer neuen Bereitung des Radicals fand ich, dass, obgleich die Jodverbindung desselben sehr unbeständig ist, dieselbe dennoch mit Vortheil zur raschen und leichteren Darstellung des Oxyds verwendet werden kann. Versetzt man nämlich die ätherische weingeistige Lösung des Methplumbäthyls mit Jod sehr allmählich, damit die Wärmeentwicklung nicht zu bedeutend wird, bis die Farbe des Jod nicht mehr völlig zum Verschwinden kommt, so scheiden sich wohl schon Blättchen von PbJd aus, schüttelt man aber diese Lösung sogleich mit der hinreichenden Menge von frisch gefälltem Silberoxyd, so erhält man eine

weingeistige und ätherische Lösung des reinen Methplumbäthyloxydhydrat auf einfache und rasche Weise.

Versetzt man diese Lösung mit etwas Wasser und destillirt man Aether und Weingeist ab, so scheidet sich die in Wasser nur wenig lösliche Basis in Gestalt einer fast farblosen dicklichen Flüssigkeit ab. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt sie sich in geringer Quantität, so dass ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab beim Darüberhalten deutliche Nebel zeigt. Die Dämpfe haben einen zwar schwachen, eigenthümlichen aber ausserordentlich zum Niesen reizenden Geruch, den auch alle übrigen Verbindungen in verschiedenem Grade zeigen. Es reagirt das Methplumbäthyloxyd sehr stark alkalisch, macht die Haut schlüpfrig, verseift die Fette, treibt Ammoniak aus seinen Verbindungen aus, fällt Fe_2O_3 , CuO selbst AgO aus ihren Salzen; Al_2O_3 und ZnO lösen sich im Ueberschuss desselben wie in Kalihydrat. Leitet man einen Strom von CO_2 durch die Lösung, so entsteht sehr leicht das kohlen saure Salz. Dieses wird auch gefällt, wenn man die Lösung des Oxydes mit kohlen saurem Ammoniak versetzt, doch muss man sich hüten, einen Ueberschuss des Fällungsmittels anzuwenden. Es bildet sich dann ein lösliches Doppelsalz und der ursprünglich entstandene Niederschlag verschwindet.

Durch Sättigung einer Lösung des Oxydes mit der betreffenden Säure, so wie durch Auflösung des kohlen sauren Salzes in den Säuren lassen sich nun eine Reihe von Salzen leicht darstellen. Auf diese Weise erhielt ich zunächst folgende Salze:

Phosphorsaures Methplumbäthyloxyd.

Zu einer erwärmten und mit Weingeist versetzten Auflösung von γPO_5 fügte ich so lange von $(\text{Pb}_2\text{Ae}_3)\text{O}$, CO_2 hinzu, als sich von demselben unter Entwicklung von CO_2 auflöste. Beim Erkalten und Verdunsten der Lösung setzten sich hübsche kleine, meist sternförmig gruppirte

Krystalle ab, welche in Wasser, Weingeist und selbst in Aether leicht löslich sind. Im trocknen Zustande mit rauchender Salpetersäure übergossen, oxydiren sie sich unter lebhafter Feuererscheinung. Die Analyse der bei 100° getrockneten Krystalle ergab:

a) 0,400 Grm. in überschüssiger Salzsäure gelöst, dann mit einer Lösung von MgCl und überschüssigem NH₃ versetzt, gaben:

$$2\text{MgO}\cdot\text{PbO}_5 = 0,1585 \text{ Grm.}$$

$$\text{PO}_5 = 0,0692 \quad „ \quad = 17,3 \text{ p.C.}$$

b) 0,587 Grm. wurden erst mit mässig starker, dann mit rauchender Salpetersäure in einem Kölbchen oxydirt, mit NH₃ neutralisirt und mit Schwefelammonium digerirt. Das PbS auf einem Filter gesammelt, getrocknet, das Filter verbrannt. Asche und PbS in einer tarirten Platinschale mit rauchender Salpetersäure oxydirt und das entstandene PbOSO₃ mit etwas verdünnter Schwefelsäure eingedampft und gegläht, gewogen.

$$\text{PbOSO}_3 = 0,446 \text{ Grm.}$$

$$\text{Pb} = 0,305 \quad „ \quad = 52,54 \text{ p.C.}$$

Das Filtrat vom PbS wurde mit überschüssiger Salzsäure zur Zerstörung des Schwefelammonium erwärmt, vom ausgeschiedenen Schwefel durch Filtration geschieden und mit Ammoniak und MgCl die Phosphorsäure als

Beim Glühen erhielt ich $2\text{MgO}\cdot\text{PbO}_5 = 0,167 \text{ Grm.}$

$$\text{PO}_5 = 0,107 \quad „ \quad = 18 \text{ p.C.}$$

die Formel $(\text{Pb}_2\text{Ae}_3)\text{O} \left\{ \begin{array}{l} 2\text{HO} \end{array} \right\} \gamma \text{PO}_5$ verlangt:

$$\text{Pb} = 52,9 \text{ p.C. Gefunden } 52,54 \text{ p.C.}$$

$$\text{PO}_5 = 17,8 \quad „ \quad „ \quad 17,30 \quad „ \quad \text{und } 18,00 \text{ p.C.}$$

Wegen Mangel an Zeit und Material, weil ferner die Bestimmung des Blei als PbOSO₃ mit der grössten Genauigkeit ausgeführt werden kann und zahlreiche Elementaranalysen von Hrn. Prof. Loewig schon früher die Constitution des Radicals dargethan haben, habe ich bei den Analysen der Salze keine Verbrennungen vorgenommen.

Ameisensaures Methplumbäthyl oxyd.

Erhalten durch Auflösen des kohlensauren Salzes in mit Weingeist versetzter Ameisensäure, bildet beim Verdunsten der Lösung schöne Nadeln, welche leicht zerfliesslich, in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich sind.

0,334 Grm., bei 100° getrocknet, wurden in einer tarirten Platinschale mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, und durch tropfenweisen Zusatz von rauchender Salpetersäure und Verdunsten erst auf dem Wasserbade, dann im Sandbade völlig oxydirt; beim Glühen erhielt ich:

$$\text{PbOSO}_3 = 0,297 \text{ Grm.}$$

$$\text{Pb} = 0,203 \quad „ \quad = 60,80 \text{ p.C.}$$

$$\text{berechnet:} = 60,06 \quad „$$

Essigsaures Methplumbäthyl oxyd.

Auf gleiche Weise wie das Vorige erhalten, gleicht es ihm in allen seinen Eigenschaften, nur, dass es nicht so zerfliesslich ist. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade schmilzt es noch nicht, aber wenig darüber hinaus erhitzt, zersetzt es sich beim Schmelzen unter Ausstossung sehr heftig zum Niesen reizender, weisser brennbarer Dämpfe.

0,3225 Grm., bei 100° getrocknet, gaben:

$$\text{PbOSO}_3 = 0,2765 \text{ Grm.}$$

$$\text{Pb} = 0,1888 \quad „ \quad = 58,54 \text{ p.C.}$$

$$\text{berechnet:} = 58,64 \quad „$$

Buttersaures Methplumbäthyl oxyd.

Bildet zollange büschelförmig gruppirte Nadeln, von schwachem Geruch nach Buttersäure sonst ganz wie die vorigen Salze.

0,425 Grm. bei 100° getrocknet, gaben:

$$\text{PbOSO}_3 = 0,338 \text{ Grm.}$$

$$\text{Pb} = 0,231 \quad „ \quad = 54,4 \text{ p.C.}$$

$$\text{berechnet:} = 54,33 \quad „$$

Benzoësaures Methplumbäthyl oxyd.

Bildet ebenfalls kleine nadelförmige in Wasser, Wein-
geist und Aether lösliche Krystalle.

0,455 Grm. bei 100° getrocknet, gaben:

$\text{PbOSO}_3 = 0,331$ Grm.

$\text{Pb} = 0,226$ „ = 49,75 p.C.

berechnet: = 49,88 „

Weinsaures Methplumbäthyl oxyd.

Ich erhielt es durch Versetzen der weingeistigen Lösung des Oxydhydrats mit Weinsäure bis der ursprünglich entstandene Niederschlag sich gelöst hatte. Es bildet schuppig blättrige Kryställchen bei langsamer Verdunstung.

0,634 Grm. bei 100° getrocknet, gaben:

$\text{PbO}(\text{SO}_3) = 0,434$ Grm.

$\text{Pb} = 0,296$ „ = 46,68 p.C.

berechnet: = 46,70 „

Oxalsaures Methplumbäthyl oxyd.

Auf dieselbe Weise wie das vorige Salz erhalten und ähnliche Kryställchen bildend.

0,420 Grm. über Schwefelsäure getrocknet, gaben:

$\text{PbOSO}_3 = 0,363$ Grm.

$\text{Pb} = 0,248$ „ = 59,3 p.C.

berechnet: = 59,8 „

Sulfmethplumbäthyl.

Versetzt man eine Auflösung des Methplumbäthyl oxyds oder irgend eines Salzes mit Schwefelwasserstoffwasser oder mit Schwefelammonium, so entsteht ein weis-

ser, in Wasser, Weingeist und Aether fast unlöslicher Niederschlag, der sich in kurzer Zeit, selbst bei Abschluss des Lichtes und besonders rasch bei Vorhandensein von überschüssigem Schwefelammonium schwärzt, unter Abscheidung von PbS.

Leitet man in eine verdünnte saure Auflösung von schwefelsaurem Methplumbäthyloxyd in Wasser, Schwefelwasserstoff, so entsteht nach einigen Minuten eine gelbe Färbung, die bald dunkler wird und schwarzes PbS schlägt sich nieder. Filtrirt man von dem Niederschlag ab und lässt man die Lösung langsam verdunsten, so bleibt ein weisser Rückstand. Dieser schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich sodann unter Schwärzung und Ausstossung eigenthümlich riechender Dämpfe. Er ist in Weingeist unlöslich, löst sich aber in Wasser unter Zusatz von etwas HCl auf und beim Verdunsten der Lösung erhielt ich Krystalle, welche ich aber weiter zu untersuchen noch nicht Gelegenheit hatte.

Cyanmethplumbäthyl.

Cyankalium wurde mit einer weingeistigen Lösung von Methplumbäthylchlorür in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit im Wasserbade erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich keine Gasentwicklung und die blutrothe Lösung gab, mit Wasser versetzt, einen weissen Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen und dann in Aether gelöst wurde. Die ätherische Lösung gab beim Verdunsten schöne prismatische Krystalle des Cyanmethplumbäthyls.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether. Die weingeistige Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt und mit Salpetersäure schwach angesäuert, gab einen weissen Niederschlag von AgCy.

Die weingeistige Lösung mit Salzsäure erwärmt, entwickelt den Geruch nach Blausäure und mit Eisenoxyd-

und Oxydulsalz versetzt, einen Niederschlag von Berlinerblau, aber erst nach einiger Zeit.

Beim Erhitzen in einem Glasröhrchen schmilzt die Verbindung und zersetzt sich unter lebhafter Feuererscheinung mit Abscheidung von metallischem Blei und Ausstossung entzündlicher Dämpfe.

0,548 Grm. gaben:

$$\text{PbOSO}_3 = 0,516 \text{ Grm.}$$

$$\text{Pb} = 0,353 \text{ „} = 64,41 \text{ p.C.}$$

$$\text{berechnet:} = 64,70 \text{ „}$$

Sulfocyansaures Sulfmethplumbäthyl.

Diese Verbindung stellte ich dar, durch Erwärmen einer weingeistigen Lösung von Methplumbäthylchlorür mit frisch gefälltem $\text{AgS}, (\text{NC}_2)\text{S}$ in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Wasserbade.

Es löst sich in Wasser, Weingeist und Aether und krystallisirt besonders gut in ähnlicher Form wie das Rhodankalium aus der ätherischen Lösung. Am Licht schwärzt es sich allmählich, schmilzt, wenn man es in einem Röhrchen erhitzt, indem es sich unter Ausstossung von Dämpfen zersetzt, welche nach Schwefelkohlenstoff und Bleiäthyl riechen. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt es mit heller leuchtender Flamme.

0,394 Grm. gaben:

$$\text{BaOSO}_3 = 0,404 \text{ Grm.}$$

$$\text{S} = 0,0357 \text{ „} = 9,07 \text{ p.C.}$$

$$\text{berechnet:} = 9,09 \text{ „}$$

0,410 Grm. gaben:

$$\text{PbOSO}_3 = 0,3583 \text{ Grm.}$$

$$\text{Pb} = 0,2415 \text{ „} = 58,9 \text{ p.C.}$$

$$\text{berechnet:} = 58,8 \text{ „}$$

Methplumbäthylchlorür-Quecksilberchlorid.

Diese Verbindung erhält man durch Vermischen heisser weingeistiger Lösungen beim Erkalten im weissen perlmutterglänzenden, krystallinischen Schüppchen. Beim

gelinden Erwärmen färben sich dieselben dunkel, entzünden sich und verbrennen mit weissem Rauch unter Zurücklassung von ein wenig PbO .

0,364 Grm. über Schwefelsäure getrocknet, gaben:

$\text{AgCl} = 0,269$ Grm.

$\text{Cl} = 0,0648$ „ $= 17,8$ p.C.

berechnet: $= 17,72$ „

Methplumbäthylechlorür-Platinchlorid.

Es bildet sich diese Verbindung beim Zusammenbringen erwärmter weingeistiger Lösungen und Verdunsten in prächtigen kupferrothen Kryställchen, welche in Wasser schwierig löslich, in Aether und Weingeist leichter löslich sind.

0,224 Grm. über Schwefelsäure getrocknet, gaben:

$\text{AgCl} = 0,1965$ Grm.

$\text{Cl} = 0,0473$ „ $= 21,14$ p.C.

berechnet: $= 21,32$ „

Aus einer weingeistigen Lösung des Oxydhydrats, welches nach der letzten Methode dargestellt worden war, hatten sich nach mehr als 14tägigem Stehen eine Menge kleiner Kryställchen, theils an den Wandungen, theils am Boden abgesetzt. Dieselben hatten eine schwach gelbliche Farbe, die Lösung reagirte nicht mehr alkalisch und zeigte keinen besondern Geschmack. Die Kryställchen wurden auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Sie waren unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether; verdünnte Säuren zersetzten sie unter Abscheidung von PbJd .

Beim Erhitzen zerlegen sie sich, färben sich erst hochroth dann dunkel und schmelzen und verbrennen unter Abscheidung von Jod-Dämpfen.

0,475 Grm. gaben:

$\text{PbOSO}_3 = 0,404$ Grm.

$\text{Pb} = 0,276$ „ $= 58,13$ p.C.

0,418 Grm. gaben:

$\text{AgJd} = 0,285$ Grm.

$\text{Jd} = 0,150$ „ $= 35,88$ p.C.

Ist C und H noch als Aethyl darin enthalten, so berechnet sich hieraus die Formel:

Weitere Untersuchungen über das Methplumbäthyl, wie sein Verhalten gegen Ammoniak und besonders die Zersetzungsproducte der Jod- und der Schwefelverbindung hoffe ich gelegentlich weiter verfolgen zu können.

Ueber das Methplumbamyl.

Diese Arbeit habe ich bereits im Sommersemester 1856 ausgeführt, ich habe die Fortsetzung derselben noch nicht wieder aufnehmen können und veröffentliche hiermit die damals von mir beobachteten Thatsachen.

Die Bereitung des Bleiamyls geschah auf die gleiche Weise, wie beim Bleiäthyl angegeben ist. Das Jodamyl wirkt auf die Legirung von Pb und Na fast ebenso lebhaft ein, wie Jodäthyl und das gebildete Methplumbamyl wurde durch Aether ausgezogen. Einen Theil der ätherischen Lösung des Radicals sättigte ich mit Jod, bis die Farbe desselben nicht mehr verschwand. Es entstand ein geringer gelblicher Niederschlag und das Filtrat gab beim Verdunsten eine in schönen weissen Nadeln krystallisirte Verbindung, welche, wie sich später herausstellte, reines $(\text{Pb}_2\text{Am}_3)\text{Jd}$ war. Da also das Jod nicht in gleicher Weise auf dieses Radical zersetzend einwirkt, wie auf das Methplumbäthyl, so suchte ich es bald in Jodverbindung überzuführen. Der Aether wurde nach Zusatz von etwas Weingeist ziemlich vollständig abdestillirt; ein kleiner Theil des Kolbenrückstandes wurde mit einer grösseren Quantität Wasser versetzt, wodurch sich das Methplumbamyl als eine ölarartige, gelblich gefärbte Flüssigkeit abschied. In der Kälte ist es geruchlos, nicht flüchtig, beim Erwärmen jedoch riecht es ähnlich wie Bleiäthyl und reizt ebenfalls heftig die Schleimhäute. Auf die Zunge gebracht, bringt es ein lang anhaltendes kratzendes Gefühl im Schlunde hervor. Mit rauchender Salpetersäure verpufft es unter Feuererscheinung. Angezündet, verbrennt es mit starkem Rauche unter Abscheidung von PbO ,

Der grösste Theil der alkoholisch-ätherischen Lösung wurde mit Jod gesättigt, das Filtrat von dem entstandenen geringen, schmutzigen gelben Niederschlag wurde verdunstet und nach mehrmaligem Umkrystallisiren das reine Methplumbamyljodür in schönen, langen, weissen seidenglänzenden Nadeln erhalten. Ueber Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,592 Grm.:

$$\text{PbO} = 0,236 \text{ Grm.}$$

$$\text{Pb} = 0,222 \text{ „} = 37,49 \text{ p.C.}$$

$$0,450 \text{ Grm. :}$$

$$\text{AgId} = 0,1924 \text{ Grm.}$$

$$\text{Id} = 0,104 \text{ „} = 23,15 \text{ p.C.}$$

Die Elementaranalyse durch Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegten Kupferspähen gab:

$$\text{CO}_2 = 0,491 \text{ Grm. C} = 0,134 \text{ Grm.} = 32,90 \text{ p.C.}$$

$$\text{HO} = 0,2259 \text{ „ H} = 0,0251 \text{ „} = 6,17 \text{ „}$$

von 0,4075 Grm. Substanz.

	Berechnet.	Gefunden.
$\text{Pb}_2 = 207$	$= 37,843$	$37,49 \text{ p.C.}$
$\text{C}_{30} = 180$	$= 32,907$	$32,90 \text{ „}$
$\text{H}_{32} = 33$	$= 6,033$	$6,17 \text{ „}$
$\text{Id} = 127$	$= 23,217$	$23,15 \text{ „}$
	<hr/> 547	<hr/> 99,71
	100,000	

Die Verbindung schmilzt auf dem Wasserbade ohne Zersetzung und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Bei längerem Stehen an der Luft färbt sie sich gelb, in einem zugeschmolzenen Röhrchen aufbewahrt, ist sie jetzt noch farblos. In Wasser ist es unlöslich.

Eine weingeistige Lösung von Methplumbamyljodür mit frisch gefälltem AgO geschüttelt und vom AgId abfiltrirt, giebt beim Verdunsten der Lösung und Zusatz von Wasser, Methplumbamyloxyd als eine schwach gelblich gefärbte, dickölige, klebrige, zähe Masse. Die weingeistige Lösung desselben reagirt schwach alkalisch, fällt nicht CuO oder AgO aus ihren Salzen, wohl aber $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$. Sie schmeckt scharf und kratzend, ist in Weingeist und Aether löslich, in Wasser unlöslich.

Sättigt man eine Lösung des Methplumbamyloxyds mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich beim Verdunsten der Lösung, Methplumbamylchlorür in ähnlichen Krystallen ab, wie die Jodverbindung:

0,3254 Grm. über Schwefelsäure getrocknet, gaben:

$$\text{AgCl} = 0,363 \text{ Grm.}$$

$$\text{Cl} = 0,0253 \text{ „} = 7,76 \text{ p.C.}$$

$$\text{berechnet:} = 7,80 \text{ „}$$

$$(\text{Pb}_2\text{Am}_3)\text{Cl.}$$

0,2756 Grm. in einer Platinschale mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und mit rauchender Salpetersäure vorsichtig oxydirt, gaben beim Glühen:

$$\text{PbOSO}_3 = 0,1999 \text{ Grm.}$$

$$\text{Pb} = 0,1254 \text{ „} = 45,50 \text{ p.C.}$$

$$\text{berechnet:} = 45,44 \text{ „}$$

Eine Auflösung von Methplumbamyloxyd in Weingeist mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, giebt beim Verdunsten eine zähe Masse, welche nicht krystallisirt. In Wasser ist das schwefelsaure Methplumbamyloxyd nicht löslich, wohl aber in Weingeist und Aether.

0,234 Grm. $(\text{Pb}_2\text{Am}_3)\text{O}, \text{SO}_3$ gaben, nachdem sie über Schwefelsäure vollständig getrocknet waren:

$$\text{BaOSO}_3 = 0,0584 \text{ Grm.}$$

$$\text{SO}_3 = 0,0201 \text{ „} = 8,59 \text{ p.C.}$$

$$\text{berechnet:} = 8,55 \text{ „}$$

Frisch gefälltes Quecksilberjodid (HgJd) wurde mit einer weingeistigen Lösung von Methplumbamyljodür digerirt. Aus dem Filtrat vom ungelösten HgJd , schieden sich goldgelbe glänzende Blättchen aus, eine Doppelverbindung von Methplumbamyljodür mit Quecksilberjodid, die in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether schwierig löslich ist.

Zur Analyse wurden 0,231 Grm. in heissem Alkohol unter Zusatz von etwas verdünnter Salpetersäure gelöst und mit AgONO_2 gefällt.

$$\text{AgId} = 0,1576 \text{ Grm.}$$

$$\text{Id} = 0,0852 \text{ „} = 37,00 \text{ p.C.}$$

Die Formel: $(\text{Pb}_2\text{Am}_3)\text{Id} + 2\text{HgId}$ verlangt: 37,06 p.C.