après avoir pris soin de le débarrasser, lui aussi, de toute humidité, il se conserve bien ; si on le chauffe à 110° environ, il fond en un liquide incolore qui se prend en beaux cristaux si la température s'abaisse. Si on le chauffe vers 130°, il se décompose et laisse pour résidu un liquide qui est du sulfure d'éthyle.

Séléniure de triéthylstibine. Quand on fait bouillir une solution éthérée de triéthylstibine additionnée de sélénium, on obtient un composé qui cristallise par refroidissement. Ce produit est très-altérable à l'air.

— *Azotate de triéthylstibine*

$$(AzO^3)^2Sb(C^2H^5)^3.$$

Ce composé se prépare en faisant dissoudre la triéthylstibine dans une quantité convenable d'acide azotique de 1,32 de densité. On évapore ensuite à une douce chaleur et le sel finit par se déposer en gouttelettes huileuses qui ne tardent point à se solidifier par refroidissement. On reprend cette huile par l'eau, puis on évapore lentement, et l'on obtient des prismes rhomboïdaux insolubles dans l'éther et dont la solution aqueuse présente une saveur âcre et amère.

Si l'on traite ce composé, mis en solution concentrée, par une quantité convenable d'acide chlorhydrique, on obtient un chlorure qui se présente sous forme de gouttelettes. L'hydrogène sulfuré est sans action sur l'azotate de triéthylstibine. Ce sel fond à 62°,5, et, si on le laisse refroidir, il ne se prend en masse solide qu'à 57° environ. Il présente alors l'aspect d'une croûte cristalline. Si l'on dépasse sensiblement la température de son point de fusion, et qu'on le projette par exemple sur des charbons ardents, il prend feu et fuse comme ferait le nitrate de potasse.

Si l'on traite l'oxyde de triéthylstibine par de l'acide azotique concentré, on mieux encore si l'on fait réagir l'azotate d'argent sur l'oxyiodure de triéthylstibine, on obtient un azotate basique de triéthylstibine qui, évaporé sous le récipient de la machine pneumatique, se présente sous forme de cristaux assez mal définis. Si l'on prend ce produit et qu'on le traite par l'acide nitrique étendu, il se dissout et se transforme en sel neutre.

— *Sulfate de triéthylstibine* $SO^4Sb(C^2H^5)^3$. On obtient ce composé en faisant réagir le sulfate de cuivre sur le sulfure de triéthylstibine. Si on le fait dissoudre dans l'eau chaude et qu'on abandonne ensuite cette solution au refroidissement lent, il se dépose de petits cristaux blancs qui commencent à fondre vers 100° et qui se résolvent en un liquide incolore qui est soluble à une température élevée. Quand on veut obtenir ce sulfate cristallisé, il faut prendre soin de neutraliser la liqueur qui le tient en dissolution, car la présence d'un acide entrave sa cristallisation. Ce composé présente une saveur très-amère, il est inodore. Si l'on traite sa solution aqueuse ou alcoolique par un courant de gaz chlorhydrique ou par la solution aqueuse concentrée de ce dernier gaz, il se précipite un chlorure. Le sel que nous venons de décrire est neutre. Le sel basique s'obtient en faisant réagir sur l'oxyiodure de triéthylstibine le sulfate d'argent. Ce produit a pour formule $SO^4Sb(C^2H^5)^2OH]^2$; il ne cristallise pas, et il se dissout dans l'eau en toutes proportions.

— Combinaisons de stiréthylium. Ces produits ont été particulièrement étudiés par Loewig ; ils renferment le composé organométallique $Sb(C^2H^5)^4$ et ont pour point de départ l'iodure de tétréthylstibonium, qui s'obtient par la réaction de l'iodure d'éthyle sur la triéthylstibine.

— *Iodure de stibéthylium* ou *de tétréthylstibonium* $Sb(C^2H^5)^4I$. Ce composé s'obtient en mélangeant dans des proportions convenables le stibéthyle avec l'iodure d'éthyle. On chauffe le tout au bain-marie, et la température se maintient entre 40° et 50° pendant quatre ou cinq heures. Quand on suppose la réaction terminée, on évapore doucement et l'on obtient un composé qui présente la formule anhydre : $2Sb(C^2H^5)^4I + 3H^2O$. Ce sel cristallise d'ailleurs de deux manières différentes, suivant que l'évaporation de sa solution se fait à chaud ou à froid. Par l'évaporation à chaud, on recueille un composé qui se présente en cristaux mamelonnés ne renfermant que 1 et demi H^2O de cristallisation. L'évaporation à froid donne des prismes hexagonaux assez volumineux et très-transparents. Ce composé n'est que médiocrement soluble dans l'eau. Si l'on traite par le bichlorure de mercure une solution aqueuse d'iodure de stibéthylium, on voit se former dans la masse un précipité volumineux et blanc, qui constitue un iodomercurate et a pour formule $2Sb(C^2H^5)^4I + 3HgI^2$. Ce nouveau produit fond à une température peu élevée et ne se décompose pas durant cette opération. Si l'on abandonne au contact de l'air de l'iodure de stibéthylium préalablement arrosé d'acide iodhydrique concentré, il se forme un périodure qui a pour formule $Sb(C^2H^5)^4I_3$. Ce composé se présente en longs cristaux dorés d'un vif éclat et dont la teinte vert métallique est douée de reflets très-brillants. Ces cristaux sont solubles dans l'alcool. Si l'on additionne cette solution alcoolique de chlorure, de bromure ou d'iodure de bismuth, on obtient des sels doubles qui se présentent sous forme de tables hexagonales et offrent, les uns une teinte rouge, et les autres une teinte jaune.

— *Chlorure de stibéthylium* $Sb(C^2H^5)^4Cl$. Ce composé s'obtient de deux manières : 1° en faisant réagir chlorhydrique sur l'oxyde de stibéthylium ; 2° en traitant huit molécules d'iodure de stibéthylium par trois molécules de bichlorure de mercure. Dans cette dernière réaction, il se produit une double décomposition qui a pour résultat d'amener la formation de trois molécules de chlorure de stibéthyle, qui restent dissoutes. Il se précipite en même temps deux molécules d'iodomercurate, comme l'indique l'équation suivante :

$$8Sb(C^2H^5)^4I + 3HgCl^2 = 6Sb(C^2H^5)^4Cl + 2Sb(C^2H^5)^4I, 3HgI^2.$$

Il suffit alors de recueillir le précipité sur un filtre et de faire cristalliser le produit dissous en le plaçant sous le récipient de la machine pneumatique. On obtient par ce procédé de beaux cristaux complétement anhydres et qui, mis au contact de l'air humide, ne tardent point à tomber en déliquescence.

— *Bromure de stibéthylium* $Sb(C^2H^5)^4Br$. On obtient ce produit en faisant réagir l'acide bromhydrique sur l'oxyde de stibéthylium. L'évaporation de la solution donne de belles aiguilles blanches très-solubles dans l'alcool, mais se dissolvant très-peu dans l'éther.

— *Oxyde de stibéthylium* $[Sb(C^2H^5)^4]^2O$. On obtient ce composé en suivant quelques chimistes, son hydrate, dont la formule est $Sb(C^2H^5)^4OH$, en traitant une solution d'iodure de stibéthylium par l'oxyde d'argent récemment précipité. Pour éliminer les quelques traces d'argent que peut contenir la solution, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis on place le liquide sous la cloche de la machine pneumatique et l'on fait le vide. On obtient ainsi une masse liquide ou visqueuse qui constitue une base très-énergique. Si l'on fait réagir ce composé sur les solutions métalliques, il donne des réactions analogues à celles que fournit la potasse.

— *Azotate de stibéthylium* $AzO^3Sb(C^2H^5)^4$. On prépare ce sel en chauffant un mélange d'iodure de stibéthylium et d'azotate d'argent en solution aqueuse. L'évaporation de cette solution dans le vide donne de belles aiguilles incolores, qui tombent en déliquescence au contact de l'air humide.

— *Sulfate de stibéthylium* $SO^4Sb(C^2H^5)^4$. On l'obtient en ajoutant à l'hydrate décrit plus haut une quantité convenable d'acide sulfurique monohydraté. On évapore dans le vide, et il se dépose des cristaux qui hydratent que le contact de l'air détruit lentement.

Nous avons dit au début de cet article qu'en l'état des travaux sur les composés qui nous occupent on connaît pas de stibine où les cinq atomicités de l'antimoine soient satisfaites par le radical alcoolique. Il est bon de faire remarquer toutefois que plusieurs chimistes admettent l'existence d'un composé $Sb(C^2H^5)^5$, la penthéthylstibine, qui prendrait naissance dans la réaction du zinc-éthyle sur l'iodure de triéthylstibine. Si l'on met en présence les deux composés que nous venons de citer, il se produit une réaction très-vive, puis il se dépose, au milieu d'un liquide jaunâtre, une masse visqueuse qui donne par la distillation, d'abord un gaz combustible qui renferme de la triéthylstibine, puis un liquide jaune incolore. Si l'on soumet ce dernier liquide à la distillation, en prenant soin de ne point dépasser tout d'abord 150° à 160°, il passe du stibéthyle ; s'il on élève la température et qu'on la maintienne durant un temps convenable entre 160° et 170° environ, on obtient un mélange qui présente la composition suivante : $Sb(C^2H^5)^3$ et $Sb(C^2H^5)^5$. Si l'on fait réagir le brome sur ce mélange, on obtient du bromure d'éthylène, du bromure de triéthylstibine et du bromure d'éthyle.

— *Combinaisons de stibméthyltriéthylium.* Ces composés ont été particulièrement étudiés par Friedlaender, qui les a obtenus par les transformations de l'iodure de stibméthyltriéthylium $Sb(CH^3)^3(C^2H^5)^3I$. Ils constituent une série analogue à celle que fournit le triéthylstibonium et se préparent par les mêmes procédés. Il nous suffira donc de mentionner ici les principaux

— *Iodure de méthyltriéthylstibonium*

$$Sb(CH^3)^3(CH^3)I.$$

Ce composé, d'où dérivent ceux que nous allons mentionner ci-dessous, se prépare en additionnant d'iodure de méthyle de la triéthylstibine placée sous l'eau dans un vase qui plonge dans une atmosphère d'acide carbonique. On opère sous l'eau et dans l'atmosphère que nous venons de dire pour diminuer l'intensité de la réaction et éviter la destruction de la triéthylstibine, qui prend feu au contact de l'air. On obtient le produit sous forme de prismes rhomboédriques, à la condition d'évaporer la solution à une douce température. Quand ces cristaux sont bien purs, ils sont inaltérables à l'air et présentent un éclat nacré. Ils sont assez solubles dans l'eau et dans l'alcool, mais se dissolvent très-peu dans l'éther. Leur solution est très-amère et dévie à droite le plan de la lumière polarisée. Si l'on traite par le bichlorure de mercure une solution de l'iodure qui nous occupe, il se forme un chlorure de méthyltriéthylstibonium, et il se précipite de l'iodomercurate, tandis que le composé précédent reste dissous. Le précipité se présente sous forme d'un liquide légèrement gras, lourd, qu'on peut retirer de la liqueur soit par décantation, quand le mélange est encore chaud, soit en laissant refroidir et en recueillant l'iodomercurate, qui cristallise par refroidissement. On obtient ce composé sous forme de belles aiguilles brillantes quand on le fait cristalliser dans l'éther et qu'on évapore le dissolvant. Ces cristaux, fusibles aux environs de 100°, sont insolubles dans l'eau, mais se dissolvent facilement dans l'alcool.

— *Hydrate de méthyltriéthylstibonium*

$$[Sb(CH^3)^3(C^2H^5)^3]OH.$$

On obtient ce composé en traitant l'iodure ou le sulfate par l'oxyde d'argent ou la baryte. Il se présente sous forme d'un liquide visqueux, jaunâtre et non volatil. Il se dissout très-facilement dans l'alcool, mais il est peu soluble dans l'éther. Il constitue une base très-énergique, puisqu'il se substitue à l'ammoniaque dans les sels que forme ce dernier produit ; il précipite les oxydes métalliques et redissout, si on l'emploie en excès, les hydrates d'alumine et de zinc qu'il avait précipités. Il présente une saveur très-amère. Parmi les sels de méthyltriéthylstibonium, nous citerons : 1° le sulfate, qui a pour formule $SO^4[Sb(CH^3)^3(C^2H^5)^3]^2$ et qui s'obtient sous forme de cristaux brillants, fusibles à 100° ; ces cristaux, abandonnés au contact de l'air, absorbent rapidement une quantité notable d'humidité et tombent en déliquescence ; 2° l'azotate, dont la formule est

$$AzO^3Sb(C^2H^5)^3CH^3$$

et qui constitue de belles aiguilles douées d'un vif éclat. Ces cristaux sont anhydres et résistent bien si on les abandonne au contact de l'air humide.

— Stibiures antiques. Ces composés ont été tout particulièrement étudiés par F. Berlé. Parmi eux figure une *stibine* diamylique qui a été obtenue à l'état de liberté et qui n'a point encore été signalé comme correspondant parmi les stibines éthyliques et méthyliques dont nous venons de nous occuper. C'est ce produit que nous allons étudier tout d'abord.

— *Stibdiamyle* ou *diamylstibine.*

$$Sb(C^5H^{11})^2H.$$

On obtient ce composé en distillant à une température élevée le produit de la réaction de l'iodure d'amyle sur l'antimoniure de potassium. Il constitue un liquide qui bout dans l'air dans l'iodure d'amyle en excès. On reprend le résidu de cette distillation, puis on le chauffe à 200 degrés, et l'on maintient cette température tant qu'il se dégage un gaz antimoniè assez complexe et qu'on peut enflammer à la sortie de l'appareil en prenant les précautions nécessaires. Quand tout dégagement de gaz a cessé, il reste un liquide jaune verdâtre, qui constitue la stibdiamyle.

Ce produit présente une odeur aromatique caractéristique ; il possède une saveur très-amère et est plus dense que l'eau, dans laquelle il tombe au fond. Il se mêle facilement à l'alcool et à l'éther, et brûle avec une flamme assez éclairante et n'émet pas de vapeurs à la température ordinaire. Si l'on en verse quelques gouttes dans un flacon rempli d'oxygène et qu'on ait pris soin d'élever sensiblement la température de ce milieu, il se produit une violente explosion. Abandonné au contact de l'air, il ne tarde pas à devenir plus ou moins long, la stibdiamyle s'oxyde et se transforme même en carbonate si l'action est plus prolongée ou si l'atmosphère où elle plonge renferme de l'acide carbonique en excès. Les acides énergiques, et notamment l'acide nitrique, agissent sur la stibdiamyle.

Ce composé donne un oxyde qui peut être obtenu par simple exposition dans une atmosphère complétement privée d'acide carbonique. On le prépare également en dis olvant la diamylstibine dans l'alcool et en versant quelques gouttes de brome dans la solution. Il se forme un bromure qu'on précipite par addition d'une quantité convenable d'eau, puis on ajoute à la masse de l'oxyde d'argent délayé dans l'alcool, afin de décomposer le bromure ; on filtre, puis on précipite à nouveau au moyen de quelques gouttes d'eau. Le produit ainsi obtenu est purifié par un lavage à l'alcool faible.

— *Stibtriamyle* $Sb(C^5H^{11})^3$. Nous ne dirons rien du mode de préparation de ce composé, qui s'obtient par une série de manipulations semblables à celles qui donnent la triéthylstibine et la triméthylstibine. Il va de soi que dans le cas présent on emploie l'iodure d'amyle. Le produit obtenu constitue un liquide jaunâtre très-visqueux à froid, mais qui, chauffé doucement, prend une certaine mobilité au contact de l'air. On obtient le produit sous forme de prismes rhomboédriques, à la condition d'évaporer la solution à une douce température. Quand ces cristaux sont bien purs, ils sont inaltérables à l'air et présentent un éclat nacré. Ils sont assez solubles dans l'eau et dans l'alcool, mais se dissolvent très-peu dans l'éther. Leur solution est très-amère et dévie à droite le plan de la lumière polarisée. Si l'on traite par le bichlorure de mercure une solution de l'iodure qui nous occupe, il se forme un chlorure de méthyltriéthylstibonium, et il se précipite de l'iodomercurate, tandis que le composé précédent reste dissous. Le précipité se présente sous forme d'un liquide légèrement gras, lourd, qu'on peut retirer de la liqueur soit par décantation, quand le mélange est encore chaud, soit en laissant refroidir et en recueillant l'iodomercurate, qui cristallise par refroidissement. On obtient ce composé sous forme de belles aiguilles brillantes quand on le fait cristalliser dans l'éther et qu'on évapore le dissolvant. Ces cristaux, fusibles aux environs de 100°, sont insolubles dans l'eau, mais se dissolvent facilement dans l'alcool.

— *Hydrate de méthyltriéthylstibonium*

$$[Sb(CH^3)^3(C^2H^5)^3]OH.$$

On obtient ce composé en traitant l'iodure ou le sulfate par l'oxyde d'argent ou la baryte. Il se présente sous forme d'un liquide visqueux, jaunâtre et non volatil. Il se dissout très-facilement dans l'alcool, mais il est peu soluble dans l'éther. Il constitue une base très-énergique, puisqu'il se substitue à l'ammoniaque dans les sels que forme ce dernier produit ; il précipite les oxydes métalliques et redissout, si on l'emploie en excès, les hydrates d'alumine et de zinc qu'il avait précipités. Il présente une saveur très-amère. Parmi les sels de méthyltriéthylstibonium, nous citerons : 1° le sulfate, qui a pour formule $SO^4[Sb(CH^3)^3(C^2H^5)^3]^2$ et qui s'obtient sous forme de cristaux brillants, fusibles à 100° ; ces cristaux, abandonnés au contact de l'air, absorbent rapidement une quantité notable d'humidité et tombent en déliquescence ; 2° l'azotate, dont la formule est

$$AzO^3Sb(C^2H^5)^3CH^3$$

et qui constitue de belles aiguilles douées d'un vif éclat. Ces cristaux sont anhydres et résistent bien si on les abandonne au contact de l'air humide.

— Stib