

LXIX.

Ueber das Stibmethäthylum und seine Verbindungen.

Von

Dr. Siegfried Friedländer.

Schon durch die Arbeiten Landolt's über das Stibmethylum*) und durch die Löwig's über das Stibäthylum**) war die Analogie dieser Verbindungen mit dem Ammonium insoweit festgestellt worden, dass man mit Sicherheit vorausbestimmen konnte, es würden die Radikale der Aethergruppe in diesen Verbindungen sich durch Wasserstoff eben so ersetzen lassen oder sich gegenseitig vertreten können, als es geglückt war, die Wasserstoffatome des Ammonium durch Methyl, Aethyl etc. zu substituiren. Die Untersuchungen Merck's erwiesen diese Voraussetzung als vollkommen richtig. Ihm gelang es, diejenige Verbindung des Stibäthylum darzustellen, in welcher ein Atom Wasserstoff ein Atom Aethyl vertritt und welche also der Formel $\text{St} \begin{pmatrix} \text{Ae}_3 \\ \text{H} \end{pmatrix}$ entspricht***).

Da nun der Wasserstoff als das erste Glied der Aethylgruppe betrachtet werden kann, so forderte mich Herr Prof. Löwig auf, die Untersuchungen Merck's in der Weise fortzusetzen, dass ich es versuchte, in dem Stibäthylum ein Atom Aethyl durch die andern Glieder der Aethylreihe und zwar zuerst durch das dem Wasserstoff zunächst folgende, durch das Methyl, zu ersetzen.

Die Darstellung dieser Verbindung, welche Stibmethäthylum genannt wurde, gelang ohne Schwierigkeiten, und die Resultate, welche ihre Untersuchung ergab, bilden den Gegenstand dieser Abhandlung.

*) Dies. Journ. LVII, p. 129 ff.

**) Ebend. LXIV, p. 415 ff.

***) Ebend. LXVI, p. 66 ff.

Jodstibmethäthylum.

Das Jodstibmethäthylum ist die Verbindung, welche das Material zur Darstellung aller folgenden liefert. Sie bildet sich direct durch Einwirkung von Jodmethyl auf Stibäthyl bei gelinder Wärme.

Das Stibäthyl wurde auf die jetzt schon mehrfach beschriebene Weise aus Antimonkalium dargestellt, auf welches man Jodäthyl einwirken liess. Hierbei ist es von besonderer Wichtigkeit, dass das Stibäthyl kein Jodäthyl mehr enthalte, weil sich sonst auch Jodstibäthylum bildet, man muss es deshalb noch ein Mal über Antimonkalium rectificiren.

Das Jodmethyl, durch gleichzeitige Einwirkung von Jod und Phosphor auf Methylgeist erhalten, braucht nicht wasserfrei zu sein.

Zur Darstellung der Verbindung nun wird das Stibäthyl mit Wasser in eine mit Kohlensäure gefüllte Flasche gebracht und Jodmethyl in kleinen Portionen zugesetzt. Sobald die Mischung in lauem Wasser, welches den Siedepunkt des Jodmethyls (43° C.) natürlich nicht übersteigen darf, erwärmt wird, entsteht eine Trübung der Flüssigkeit, welche beim Umschütteln sofort verschwindet, weil das in Stibäthyl unlösliche Jodstibmethäthylum sich in Wasser sehr leicht löst. Man setzt nun Jodmethyl so lange hinzu, bis der Geruch nach Stibäthyl verschwindet und kann dann die Operation von Neuem beginnen. Verfährt man hierbei vorsichtig, so kann man die Bildung von Stibäthyl-oxyd vollkommen verhüten.

Die über dem zurückbleibenden Jodmethyl stehende Flüssigkeit, welche das gebildete Jodstibmethäthylum gelöst enthält, wird mit der Pipette abgezogen und im Wasserbade langsam abgedampft. Hierbei bildet sich nie eine gelbe Substanz, wie sie von Dr. Löwig bei der Darstellung des Jodstibäthylum beobachtet wurde, sondern es scheiden sich immer sehr schöne Krystalle ab, welche oft die Grösse von 25 Millim. erreichen und im frischen Zustande vollen Glasglanz zeigen, der aber später in einen

matten Perlmutterglanz übergeht. Sie scheinen rhombische Säulen zu bilden; eine nähere Bestimmung war deshalb nicht möglich, weil sie mehrere sehr vollkommene Blätterdurchgänge besitzen und deshalb in trockenem Zustande bei der geringsten Berührung zerfallen. Die Krystalle sind immer wasserfrei.

Das Salz ist sehr luftbeständig, in Wasser und Weingeist leicht löslich, in Aether beinahe unlöslich. Die Lösung ist vollkommen durchsichtig und dreht die Polarisations-ebene des Lichtes nach Rechts. Im kalten Zustande geruchlos zeigt es bei 100° einen eigenthümlichen Geruch, ohne dass die Analyse eine Zersetzung nachzuweisen im Stande wäre. Ausserdem besitzt es einen intensiv bitteren Geschmack.

Die Löslichkeit der Verbindungen in Wasser wurde bei +20° C. bestimmt, indem man eine bestimmte Masse Wasser bei einer höheren Temperatur sättigte und dann bis auf die obige Temperatur erkalten liess und abdampfte. 3,0591 Grm. wässrige Lösung enthielten 0,9619 Grm. feste Bestandtheile; bei +20 C. wird also ein Theil Salz von ungefähr 2 Theilen Wasser gelöst.

Bei der Analyse der Verbindung zeigte nur die Bestimmung des Antimon Schwierigkeiten, denn als ich es versuchte, die Verbindung mit rauchender Salpetersäure zu zersetzen und zu glühen, wurde beim Glühen durch das Verpuffen des Salzes ein grosser Theil des oxydirten Antimons mit fortgerissen. Es wurde deshalb ein Theil der Verbindung mit ungefähr 5 Theilen einer Mischung, welche aus 3 Theilen Salpeter und 1 Theil kohlensauren Natron bestand, in eine Verbrennungsröhre, wie sie zur organischen Elementaranalyse benutzt wird, gebracht und gut gemengt. Vor diesem Gemenge lag noch eine ungefähr 3 Zoll lange Schicht der Mischung von Salpeter und Soda; der vorderste Theil der Röhre blieb ein Stück weit ungefüllt, damit sich die Wasserdämpfe condensirten und etwa mechanisch mit fortgerissene Theile von oxydirtem Antimon absetzten. Um das Springen der Röhre durch Zurückfliessen des Wassers zu verhüten, wurde sie nach vorn geneigt aufgehängt und dann von vorn nach hinten

erhitzt. Nach beendeter Oxydation wurde das Salzgemenge in der Röhre erst mit Wasser erweicht, dann mit Salzsäure und Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung behandelt, das Antimon als Schwefelantimon gefällt und nach Berechnung des Schwefels aus dem Verluste bestimmt. Dieses Verfahren würde ganz genaue Resultate geben, wenn nicht einzelne Theilchen des oxydirten Antimons so fest an der Röhre haften, dass sie sich auf keine Weise herausbringen lassen.

Das Atomgewicht des Antimons wurde als 120 angenommen, was auch mit den neuesten Bestimmungen von Schneider und H. Rose*) fast ganz genau übereinstimmt.

Das Jod wurde durch salpetersaures Silberoxyd, die übrigen Bestandtheile durch die organische Elementaranalyse bestimmt. Die Resultate aller Analysen dieser Substanz sind nun in Folgendem zusammengestellt.

I. Jodbestimmungen.

- 1) 0,3000 Substanz gaben:
0,2006 Jodsilber = 36,03 p. C. Jod.
- 2) 0,3153 Substanz gaben:
0,2100 Jodsilber = 35,99 p. C. Jod.
- 3) 0,3175 Substanz gaben:
0,2120 Jodsilber = 36,08 p. C. Jod.
- 4) 0,3000 Substanz gaben:
0,2010 Jodsilber = 36,20 p. C. Jod.

II. Antimonbestimmungen.

- 1) 0,3465 Substanz gaben:
32,98 p. C. Antimon.
- 2) 0,3510 Substanz gaben:
33,50 p. C. Antimon.

III. Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

- 1) 0,3100 Substanz gaben:
0,2618 Kohlensäure = 23,03 p. C. Kohlenstoff.

Das Wasser liess sich bei dieser Analyse nicht bestimmen.

*) Dies. Journ. LXVIII, p. 316.

2) 0,4950 Substanz gaben:

0,2490 Wasser = 5,57 p. C. Wasserstoff.

0,4275 Kohlensäure = 23,55 p. C. Kohlenstoff.

3) 0,5000 Substanz gaben:

0,2421 Wasser = 5,38 p. C. Wasserstoff.

0,4371 Kohlensäure = 23,84 p. C. Kohlenstoff.

Hieraus berechnet sich die Formel der Verbindung:



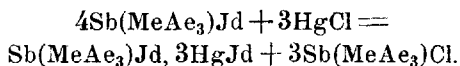
oder:

		Berechn.	Gefunden.	
1 At.	Antimon	120	34,38	33,50
14 „	Kohlenstoff	84	24,07	23,03 23,55 23,84
18 „	Wasserstoff	18	5,16	5,57 5,38
1 „	Jod	127	36,39	36,03 35,99 36,08 36,20
		349	100,00	

Doppelverbindungen des Jodstibmethäthylums mit Jodquecksilber.

Wegen der Analogie, welche das Jodstibmethäthylum nicht nur in seiner Zusammensetzung, sondern auch in seinen physikalischen Eigenschaften mit dem Jodstibäthylum zeigte, liess sich vermuthen, dass auch seine Doppelverbindungen mit Jodquecksilber mit denen des Jodstibäthylum correspondiren würden. Der Erfolg bestätigte diese Voraussetzung; als nämlich zu einer kochend heissen Lösung von Jodstibmethäthylum eine heisse Lösung von Quecksilberchlorid gesetzt wurde, bildete sich sofort ein weissgelblicher Niederschlag, der beim Weiteren Erhitzen zu einer dunkelgelben öligen Flüssigkeit zusammenschmolz und beim Erkalten zu einer hellgelben krystallinischen Masse erstarrte; in der Lösung befand sich, wie sich bei der Analyse zeigte, Chlorstibmethäthylum.

Die Zersetzung war nach folgendem Schema vor sich gegangen:



Diese Verbindung ist in Wasser vollkommen unlöslich, in Weingeist und Aether schwer löslich; durch Verdünnen des Weingeistes mit Wasser fällt sie sofort als gelbliches Pulver aus. Beim Verdampfen der weingeistigen Lösung krystallisirt sie in gelben glänzenden Nadeln, welche noch

unter dem Siedepunkte des Weingeistes zu öligen Tropfen zusammenschmelzen. Eine Farbenveränderung, wie sie Löwig bei dem correspondirenden Doppelsalz des Jodstibäthylum beobachtet hat, liess sich bei diesem Salze nicht wahrnehmen.

Zur Analyse wurde die krystallisirte Verbindung in Weingeist gelöst und mit etwas Salpetersäure angesäuert, das Jod wurde als Jodsilber, das Quecksilber als Schwefelquecksilber gefällt und bestimmt; es ergaben sich folgende Resultate:

1) 0,3605 Substanz gaben:

0,3345 Jodsilber = 50,15 p. C. Jod.

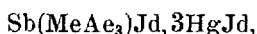
0,1199 Schwefelquecksilber = 28,68 p. C. Quecksilber.

2) 0,3165 Substanz gaben:

0,2850 Jodsilber = 48,65 p. C. Jod.

0,1050 Schwefelquecksilber = 28,59 p. C. Quecksilber.

Diese Analyse entspricht deshalb der Formel:



oder:

1 At. Stibmethäthylum	222	21,56		
3 „ Quecksilber	300	29,12	28,68	28,59
4 „ Jod	508	49,32	50,15	48,65
	<hr/>	<hr/>		
	1030	100,00		

Setzt man zu einer Lösung von Jodstibmethäthylum frisch gefälltes Jodquecksilber, so verschwindet sofort die rothe Farbe desselben. Setzt man nun so lange Jodquecksilber zu, bis es aufhört, seine Farbe zu ändern, und setzt man das etwa überschüssig zugesetzte durch Jodstibmethäthylum, so bildet sich, wie im vorigen Falle, eine ölige Flüssigkeit, die auch beim Erkalten krystallinisch erstarrt, in Wasser unlöslich, in Weingeist nur schwierig löslich ist und überhaupt physikalisch von der eben abgehandelten Verbindung nicht zu unterscheiden wäre, wenn sie nicht beim Verdampfen der weingeistigen Lösung in kleinen rhombischen Tafeln krystallisirte, während die vorhergehende Verbindung nadelförmige Krystalle gab. Die Analyse, welche wie die im vorhergehenden Falle ausgeführt wurde, ergab folgende Resultate:

1) 0,3560 Substanz gaben:

0,3055 Jodsilber = 46,38 p. C. Jod.

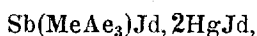
0,1050 Schwefelquecksilber = 25,42 p. C. Quecksilber.

2) 0,3218 Substanz gaben:

0,2795 Jodsilber = 46,92 p. C. Jod.

0,0944 Schwefelquecksilber = 25,29 p. C. Quecksilber.

Demnach ist die Formel der Verbindung:



oder:

1 At. Stibmethäthylum	222	27,65		
1 „ Quecksilber	200	24,91	25,42	25,29
3 „ Jod	381	47,44	46,39	46,92
	803	100,00		

Chlorstibmethäthylum.

Die Chlorverbindung des Stibmethäthylum lässt sich sowohl durch Einwirkung von Salzsäure auf das Oxyd oder auf das kohlen saure Salz, als auch dadurch gewinnen, dass man zu einer heissen Lösung von Quecksilberchlorid eine Lösung von Jodstibmethäthylum in dem Verhältnisse setzt, dass auf 3 Atome des ersteren genau 2 Atome des letzteren Salzes kommen; die über den Oeltropfen stehende Flüssigkeit enthält dann vollkommen reines Chlorstibmethäthylum. Wenn man die Lösung abdampft, so erhält man kleine Krystallnadeln, welche vollkommen luftbeständig sind. Selbst wenn sie längere Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt sind, verlieren sie Nichts an Gewicht; sie sind also wasserfrei.

Die Analyse des Salzes ergab folgende Resultate:

1) 0,3380 Substanz gaben:

0,1871 Chlorsilber = 13,70 p. C. Chlor.

2) 0,2500 Substanz gaben:

0,1382 Chlorsilber = 13,68 p. C. Chlor.

Die Formel der Verbindung ist demnach:



oder:

1 At. Stibmethäthylum	222	86,21		
1 „ Chlor	35,5	13,79	13,70	13,68
	257,5	100,00		

Stibmethäthylumoxyd.

Das Stibmethäthylumoxyd kann man dadurch erhalten, dass man zu dem Jodsalze frischgefälltes Silberoxyd setzt. Da aber hierbei immer etwas Silberoxyd gelöst bleibt, so verfährt man sicherer, wenn man zu einer abgewogenen Menge des schwefelsauren Stibmethäthylumoxyds genau so viel Barythydrat zusetzt, als zur Zersetzung des Salzes nothwendig ist. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung muss unter der Luftpumpe abgedunstet werden, weil sie bei dem Verdampfen auf dem Wasserbade Kohlensäure anzieht. Das Oxyd erscheint dann als dicke, ölige, etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche einen intensiv bittern Geschmack besitzt und sehr stark alkalisch reagirt. In Wasser und Weingeist ist es sehr leicht löslich.

Das Stibmethäthylumoxyd scheidet das Ammoniak aus seinen Salzen aus; eben so aus den Kupfer-, Eisen-, Mangan- und Silbersalzen die Basen, welche sich aber in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht lösen; Zinkoxyd und Thonerde lösen sich dagegen leicht auf. Kalk und Barytsalze werden nicht zersetzt.

Die Zusammensetzung des Stibmethäthylumoxyds wurde aus der Analyse seiner Salze berechnet; hiernach entspricht es der Formel:



oder:

1	Atom	Antimon	120	52,17
14	„	Kohlenstoff	84	36,52
18	„	Wasserstoff	18	7,83
1	„	Sauerstoff	8	3,48
<hr/>				
230				100,00

Das Stibmethäthylumoxyd ist nicht flüchtig. Es verbindet sich mit sämmtlichen Sauerstoffsäuren zu neutralen und sauren Salzen, welche sowohl direct, als auch durch doppelte Zersetzung dargestellt werden können. Basische Salze konnten nicht erhalten werden. Die Salze sind sämmtlich in Wasser und Weingeist mehr oder weniger löslich; einige zerfließen an der Luft, andere sind luftbeständig; diejenigen, welche krystallisiren können, krystallisiren ohne Wasser.

Schwefelsaures Stibmethäthylumoxyd.

Das schwefelsaure Salz lässt sich direct darstellen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Oxyd oder das kohlen saure Salz. Leichter erhält man es durch doppelte Zersetzung, wenn man eine Lösung von Jodstibmethäthylum nach ihrem Atomgewichte mit schwefelsaurem Silberoxyd zusammenbringt. Das Silbersalz braucht zu diesem Zwecke nicht gelöst zu sein, sondern es wird nur vorher zu einem feinen Pulver zerrieben, in kleinen Portionen in die heisse Lösung des Jodsalzes gebracht und stark umgeschüttelt; es färbt sich alsdann sofort gelb. Dass die Zersetzung vollständig erfolgt ist, erkennt man daran, dass sich in der Lösung weder Jod noch Silber nachweisen lässt.

Die Lösung wird vom Jodsilber abfiltrirt und erst auf dem Wasserbade, dann unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet. Es bilden sich weisse glänzende, wasserfreie, ausserordentlich stark bitter schmeckende Krystalle, welche bei 100° schmelzen und so stark Wasser anziehen, dass sie augenblicklich feucht werden, wenn man sie an die Luft bringt.

Um die Verbindung zu analysiren, muss man sie längere Zeit im Uhrglase unter der Luftpumpe über Schwefelsäure stehen lassen, das Uhrglas, wenn das Salz vollkommen trocken war, sofort mit einem zweiten bedecken und in einer Klammer abwägen. Man brachte darauf einen Theil des Salzes so rasch als möglich in ein Becherglas, liess das übrige Salz erst wieder einige Stunden im luftverdünnten Raume und fand dann die Menge der zur Analyse angewandten Substanz aus dem Gewichtsverluste des Glases.

Die auf diese Weise ausgeführte Analyse ergab folgende Resultate:

1) 0,3034 Substanz gaben:

0,1301 schwefels. Baryt = 14,66 p. C. Schwefelsäure.

2) 0,1833 Substanz gaben:

0,0770 schwefels. Baryt = 14,40 p. C. Schwefelsäure.

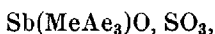
3) 0,2402 Substanz gaben:

0,1036 schwefels. Baryt = 14,79 p. C. Schwefelsäure.

4) 0,3569 Substanz gaben:

0,1540 schwefels. Baryt = 14,80 p. C. Schwefelsäure.

Die Formel des Salzes ist demnach:



oder:

1 At. Stibmethäthylumoxyd	230	85,19				
1 „ Schwefelsäure	40	14,81	14,66	14,40	14,79	14,80
	270	100,00				

Salpetersaures Stibmethäthylumoxyd.

Das salpetersaure Stibmethäthylumoxyd wird aus dem Jodsalze mittelst Zersetzung durch salpetersaures Silberoxyd, oder aus dem schwefelsauren Salze durch salpetersauren Baryt erhalten. Am besten mischt man die nach stöchiometrischen Verhältnissen abgewogenen Salze in möglichst concentrirten Lösungen. Man lässt das Salz erst im Wasserbade, dann unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunsten und erhält dann schöne, seidenglänzende, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, welche nur langsam Wasser aus der Luft anziehen, auf dem Platinblech mit heller, einen dichten weissen Dampf ausstossender Flamme verbrennen und auf glühende Kohlen geworfen heftig verpuffen. Durch langes Erhitzen verlieren sie Nichts an Gewicht; sie sind also wasserfrei. Nach der Bildungsweise der Verbindung entspricht ihre chemische Constitution der Formel:



oder:

1 At. Stibmethäthylumoxyd	230	80,99	
1 „ Salpetersäure	54	19,01	
	284	100,00	

Kohlensaures Stibmethäthylumoxyd.

Das kohlensaure Stibmethäthylumoxyd bildet sich aus dem schwefelsauren Stibmethäthylumoxyd, wenn dieses in heisser Lösung mit kohlensaurem Baryt geschüttelt wird. Wird die wässrige Lösung auf dem Wasserbade abge-

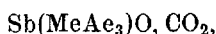
dampft, so bleibt eine weisse harzige Masse zurück, welche sich vollkommen wie kohlensaures Ammoniak verhält.

Zur Analyse der Verbindung wurde die wässrige Lösung des Salzes mit Chlorcalcium zusammengebracht und aus dem gebildeten kohlensauren Kalke die Kohlensäure berechnet. Es gaben:

0,4695 Substanz:

0,0924 kohlensauren Kalk = 8,66 p. C. Kohlensäure.

Die Verbindung entspricht daher der Formel:



oder:

1 At. Stibmethäthylumoxyd	230	91,27	
1 „ Kohlensäure	22	8,73	8,66
	<hr/>		
	252	100,00	

Ameisensaures Stibmethäthylumoxyd.

Das ameisensaure Salz lässt sich am besten darstellen, wenn man eine heisse Lösung von ameisensaurem Bleioxyd mit einer heissen Lösung von Jodstibmethäthylum nach den stöchiometrischen Verhältnissen zusammenbringt und noch heiss filtrirt. Sobald die Lösung zu erkalten anfängt, scheidet sich, wenn sie nicht etwa sehr verdünnt war, das ameisensaure Salz in verfilzten, seidenglänzenden, luftbeständigen Nadeln aus, welche den charakteristischen bitteren Geschmack der Stibäthylverbindungen nur in sehr geringem Maasse zeigen und auf Platinblech erhitzt mit schwacher Flamme verbrennen. Wenn sie lange Zeit dem Lichte ausgesetzt sind, nehmen sie eine gelbliche Färbung an; im Dunkeln aufbewahrt erhalten sie ihren seidenartigen Glanz.

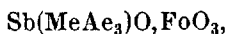
In kaltem Wasser und Weingeist sind die Krystalle nur sehr schwer löslich; kochendes Wasser dagegen vermag eine bedeutende Menge aufzulösen. Die organische Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

0,3270 Substanz gaben:

0,2160 Wasser = 7,34 p. C. Wasserstoff.

0,4296 Kohlensäure = 35,81 p. C. Kohlenstoff.

Daraus ergibt sich die Formel:

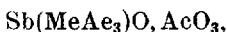


oder:

1 At. Antimon	120	44,95	
16 „ Kohlenstoff	96	35,95	35,81
19 „ Wasserstoff	19	7,12	7,34
4 „ Sauerstoff	32	11,98	
	267	100,00	

Essigsaures Stibmethäthylumoxyd.

Man erhält diese Verbindung sehr leicht, wenn man essigsauren Baryt und das schwefelsaure Salz in concentrirten Lösungen nach den stöchiometrischen Verhältnissen zusammenbringt. Beim Abdampfen krystallisirt das Salz in schönen Nadeln, welche sich in Wasser sehr leicht lösen und an der Luft nur langsam zerfließen. Selbst längere Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt, verlieren sie Nichts an Gewicht; sie sind also wasserfrei. Das Salz entspricht der Formel:



oder:

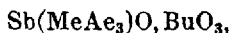
1 At. Stibmethäthylumoxyd	230	81,85
1 „ Essigsäure	51	18,15
	281	100,00

Buttersaures Stibmethäthylumoxyd.

Das buttersaure Salz bildet sich wie das essigsaure, wenn man buttersauren Baryt und schwefelsaures Stibmethäthylumoxyd nach stöchiometrischen Verhältnissen in einer Lösung zusammenbringt. Filtrirt man die Lösung vom Niederschlage ab und dampft sie auf dem Wasserbade ein, so bleibt das buttersaure Salz als weisse krystallinische Masse zurück.

Das Salz zerfließt auch bei längerem Stehen nicht an der Luft und verliert bei einer Temperatur von 100° Nichts an seinem Gewichte, krystallisirt also ohne Wasser. Bei 100° schmilzt es zu einer farblosen öligen Masse zusammen. Es besitzt einen starken Geruch nach Buttersäure.

Aus seiner Bildungsweise ergibt sich die Formel:



oder:

1 At. Stibmethäthylumoxyd	230	74,43	
1 „ Buttersäure	79	25,57	
	—	309	100,00

Oxalsäures Stibmethäthylumoxyd.

Bringt man zu einer Lösung von Stibmethäthylumoxyd krystallisirte Oxalsäure, so dass auf 2 Atome des Oxyds genau 1 Atom Oxalsäure (OxO_6) kommt, so krystallisirt beim Abdampfen das Salz in schönen, glasglänzenden, wasserfreien Nadeln, welche einen intensiv bitteren Geschmack besitzen und in Wasser ziemlich leicht löslich sind; auf dem Platinblech verbrennen sie mit leuchtender Flamme unter Ausstossung eines weissen Dampfes.

Die Analyse wurde auf die Weise angestellt, dass zu der Salzlösung Chlorcalcium gesetzt wurde; der oxalsäure Kalk wurde unter den gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln durch Glühen in kohlen sauren umgewandelt und hieraus die Oxalsäure berechnet.

0,6490 Substanz gaben:

0,1216 kohlen sauren Kalk = 13,49 p. C. Oxalsäure.

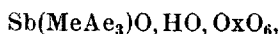
Die Formel der Verbindung ist demnach:



oder:

2 At. Stibmethäthylumoxyd	460	86,47	
1 „ Oxalsäure	72	13,53	13,49
	—	532	100,00

Setzt man zu der Lösung des Stibmethäthylumoxyds Oxalsäure, so dass auf ein Atom des Oxyds 1 Atom Oxalsäure kommt, so krystallisirt beim Abdampfen das saure Salz in schönen, glasglänzenden, in Wasser sehr leicht löslichen Nadeln. Es entspricht der Formel:



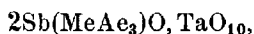
oder:

1 At. Stibmethäthylumoxyd	230	73,96	
1 „ Wasser	9	2,89	
1 „ Oxalsäure	72	23,15	
	—	311	100,00

Weinsaures Stibmethäthylumoxyd.

Sättigt man 2 Atome des Oxyds genau mit 1 Atom Weinsäure und verdunstet man die Lösung zuerst auf dem

Wasserbade, dann unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure, so erhält man eine syrupdicke Flüssigkeit, welche nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann. Sie hat einen stark bitteren Geschmack und zieht an der Luft mit grosser Begierde Wasser an. Sie entspricht der Formel:



oder:

2 At. Stibmethäthylumoxyd	460	77,70
1 „ Weinsäure	132	22,30
	592	100,00

Schwefelstibmethäthylum.

Sättigt man die Lösung des Oxyds mit Schwefelwasserstoffgas und dunstet man die Lösung bei abgehaltener Luft ab, so bleibt das Schwefelstibmethäthylum als ölige, nicht krystallinische Masse zurück, welche in Wasser und Weingeist leicht löslich ist, stark nach Schwefelwasserstoffgas riecht und sich gegen Metallsalze wie Schwefelammonium verhält. Die Formel der Verbindung ist:



oder:

1 At. Antimon	120	50,43
14 „ Kohlenstoff	84	35,29
18 „ Wasserstoff	18	7,56
1 „ Schwefel	16	6,72
	238	100,00

Cyanstibmethäthylum.

Bringt man zu einer Lösung von Stibmethäthylumoxyd Cyanwasserstoffsäure, so enthält die Lösung das Cyanstibmethäthylum in Form einer wasserklaren, stark nach Blausäure riechenden Flüssigkeit, welche mit Salzsäure übergossen Blausäure entwickelt und sich gegen Metallsalze wie Cyankalium verhält; aber die Eigenthümlichkeit zeigt, dass sich, wenn man die concentrirte Lösung mit Salzsäure übergiesst, ein dicker, weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag bildet, welcher nicht eintritt, wenn die Lösung vorher mit vielem Wasser versetzt worden ist. Leider zwang mich der Mangel an Material, von der Untersuchung der weiteren Eigenschaften dieser Verbindung,

so wie der Zusammensetzung des Niederschlages abzu-
sehen. Die Untersuchung des Cyanstibäthyliums zeigte
nur, dass bei dem Kochen desselben mit Kalilauge sich
unter Ammoniakentwicklung eine antimonhaltige Säure
bildet, welche mit Ausnahme von Kali, Natron und Am-
moniak mit allen Basen unlösliche oder schwer lösliche
Salze giebt, so dass der Reihe der organischen Metallbasen
höchst wahrscheinlich eine Reihe von Metallsäuren ent-
spricht, welche wohl in nächster Zeit eine genauere Unter-
suchung werden erfahren können.

LXX.

Ueber das Indigweiss.

Von

J. Löwenthal.

Erster Theil.

Bekanntlich haben sich zwei Theorien über die Con-
stitution und Bildungsweise des Indigweiss geltend ge-
macht. Die eine nimmt darin das Hydrat eines Körpers
an, welcher ein Aequivalent Sauerstoff weniger enthält,
als das Indigblau. Die Ueberführung des Indigblau in
Indigweiss ist nach dieser Theorie eine einfache Reduction
unter gleichzeitiger Bindung von Wasser. Die andere
Theorie betrachtet das Indigweiss als Indigblau plus ein
Aequivalent Wasserstoff. Nach dieser Theorie wird bei
der Ueberführung des Indigblau in Indigweiss Wasser zer-
setzt, der Sauerstoff desselben tritt an den angewandten
reducirenden Körper, der Wasserstoff an den Indigo.

Vorliegende Arbeit wurde hauptsächlich zu dem
Zwecke unternommen, um zu ermitteln, welche von beiden
Theorien die richtige sei.

Zunächst suchte ich zu ermitteln, ob alle diejenigen
Körper, welche einer höheren Oxydation fähig sind, die