

tender Erhitzung mit unterchloriger Säure; es wird bei dieser Reaction wahrscheinlich Monochlorhydrin (C_3H_5) $(HO)_2Cl$ gebildet.

Alle Körper, von denen in dieser Abhandlung die Rede gewesen ist, sind analysirt worden.

105. L. Henry: Durchsichtigkeit von Schwefelblei in dünnen Blättern.

(Eingegangen am 11. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Man kann behaupten, dass es keinen absolut undurchsichtigen Körper giebt; in Bezug auf das Durchgehen des Lichts giebt es nur geringere oder grössere Unterschiede zwischen ihnen. Thatsächlich werden die Körper, die wir als die undurchsichtigsten zu betrachten gewohnt sind, in hinreichend dünnen Blättern durchsichtig, oder wenigstens durchscheinend. Dies gilt z. B. für verschiedene Metalle, für Silber, Gold, Platin u. s. w.

Das Galen oder das metallische Schwefelblei hat mir eine neue Bestätigung für diese Thatsache gegeben: in sehr dünnen Scheiben ist das Schwefelmetall durchsichtig und zwar lässt es ein bräunlich-gelbes, glänzendes Licht hindurch. Es sind bisher nur zwei durchsichtige Sulfüre bekannt, Schwefelquecksilber (Zinnober) und Schwefelarsen (Auripigment). Ich glaube, dass das Schwefelblei das erste Beispiel eines Sulfürs mit eigentlichem Metallglanz ist, das durchsichtig ist. Es schien mir, dass diese Thatsache nicht mit Stillschweigen übergangen zu werden verdiente.

Im letzten Jahre, im Lauf meiner Untersuchungen über die Darstellung von Nitrilen durch Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf die Amide, war es, wo ich das Schwefelblei in diesem Zustande kennen gelernt habe. Das Acetonitril, das man unter diesen Umständen erhält, ist stark mit Schwefelwasserstoff beladen; um es von diesem zu befreien, habe ich es mit einer concentrirten Lösung von kaustischem Natron behandelt und ausserdem mit Bleiglätte in Berührung gelassen. Am anderen Morgen waren die Flaschen, in denen ich diese Digestion vorgenommen hatte, innen mit einer zusammenhängenden, sehr dünnen Schicht von Schwefelblei, von einem dunklen Grau, völlig metallisch und durchsichtig, bekleidet.

Dieselbe Erscheinung hat sich verschiedentlich unter denselben Umständen wiederholt.

106. A. Ladenburg: Ueber Zinnverbindungen.

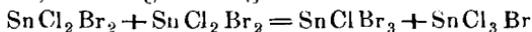
(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Vor Kurzem hatte ich die Ehre, der Chem. Gesellschaft eine kleine Abhandlung vorzulegen, worin ich die Gründe entwickelt habe, die

mich bestimmen, in den Oxydulverbindungen des Eisens, Mangans etc. 2 Atome Metall anzunehmen. Gleichzeitig habe ich dort angegeben, dass sich möglicherweise diese Hypothese auch auf das Zinn ausdehnen lasse, wenn auch für dieses Element bis jetzt mein Hauptargument nicht anwendbar ist. Diese Lücken habe ich auszufüllen gesucht und berichte heute über die in dieser Richtung angestellten Versuche, obgleich dieselben einstweilen das gewünschte Resultat nicht ergeben haben.

Es handelte sich dabei um die Ueberführung einer Oxydulverbindung in eine Sesqui- oder vielmehr Hexaverbindung. Zunächst habe ich Zinnchlorür mit Chlor behandelt, um ein neben dem Tetrachlorid möglicherweise entstehendes anderes Chlorür zu isoliren. Doch tritt ein solches nicht auf. Das Reactionsprodukt ist eine constant bei 113° siedende Flüssigkeit, die alle Eigenschaften des reinen SnCl_4 hat. Ich versuchte dann eine Addition von Brom, welches Element auf Zinnchlorür sehr lebhaft einwirkt. Die Bromfarbe verschwindet unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und Verflüssigung des Chlorürs. Man bedarf genau 2 Atome Brom für SnCl_2 , um die ganze Masse in den flüssigen Zustand überzuführen. Das Reactionsprodukt ist eine stark rauchende durch Wasser zersetzbare Flüssigkeit, die keinen constanten Siedepunkt besitzt und auch durch wiederholtes Fraktioniren nicht in gut siedende Theile geschieden werden kann. Durch die Analyse verschiedener Fraktionen habe ich mich überzeugt, dass ein Gemenge von Zinnchlorobromüren vorliegt, indem der Bromgehalt der höher siedenden Theile grösser und der Chlorgehalt kleiner ist als der Formel SnCl_2Br_2 entspricht, während die zuerst übergehenden Flüssigkeiten mehr Chlor und weniger Brom enthalten, als diese Formel verlangt.

Ich finde dieses Resultat insofern interessant als es zu der merkwürdigen Annahme führt, dass sich die Atome gleichartiger Moleküle so austauschen, dass ungleichartige Moleküle entstehen:



u. s. f.

Uebrigens bringt dieser Versuch für die gestellte Frage keine Entscheidung, wesshalb ich die organischen Zinnverbindungen zu studiren begann, wobei ich zunächst meine Aufmerksamkeit auf das Stanntriäthyl richtete. Dieser Körper wurde von Cahours entdeckt und auf Kekulé's Vorschlag von vielen Chemikern als $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ aufgefasst. Doch sind Cahours Angaben über diese Verbindung ungenügend, wodurch sich die widersprechenden Beschreibungen derselben in verschiedenen Lehrbüchern und Encyclopädien erklären.

Cahours erhielt die Substanz neben Zinnteträthyl und Zinntriäthyljodür (und vielleicht Zinndiäthyl) als er 20prozentiges Zinnnatrium, auf Jodäthyl einwirken liess. Durch Lösen in wässrigem Alkohol

entfernte er das Jodür, alsdann wurde gegen 180° erhitzt, doch konnte so nur ein kleiner Theil von Zinnteträthyl abdestilliren, da derselbe nach Frankland bei 181° siedet. *) Der Rückstand war offenbar ein Gemenge, denn er begann bei 180° zu siedeu, das Thermometer blieb einige Zeit zwischen 240 und 245° und stieg dann bis 290° . Die Fraktion 240 — 245° gab Cahours Zahlen, die der Formel $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ sehr entsprechen.

Ich habe zur Darstellung des Körpers einen andern Weg eingeschlagen. Ich behandelte $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ I mit Na und gelangte auf diese Art ziemlich leicht zu einer jodfreien Verbindung. Indem ich mir die genaueren Angaben vorbehalte, führe ich hier nur an, dass ich das Jodür nach Löwig's Methode, d. h. durch Einwirkung von Zinnatrium auf Jodäthyl darstellte, dass ich dabei wie Cahours 14prozentige Legirung anwendete, dass ich aber zur Trennung der verschiedenen Körper anders verfuhr als die erwähnten Chemiker. Die Zersetzung des Jodürs geschah in offenen Gefässen, welche schliesslich bis 200° erhitzt wurden. Nach dem Erkalten ward mit trockenem Aether ausgezogen und dieser dann wieder abdestillirt. Es bleibt eine Flüssigkeit, die annähernd die gewünschte Zusammensetzung besitzt, zwischen 268 und 272° siedet, aber dabei eine geringe Zersetzung erfährt. Auch im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom kann die Substanz nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Im chemisch-reinen Zustand erhält man das Stanntriäthyl, wenn man den Rückstand der ätherischen Lösung unter niedrigem Druck destillirt und dabei das höher siedende besonders auffängt. Die Verbindung bildet eine in Wasser und wässrigem Alkohol unlösliche Flüssigkeit, deren spez. Gewicht bei 0° : 1,4115 ist, welche den penetranten Geruch der Zinntriäthylverbindungen besitzt und aus alkoholischem Silbernitrat metallisches Silber ausscheidet.

Vor Allem schien mir wichtig, das Molekulargewicht der Verbindung festzustellen. Die Dampfdichtebestimmung bot Schwierigkeiten, die ich jedoch nach einigen vergeblichen Versuchen überwunden habe. Ich benutzte Hofmann's Methode; das Erhitzen geschah im Dampf von Nelkenöl. (Bei Anwendung von Naphtalin und selbst Anetholdampf blieb das Stanntriäthyl theilweise flüssig.) Die Dichte wurde bei einem Versuch 14,70, bei einem andern 14,93 gefunden, während die Formel $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ 14,7 verlangt.

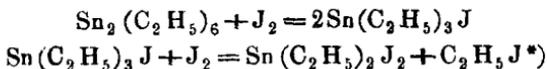
Durch diesen Versuch ist nachgewiesen, dass 2 Zinnatome in direkte Beziehung zu einander treten können, eine Eigenschaft, welche dieses Element mit dem ihm auch sonst nahestehenden Kohlenstoff und Silicium theilt.

Lässt man auf eine Lösung von Stanntriäthyl in Chloroform oder besser in Zweifach-Chlorkohlenstoff Chlor zuerst in der Kälte, nach-

*) Nach eignen Beobachtungen liegt der Siedepunkt 1 — 2° niedriger.

her bei gelinder Wärme einwirken, so bleiben nach Verdunstung des Lösungsmittels schön seidenglänzende Krystalle, die bei 85° schmelzen und einen der Zusammensetzung $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ entsprechenden Chlorgehalt besitzen. Nach Cahours soll das Zinnäthylchlorür gegen 60° schmelzen, doch muss diese Beobachtung auf einem Irrthum beruhen, denn ich habe mich überzeugt, dass auch das nach der gewöhnlichen Methode dargestellte Zinnäthylchlorür bei 85° schmilzt. Um die Identität ausser allem Zweifel zu setzen habe ich das Chlorür in das entsprechende Jodür verwandelt, dessen Eigenschaften mit dem aus Zinn und Jodäthyl dargestellten vollständig übereinstimmen. Der Schmelzpunkt wurde, wie bei letzterem, bei 45° gefunden, während Frankland 42° angibt.

Behandelt man Zinntriäthyl mit Jod, so dass auf 1 Molekül des „Radikals“ $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ 1 Molekül Jod einwirkt, so verschwindet das letztere ziemlich leicht. Vermeidet man bei der Reaction jede stärkere Temperaturerhöhung und destillirt nach Beendigung derselben, so gehen die ersten Tropfen bei 225° über, bei 229° wird der Thermometer stationär und zwischen dieser Temperatur und 231° destillirt fast die ganze Menge [5,2 Grm. bei Anwendung von 4,9 Grm. $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$], bei 235° ist der Kolben trocken. (Es entsteht also kein Jodäthyl.) Die Analyse zeigte, dass die zwischen 229 und 231° siedende Flüssigkeit reines Stanntriäthyljodür ist, dessen Siedepunkt gewöhnlich zu 235° angegeben wird. Durch weitere Einwirkung von Jod wird dasselbe in Stannäthyljodür und Jodäthyl verwandelt, so dass die Reaction nach folgenden Gleichungen vor sich geht:



Diese Beobachtungen stimmen im Wesentlichen mit Cahours' Angaben überein: dieser will aber neben Stanntriäthyljodür noch eine Verbindung von der Formel $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$ erhalten haben, die zwischen 240 und 250° sieden soll. Ich muss an dem Auftreten dieses Körpers zweifeln, wie ich denn mit Strecker die Existenz derselben als nicht sicher gestellt betrachte, obgleich ausser Cahours auch Löwig, Frankland und Riche eine so zusammengesetzte Verbindung beschreiben.

Nach meinen Erfahrungen liefert das Stanntriäthyl durch Halogene nur Körper des Typus SnX_4 . Dies Resultat etwas verallgemeinert lautet in der Sprache der Atomigkeitstheorie: Die Bindung zwischen 2 Zinnatomen wird durch Halogene gelöst, während man aus schon früher bekannten Daten denselben Schluss auf

*) Auf $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_2$ wirkt Jod beim Erwärmen wieder ein und werde ich versuchen auf diese Weise die Zinnmonoäthylverbindungen darzustellen.

die Bindung zwischen Zinn und Kohlenstoffatomen ziehen darf, was eine wesentliche Verschiedenheit des Zinns von Kohlenstoff und Silicium bekundet.

Diese Resultate geben den Schlüssel zur Erklärung des Uebergangs von Zinnchlorür in Zinnchlorid und Zinnchlorobromid, wenn das Molekulargewicht des ersteren wirklich durch die Formel Sn_2Cl_4 ausgedrückt wird.

Anschliessend an diese Versuche führe ich hier noch einige neue Beobachtungen über Zinnäthylverbindungen an. Trotz der eingehenden Untersuchung, welche die Derivate des Zinntriäthyls, namentlich durch Cahours und Kulmiz erfahren haben, ist kein Aether mit Alkoholradikalen bekannt. Gerade hier verdient ein solcher aber ein grösseres Interesse, da bekanntlich der Zinnsäureäther trotz vieler Versuche noch nicht hat erhalten werden können. Ich habe die Verbindung $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OC}_2\text{H}_5$ durch Einwirkung von trockenem Natriumäthylat auf $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$ dargestellt. Es ist eine bei 190° siedende unangenehm riechende Flüssigkeit, deren spez. Gewicht bei 0° : 2634 ist, welche aus alkoholischem Silbernitrat metallisches Silber ausscheidet. Die Verbindung verändert sich an feuchter Luft sehr leicht, indem sie krystallisirt und in das von Cahours genau beschriebene Zinntriäthoxydrat übergeht. Diese Umwandlung erfolgt fast momentan, wenn man den Aether mit einem paar Tropfen Wasser zusammenrührt. Das Stantriäthoxyhydrat habe ich durch Krystallform, Schmelz- und Siedepunkt charakterisiren können, welche ich den Angaben Cahours entsprechend fand, doch muss ich hier angeben, dass sich das Hydrat beim Stehen über Schwefelsäure verändert und in einen ungefähr 100° höher schmelzenden Körper übergeht, mit dessen Untersuchung ich gerade beschäftigt bin. Ausserdem habe ich bei der Einwirkung von Jod auf $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OC}_2\text{H}_5$ 2 Substanzen erhalten, von denen die eine gegen 240° , die andre noch höher siedet und krystallisirt, über deren Zusammensetzung ich mich aber noch nicht auszusprechen wage. Schliesslich erlaube ich mir meine Beobachtungen über Zinnmethylverbindungen anzugeben, deren Studium ich begann, um die Eigenschaften des Stantrimethyls kennen zu lernen. Die in den Lehrbüchern citirten Angaben über Zinnmethyl sind fast ausschliesslich Cahour's Arbeit entnommen. Dieser giebt an, durch Einwirkung von Zinn auf Jodmethyl: $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{J}_2$ und $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J}$, durch Einwirkung von Zinnatrium auf Jodmethyl $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ erhalten zu haben. Ich habe nur den letzteren Weg betreten und weichen meine Beobachtungen, was die Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen betrifft, wesentlich von denen Cahours' ab. Dieser hat das grüngelbe Pulver, welches nach beendigter Einwirkung von Zinnatrium auf Jodmethyl erhalten wird, mit Aether ausgezogen und diesen im Wasserbad abdestillirt. Als ich ebenso verfuhr, blieben

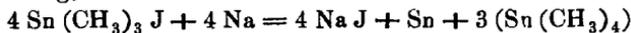
mir trotz Anwendung einer ansehnlichen Menge von Jodmethyl nur wenige Tropfen, die zu einer nähern Untersuchung nicht hinreichten. Eine Prüfung des abdestillirten Aethers ergab, dass er eine Zinnverbindung enthielt, die sich durch Fraktioniren nur sehr unvollständig trennen liess.

Bei späteren Darstellungen verfuhr ich deshalb so, dass ich das Einwirkungsprodukt direkt der Destillation unterwarf, wodurch ich eine zufriedenstellende Ausbeute an Zinnverbindungen enthielt. Bei Anwendung von 14prozentigem Zinnatrium bestehen diese zum grössten Theil aus Zinntetramethyl und einer kleinen Menge von Zinntrimethyljodür. Die beiden Körper lassen sich durch wiederholte Destillationen leicht trennen.

Das Stanttetramethyl ist eine farblose ätherisch riechende, in Wasser unlösliche bei 78° siedende Flüssigkeit. (Cahours giebt den Siedepunkt $140^{\circ} - 145^{\circ}$ an!) Aus alkoholischem Silbernitrat fällt es metallisches Silber, es verbrennt mit helleuchtender Flamme unter Abscheidung von Zinn, durch Jod geht es zunächst in Zinntrimethyljodür über. Das spez. Gewicht bei 0° ist 1,3138; die Dampfdichtebestimmung nach Hofmann in Wasserdampf ergab 6,00 : die Formel $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ verlangt 6,15.

Stanntrimethyljodür hat einen ekelerregenden Geruch, es siedet bei 170° , (nach Cahours bei 190°) sein spez. Gewicht bei 0° ist 2,1432, bei 18° : 2,1096 (Cahours fand das spez. Gewicht bei 18° : 2,155). Aus Silbernitrat wird Jodsilber gefällt, bei überschüssigem Silbersalz auch nach kurzer Zeit Silber abgeschieden. Die Beschreibung der Derivate dieser Verbindung behalte ich mir vor, für heute führe ich nur noch 2 mit diesem Körper ausgeführte Reaktionen an.

Wird $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ mit Na behandelt und verfahren wir bei der Darstellung des Stanntriäthyl, so bleibt nach der Destillation fast kein Rückstand, während der Aether eine Zinnverbindung enthält. Wird aber nach beendigter Einwirkung des Zinnnatriums (ohne Zusatz von Aether) direkt destillirt, so erhält man eine beträchtliche Menge von nahezu reinem Zinntetramethyl, zwischen 78 und 81° siedend, während im Rückstand neben Na J und Na metallisches Zinn bleibt. Danach ist folgende Reaktion verlaufen:



wobei es unentschieden bleibt, ob sich der Körper $\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_6$ gar nicht gebildet hat oder sofort wieder zersetzte.

Bemerkenswerth ist auch die Einwirkung von trockenem Natriumäthylat auf $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J}$. Es entsteht neben einer verhältnissmässig kleinen Menge von bei 66° siedendem Stanntrimethyläthylat $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{OC}_2\text{H}_5$ hauptsächlich Zinntetramethyl, aus welchem Gemenge ich bis jetzt nur letzteres im chemisch reinen Zustand abscheiden konnte.