

des letzteren in Natronlauge gelöst und zur Zersetzung einer beigemengten Jodverbindung längere Zeit in der Hitze mit Natriumamalgam behandelt wurde. Das wiederum durch Säure abgeschiedene und mit Aether extrahirte Oel besitzt die Eigenschaften einer Fettsäure. Ueber die Constitution derselben hoffen wir baldige Mittheilung machen zu können.

**298. W. Feit und K. Kubierschky: Ueber die Thioderivate der Antimonsäure.**

(Eingegangen am 16. Mai.)

Mehrere Thioderivate der Phosphorsäure<sup>1)</sup> sowie der Arsensäure<sup>2)</sup> sind bekannt. Bei keiner von beiden aber gelang es bis jetzt, sämtliche Glieder der Reihe vom ungeschwefelten zum vollkommen geschwefelten darzustellen. Verschiedene Gründe liessen vermuthen, dass die Antimonsäure, ein Analogon der beiden obigen, wohl geeignet sein möchte, das, was jene nicht gethan haben, zu erfüllen.

Die vielen Wege, welche wir eingeschlagen haben, ein oder das andere Schwefelsubstitutionsproduct der Antimonsäure darzustellen, haben stets nur zu einer schon bekannten Reihe von Verbindungen, den Tetrathioantimonaten geführt.

Trägt man Antimonpentasulfid in mässig concentrirte Natronlauge ein, so scheidet sich in dem Maasse als Pentasulfid aufgelöst wird, ein bald krystallinisch werdender Niederschlag ab, welcher sich durch die Analyse als Natriummetantimonat erwies. Wir fuhren mit dem Eintragen von Pentasulfid in Natronlauge unter Umschütteln fort, bis ein Theil desselben unzersetzt blieb. Die Lauge wurde von dem ausgeschiedenen Metantimonat abgossen und weiter auf etwa entstandene Thiosalze untersucht. Bei Zusatz von absolutem Alkohol fiel sofort ein krystallinisches Pulver, das sich unter dem Microskope als völlig homogen und zwar aus wohlausgebildeten Tetraedern bestehend erwies. Der betreffende Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Die Lösung, sowie das noch feuchte Salz scheiden an der Luft durch Einwirkung der Kohlensäure Antimonpentasulfid ab. Gegen Metallsalzlösungen verhält sich eine Lösung des Salzes genau wie die eines Tetrathioantimonates. In trockenem

<sup>1)</sup> K. Kubierschky: Journ. für prakt. Chem. 1885, 93—112.

<sup>2)</sup> K. Preis: Chemiké Listy 1888, 12, 141.

Zustande war das mit Alkohol gefällte Salz an der Luft recht beständig.

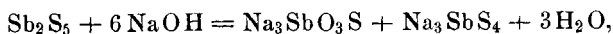
Zur Analyse wurde das Salz in Wasser gelöst, nach Zusatz von etwas Natronlauge mit Bromwasser oxydirt, der entstandene Niederschlag durch Uebersättigen mit Salzsäure gelöst und in der Siedhitze mit Baryumchlorid gefällt<sup>1)</sup>.

Ber. für $\text{Na}_3\text{SbS}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
S 26.7	27.9 pCt.
$\text{H}_2\text{O}$ 33.8	33.7 »

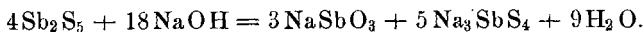
Nach allem war der Vorgang nicht wie erwartet:



oder



sondern wie folgt:



Eine zweite Synthese versuchten wir nach Analogie derjenigen, welche Wurtz<sup>2)</sup> zum Natriumsalz der Monothiohosphorsäure geführt hat. — Beim Eintragen von Antimonsulfotrichlorid in Natronlauge schied sich wieder der unlösliche krystallinische Niederschlag von Natriummetantimonat ab, während die Lösung ebenfalls wieder Natriumtetrathioantimonat (neben Chlornatrium) enthielt. Der Umstand, dass beim Eintragen von Sulfotrichlorid in Natronlauge momentan eine Abscheidung von Pentasulfid stattfindet, berechtigt zu der Annahme, dass die Zersetzung in zwei Phasen verläuft:

$5\text{SbS}_2\text{Cl}_3 + 18\text{NaOH} = 3\text{SbNaO}_3 + 15\text{NaCl} + 9\text{H}_2\text{O} + \text{Sb}_2\text{S}_5$ ,  
dass sich zuerst nach vorstehender Gleichung Pentasulfid bildet, und dieses, wie oben gezeigt, auf Natronlauge weiter einwirkt.

Alsdann glaubten wir, dem Schlippe'schen Salz in Lösung einen Theil des Schwefels durch gefälltes Bleioxyd entziehen zu können. Eine Entziehung von Schwefel überhaupt gelang wohl, nicht aber eine theilweise, insofern als sich schon mit relativ kleinen Mengen Bleioxyds Natriumantimonat bildete und das übrige Tetrathioantimonat unverändert blieb.

Bei der Einwirkung von Antimonoxytrichlorid auf Schwefelnatrium, wobei sich naturgemäss hätte Trithioantimonat bilden müssen, entstand ebenfalls der Niederschlag von Metantimonat, während die Lösung nur Tetrathioantimonat enthielt.

<sup>1)</sup> Die Gegenwart des Broms schadet bei der Bestimmung der Schwefelsäure selbstverständlich nicht; übrigens ist solches auch neuerdings von Lucien (Chem. Ztg. 1888, 12, 427) und Tauber (Chem. Ztg. 1888, 12, 477) constatirt worden.

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [3] 20, 442.

Aehnlich wirkt auch Antimonpentasulfid auf Natriumsulfid ein, nur dass hier begreiflicher Weise nur Tetrathioantimonat entsteht.

Endlich glaubten wir noch zu einem Monothiosalz gelangen zu können, indem wir Natriummetantimonat mit einer Lösung von Schwefelnatrium kochten. Die einfache Addition erfolgte nicht, wohl aber bildete sich wiederum Tetrathioantimonat.

Es scheint nach den mitgetheilten Versuchen, als ob Thioderivate der Antimonsäure, welche weniger als vier Sauerstoffatome durch Schwefel ersetzt haben, in wässriger Lösung und bei mittlerer Temperatur nicht existenzfähig sind.

Aschersleben, im April 1888.

---

**209. P. W. Abenius und Oskar Widman: Ueber das Bromacetorthotoluid und einige daraus erhaltene Verbindungen.**

(Eingegangen am 16. Mai.)

In dem uns heute zugegangenen Heft der Berichte lesen wir einen Aufsatz von C. A. Bischoff, »Ueber die Zersetzung von Aniliden bei höherer Temperatur«, welcher uns zu folgender Mittheilung veranlasst:

Schon im Februar 1886 begannen wir eine Untersuchung über die Einwirkung des Broms auf *o*-Acetoluid bei hoher Temperatur, welche uns bald zur Entdeckung von mehreren von den nun in dem citirten Aufsätze kurz beschriebenen Verbindungen führte. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind seitdem in 3 Abhandlungen niedergelegt worden, welche am 10. November 1886 und 14. September 1887 an die Königl. Schwedische Akademie der Wissenschaften eingereicht und in »Öfversigt af K. Vet. Akad. Förhandlingar« in schwedischer Sprache abgedruckt wurden. Ausserdem haben wir über diese Untersuchung in zwei ziemlich ausführlichen Abhandlungen berichtet, welche schon am 1. October vorigen Jahres an die Redaction dieser Berichte eingegangen waren, welche aber dem Wunsche der Publicationscommission gemäss zur Kürzung wiedergeschickt wurden. Leider ist das Umredigiren der Mittheilungen zufolge der Krankheit des Einen und des Mangels an Zeit des Anderen von uns bis jetzt verzögert worden. Um indessen noch grösseren Collisionen womöglich vorzubeugen, liefern wir heute folgende Mittheilungen und hoffen bald ausführlicher an einem anderen Orte in deutscher Sprache berichten zu können.