

# MITTHEILUNGEN

DER

## NATURFORSCHENDEN GESELLSCHAFT

IN ZÜRICH.

N<sup>o</sup> 76.

1852.

### Prof. Carl Löwig. — Ueber Zinnäthyle, neue aus Zinn und Aethyl bestehende organische Radicale.

(Fortsetzung.)

- a. 1,008 Grm. Substanz gaben:  
0,932 Grm. Kohlensäure = 23,18 Kohlenstoff.  
0,505 Grm. Wasser = 5,60 Wasserstoff.  
0,508 Grm. Substanz gaben:  
0,279 Grm. Jodsilber = 29,66 Jod.
- b. 0,695 Grm. Substanz gaben:  
0,597 Grm. Kohlensäure = 23,51 Kohlenstoff.  
0,370 Grm. Wasser = 5,16 Wasserstoff.  
0,840 Grm. Substanz gaben:  
0,620 Grm. Jodsilber = 38,80 Jod.
- c. 0,388 Grm. Substanz gaben:  
0,345 Grm. Kohlensäure = 24,25 Kohlenstoff.  
0,207 Grm. Wasser = 5,30 Wasserstoff.  
0,532 Grm. Substanz gaben:  
0,304 Grm. Jodsilber = 30,88 Jod.
- d. 1,255 Grm. Substanz gaben:  
1,034 Grm. Kohlensäure = 22,48 Kohlenstoff.  
0,530 Grm. Wasser = 5,28 Wasserstoff.  
0,616 Grm. Substanz gaben:  
0,402 Grm. Jodsilber = 35,23 Jod.

Ohne Zweifel sind in der flüssigen Substanz noch kleine

Mengen von Jodstannäthyl, überhaupt an den festen krystallisirbaren Jodverbindungen gelöst.

Da diese flüssigen Jodverbindungen ziemlich flüchtig sind, so suchte ich durch Destillation eine Trennung derselben zu bewerkstelligen. Ich wagte jedoch nicht die Substanz für sich der Destillation zu unterwerfen, sondern habe dieselbe mit Wasser vorgenommen und den im Anfange, in der Mitte und den zuletzt mit den Wasserdämpfen übergegangenen Theil für sich gesammelt. Jeder Theil wurde vom Wasser getrennt und durch einige Stückchen Chlorcalcium getrocknet. Der zuerst übergegangene ziemlich dünnflüssige Theil gab folgende Resultate:

0,673 Grm. Substanz gaben:  
0,550 Grm. Kohlensäure = 22,28 Kohlenstoff.  
0,320 Grm. Wasser = 5,27 Wasserstoff.

0,512 Grm. Substanz gaben:  
0,426 Grm. Kohlensäure = 22,69 Kohlenstoff.  
0,240 Grm. Wasser = 5,18 Wasserstoff.

0,623 Grm. Substanz gaben:  
0,402 Grm. Jodsilber = 35,00 Jod.

#### Zweites Destillat:

0,423 Grm. Substanz gaben:  
0,345 Grm. Kohlensäure = 22,24 Kohlenstoff.  
0,192 Grm. Wasser = 5,06 Wasserstoff.

0,364 Grm. Substanz gaben:  
0,202 Grm. Jodsilber = 30,00 Jod.

#### Drittes Destillat:

0,518 Grm. Substanz gaben:  
0,443 Grm. Kohlensäure = 22,51 Kohlenstoff.  
0,248 Grm. Wasser = 5,20 Wasserstoff.

0,420 Grm. Substanz gaben:  
0,410 Grm. Jodsilber = 27,44 Jod.

Aus diesen Analysen geht nur mit Bestimmtheit hervor,

dass die Flüchtigkeit in dem Verhältniss abnimmt, als der Jodgehalt sich vermindert. Passende Formeln lassen sich aber aus denselben nicht berechnen. Da nun dieser Weg zu keinem Resultate führte, so stellte ich die Oxyde der Radicale dar, und da ich hinreichendes Material sowohl von der dünnflüssigen als dickflüssigen Substanz hatte, so wurde zu jedem Theil in der weingeistigen Lösung so viel frisch gefälltes und mit Weingeist ausgewaschenes Silberoxydhydrat gefügt, bis der Geruch vollständig verschwunden. Die vom Jodsilber abfiltrirte weingeistige Lösung reagirte stark alkalisch und hatte einen ungemein heftigen, stark ätzenden, brennenden Geschmack. Nach dem Verdunsten blieben von der flüchtigen Substanz schöne säulenförmige Krystalle, gemengt mit einer kleinen Menge drüsenförmiger, und von der dickflüssigen drüsenförmige, denen eine geringe Quantität säulenförmige beigemengt waren, zurück. Die Oxyde wurden in Weingeist gelöst, dann genau mit Schwefelsäure gesättigt und die Lösungen der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das Oxyd der dickflüssigen Jodverbindung gab zuerst kleine spiessige Krystalle, welche an der Luft bald ihre Durchsichtigkeit verloren, und später eine kleine Menge schöner säulenförmiger. Das Oxyd von der dünnflüssigen Jodverbindung hinterliess ausgezeichnet schöne, stark glänzende, grosse säulenförmige Krystalle, welche sich an der Luft nicht veränderten, denen nur eine geringe Menge der spiessigen Krystalle beigemengt waren. Da die letztern in Weingeist schwerer löslich sind, als die erstern, so konnten die beiden Salze leicht getrennt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten werden. Die Salze wurden einige Zeit einer Temperatur von  $50^{\circ}$  ausgesetzt und dann der Analyse unterworfen. Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurde

das Salz in Weingeist gelöst, der Lösung etwas Salzsäure zugesetzt, hierauf Chlorbaryum zugefügt und das Ganze, ohne vorher den schwefelsauren Baryt abzufiltriren, auf dem Wasserbade zur Trockniss abgedampft. Nachdem die organische Chlorverbindung verflüchtigt war, wurde der Rückstand mit Wasser behandelt und der schwefelsaure Baryt auf einem Filter gesammelt. Die Verbrennung geschah mit Kupferoxyd und etwas chlorsaurem Kali. Das erhaltene Wasser war ganz rein und enthielt keine Spur schwefeliger Säure. Ich habe das Salz zuerst mit dem chlorsauren Kali zusammengerieben und diese Mischung mit dem Kupferoxyd gemengt.

Analyse der säulenförmigen, luftbeständigen, in Weingeist leicht löslichen Krystalle:

0,800 Grm. Salz gaben:

0,824 Grm. Kohlensäure = 28,01 Kohlenstoff.

0,430 Grm. Wasser = 5,94 Wasserstoff.

0,561 Grm. Salz gaben:

0,579 Grm. Kohlensäure = 28,17 Kohlenstoff.

0,316 Grm. Wasser = 6,24 Wasserstoff.

0,700 Grm. Salz gaben:

0,721 Grm. Kohlensäure = 28,14 Kohlenstoff.

0,386 Grm. Wasser = 6,01 Wasserstoff.

0,867 Grm. Salz gaben:

0,886 Grm. Kohlensäure = 28,02 Kohlenstoff.

0,475 Grm. Wasser = 6,06 Wasserstoff.

0,552 Grm. Salz gaben:

0,253 Grm. schwefelsauren Baryt = 15,79 Schwefelsäure.

0,534 Grm. Salz gaben:

0,240 Grm. schwefelsauren Baryt = 15,56 Schwefelsäure.

0,839 Grm. Salz gaben:

0,384 Grm. schwefelsauren Baryt = 15,78 Schwefelsäure.

0,867 Grm. Salz gaben:

0,395 Grm. schwefelsauren Baryt = 15,72 Schwefelsäure.

Diese Resultate entsprechen:

2 At. Zinn	118	46,60				
12 At. Kohlenstoff	72	28,45	28,01	28,17	28,43	28,02
15 At. Wasserstoff	15	5,93	5,94	6,24	6,01	6,08
1 At. Sauerstoff	8	3,21				
1 At. Schwefelsäure	40	15,81	15,79	15,56	15,78	15,72
		<u>253</u>	100,00			

Die Formel für das Salz ist demnach:  $(\text{Sn}_2\text{Ac}_3)\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$ . Das Radical besteht daher aus  $\text{Sn}_2\text{Ac}_3$ ; ich nenne dasselbe Methylstannäthyl oder kürzer Methstannäthyl.

Analyse der spiessigen in Weingeist schwer löslichen Krystalle:

0,553 Grm. Salz gaben:	
0,553 Grm. Kohlensäure	= 27,31 Kohlenstoff.
0,299 Grm. Wasser	= 6,01 Wasserstoff.
0,672 Grm. Salz gaben:	
0,678 Grm. Kohlensäure	= 27,53 Kohlenstoff.
0,358 Grm. Wasser	= 5,98 Wasserstoff.
0,487 Grm. Salz gaben:	
0,483 Grm. Kohlensäure	= 27,11 Kohlenstoff.
0,254 Grm. Wasser	= 5,75 Wasserstoff.
0,773 Grm. Salz gaben:	
0,200 Grm. schwefelsauren Baryt	= 8,91 Schwefelsäure.
0,833 Grm. Salz gaben:	
0,228 Grm. schwefelsauren Baryt	= 9,20 Schwefelsäure.
1,254 Grm. Salz gaben:	
0,334 Grm. schwefelsauren Baryt	= 9,17 Schwefelsäure.

entsprechend:

4 At. Zinn	236	55,03			
20 At. Kohlenstoff	120	27,97	27,31	27,53	27,11
25 At. Wasserstoff	25	5,82	6,01	5,98	5,75
1 At. Sauerstoff	8	1,86			
1 At. Schwefelsäure	40	9,32	9,20	9,17	8,91
		<u>429</u>	100,00		

Die Formel des Salzes ist demnach:  $(\text{Sn}_4\text{Ac}_5)\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$ , und die des Radicales:  $\text{S}_4\text{Ac}_5$ . Ich bezeichne das Radical mit Aethylstannäthyl oder Aethstannäthyl.

Vergleicht man mit der Zusammensetzung dieser schwefelsauren Salze die oben mitgetheilten Analysen der Jodverbindungen, so ergibt sich, dass dieselbe Gemenge waren von Jodmethstannäthyl mit Jödäthstannäthyl. Das Jodmethstannäthyl besteht nämlich aus:

2 At. Zinn	118	35,64
12 At. Kohlenstoff	72	21,62
15 At. Wasserstoff	15	4,52
1 At. Jod	127	38,22
	<hr/>	
	332	100,00

Formel:  $(\text{Sn}_2\text{Ae}_3)\text{Jd}$ .

und das Jödäthstannäthyl aus:

4 At. Zinn	236	46,46
20 At. Kohlenstoff	120	23,62
25 At. Wasserstoff	25	4,90
1 At. Jod	127	25,02
	<hr/>	
	508	100,00

Formel:  $(\text{Sn}_4\text{Ae}_5)\text{Jd}$ .

Aus den mitgetheilten Untersuchungen ergibt sich, dass bei der Einwirkung des Jödäthyls auf Zinnnatrium wenigstens 6 Radicale gebildet werden, nämlich:

Stannäthyl	$\text{SnAe}$ .
Elaystannäthyl	$\text{Sn}_4\text{Ae}_4$ .
Acetstannäthyl	$\text{Sn}_4\text{Ae}_3$ .
Methstannäthyl	$\text{Sn}_2\text{Ae}_3$ .
Aethstannäthyl	$\text{Sn}_4\text{Ae}_5$ .
Das Radical	$\text{Sn}_6\text{Ae}_4$ .

Zu diesen kommt noch, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, ein Radical von der Zusammensetzung  $\text{Sn}_2\text{Ae}_7$ .

**Untersuchung der Jodverbindungen, welche bei der Einwirkung des Jodäthyls auf Zinnnatrium, gleichzeitig mit den Radicalen, gebildet werden.**

Wie bereits oben angegeben wurde, bilden sich bei der Einwirkung des Jodäthyls auf Zinnnatrium, gleichzeitig mit den Radicalen, gewöhnlich noch Jodverbindungen, deren Anzahl und Quantität verschieden ist, je nach der Zusammensetzung der Natriumlegirung und je nachdem die Legirung oder das Jodäthyl im Ueberschusse angewandt wird. Legirungen von 1 Theil Natrium auf 6 Theile Zinn, gemischt mit gleich viel Sand, liefern im Ueberschuss angewandt nur die Radicale, während Mischungen von einem grössern Natriumgehalte mit einem Ueberschusse des Jodäthyls stets noch Jodverbindungen geben. Im letztern Falle ist die wechselseitige Einwirkung ungemein heftig, und die Wärmeentwicklung so bedeutend, dass bisweilen die Masse an einzelnen Punkten zum Glühen kommt, was, wie sich von selbst versteht, durch einen vermehrten Sandzusatz vermieden werden muss.

Die Jodverbindungen, welche sich bilden, zerfallen in zwei Gruppen. Die der einen besitzt die Fähigkeit zu krystallisiren, sie sind im reinen Zustande und nach längern Liegenlassen an der Luft fast geruchlos; die der andern erscheinen flüssig, meistens von öligter Consistenz und besitzen einen ungemein heftigen Geruch. Die erstern bilden sich zuweilen in so grosser Menge, dass sie sich zum Theil schon krystallinisch auscheiden, wenn von der weingeistig-ätherischen Mischung der Aether abdestilirt ist, und sind dann gemengt mit den Radicalen. In diesem Falle kann die Trennung mit kaltem Weingeist vorgenommen werden, in welchem sich die Jodverbin-

dungen lösen. Meistens jedoch bleiben sie gelöst und finden sich dann in der weingeistigen Flüssigkeit vor, aus welcher durch allmäligen Wasserzusatz die Radicale gefällt wurden. Ueberlässt man dieselbe der freiwilligen Verdunstung, so scheiden sich zuerst, jedoch nicht immer, kleine harte Krystalle aus, welche in Weingeist schwer löslich sind, und aus kochender weingeistiger Lösung tafelförmig krystallisiren. Später erscheint in der Regel eine reichliche Krystallisation von sternförmig gruppirtten Nadeln und nach vollständigem Verdunsten bleibt eine bald dünnflüssige, bald dickflüssige Masse von penetrantem Geruch zurück. Löst man diesen Rückstand in Weingeist, schüttelt man die Lösung mit Aether und so viel Wasser, dass sich der Aether ausscheidet, und verdunstet man die ätherische Lösung, so scheiden sich in dem öligen Rückstand rhombische Tafeln aus, die nur schwierig und nicht ohne bedeutenden Verlust von der öligen Flüssigkeit getrennt werden können. In dem wässerigen Weingeist ist noch Jodstannäthyl gelöst, welches nach dem Verdunsten in Krystallen gewonnen wird.

Analyse der Krystalle, welche sich zuerst aus der weingeistigen Lösung ausscheiden:

0,595 Grm. Substanz gaben:

0,330 Grm. Kohlensäure = 15,13 Kohlenstoff.

0,182 Grm. Wasser = 3,32 Wasserstoff.

0,539 Grm. Substanz gaben:

0,290 Grm. Kohlensäure = 14,84 Kohlenstoff.

0,156 Grm. Wasser = 3,12 Wasserstoff.

0,521 Grm. Substanz gaben:

0,398 Grm. Jodsilber = 41,25 Jod.

oder:

2 At. Zinn	118	39,22		
8 At. Kohlenstoff	48	15,84	15,13	14,84
10 At. Wasserstoff	10	3,03	3,32	3,12
1 At. Jod	127	41,91	41,25	41,25
	303	100,00		



Die Formel ist demnach:  $(\text{Sn}_2\text{Ae}_2)\text{Jd}$ . Das Radical  $\text{Sn}_2\text{Ae}_2$  habe ich Metylenstannäthyl genannt.

Analyse der sternförmigen Krystalle.

0,801 Grm. Substanz gaben:	
0,445 Grm. Kohlensäure	= 15,25 Kohlenstoff.
0,249 Grm. Wasser	= 3,40 Wasserstoff.
0,532 Grm. Substanz gaben:	
0,298 Grm. Kohlensäure	= 15,41 Kohlenstoff.
0,172 Grm. Wasser	= 3,76 Wasserstoff.
0,310 Grm. Substanz gaben:	
0,175 Grm. Kohlensäure	= 15,50 Kohlenstoff.
0,110 Grm. Wasser	= 3,76 Wasserstoff.
0,442 Grm. Substanz gaben:	
0,231 Grm. Jodsilber	= 28,06 Jod.
0,497 Grm. Substanz gaben:	
0,260 Grm. Jodsilber	= 28,38 Jod.
0,335 Grm. Substanz gaben:	
0,220 Grm. Zinnoxid	= 51,64 Zinn.

oder:

4 At. Zinn	236	52,45	51,64	51,64	51,64
12 At. Kohlenstoff	72	16,00	15,25	15,41	15,50
15 At. Wasserstoff	15	3,33	3,46	3,41	3,45
1 At. Jod	127	28,22	28,06	28,38	28,34
	450	100,00			

Die Verbindung ist demnach Jodacetstannäthyl:  $(\text{Sn}_4\text{Ae}_3)\text{Jd}$ .

Analyse der rhombischen Tafeln. Die Krystalle wurden durch Auspressen von der öligen Flüssigkeit getrennt, in Aether gelöst und die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen.

0,624 Grm. Substanz gaben:	
0,451 Grm. Kohlensäure	= 19,71 Kohlenstoff.
0,348 Grm. Wasser	= 4,40 Wasserstoff.
0,510 Grm. Substanz gaben:	
0,360 Grm. Kohlensäure	= 19,26 Kohlenstoff.
0,195 Grm. Wasser	= 4,22 Wasserstoff.

0,630 Grm. Substanz gaben:

0,310 Grm. Jodsilber  $\approx$  26,51 Jod.

oder:

4 At. Zinn	236	49,27		
16 At. Kohlenstoff	96	20,04	19,71	19,26
20 At. Wasserstoff	20	4,15	4,40	4,22
1 At. Jod	127	26,52	26,51	26,50

Diese Verbindung ist demnach Jodelaylstannäthyl:  
( $\text{Sn}_4\text{Ae}_4$ ) Jd.

Analyse der öligen Flüssigkeit. Schon die physicalischen Verhältnisse dieser Flüssigkeit, namentlich der durchdringende Geruch, deuteten darauf hin, dass dieselbe ein Gemenge sei von Jodmethstannäthyl und Jodäthstannäthyl, was dann auch durch die Analyse bestätigt wurde. Von der grossen Zahl von Elementaranalysen, welche ich mit dieser Substanz angestellt habe, aus welcher hervorgeht, dass die Quantitäten, in welchen sich diese beiden Verbindungen bilden, fast immer verschieden sind, will ich einige mittheilen.

1) 0,867 Grm. Substanz von 1,625 spez. Gewicht gaben:

0,756 Grm. Kohlensäure  $\approx$  23,78 Kohlenstoff.

0,420 Grm. Wasser  $\approx$  5,20 Wasserstoff.

0,532 Grm. der gleichen Substanz gaben:

0,532 Grm. Jodsilber  $\approx$  31,04 Jod.

2) 0,695 Grm. Substanz von 1,540 spez. Gewicht gaben:

0,597 Grm. Kohlensäure  $\approx$  23,48 Kohlenstoff.

0,358 Grm. Wasser  $\approx$  5,25 Wasserstoff.

0,508 Grm. Substanz gaben:

0,280 Grm. Jodsilber  $\approx$  29,70 Jod.

3) 0,529 Grm. Substanz von 1,770 spez. Gewicht gaben:

0,452 Grm. Kohlensäure  $\approx$  23,31 Kohlenstoff.

0,246 Grm. Wasser  $\approx$  5,16 Wasserstoff.

0,866 Grm. Substanz gaben:

0,556 Grm. Jodsilber  $\approx$  34,67 Jod.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass mit den

Radicalen auch gleichzeitig ihre Jodverbindungen gebildet werden.

*Fortsetzung der Untersuchung über die Stannäthyle  
und deren Verbindungen.*

Wie sich aus der Untersuchung der Radicale ergeben hat, ist es, auch wenn hinreichendes Material zur Verfügung steht, fast unmöglich, mit Ausnahme des Stannäthyls, dieselben, wegen der grossen Uebereinstimmung in ihren physicalischen und chemischen Verhältnissen, vollkommen rein zu erhalten. Zur Darstellung der Verbindungen der Stannäthyle können desshalb die reinen Radicale nicht angewandt werden. Bevor ich daher die Verbindungen derselben anführe, will ich einige allgemeine Methoden angeben, nach welchen sie leicht erhalten werden können, ohne dass man nöthig hat, vorher eine Trennung der Radicale vorzunehmen.

**Erste Methode.** Ist die Reaction, welche statt findet, wenn man Jodäthyl auf Zinnatrium einwirken lässt, vorüber, und hat man, wie diess oben angegeben wurde, die ätherische Lösung sämtlicher Producte, welche durch dieselbe gebildet werden, dargestellt, so setzt man zu der Lösung so lange Jod, als dasselbe unter Verschwindung seiner Farbe aufgenommen wird. Die so erhaltene Lösung sämtlicher Jodverbindungen wird mit Weingeist vermischt und hierauf der Aether vollständig abdestillirt. Man führt nun sämtliche Jodverbindungen in Oxyde über, indem man zu der weingeistigen Lösung bis zur vollständigen Zersetzung frisch gefälltes und mit Weingeist ausgewaschenes Silberoxydhydrat fügt. Diese Oxyde zerfallen in zwei Klassen. Die der einen sind in Weingeist löslich, und zu dieser gehören Methstannäthyloxyd und Aethstannäthyloxyd; die der andern

sind in demselben unlöslich, und schlagen sich mit dem Jodsilber nieder. Man filtrirt nun und wäscht das Jodsilber nebst den unlöslichen Oxyden mit Weingeist vollständig aus. Die weingeistige, stark alkalisch reagirende Lösung wird genau mit Schwefelsäure, welche vorher mit Weingeist verdünnt wurde, gesättigt und die Lösung freiwillig verdunsten gelassen. Die schwefelsauren Salze von Methstannätbyloxyd und Aethstannäthyl-oxyd werden auf die bereits schon angegebene Weise durch mehrmaliges Umkrystallisiren getrennt und vollständig rein erhalten. Die reinen Salze werden abermals in Weingeist gelöst, die Lösung genau mit Barytwasser zersetzt und die Lösung der reinen Oxyde vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt. Dieselben werden dann zur Darstellung der reinen Salze benutzt.

Das Jodsilber, welches sich ausgeschieden, und welches mit dem im Ueberschuss zugesetzten Siberoxyd und mit den unlöslichen Basen gemengt ist, wird in einem Becherglase mit Weingeist zu einem dünnen Brei angerührt, dann so lange mit Weingeist vermischte starke Salzsäure zugesetzt, bis sie schwach prädominirt und hierauf die weingeistige Lösung der organischen Chlorverbindungen am besten durch Pressen zwischen feine Leinwand vom Chlor- und Jodsilber getrennt. Da die Chlorverbindungen in Weingeist verschieden löslich sind, so scheiden sie sich bei der freiwilligen Verdunstung nach und nach in der Ordnung:  $(\text{Sn}_2\text{Ae}_2)\text{Chl}$ ,  $(\text{Sn}_4\text{Ae}_3)\text{Chl}$ ,  $(\text{Sn}_4\text{Ae}_4)\text{Chl}$  aus. Aus den reinen Chlorverbindungen können dann durch Ammoniak (nicht durch Kali) die reinen Oxyde gefällt werden. Dieses Verfahren kann noch folgendermaassen abgeändert werden. Man vermischt die weingeistige Lösung sämtlicher Jodverbindungen mit starkem Ammoniak, wodurch sämtliche Oxyde, mit

Ausnahme der des Meth- und Aethstannäthyls, gefällt werden. Der weisse Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit Weingeist ausgewaschen, dann in Salzsäure oder irgend einer andern Säure, die aber mit Weingeist vermischt sein muss, gelöst und das Gemenge der Salze durch Krystallisation getrennt. In der von den Oxyden abfiltrirten weingeistigen Lösung befinden sich noch Jödmethstannäthyl und Jodäthstannäthyl vor. Die Lösung vermischt man mit Wasser und schüttelt das Ganze mit Aether, welcher die Jodverbindungen aufnimmt; deren Trennung dann durch Silberoxyd vorgenommen wird.

**Zweite Methode.** Man vermischt die ätherische Lösung der Radicale und der Jodverbindungen mit so viel Weingeist, bis die Radicale sich auszuscheiden beginnen und setzt dann eine mit Weingeist versetzte Lösung von salpetersaurem (oder schwefelsaurem) Silberoxyd bis zur vollständigen Zersetzung jedoch mit der Vorsicht hinzu, dass das Silbersalz nicht im Ueberschuss vorhanden ist. Man filtrirt desshalb gegen das Ende der Präcipitation kleine Proben ab, und beobachtet, ob durch salpetersaures Silberoxyd noch eine Fällung erfolgt. Man lässt nun das Ganze, bevor man den Silberniederschlag abfiltrirt, so lange an einem mässig warmen Orte stehen, bis der Aether vollständig verflüchtigt ist. Diess ist nöthig, weil die salpetersauren Verbindungen der Stannäthyl-oxylde zum Theil in weingeistigem Aether unlöslich oder doch schwer löslich sind; es scheidet sich daher bei der Fällung ein Theil dieser Verbindungen aus, der, wenn man sogleich filtrirt, nur sehr schwer dem Niederschlag von Jodsilber durch Weingeist wieder entzogen werden kann. Verdunstet man aber den Aether vor der Filtration, so löst sich das Gefällte leicht wieder auf. Die

weingeistige Lösung der salpetersauren Salze wird auf dem Wasserbade langsam bis zur Trockniss verdunstet. Der Rückstand wird mit Aether behandelt, welcher kleine weisse Krystalle zurücklässt. Werden die letztern in wasserhaltigem Weingeist gelöst und wird die Lösung langsam verdunstet, so erhält man zuerst Krystalle von salpetersaurem Acetstannäthyloxyd und hierauf solche von salpetersaurem Stannäthyloxyd. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man eine krystallinische Masse und eine ölige Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten vollkommen durchsichtig ist und fest wird. Die krystallinische Masse ist ein Gemenge von salpetersaurem Elaystannäthyloxyd mit salpetersaurem Acetstannäthyloxyd und enthält noch eine kleine Menge salpetersaures Stannäthyloxyd. Der firnissartige Rückstand besteht aus salpetersaurem Methstannäthyloxyd und salpetersaurem Aethstannäthyloxyd. Löst man denselben in wasserfreiem Weingeist und digerirt man die Lösung mit kohlen saurem Baryt, so bleiben die Basen in Weingeist gelöst und können durch Verdunstung in Krystallen gewonnen werden.

**Dritte Methode.** Man vermischt die ätherische Lösung der Radicale und der Jodverbindungen mit Weingeist und überlässt dieselbe in einem weiten Glase der freiwilligen Verdunstung. Es findet eine langsame Oxydation der Radicale statt und es scheiden sich die in Weingeist unlöslichen in Gestalt eines weissen Pulvers aus, während die Jodverbindungen und die Oxyde des Meth- und Aethstannäthyls in dem Weingeist gelöst bleiben. Die ausgeschiedenen Oxyde werden in einer Mischung von Weingeist und Salzsäure gelöst und die Chlorverbindungen durch Krystallisation getrennt. Die Trennung der Jodverbindungen von den Oxyden des Meth- und Aethstannäthyls ergibt sich aus dem bereits Angeführten von selbst.

Die nun folgenden Mittheilungen über einige Verbindungen der Stannäthyle sollen, wie schon bemerkt, nun zur nähern Charakterisirung der Radicale dienen. Eine ausführliche Untersuchung derselben ist der Gegenstand einer besondern Arbeit, deren Resultate seiner Zeit bekannt gemacht werden sollen.

**S t a n n ä t h y l : SnAe.**

Die Eigenschaften dieses Radicales sind im Allgemeinen oben angegeben, und ich habe nichts Wesentliches nachzutragen. Es stellt eine dickkölige Flüssigkeit dar, welche im reinen Zustande wahrscheinlich farblos ist. Bei  $-12^{\circ}$  ist es noch nicht fest; sein spez. Gewicht ist bei  $+15^{\circ} = 1,558$ . Es besteht aus:

1 At. Zinn	59	67,08
4 At. Kohlenstoff	24	27,27
5 At. Wasserstoff	5	5,67

---

88 100,00

**Stannäthyloxyd: (SnAe)O.** Lässt man die ätherische Lösung des Stannäthyls an der Luft verdunsten, so scheidet sich das Oxyd als weisses, geschmack- und geruchloses Pulver aus. Durch Ammoniak wird das Oxyd aus seinen Verbindungen gefällt. Es ist nicht flüchtig; wird es bei Zutritt der Luft erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt mit heller Flamme unter Verbreitung eines dicken Rauches von Zinnoxid.

0,530 Grm. Substanz gaben:

0,488 Grm. Kohlensäure = 25,09 Kohlenstoff.

0,261 Grm. Wasser = 5,47 Wasserstoff.

1 At. Zinn	59	61,46	
4 At. Kohlenstoff	24	25,00	25,09
5 At. Wasserstoff	5	5,21	5,47
1 At. Sauerstoff	8	8,33	

---

96 100,00

Die Salze des Stannäthoxyds besitzen, so weit ich sie kenne, alle die Eigenschaft zu krystallisiren; in Äter sind sie schwer löslich, sie lösen sich aber in Weingeist und Wasser. Kali fällt das Oxyd und löst es im Ueberschuss angewandt wieder auf. Die Salze sind sämmtlich geruchlos.

Salpetersaures Stannäthoxyd:  $(\text{SnAe})\text{O}, \text{NO}_5$ .  
 Man erhält das Salz entweder durch Auflösen des Oxydes in verdünnter Salpetersäure oder durch doppelte Zersetzung von Jodstannäthyl mit salpetersaurem Silberoxyd. Dasselbe krystallisirt in ziemlich grossen Krystallen; es schmilzt beim Erhitzen und brennt unter schwachem Verpuffen ab. Zur Bestimmung der Salpetersäure wurde die Lösung des Salzes mit kohlsaurem Baryt digerirt, und aus dem Filtrate der Baryt durch Schwefelsäure gefällt.

0,671 Grm. Salz gaben:

0,385 Grm. Kohlensäure = 15,66 Kohlenstoff.  
 0,190 Grm. Wasser = 3,13 Wasserstoff.

0,717 Grm. Salz gaben:

0,540 Grm. schwefelsauren Baryt = 34,93 Salpetersäure.

oder:

1 At. Zinn	59	39,34	
4 At. Kohlenstoff	23	16,00	15,66
5 At. Wasserstoff	5	3,33	3,13
1 At. Sauerstoff	8	5,33	
1 At. Salpetersäure	54	36,00	34,93
		<hr/>	
	150	100,00	

Schwefelsaures Stannäthoxyd:  $(\text{SnAe})\text{O}, \text{SO}_3$ .  
 Wird durch wechselseitige Zersetzung von Jodstannäthyl mit schwefelsaurem Silberoxyd gewonnen. Krystallisirbares in Wasser und Weingeist lösliches Salz. Das bei 100° ausgetrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Resultate: