

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie

in drei Bänden

Kolbe, Hermann

1878

Organische Antimonverbindungen

Organische Antimonverbindungen.

Die ersten Repräsentanten dieser Körperklasse, das Triäthylantimon, $(C_2H_5)_3Sb$, und einige Teträthylantimoniumverbindungen, in erster Linie das Jodür, $(C_2H_5)_4SbJ$, sind von Löwig und Schweizer 1850 entdeckt und untersucht worden. Die Kenntniss der correspondirenden Methylverbindungen verdanken wir Landolt. Auch hier fehlen bisher, wie bei den Arsenen, die primären und secundären Antimonbasen (Stibine); überhaupt sind die Antimonderivate mit einem oder zwei Radicalen noch wenig studirt. So sind bisher Antimonverbindungen, welche dem Kalkdyl und seinen Abkömmlingen entsprechen, nicht bekannt.

In Bezug auf Bildungsweisen, chemisches Verhalten und Reactionsfähigkeit zeigen die Stibine eine vollkommene Analogie mit den entsprechenden Arsenen.

Methylhaltige Antimonverbindungen.

Die, zwei Methylradicale enthaltenden Antimonderivate sind so gut wie unbekannt, während ja die Verbindungen des Dimethylarsens zu den best untersuchten gehören. Dagegen ist das Trimethylantimon mit seinen Abkömmlingen genauer erforscht, als das Trimethylarsin.

Trimethylantimon ¹⁾, Stibmethyl, $(CH_3)_3Sb$.

Dasselbe ist eine klare, schwere, jedoch leicht bewegliche Flüssigkeit von 1,523 specif. Gew. (bei 15°) und zwiebelartigem Geruch; in Wasser ist es kaum, in Alkohol und in Aether sehr leicht löslich; es siedet bei 80,5°. Wegen seiner leichten Oxydirbarkeit muss bei seiner Darstellung die Luft möglichst ausgeschlossen werden. Um das Trimethylantimon zu

¹⁾ Landolt, Ann. Chem. Pharm. 78, 91. Journ. pr. Chem. 84, 328 ff.

gewinnen, verfährt man ähnlich, wie bei Darstellung des Triäthylarsins (S. 751). Man lässt in einer Kohlensäureatmosphäre Jodmethyl auf gepulvertes mit dem dreifachen Gewicht Sand vermengtes Antimonkalium¹⁾ einwirken; nach Verlauf der ersten, durch Abkühlen zu mässigen Reaction erwärmt man gelinde und destillirt dann ab. Das, Tetramethylantimoniumjodür enthaltende Destillat wird über Antimonkalium oder -natrium im Kohlensäurestrom rectificirt. — Das Trimethylantimon wird sich analog dem Triäthylantimon durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Dreifach-Chlorantimon darstellen lassen.

Das Trimethylantimon nimmt leicht Sauerstoff auf unter starker Erwärmung, welche sich bis zur Entzündung steigern kann; Wasserstoff, mit seinen Dämpfen beladen, entzündet sich von selbst. Chlor, Brom, Jod wirken sehr heftig auf Trimethylantimon ein, indem sie sich mit diesem vereinigen. Die bei allen diesen Reactionen entstehenden Verbindungen sind unten beschrieben.

Die alkoholische Lösung des Trimethylantimons reducirt leicht die Lösungen von Gold- und Quecksilberchlorid, sowie von salpetersaurem Silber.

Trimethylantimonchlorid, $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$, bildet, aus Wasser krystallisirend, hexagonale Tafeln, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind. Zu seiner Darstellung sättigt man die Lösung des Trimethylantimons in Schwefelkohlenstoff mit Chlor. Auch durch Zersetzung des Trimethylantimonoxyds mit Salzsäure kann das Chlorid gewonnen werden. Trimethylantimonbromid, $(\text{CH}_3)_3\text{SbBr}_2$, wird durch Zusatz von Brom zu der alkoholischen Lösung des Trimethylantimons als krystallinischer Niederschlag erhalten, welcher in kaltem Wasser schwer löslich ist. Trimethylantimonjodid, $(\text{CH}_3)_3\text{SbJ}_2$, krystallisirt aus heissem Wasser in sechsseitigen Prismen, aus Alkohol in feinen Nadeln; es entsteht beim Vermengen der alkoholischen Lösungen von Jod und Trimethylantimon, auch durch Zersetzen des Trimethylantimonoxyds mittelst Jodwasserstoffs. Das Jodid erleidet an der Luft allmählig Zersetzung und färbt sich dadurch gelb.

Trimethylantimonoxyd, $(\text{CH}_3)_3\text{SbO}$, wird beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung als krystallinische, leicht in Wasser, schwer in Aether lösliche Masse gewonnen; es vereinigt sich mit starken Säuren zu Salzen. Zu seiner Darstellung zersetzt man das Trimethylantimonjodid mit Silberoxyd und dampft das Filtrat ein, oder man zerlegt das schwefelsaure Trimethylantimonoxyd mittelst Baryhydrats; der Rückstand des eingedunsteten Filtrats liefert, mit Alkohol extrahirt, das Oxyd. Von den Salzen desselben sind das salpetersaure und schwefelsaure dargestellt. Ersteres $(\text{CH}_3)_3\text{SbO}_2(\text{NO}_2)_2$, aus dem Oxyd durch verdünnte Salpetersäure erhalten, bildet dünne Krystallblättchen, welche beim Erhitzen verpuffen.

¹⁾ Ueber dessen Darstellung s. Ann. Chem. Pharm. 75, 316.

Das schwefelsaure Salz, $(\text{CH}_3)_3\text{SbO}_2\text{SO}_2$, wird durch Zersetzen des Jodids mittelst schwefelsauren Silbers in undeutlichen Krystallen gewonnen.

Doppelverbindungen des Trimethylantimonoxyds mit dem oben beschriebenen Trimethylantimonchlorid, sowie dem Bromid und Jodid, entstehen durch Verdunsten der alkoholischen Lösung äquivalenter Mengen beider Componenten: Das Oxychlorid, $(\text{CH}_3)_3\text{SbO} \cdot (\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$, krystallisirt in harten glänzenden Octaëdern, welche in Wasser und Alkohol löslich sind. Das Oxybromid und das Oxyjodid sind mit obiger Verbindung isomorph.

Tetramethylantimonium- (oder Antimonmethylium-) Verbindungen¹⁾.

Tetramethylantimoniumoxydhydrat, $(\text{CH}_3)_4\text{SbOH}$. Gleich den früher beschriebenen Tetramethylverbindungen wird diese, mit stark basischen Eigenschaften begabte Verbindung durch Zersetzung des Tetramethylantimoniumjodürs (s. unten) mittelst Silberoxyds gewonnen. Durch Verdunsten des wässerigen Filtrats erhält man die Base als weisse krystallinische, zerfliessliche Masse. Dieselbe verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, ohne Zersetzung zu erleiden, ja sie lässt sich partiell sublimiren. Als starke Base treibt sie Ammoniak aus seinen Salzen aus, fällt die meisten Metalloxyde aus ihren Lösungen, verhält sich überhaupt dem Kalihydrat analog.

Die Tetramethylantimoniumsalze sind in Wasser leicht, in Alkohol weniger, in Aether nicht löslich. Das Chlorür, $(\text{CH}_3)_4\text{SbCl}$, aus dem Oxyhydrat durch Salzsäure gewonnen, bildet weisse hexagonale Krystalle; es lässt sich auch durch Zersetzung des unten beschriebenen Jodürs mit Chlorsilber oder Quecksilberchlorid darstellen. Mit Platinchlorid bildet das Chlorür eine schwer lösliche krystallinische Doppelverbindung, $[(\text{CH}_3)_4\text{SbCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$.

Das Bromür, $(\text{CH}_3)_4\text{SbBr}$, wird analog dem Chlorür dargestellt, ist diesem auch sehr ähnlich.

Das Tetramethylantimoniumjodür, $(\text{CH}_3)_4\text{SbJ}$, als Ausgangsmaterial zur Darstellung aller hierher gehörenden Verbindungen besonders wichtig, bildet hexagonale Krystalle, welche in Alkohol und in Wasser ziemlich leicht löslich sind (100 Thle. Wasser lösen 30 Thle.), jedoch beim Eindampfen der Lösung in Wasser zersetzt werden. Zur Gewinnung des Jodürs verfährt man genau so, wie bei der Darstellung des Trimethylantimons angegeben ist; jedoch lässt man das erste Destillat sofort in der Vorlage mit überschüssigem Jodmethyl zusammentreten.

¹⁾ Landolt, Ann. Chem. Pharm. 78, 93 u. 84, 44.

Das Trimethylantimon vereinigt sich so direct mit dem Jodmethyl zu dem Jodür. Die nach kurzer Zeit gewordene Masse wird aus Wasser umkrystallisirt. Das Jodür kann auch durch Erhitzen von Antimon mit Jodmethyl auf 140° gewonnen werden 1).

Mit Quecksilberjodid, sowie -Cyanid bildet das Jodür Doppelsalze; Quecksilberchlorid führt das Jodür in Chlorür über.

Tetramethylantimoniumsulfid, $[(\text{CH}_3)_4\text{Sb}]_2\text{S}$, wird als grünes, in Wasser und Alkohol lösliches, mit Wasserdämpfen flüchtiges Pulver erhalten, wenn eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung des Tetramethylantimoniumoxydhydrats mit der gleichen Menge des letzteren vermischt und dann unter Luftabschluss rasch verdampft wird. Das Sulfür wird beim Stehen an der Luft oxydirt.

Salpetersaures Tetramethylantimonium, $(\text{CH}_3)_4\text{SbONO}_2$, bildet sehr beständige, salpeterähnliche Krystalle, welche, stark erhitzt, verpuffen; es wird am besten durch Zersetzen des Jodürs mit salpetersaurem Silber dargestellt. Mittelst schwefelsauren Silbers erhält man so das neutrale schwefelsaure Tetramethylantimonium,



in rhombischen Krystallen, welche schon bei 120° zersetzt zu werden beginnen. Beim Eindunsten ihrer Lösung mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure krystallisirt das saure schwefelsaure Salz, in vierseitigen abgestumpften Tafeln aus; dasselbe geht durch häufiges Lösen in Wasser in das neutrale über. Kohlensaures Tetramethylantimonium, $[(\text{CH}_3)_4\text{Sb}]_2\text{O}_2\text{CO}$, entsteht durch Zersetzen des Jodürs mit kohlensaurem Silber und bildet undeutliche, leicht zersetzbare Krystalle; das saure Salz krystallisirt in leicht zerfliesslichen Nadeln aus einer mit Kohlensäure gesättigten, dann eingedampften Lösung^r der freien Base.

Tetramethylantimon, $(\text{CH}_3)_4\text{Sb}$, und Pentamethylantimon, $(\text{CH}_3)_5\text{Sb}$, sollen nach Buckton 2) durch die Einwirkung von Zinkmethyl auf Tetramethylantimoniumjodür entstehen. Man erhält bei dieser Reaction zwei Flüssigkeiten, welche in Wasser unlöslich sind, und welche wegen ihrer verschiedenen Siedepunkte getrennt werden können; die eine destillirt zwischen 86° und 96° über- und besitzt die Zusammensetzung: $(\text{CH}_3)_4\text{Sb}$ (vielleicht die Doppelverbindung $(\text{CH}_3)_3\text{Sb} \cdot (\text{CH}_3)_5\text{Sb}$). Die höher, zwischen 96° und 100° siedende Portion ist nach der Analyse Pentamethylantimon. Ueber das chemische Verhalten beider Verbindungen ist Nichts bekannt.

1) Buckton, Jahresber. d. Chem. 1860, 374. 2) Jahresber. d. Chem. 1860, 374. S. auch Landolt, Ann. Chem. Pharm. 84, 46.

Aethylhaltige Antimonverbindungen.

Triäthylantimon ¹⁾, Stibtriäthyl, $(C_2H_5)_3Sb$.

Während Mono- und Diäthylantimonverbindungen bisher nicht bekannt sind, ist das Triäthylantimon mit seinen Abkömmlingen sorgfältig untersucht. Dasselbe ist ein stark lichtbrechendes, dünnflüssiges Liquidum von zwiebelartigem Geruch, in Wasser nicht, in Alkohol und in Aether leicht löslich; es siedet ohne Zersetzung bei 158,5⁰ (unter 730 mm Druck); bei 16⁰ beträgt sein specif. Gew. 1,3244.

Zur Darstellung des Triäthylantimons verfährt man genau so, wie für die Gewinnung des Trimethylantimons S. 762 beschrieben ist; nur lässt man, statt Jodmethyls, Jodäthyl auf das Gemenge von Antimonkalium und Sand einwirken. Da sich auch hierbei neben Triäthylantimon Teträthylantimoniumjodür bildet, so destillirt man das Rohproduct noch einmal über Antimonkalium. Um reines Triäthylantimon zu gewinnen, ist es zweckmässig, durch Einwirkung von Jod auf das Rohproduct Triäthylantimonjodid (s. unten) darzustellen und dieses mit Zink zu destilliren:



Eine andere Methode der Darstellung beruht auf der Wechselwirkung von Zinkäthyl und Dreifach-Chlorantimon:



Näheres über die Ausführung dieser „sehr ergiebigen Methode“ ²⁾ ist nicht angegeben. Statt des Zinkäthyls kann auch Quecksilberäthyl, $Hg(C_2H_5)_2$, angewandt werden.

Durch Einwirkung einer alkoholischen Triäthylantimonlösung auf alkoholisches Platin- oder Goldchlorid ³⁾ entstehen schön krystallisirende Verbindungen von der Zusammensetzung $Pt''(C_2H_5)_6Sb_2Cl_2$, resp. $Au'(C_2H_5)_3SbCl$; man erkennt leicht, dass erstere dem Platinammoniumchlorid, $PtH_6N_2Cl_2$, entspricht. Sie haben die Bezeichnung: Plato-, resp. Auostibäthylumchlorid erhalten.

Chemisches Verhalten des Triäthylantimons. — Das Triäthylantimon ist ausserordentlich reactionsfähig; bei reichlichem Luftzutritt und im Sauerstoff verbrennt es mit glänzender Flamme zu Antimonoxyd; bei langsamer Oxydation an der Luft oder unter Wasser, sowie beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung bildet sich das unten beschriebene Triäthylantimonoxyd oder die Verbindung desselben mit Antimonoxyd. Die Verbindungen, welche aus dem Triäthylantimon durch Einwirkung der Haloide, sowie von Schwefel und Selen, unter starker Wärme-

¹⁾ Löwig u. Schweizer, Ann. Chem. Pharm. 75, 315. 327. ²⁾ A. W. Hofmann, daselbst 103, 357. ³⁾ A. W. Hofmann, daselbst 103, 357.

entwicklung entstehen, sind unten abgehandelt. Mineralsäuren wirken auch auf das Triäthylantimon ein, concentrirte Salpetersäure so heftig, dass es verbrennt; durch verdünnte wird salpetersaures Triäthylantimonoxyd gebildet. Durch Einwirkung concentrirter Salzsäure entsteht unter Wasserstoffentwicklung Triäthylantimonchlorid, $(C_2H_5)_3SbCl_2$:



Man erkennt aus allen diesen Reactionen, dass das Triäthylantimon als eine Verbindung des dreierwerthigen Antimons ausserordentlich leicht in Körper übergeht, welche das fünfwerthige Antimon enthalten. Im Folgenden sind diese letzteren ¹⁾ genauer beschrieben.

Triäthylantimonchlorid, $(C_2H_5)_3SbCl_2$, ist eine farblose, nach Terpentin riechende Flüssigkeit von 1,54 specif. Gew., in Wasser nicht, in Alkohol und in Aether leicht löslich; es ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Zu seiner Darstellung zersetzt man Triäthylantimon durch rauchende Salzsäure oder durch Einleiten von Salzsäuregas, oder noch besser fällt man die Lösung von salpetersaurem Triäthylantimonoxyd mit starker Salzsäure und reinigt das ausgeschiedene Oel durch Waschen mit Wasser. Fast alle Salze des Triäthylantimonoxys werden in gleicher Weise durch Salzsäure zerlegt.

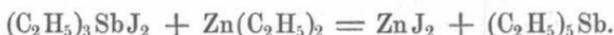
Triäthylantimonbromid, $(C_2H_5)_3SbBr_2$, bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,953 specif. Gew. und von Terpentingeruch; es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löst es sich leicht. Bei -10^0 wird dasselbe fest und krystallinisch. Zur Darstellung des Bromids vermischt man die alkoholischen Lösungen gleicher Molecüle Brom und Triäthylantimon, indem man für starke Abkühlung Sorge trägt, und fällt dann aus dem Producte durch Zusatz von Wasser das Bromid aus. Dasselbe verhält sich genau dem Bromkalium analog; durch Chlor wird Brom abgeschieden, durch Schwefelsäure Bromwasserstoff frei gemacht etc.

Triäthylantimonjodid, $(C_2H_5)_3SbJ_2$, krystallisirt in farblosen, bei $70,5^0$ schmelzenden Nadeln, sublimirt partiell bei 100^0 ; es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und in Aether leicht löslich. Dasselbe wird durch Zusatz von Jod zu der alkoholischen Lösung von Triäthylantimon dargestellt; das durch Verdunsten gewonnene Product muss zur Reinigung mehrfach aus Alkohol und aus Aether umkrystallisirt werden. Das Jodid entsteht ferner beim Erhitzen von grob gepulvertem Antimon mit Jodäthyl ²⁾ auf 140^0 .

Das Jodid verhält sich gegen Chlor, Brom, sowie gegen Metallsalze dem Jodkalium analog. Das Jod ist darin ziemlich lose gebunden; dass dasselbe durch Zink beim Erwärmen der Verbindung entzogen wird, ist oben

¹⁾ Löwig u. Schweizer, Ann. Chem. Pharm. 75, 329 ff. ²⁾ Buckton, Jahresber. d. Chem. 1860, 372.

S. 765 erwähnt. Durch Einwirkung von Zinkäthyl¹⁾ auf Triäthylantimonjodid entsteht eine teigige Masse, welche bei der Destillation neben Triäthylantimon eine schwere, kohlenstoff- und wasserstoffreiche Flüssigkeit übergehen lässt, vielleicht Pentäthylantimon:



Triäthylantimonoxyd, $(C_2H_5)_3SbO$.

Dasselbe wird durch Verdunsten seiner wässerigen Lösung im Vacuum als heller Syrup gewonnen, welcher nach und nach zu einer festen amorphen Masse erstarrt; es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und bildet, einem Metalloxyde analog, mit Säuren Salze, die unten beschrieben sind.

Zur Darstellung des Oxyds zersetzt man eine Lösung des Triäthylantimonoxydjodids (s. unten) mit Silberoxyd²⁾, fällt aus dem Filtrate das gelöste Silberoxyd durch Jodwasserstoffsäure, und lässt dann im Vacuum verdunsten. Auf dieselbe Weise kann man das Oxyd aus dem Triäthylantimonjodid (s. oben) gewinnen. Zweckmässig ist es ferner, das Oxyd aus seinem schwefelsauren Salz (s. unten) durch Zersetzung mit Barythydrat darzustellen; der nach dem Verdunsten des Filtrats bleibende Rückstand giebt an Alkohol eine Verbindung des Oxyds mit Baryt ab, welche durch Kohlensäure zersetzt wird. Das Triäthylantimonoxyd kann auch aus dem Triäthylantimon durch Schütteln einer alkoholischen Lösung desselben mit Quecksilberoxyd, sowie durch directe, aber langsame Oxydation mittelst Sauerstoffs gewonnen werden; im letzteren Falle bildet sich ausserdem immer die Doppelverbindung des Oxyds mit Antimonoxyd (s. unten) in wechselnden Mengen.

Das Triäthylantimonoxyd ist an der Luft, selbst beim Erwärmen, ziemlich beständig. Seine Lösung verhält sich den Alkalien ähnlich, indem sie aus Metallsalzlösungen die Oxydhydrate fällt.

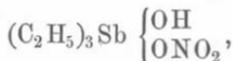
Die Salze des Triäthylantimonoxyds sind in Wasser leicht löslich. Das salpetersaure, $(C_2H_5)_3SbO_2(NO_2)_2$, bildet rhomboïdale Krystalle vom Schmelzpunkt $62,5^0$, welche sich mit saurer Reaction leicht in Wasser lösen, in Alkohol schwerer löslich sind. Dasselbe wird durch Behandeln des Triäthylantimons mit verdünnter Salpetersäure dargestellt; die saure, nach dem Abfiltriren von dem partiell gebildeten Antimonoxyd erhaltene Flüssigkeit liefert beim Eindampfen das Salz, welches auch durch Sättigen des Triäthylantimonoxyds mit verdünnter Salpetersäure gewonnen werden kann.

¹⁾ Buckton, Jahresber. d. Chem. 1860, 372.

²⁾ Merck, Ann. Chem.

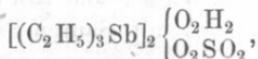
Pharm. 97, 322.

Basisch salpetersaures Triäthylantimonoxyd,



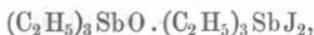
wird durch Zersetzung des Triäthylantimonoxydjodids (s. unten) mit salpetersaurem Silber erhalten und bildet, im Vacuum eingedunstet, eine strahlige, in Wasser sehr leicht lösliche Masse. Neutrales schwefelsaures Triäthylantimonoxyd, $(C_2H_5)_3SbO_2SO_2$, ist schwer zum Krystallisiren zu bringen, da es sehr leicht in Wasser und in Alkohol löslich ist; man stellt es durch Zersetzen von Triäthylantimonsulfid (s. folg. S.) mittelst schwefelsauren Kupfers dar.

Basisch schwefelsaures Triäthylantimonoxyd,

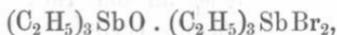


erhält man als höchst zerfliesslichen Syrup durch Zersetzung des Oxyjodids mit schwefelsaurem Silber.

Als Doppelverbindungen des Triäthylantimonoxyds sind das Triäthylantimonoxydjodid ¹⁾ und das aus diesem dargestellte Oxychlorid und Oxybromid zu betrachten. Ersteres,



krystallisirt aus seiner ätherischen Lösung in glänzenden Octaëdern; es bildet sich beim Eindampfen von Triäthylantimonjodid mit wässerigem Ammoniak an der Luft, auch beim Verdunsten eines Gemenges von dem Jodid mit Triäthylantimon bei mangelhaftem Luftzutritt. Zur Reindarstellung der Verbindung ist es zweckmässig, die alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von Triäthylantimonjodid und -oxyd einzudunsten. Dass das Oxyjodid zur Gewinnung des Triäthylantimonoxyds dienen kann, ist oben mitgetheilt. Das entsprechende Oxybromid,



wird durch Zersetzung des Oxyjodids mittelst einer wässerigen Quecksilberbromidlösung gewonnen, analog das Oxychlorid mittelst Quecksilberchlorids. Beide Körper bilden zerfliessliche Krystalle.

Triäthylantimonoxyd-Antimonoxyd ²⁾, antimonigsures Triäthylantimonoxyd, $(C_2H_5)_3SbO \cdot Sb_2O_3$, ist ein bei der unvollkommenen Oxydation des Triäthylantimons sehr leicht entstehendes Product (vergl. S. 765); zu seiner Darstellung lässt man eine ätherische Lösung des Triäthylantimons bei ungehindertem Luftzutritt verdunsten. Der Rückstand wird mit Aether-Alkohol digerirt, und so das gleichzeitig gebildete Triäthylantimonoxyd entfernt. Die Doppelverbindung bleibt als amorphes weisses Pulver zurück; sie löst sich leicht in Wasser, sowie in Alkohol. Schwefelwasserstoff erzeugt die correspondirende Schwefelverbindung (s. folg. S.).

¹⁾ Merck, Ann. Chem. Pharm. 97, 330. Strecker, daselbst 105, 308.
²⁾ C. Löwig, daselbst 88, 323.

Triäthylantimonsulfid, $(C_2H_5)_3SbS$, dem Oxyd vollkommen entsprechend, wird durch Digeriren einer ätherischen Triäthylantimonlösung mit Schwefelblumen und durch Verdunsten des Filtrats, in sehr leichten silberglänzenden Krystallen erhalten, welche in Wasser, sowie in Alkohol leicht löslich sind und nahe über 100^0 schmelzen. Auch durch vorsichtiges Vermischen der beiden Componenten unter Wasser lässt sich die Verbindung darstellen. Die wässrige Lösung des Sulfids fällt aus Metallsalzlösungen die Schwefelmetalle.

Triäthylantimonsulfid-Antimonsulfid, $(C_2H_5)_3SbS \cdot Sb_2S_3$, entsteht, wie schon erwähnt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässrige Lösung des antimonigsuren Triäthylantimonoxyds (vor. S.) als hellgelber amorpher Niederschlag; dieselbe Verbindung wird auch durch Eintragen von frisch gefälltem, freien Schwefel enthaltendem Schwefelantimon in eine alkoholische Lösung von überschüssigem Triäthylantimon gewonnen. Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Doppelsulfid unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, Abscheidung von Schwefelantimon und Bildung von schwefelsaurem Triäthylantimonoxyd zersetzt.

Triäthylantimonselenid, $(C_2H_5)_3SbSe$, wird analog dem Sulfid und in Krystallen, welche diesem sehr ähnlich sind, durch Erwärmen einer ätherischen Triäthylantimonlösung mit gefällttem Selen gewonnen.

Teträthylantimonium- (Stibäthylum-) Verbindungen¹⁾.

Teträthylantimoniumoxydhydrat, $(C_2H_5)_4SbOH$.

Dasselbe wird genau, wie die entsprechenden Verbindungen (S. 763 und früher) durch Zersetzung der wässrigen Lösung von Teträthylantimoniumjodür (s. unten) mittelst Silberoxyds dargestellt. Das anfangs im Wasserbade, zuletzt im Vacuum verdunstete stark alkalische Filtrat hinterlässt die freie Base als nicht erstarrendes Oel, welches sich in Wasser, sowie in Alkohol, sehr leicht löst. Dasselbe verhält sich gegen Salzlösungen durchaus dem Kalihydrat analog; Ammoniak wird aus dessen Salzen ausgetrieben, Metalloxydhydrat aus den bez. Lösungen gefällt.

Durch Neutralisation der Base mit Säuren erhält man die Salze des Teträthylantimoniumoxydhydrats; dieselben sind sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich. Teträthylantimoniumchlorür, $(C_2H_5)_4SbCl$, bildet zerfliessliche Nadeln, welche eine nicht bestimmte Menge Krystallwasser enthalten; man gewinnt das Chlorür

¹⁾ R. Löwig, Ann. Chem. Pharm. 97, 322 ff.

durch Sättigen der Base mit Salzsäure oder durch Zersetzung des Jodürs mittelst Quecksilberchlorids. Mit Platinchlorid¹⁾ tritt dasselbe zu dem Doppelsalz, $[(C_2H_5)_4SbCl]_2 \cdot PtCl_4$, zusammen, welches krystallisirt. Mit Quecksilberchlorid vereinigt sich das Chlorür in wechselnden Verhältnissen: die Verbindungen, $[(C_2H_5)_4SbCl]_2 \cdot (HgCl_2)_3$ und $[(C_2H_5)_4SbCl]_4 \cdot (HgCl_2)_3$, sind dargestellt; die erstere bildet lösliche Blättchen, die andere ist ein schwer lösliches Krystallpulver.

Teträthylantimoniumbromür, $(C_2H_5)_4SbBr$, genau wie das Chlorür erhalten, krystallisirt in weissen wasserhaltigen, jedoch luftbeständigen Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Teträthylantimoniumjodür, $(C_2H_5)_4SbJ$, aus welchem alle hierher gehörenden Verbindungen dargestellt werden, krystallisirt aus einer langsam verdunstenden wässerigen Lösung in hexagonalen Säulen, welche $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten, aus einer heiss gesättigten Lösung schießt es in Nadeln an; auch in Krystallwarzen mit der Hälfte Wasser ($\frac{3}{4}$ Mol.) wird es zuweilen gewonnen. Das Jodür löst sich ziemlich leicht in Wasser (19 Thle. des bei 100^0 getrockneten Salzes erfordern 100 Thle. Wasser von 20^0); noch leichter ist es in Alkohol löslich. Man gewinnt das Salz durch Erhitzen des Triäthylantimons mit Jodäthyl und überschüssigem Wasser auf 100^0 im geschlossenen Rohr und durch Verdunsten der resultirenden wässerigen Lösung. Das Jodür ist, wie leicht begreiflich, ein constantes Nebenproduct bei der Darstellung des Triäthylantimons, indem das primär gebildete Triäthylantimon immer Jodäthyl, mit welchem es sich leicht vereinigt, vorfindet.

Mit Quecksilberjodid verbindet sich das Jodür in zwei Verhältnissen zu Doppelsalzen, welche genau den Chlorverbindungen (s. oben) entsprechen. Das eine, $[(C_2H_5)_4SbJ]_2 \cdot (HgJ_2)_3$, krystallisirt aus siedendem Alkohol in hexagonalen Säulen, welche in Wasser unlöslich sind; es scheidet sich als erstarrendes Oel ab, wenn eine Lösung des Jodürs mit heisser Quecksilberchloridlösung vermischt wird; zugleich bildet sich das oben beschriebene Teträthylantimoniumchlorür, welches sich in Lösung befindet. Das andere Doppelsalz von der Zusammensetzung, $[(C_2H_5)_4SbJ]_4 \cdot (HgJ_2)_3$, wird durch Eintragen von frisch gefälltem Quecksilberjodid in eine warme Lösung des Teträthylantimoniumjodürs dargestellt; die nach dem Erkalten wachsartige Masse krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen Säulen, welche in Wasser, sowie in Aether unlöslich sind.

Andere Teträthylantimoniumsalze sind wohl dargestellt, aber nicht näher beschrieben; das salpetersaure und schwefelsaure krystallisiren, sind aber sehr zerfliesslich, ähnlich das ameisen-, oxal-, essig- und weinsaure Teträthylantimonium.

¹⁾ Buckton, Jahresber. d. Chem. 1860, 373.

Das dem Oxydhydrat correspondirende Teträthylantimoniumsulfhydrat, $(C_2H_5)_4SbSH$, ist ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Oel, welches in seiner Reaction auf Metallsalzlösungen sich dem Kaliumsulfhydrat analog verhält; es wird durch Sättigen einer wässerigen Lösung des Oxydhydrats mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten derselben im Vacuum dargestellt.

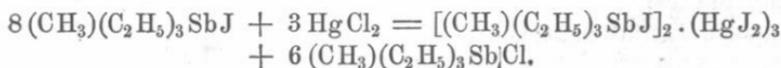
Methyltriäthylantimoniumverbindungen ¹⁾.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Körper dient das, durch Vereinigung von Triäthylantimon mit Jodmethyl entstehende Methyltriäthylantimoniumjodür (s. unten). Aus diesem wird die freie Base, das Methyltriäthylantimoniumoxydhydrat,



durch Zersetzung mittelst Silberoxyds und Verdunsten der vom Jodsilber abfiltrirten Lösung im Vacuum dargestellt. Dasselbe ist ein dickes Oel von bitterem Geschmack und stark alkalischer Reaction, welches sich leicht in Wasser und in Alkohol löst; es ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Die Base verhält sich gegen Metallsalzlösungen genau wie Teträthylantimoniumoxydhydrat. Auch ihre Salze sind denen des letzteren sehr ähnlich: Methyltriäthylantimoniumchlorür, $(CH_3)(C_2H_5)_3SbCl$, bildet kleine luftbeständige Nadeln, welche in Wasser, sowie in Alkohol löslich sind; man gewinnt es durch Eindunsten einer mit Salzsäure neutralisirten Lösung der Base. Dasselbe Salz entsteht auch durch Zersetzung des unten beschriebenen Jodürs mit der richtigen Menge Quecksilberchlorid neben einem in Wasser unlöslichen Doppelsalze (s. unten).

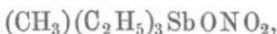
Methyltriäthylantimoniumjodür, $(CH_3)(C_2H_5)_3SbJ$, krystallisirt aus heisser wässeriger Lösung in glänzenden Säulen; es ist in Wasser, sowie in Alkohol sehr leicht löslich, in Aether unlöslich. Zu seiner Darstellung fügt man allmählig Jodmethyl zu Triäthylantimon, welches sich unter wenig Wasser in einer mit Kohlensäure gefüllten Flasche befindet; beide vereinigen sich leicht. Man befördert die Reaction durch Schütteln und Erwärmen, und krystallisirt das ausgeschiedene Jodür aus Wasser um. Dasselbe bildet mit Quecksilberjodid zwei Doppelsalze; das eine von der Zusammensetzung, $[(CH_3)(C_2H_5)_3SbJ]_2 \cdot (HgJ_2)_3$, wird beim Vermischen der heissen Lösungen von 8 Mol. Jodür und 3 Mol. Quecksilberchlorid als Oel ausgeschieden, welches beim Erkalten erstarrt; es entsteht neben Methyltriäthylantimoniumchlorid nach der Gleichung:



¹⁾ Friedländer, Journ. pr. Chem. 70, 449.

Die Doppelverbindung krystallisirt aus kochendem Alkohol, in welchem sie schwer löslich ist, in gelben Nadeln; in Wasser ist sie unlöslich. Das andere Doppelsalz, $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbJ.HgJ}_2$, bildet rhombische, in Wasser lösliche Tafeln; es wird durch Auflösen von frisch gefälltem Quecksilberjodid in der warmen Lösung von Methyltriäthylantimoniumjodür dargestellt.

Salpetersaures Methyltriäthylantimonium,



krystallisirt in seideglänzenden Nadeln; das schwefelsaure Salz bildet weisse, bei 100° schmelzende, sehr zerfliessliche Krystalle. Auch das oxalsaure, das ameisen- und essigsäure Salz krystallisiren.

Amylhaltige Antimonverbindungen.

Die Untersuchungen ¹⁾ über diese Körper enthalten so manchen Widerspruch, dass es kaum möglich ist, sich ein klares Bild von der Natur der bis jetzt beschriebenen Verbindungen zu machen. Angaben liegen vor über Diamylantimon und Triamylantimon, sowie über Derivate des letzteren.



Diese Verbindung wird als grünlich-gelbe Flüssigkeit von aromatischem Geruch und bitterem Geschmack beschrieben; sie ist in Wasser gar nicht, in Alkohol und in Aether leicht löslich. Das Diamylantimon wird durch Einwirkung von Jodamyl auf Antimonkalium gewonnen; man verfährt so, wie bei der Darstellung des Trimethylantimons beschrieben, indem man das zuerst erhaltene Product noch einmal über Antimonkalium im Kohlensäurestrom rectificirt. Das resultirende Destillat ist noch nicht Diamylantimon; dieses entsteht erst aus jenem durch längeres Erhitzen auf 80° unter Entwicklung eines mit leuchtender Flamme brennbaren Gases.

Diese von Berlé herrührenden Angaben weichen von denen Cramer's ab. Nach letzterem ist das Reactionsproduct Triamylantimon (s. unten), aus welchem kein Diamylantimon zu gewinnen ist.

¹⁾ Berlé, Ann. Chem. Pharm. 97, 316 u. Cramer, Jahresber. d. Chem. 1855, 590.

Das Diamylantimon raucht nicht an der Luft, erleidet jedoch durch längere Berührung mit derselben Oxydation. Ist gleichzeitig Kohlensäure zugegen, so soll ein Salz von der Zusammensetzung, $\text{CO}[\text{OSb}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2]_2$, entstehen, welches eine zähe Flüssigkeit bildet. Auch andere salzartige Verbindungen des Radicals, welche eine zähe oder amorphe Beschaffenheit zeigen, sind beschrieben.

Triamylantimon, Stibamyl, $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{Sb}$.

Auch über diese Verbindung schwebt ein Dunkel, da die Angaben von Berlé und die von Cramer weit auseinander gehen. Jedenfalls ist Triamylantimon ein Product der Einwirkung von Jodamyl auf Antimonkalium. Nach Berlé ist jenes eine zähe Flüssigkeit von aromatischem Geruch; es ist gar nicht in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Aether löslich, besitzt das specif. Gew. 1,1333. Da die Verbindung nicht unzersetzt flüchtig ist, so wird zu ihrer Isolirung das nach dem Erhitzen erhaltene und abgekühlte Einwirkungsproduct mit Wasser in einem mit Kohlensäure gefüllten Gefäße aufgeweicht und dann mit Aether geschüttelt; nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt das noch wenig Wasser enthaltende Triamylantimon.

Nach Cramer ist dasselbe eine dünne Flüssigkeit von Zwiebelgeruch, deren specif. Gew. 1,0588 beträgt; es ist leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich; es kann im Kohlensäurestrom destillirt werden. Zu seiner Darstellung wird aus dem durch Einwirkung von Jodamyl auf Antimonkalium gewonnenen Rohproduct das Triamylantimon abdestillirt und dann einmal über Antimonkalium rectificirt.

Die durch Vereinigung des Triamylantimons mit den Haloïden, sowie mit Sauerstoff entstehenden Verbindungen besitzen Eigenschaften, welche ihre Reindarstellung erschweren; auch hier sind die Angaben je nach der Natur des angewandten Triamylantimons widersprechend.

Triamylantimonchlorid, $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{SbCl}_2$, sowie das Bromid, werden durch vorsichtige Einwirkung von Chlor, resp. Brom auf die ätherische Lösung des Triamylantimons dargestellt; sie bilden zähe Flüssigkeiten. Das Jodid krystallisirt in Prismen. Triamylantimonoxyd, $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{SbO}$, entsteht durch directe Oxydation des Triamylantimons, am besten durch langsames Verdunsten seiner ätherischen Lösung bei ungehindertem Luftzutritt; es ist eine zähe gelbe Masse, welche in Wasser gar nicht, in absolutem Alkohol leicht löslich ist. Durch Neutralisation mit Säuren erhält man Salze, welche in Wasser unlöslich sind, eine auffallende Eigenschaft derselben, da die Salze der homologen Oxyde (s. S. 762 und 767) in Wasser leicht löslich sind. Das salpetersaure Triamylantimonoxyd, $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{Sb}(\text{ONO}_2)_2$, krystallisirt in seideglänzenden, bei 20° schmelzenden Nadeln, welche in Alkohol leicht löslich sind. Das schwefel-

saure Salz, durch Zersetzung des Jodids (s. oben) mit schwefelsaurem Silber dargestellt, ist ein nicht krystallisirbares Oel.

Triamylantimon-Antimonoxyd entsteht als weisses, vollkommen unlösliches Pulver durch rasche Oxydation des Triamylantimons an der Luft.

Das dem Oxyd entsprechende Triamylantimonsulfid, $(C_5H_{11})_3SbS$, wird als krystallinische Masse aus ätherischer Lösung gewonnen, wenn man in Aether gelöstes Triamylantimon mit Schwefelblumen erwärmt und dann das Filtrat verdunsten lässt.

Berichtigungen.

Seite 121, Zeile 13. v. u. lies bilden statt ableiten.

Seite 122, Zeile 4 v. o. lies 6 H statt 4 H.

Seite 127, Zeile 9 v. o. ist nach dem Worte: wirkt, einzuschalten: in alkalischer Lösung.

Seite 131, Zeile 17 v. u. lies analoge statt dieselben.

Seite 202, Zeile 18 v. u. lies Aethylidendiphenyldiamin statt Aethylendiphenyldiamin.

Seite 252, Zeile 4 v. u. lies Aethylbenzenylphenyldiamin.

Seite 271, Zeile 18 v. u. lies $\left. \begin{matrix} C_6H_3 \\ H_9 \end{matrix} \right\} N_3J_3$ statt $\left. \begin{matrix} C_6H_3 \\ H \end{matrix} \right\} N_3J_3$.

Seite 310, Zeile 9 v. u. lies $\left. \begin{matrix} C_{12}H_8 \\ (C_2H_5)_4 \\ (CH_3)_2 \end{matrix} \right\} N_2J_2$ statt $\left. \begin{matrix} C_{12}H_8 \\ (C_2H_5)_4 \\ (C_2H_3)_2 \end{matrix} \right\} N_2J_2$.

Seite 319, Zeile 14 v. u. lies $C_{24}H_{20}N_2$ statt $C_{24}H_{10}N_2$.
