überzeugt, dass mir dieselbe von jedem Unbefangenen zugestanden werden wird. Ich suchte diese Verbindungen direct darzustellen und begann meine Untersuchungen in dieser Absicht; Frankland erhielt sie nur zufällig bei der beabsichtigten Isolirung des Aethyls; dagegen gehört ihm die Entdeckung, dass die genannten Metallverbindungen auch durch unmittelbare Einwirkung der Metalle auf die organischen Jodverbindungen in hoher Temperatur gebildet werden. *Suum cuique.*

LXVI.

Ueber einige Stibäthylverbindungen.

Von

C. Löwig.

Antimonigsaures Stibäthyl oxyd. Ueberlässt man die ätherische Lösung des Stibäthyls der freiwilligen Verdunstung und entzieht man dem Rückstande das gebildete Stibäthyl oxyd durch eine Mischung von Aether und Weingeist, so bleibt ein weisser, pulverförmiger, amorpher Körper, welchen ich in den früheren Abhandlungen über das Stibäthyl Aethylstibylsäure genannt habe. Der weisse Rauch, welcher sich vor der Entzündung bildet, wenn das Stibäthyl mit der Luft in Berührung kommt, besteht fast ganz aus dieser Verbindung. Schon in meinem Grundrisse der organischen Chemie habe ich angegeben, dass dieser Körper eine Verbindung ist von Antimon oxyd mit Stibäthyl oxyd, entsprechend der Formel $(\text{StAe}_3)\text{O}_2 + 2\text{StO}_2$. Die Elementaranalyse der bei 100° ausgetrockneten Substanz lieferte folgende Resultate.

1,200 Substanz gaben:

0,560 Kohlensäure = 12,58 p. C. Kohlenstoff,
0,293 Wasser = 2,70 „ Wasserstoff.

0,956 Substanz gaben:

0,443 Kohlensäure = 12,67 p. C. Kohlenstoff,
0,240 Wasser = 2,77 „ Wasserstoff.

0,540 Substanz gaben:

0,370 Antimon = 68,33 p. C. Antimon.

0,365 Substanz gaben:

0,253 Antimon = 69,04 p. C. Antimon.

0,455 Substanz gaben:

0,317 Antimon = 69,66 p. C. Antimon.*)

Aus diesen Resultaten lassen sich 3 Formeln berechnen:

1. Formel. 2. Formel. 3. Formel.

(StAe)O₃. (StAe₃)O₂, 2StO₄. (StAe₃)O₂, 2StO₃.

						Gefunden.					
St	129	70,88	St ₃	387	69,67	St ₃	387	71,92	68,33	69,04	69,66
C ₄	24	13,18	C ₁₂	72	11,18	C ₁₂	72	13,33	12,58	12,67	
H ₅	5	2,74	H ₁₅	15	2,71	H ₁₅	15	2,78	2,70	2,77	
O ₃	24	13,20	O ₁₀	80	16,51	O ₈	64	11,92			
<hr/>			<hr/>			<hr/>			<hr/>		
182 100,00			554 100,00			538 100,00					

Dass die Verbindung Stibäthoxyd (StAe₃, O₂) enthält, folglich nicht der ersten Formel entsprechen kann, ergibt sich aus folgenden Reactionen:

1) Setzt man zu der weingeistigen Lösung derselben concentrirte Salzsäure, so scheidet sich sogleich eine farblose Flüssigkeit aus, welche in Weingeist gelöst durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird.

0,365 Grm. der gefällten Substanz gaben:

0,361 Grm. Chlorsilber = 24,60 Chlor oder:

1 At. Stibäthyl	216,2	75,28	75,40
2 „ Chlor	71,0	24,72	24,60
<hr/>		287,2	100,00
		100,00	100,00

2) Schwefelwasserstoff erzeugt in der von dem Chlorstibäthyl getrennten salzsauren Lösung sogleich einen Niederschlag

*) Zur Antimonbestimmung wurde die Substanz in einer Verbrennungsröhre mit einer Mischung von Salpeter und kohlensaurem Natron verbrannt. Der Rückstand wurde in Königswasser gelöst, aus der mit Wasser und Weinsäure vermischten Lösung das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt und durch Bestimmung des Schwefelgehaltes im Niederschlage das Antimon gefunden. Das Material zur Antimonbestimmung war von verschiedenen Bereitungen. Digerirt man die Substanz ohne vorhergegangene Verbrennung längere Zeit mit Königswasser, so erhält man nur 66--67 p. C. Antimon. Dies bestimmte mich früher, für die Verbindung die Formel: (StAe)O₃ anzunehmen, welche 65,3 p. C. Antimon erfordert.

von Kermes, und vermischt man dieselbe mit Wasser, so fällt Algarothpulver nieder.

3) Digerirt man die Verbindung mit verdünnter Salpetersäure und dampft man die Lösung ab, so erhält man Krystalle von salpetersaurem Stibäthyloxyd. Das Ungelöste entwickelt, in einer Glasröhre geglüht, keine Spur Sauerstoffgas.

Hieraus folgt, dass die Verbindung Stibäthyloxyd und Antimonoxyd enthält. Sie besitzt einen bitteren Geschmack, ähnelt dem schwefelsauren Chinin und ist in Wasser und in Weingeist löslich. Die kalt bereitete wässrige Lösung ist vollkommen dünnflüssig und besitzt die merkwürdige Eigenschaft, sich beim Erwärmen wie Stärkekleister zu verdicken und zu einer porcellanartigen, zerreiblichen Masse einzutrocknen; übergiesst man dieselbe mit Wasser, so bleibt etwas Antimonoxyd ungelöst.

Sulfantimonigsaures Stibäthylsulfid. Setzt man zu der wässrigen Lösung der vorigen Verbindung Schwefelwasserstoff, so entsteht ein hellgelber Niederschlag, ähnlich dem Arsensulfid, von höchst unangenehmem, mercaptanähnlichen, lange anhaltenden Geruch. Unter der Glocke über Schwefelsäure getrocknet, erscheint er als ein sehr schönes, hellgelbes Pulver, welches im Wasserbade erhitzt eine braunrothe Farbe annimmt. Rauchende Salpetersäure zersetzt die Verbindung unter Feuererscheinung; erhitzt man dieselbe über der Spirituslampe in einem kleinen Destillationsapparate, so erhält man ein flüssiges Produkt, welches alle Eigenschaften des Schwefeläthyls besitzt. Uebergiesst man die Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung von schwefelsaurem Stibäthyloxyd Kermes aus, was sogleich an der Farbenänderung zu erkennen ist.

Die zur Analyse verwandte Substanz war über Schwefelsäure getrocknet. Die Schwefelbestimmung geschah mit Salpetersäure von 1,44 spec. Gewicht.

0,342 Substanz gaben:

0,074 Schwefel und

0,460 schwefels. Baryt = 20,70 p. C. Schwefel.

0,278 Substanz gaben:

0,060 Schwefel und

0,376 schwefels. Baryt = 20,78 p. C. Schwefel.

0,890 Substanz gaben;

0,380 Kohlensäure = 11,68 p. C. Kohlenstoff.

0,210 Wasser = 2,59 „ Wasserstoff

oder:

3 At. Antimon	387	64,28		
12 „ Kohlenstoff	72	11,96	11,68	
15 „ Wasserstoff	15	2,49	2,59	
8 „ Schwefel	128	21,27	20,70	20,78
	— 602 —	100,00		

Formel $(\text{StAe}_3)_2\text{S}_2 + 2\text{StS}_3$.

Die gleiche Verbindung kann auch direct erhalten werden. Bringt man nämlich in eine Lösung von Schwefelstibäthyl (StAe_3 , S_2) frisch gefällten Kermes mit der Vorsicht, dass ersteres im Ueberschuss bleibt, so geht die braunrothe Farbe des Kermes sogleich in hellgelb über und die so erhaltene Verbindung besitzt den Geruch und alle übrigen Eigenschaften der durch Fällung erhaltenen.

LXVII.

Untersuchung eines neuen organischen zinnhaltigen Radicals, des Stannmethyls.*)

Von

August Cahours und **Alfred Riche**.

(*Compt. rend. Juin 1853*, p. 1001.)

In einer frühern Abhandlung**) haben wir gezeigt, dass durch die Einwirkung metallischen Zinns auf Jodwasserstoffäther in verschlossenen Gefässen bei einer Temperatur von ungefähr 160° das Jodür eines ternären Radicals $\text{C}_4\text{H}_2\text{Sn}$ in grosser Menge gebildet wird, welches wir *Stannäthyl* genannt haben. Wendet man statt des Aethyljodürs Methyljodür an, so erhält man ganz analoge Resultate. Lässt man Zinn auf Jodmethyl bei einer Temperatur von 150 bis 180° wirken, so verbinden sich beide

*) Vergl. dies. Journ. LVII, 149.

**) Dies. Journ. LX, 304.