

MITTHEILUNGEN

DER

NATURFORSCHENDEN GESELLSCHAFT

IN ZÜRICH.

N^o 74.

1852.

Hans Landolt. — Untersuchungen über das Stibmethylum und seine Verbindungen.

(Schluss.)

findet vollständige Zerlegung mit Feuererscheinung statt. Auch schon durch längeres Erhalten in einer Temperatur von 100° scheint eine allmälige Zersetzung vor sich zu gehen.

Das wasserfreie und wasserhaltige schwefelsaure Stibmethylumoxyd ist in Wasser sehr leicht löslich; übergießt man das wasserfreie Salz mit Wasser, so erhitzt es sich heftig. In Weingeist sind beide Verbindungen ebenfalls löslich, in Aether unlöslich. Ihr Geschmack ist bitter salzig.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurde das Salz in Wasser gelöst, und die Lösung mit Chlorbaryum versetzt. Zu Nr. 1 wurde wasserfreies Salz angewandt, zu Nr. 2 die wasserhaltigen Krystalle, und die Schwefelsäure dann auf die wasserfreie Verbindung berechnet.

1. 0,2963 Gramm wasserfreie Substanz gaben:
0,1475 Gr. schwefelsauren Baryt = 17,09 % Schwefelsäure.

2. 0,2620 Gramm krystallisirte Substanz, entsprechend
0,2222 Gramm wasserfreies Salz, gaben:
0,1086 Gr. schwefelsauren Baryt = 16,78 % Schwefelsäure.

Das wasserfreie schwefelsaure Stibmethylumoxyd besteht demnach aus:

8 At. Kohlenstoff	48	20,25		
12 At. Wasserstoff	12	5,06		
1 At. Antimon	129	54,43		
1 At. Sauerstoff	8	3,38		
1 At. Schwefelsäure	40	16,88	17,09	16,78
	237	100,00		

Formel: $(\text{StMe}_4)\text{O}, \text{SO}_3$.

Wasserbestimmungen.

1. 0,3494 Gramm Substanz verloren durch Trocknen auf dem Wasserbad 0,0531 Gr. Wasser = 15,20 %.

2. 0,6842 Gramm Substanz verloren 0,1070 Gramm Wasser = 15,64 %.

Die Zusammensetzung des krystallisirten wasserhaltigen Salzes ist demnach:

			Gefunden:	
1 At. $(\text{StMe}_4)\text{O}, \text{SO}_3$	237	84,04	84,36	84,80
5 At. Wasser	45	15,96	15,64	15,20
	282	100,00	100,00	100,00

Formel: $(\text{StMe}_4)\text{O}, \text{SO}_3 + 5 \text{ aq.}$

Es wurde auch versucht, einen Alaun durch Vermischen von 1 At. schwefelsaurem Stibmethylumoxyd mit 1 At. schwefelsaurer Thonerde darzustellen, was aber nicht gelang. Die beiden Salze krystallisirten unverändert nebeneinander wieder heraus.

Zweifach schwefelsaures Stibmethylumoxyd.

Um dieses Salz darzustellen, bringt man zu einer wässerigen Lösung von 1 At. neutralem schwefelsaurem Stibmethylumoxyd genau 1 At. Schwefelsäurehydrat, und erhält dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren schöne

harte durchsichtige Krystalle, worunter vierseitige Tafeln mit schief abgestumpften Ecken vorkommen. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, in Weingeist schwerer, und in Aether beinahe ganz unlöslich. Es besitzt einen stark sauren, und hinterher bitteren Geschmack. Beim Erhitzen verhält es sich ganz wie die neutrale schwefelsaure Verbindung. Wird das Salz in wenig Wasser gelöst, mit Weingeist versetzt und durch Aether wieder ausgefällt, so erhält man durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation zuletzt das neutrale schwefelsaure Stibmethylumoxyd. In dieser Beziehung verhält es sich also ganz wie das saure schwefelsaure Kali.

Krystallwasser enthält das Salz keines. Das basische Wasser konnte wie beim sauren schwefelsauren Kali durch Erhitzen auf 120° nicht ausgetrieben werden.

Die Analyse der Verbindung geschah auf die gewöhnliche Weise.

1. 0,671 Gramm Substanz gaben:

0,421 Gr. Kohlensäure = 16,98 % Kohlenstoff.

0,268 Gr. Wasser = 4,43 % Wasserstoff.

2. 0,4118 Gramm Substanz gaben:

0,3360 Gr. schwefelsauren Baryt = 28,01 % Schwefelsäure.

3. 0,178 Gramm Substanz gaben:

0,146 Gr. schwefelsauren Baryt = 28,15 % Schwefelsäure.

			<u>Gefunden.</u>	
8 At. Kohlenstoff	48	16,78	16,98	
13 At. Wasserstoff	13	4,55	4,43	
1 At. Antimon	129	45,11		
2 At. Sauerstoff	16	5,59		
2 At. Schwefelsäure	80	27,97	28,01	28,15
	286	100,00		

Formel: $(\text{St Me}_4) \text{O}, \text{HO} + 2 \text{SO}_3$.

Salpetersaures Stibmethylumoxyd.

Eine wässrige Stibmethylumoxydlösung wird so lange mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, bis kein Niederschlag von Jodsilber mehr erfolgt, sodann abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft.

Die Krystalle sind wasserfrei. Die Form derselben konnte nicht genau bestimmt werden, lässt man aber einen Tropfen der wässrigen Lösung des Salzes auf einer Glasplatte unter dem Mikroskop verdunsten, so bemerkt man ganz die gleichen grobstrahligen Formen wie bei Salpeter. — In Wasser ist das salpetersaure Stibmethylumoxyd sehr leicht löslich, in Weingeist und Aether schwer. Es besitzt einen bitteren und zugleich herben Geschmack; kühlend kann er nicht genannt werden. Erhitzt man das Salz, so stösst es anfangs weisse Dämpfe aus, welche sich bald entzünden, und dann verpufft die ganze Masse schnell mit grosser weisser Flamme, ganz ähnlich wie ein Gemenge von Salpeter mit Kohle. — Es scheint dieses Salz sehr beständig zu sein, denn man kann es mit concentrirter Schwefelsäure kochen, ohne dass eine Zersetzung erfolgt.

Die Salpetersäurebestimmung ist auf folgende Weise vorgenommen worden: Die Verbindung wurde in Wasser gelöst, mit einem Ueberschuss von Barytwasser versetzt, und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockniss eingedampft. Der Rückstand wurde mit Weingeist behandelt, und in die Flüssigkeit Kohlensäuregas geleitet, um eine etwaige in Weingeist lösliche Verbindung von Baryt mit Stibmethylumoxyd zu versetzen, welche sich aber nicht zu bilden scheint, da sich kein kohlen-saurer Baryt ausschied. Der Weingeist wurde abgosses, der Rückstand in Wasser gelöst, durch Kohlensäure

der überschüssige Baryt gefällt, und hierauf aus der vom kohlensauren Baryt abfiltrirten Lösung des salpetersauren Baryts der Baryt durch Schwefelsäure gefällt.

1. 0,6054 Gramm Substanz gaben:

0,2730 Gr. schwefelsauren Baryt = 20,91 % Salpetersäure.

8 At. Kohlenstoff	48	19,13	
12 At. Wasserstoff	12	4,78	
1 At. Antimon	129	51,39	
1 At. Sauerstoff	8	3,19	
1 At. Salpetersäure	54	21,51	20,91
	<u>251</u>	<u>100,00</u>	

Formel: $(\text{StMe}_4)\text{O}, \text{NO}_5$.

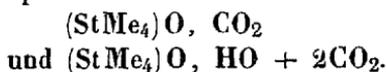
Kohlensaures Stibmethylumoxyd.

Das einfach kohlensaure Salz erhält man durch Zersetzung einer wässerigen Lösung von Jodstibmethylum mit frisch gefälltem kohlensaurem Silberoxyd. Wird die filtrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft, so bleibt eine undeutlich krystallisirte, etwas gelblich gefärbte durchsichtige Masse zurück, welche an der Luft sehr leicht zerfließt, alkalisch reagirt, und in Wasser und Weingeist leicht, in Aether sehr schwer löslich ist. Ihr Geschmack ist bitter und laugenartig. Die Verbindung ist sehr unbeständig, indem sie bald nach Stibmethyl zu riechen anfängt. Beim Erhitzen verhält sie sich wie die übrigen Stibmethylumverbindungen; Krystallwasser scheint sie keines zu enthalten.

Leitet man in die Leitung des einfach sauren Salzes oder in eine Stibmethylumoxydlösung Kohlensäuregas, und dampft nachher ab, so erhält man das zweifach kohlensaure Stibmethylumoxyd. Dasselbe krystallisirt schwer in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln,

welche an der Luft zerfliessen, ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, in Aether unlöslich. Es reagirt alkalisch und besitzt einen bitteren Geschmack. In fester Form aufbewahrt, zersetzt es sich wie die einfach kohlen-saure Verbindung ebenfalls sehr bald. Die wässrige Lösung dieses Salzes entwickelt beim Erhitzen Kohlensäuregas, und giebt mit neutralen Bittererdesalzen keinen Niederschlag.

Diese beiden Verbindungen konnten ihrer Zerfliesslichkeit und leichten Zersetzbarkeit nicht analysirt werden, sie entsprechen aber ohne Zweifel den Formeln:



Essigsaures Stibmethyliumoxyd entsteht durch Zersetzung von Jodstibmethylium mit essigsaurem Silberoxyd. Diese Verbindung ist noch unbeständiger, als das kohlen-saure Salz; wird die wässrige Lösung derselben eingedampft, so erhält man eine dunkel gefärbte, syrupdicke, nach Stibmethyl riechende Masse, welche nicht vollständig zum Krystallisiren gebracht werden kann.

Saures weinsaures Stibmethyliumoxyd ist in Wasser viel leichter löslich, als das saure weinsaure Kali.

Oxalsaures Stibmethyliumoxyd erhält man, wenn eine Lösung von Stibmethyliumoxyd mit Oxalsäure neutralisirt wird. Wird die Flüssigkeit abgedampft, so resultirt ein deutlich krystallisirtes, beständiges Salz, welches in Wasser leicht, in Weingeist schwerer löslich ist, an der Luft allmählig zerfliesst, und eine bedeutende Quantität Krystallwasser enthält.