

licher Beziehung nur in der Arbeit, also in dem Geldwerth besteht, welcher aufgewendet werden musste, um die Luft in diese Zustände zu versetzen.

Da unter normalen Bedingungen Angebot und Nachfrage keinen Einfluss auf den Werth der freien atmosphärischen Luft ausüben, so darf man ihren Werth gleich Null setzen. Daher haben wir in der flüssigen Luft ein völlig einwandfreies Beispiel dafür, dass nur die aufgewendete Arbeit den Werth geschaffen hat.

Das Gegenstück zur flüssigen Luft, die nur ein Arbeitswerth ist, ist vielleicht der Diamant, dessen Conventionalwerth unendlichmal so gross gesetzt werden kann, als der in ihm steckende Arbeitswerth des Aufhebens. Und trotzdem kann der ungeheuere Conventionalwerth des Diamanten nur dadurch in die Existenz treten, dass die winzige Arbeit des Aufhebens geleistet wird. Der Werth kann discountirt werden, aber reell wird er nur durch die kleine Arbeit des Aufhebens. So ist überall nur die Arbeit die Quelle des Werthes.

Wollte man nun den Rechtsschutz nur auf das Werthobject erstrecken, ohne sich um den Ursprung des Werthes zu kümmern, so würde man auf halbem Wege stehen bleiben. Die ehrwürdige, gediegene Rechtswissenschaft wird aber wohl das Bedürfniss haben, ganze Arbeit zu leisten und bis auf den Ursprung der Dinge zurückzugreifen. Deshalb wird sie wohl auch nicht beim Werthobject stehen bleiben, sondern die Arbeit als Quelle aller Werthe anerkennen und schützen.

In der That ist dieser dritte und beste Weg, um zu modernen Rechtsformen zu gelangen, bereits durch das Gesetz über Entziehung elektrischer Arbeit eingeschlagen worden. Indem durch dieses Gesetz der elektrische Strom unter Schutz gestellt wurde, ist anerkannt worden, dass das Werthvolle der elektrischen Energie in der Arbeit besteht, die zu ihrer Hervorbringung aufzuwenden war, oder in der Arbeit, welche durch die erzeugte elektrische Energie geleistet werden kann. Wenn also der Werth geschützt wird, der durch Arbeit geschaffen worden ist, so wird auch die Arbeit selbst geschützt.

Wenn die Rechtswissenschaft sich entschliessen könnte, dieses Princip zu verallgemeinern, so wären Specialgesetze für elektrische Arbeit, Druckluft, flüssige Luft, Leuchtgas und andere Gase überflüssig. Wir würden aus künstlichen, starren und veralteten Rechtsformen, die mit der modernen Cultur vielfach in Widerspruch stehen, zu einfachen, natürlichen Rechtsformen gelangen, welche

beliebig entwicklungsfähig wären und den Bedürfnissen unserer und zukünftiger Generationen genügen würden.

Berlin, im August 1902.

### Ueber die Producte, welche beim gleichzeitigen Einleiten von getrocknetem Schwefeldioxyd und getrocknetem Ammoniak in über Natrium destillirte absolute Alkohole entstehen.<sup>1)</sup>

Von A. Goldberg und M. R. Zimmermann.

Als J. S. Muspratt<sup>2)</sup> 1844 Schwefligsäuregas und Ammoniak — beide in nicht getrocknetem Zustande — in absoluten — aber jedenfalls nicht über Natrium destillirten — Alkohol einleitete, erhielt er ein einfach gewässertes neutrales Ammonsulfit  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}]$ . Gefunden 47,20 Proc.  $\text{SO}_2$ ; 24,83 Proc.  $\text{NH}_3$ ; berechnet 47,76 Proc.  $\text{SO}_2$ ; 25,37 Proc.  $\text{NH}_3$ .)

Zu gleichem Resultate gelangte 1888 unter ähnlichen Verhältnissen A. Röhrig<sup>3)</sup>. Nach ihm entsteht das einfach gewässerte Ammonsulfit aber auch durch Ausfällen einer wässrigen Lösung von Ammonsulfit mit Alkohol, sowie durch Einleiten der beiden nicht getrockneten Gase in Äther. Im letzteren Falle hatte dagegen Muspratt<sup>4)</sup> ein Sulfit erhalten, welches ihm 70,993 Proc.  $\text{SO}_2$  und 18,159 Proc.  $\text{NH}_3$  ergab und demgemäss als pyroschwefligsaures Ammon anzusprechen wäre (von ihm damals [1844] saures schwefligsaures Ammoniak genannt); dasselbe verlangt 71,11 Proc.  $\text{SO}_2$  und 18,89 Proc.  $\text{NH}_3$ . Ein dem krystallwasserfreien Ammonsulfit nahe kommendes Product entsteht dagegen, wenn man im Allgemeinen nach Muspratt arbeitend 99,8 bis 99,9-procentigen Alkohol verwendet, weder das aus starkem Salmiakgeist in üblicher Weise entwickelte gasför-

<sup>1)</sup> Zum Theil vorgetragen auf der am 27. Oct. 1901 abgehaltenen Wanderversammlung des Bezirksvereins Sachsen-Thüringen. cf. Zeitschr. angew. Chem. 1901, 14, S. 1244.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 50, S. 269. Das aus concentrirt-wässriger Lösung dargestellte Ammonsulfit des Handels enthält gleichfalls 1 Molekül Krystallwasser.

<sup>3)</sup> Journ. pr. Ch. N. F. 37, 338.

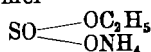
<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 50, S. 271. Die Differenzen in den Angaben von Muspratt und Röhrig dürften auf Verschiedenheiten in der Arbeitsweise zurückzuführen sein. Muspratt sagt übrigens schon: „Ich bin fest überzeugt, dass, wollte man die Salze der schwefligen Säure mit Ammoniak zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung machen, man eine ebenso zahlreiche Menge von Verbindungen hervorbringen könnte, als die von H. Rose studirte Reihe von kohlensauen Ammoniaksalzen.“

mige Ammoniak, noch das der Bombe direct entnommene Schwefligsäuregas trocknet und das Ammoniak im Überschuss hält. (Gefunden 54,10 Proc. SO<sub>2</sub>; 27,22 Proc. NH<sub>3</sub>; berechnet für (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>: 55,17 Proc. SO<sub>2</sub> und 29,31 Proc. NH<sub>3</sub>.)

In den vorgenannten Fällen ist offenbar die Feuchtigkeit der verwendeten Gase bez. der Wassergehalt des Alkohols oder Äthers an der Reaction betheiligt, ja geradezu Ursache und Bedingung für das Zustandekommen der betreffenden Salze.

Leitet man dagegen, ohne das Reactionsgefäss zu kühlen, die beiden scharf getrockneten Gase in frisch gereinigten und über Natrium destillirten und vor erneuter Wasseranziehung geschützten Äther, so erhält man je nach Verhältnissen die von Döbereiner zuerst beobachteten gelben oder rothen, zuweilen zunächst auch schmierig bleibenden Producte, welche von H. Rose<sup>5)</sup> als wasserfreies schwefligsaures Ammoniak bezeichnet, in jüngster Zeit von H. Schumann<sup>6)</sup> von Neuem eingehender studirt worden sind.

Dass sich bei einer Temperatur von nicht über — 15° C. und bei Verwendung scharf getrockneter Gase und absoluten Alkohols der Alkohol selbst an der Reaction betheiligt, hat E. Divers zuerst mitgetheilt<sup>7)</sup>. Er leitete in über Kalk destillirten Alkohol unter Abkühlung auf — 15° C. erst getrocknetes Ammoniak bis zur Sättigung ein und dann trocknes Schwefligsäuregas. Nachdem zunächst eine dem verbliebenen Wassergehalte<sup>8)</sup> des über Kalk destillirten Alkohols entsprechende, am Glas anhaftende Abscheidung von Ammonsulfit eingetreten war, goss er die verbliebene Flüssigkeit in ein anderes trocknes Gefäss über und leitete bei — 15° C. weiter trocknes Schwefeldioxyd ein. Nach einiger Zeit schieden sich vierseitige hygroskopische Prismen aus, die jedoch beim weiteren Sättigen mit Schwefeldioxyd wieder in Lösung gingen. Aus dieser Lösung wurde durch über Natrium destillirten Äther eine feinkörnige krystallinische Masse zur Abscheidung gebracht, welche nach Waschen mit gleichfalls über Natrium destillirtem Äther und nachfolgendem Trocknen im Vacuumexsiccator bei der Analyse Zahlen gab, welche der Formel



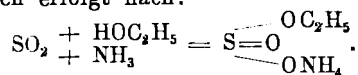
<sup>5)</sup> Pogg. Ann. **33**, 225; **42**, 415; **61**, 397.

<sup>6)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. **1900** [**23**], S. 43.

<sup>7)</sup> Chem. Centrabl. 1899, I. Bd., 1162. Proceed. Chem. Soc. **15**, 101. J. Soc. London **75**, 533 bis 537.

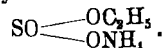
<sup>8)</sup> Pro 100 cem Alkohol sollen nach Divers in einem derartig behandelten Alkohol noch 80 mg Wasser vorhanden gewesen sein.

entsprechen. Divers benannte die neue Verbindung Äthylammoniumsulfit. Die Bildung desselben erfolgt nach:



Im Folgenden soll zunächst gezeigt werden, dass trockenes Schwefeldioxyd, trockenes Ammoniak und durch Destillation über Natrium vollkommen entwässerte Alkohole sich im Sinne der obenstehenden Gleichung auch bei gewöhnlicher wie höherer Temperatur zu je einem Molekül mit einander zu vereinigen vermögen, dass die Reactionswärme diesen Process begünstigt, und dass es in den meisten Fällen, insbesondere bei den höher als Äthylalkohol siedenden Alkoholen sogar zweckmässig ist, die Reaction im weiteren Verlaufe oder gegen Ende der Operation durch Wärmezufuhr zu fördern. Alsdann mögen einige Umsetzungen der Alkylammonsulfite, die ihrer Entstehung und ihrem Verhalten nach als Derivate der symmetrisch gebauten schwefligen Säure aufzufassen und dementsprechend zweckmässiger als ethoxysulfinsaure Ammonsalze zu bezeichnen sein dürften, Besprechung finden.

#### I. Äthoxysulfinsaures Ammon.



Zur Darstellung desselben verfährt man am besten in der Weise, dass man in einen weithalsigen Erlenmeyerkolben, welcher zu etwa zwei Drittel mit absolutem, direct vorher über Natrium destillirten Alkohol gefüllt ist, durch zwei nicht zu enge, bis nahe an den Boden reichende, von einem im Kolbenhals sitzenden Korke gehaltene Glasrohre gleichzeitig und ohne zu kühlen, scharf getrocknetes Ammoniak und scharf getrocknetes Schwefeldioxyd — letzteres in geringem Überschuss — einleitet. Das in einer dritten Durchbohrung des Korkes sitzende Gasableitungsrohr kann entweder direct mit dem Abzuge, oder, wenn man auch die geringen Mengen des sublimirenden Anthells des Reactionsproductes gewinnen will, zunächst noch mit einer Vorlage oder einigen U-förmigen Rohren in Verbindung gebracht werden. (Das der Bombe entnommene Schwefeldioxyd wurde behufs völliger Trocknung durch mehrere mit concentrirter Schwefelsäure beschickte Waschflaschen, das in üblicher Weise entwickelte Ammoniak durch 4—6 grössere U-förmige Röhren geleitet, von denen die vorderen mit vorher nochmals frisch ausgeglühtem, gebranntem Kalk, die hinteren mit festem Kalihydrat gefüllt waren.)

Anfangs entsteht zuweilen eine weissliche Trübung, die vielleicht z. Th. wenigstens mit

einer minimalen Spur Wasser, welche der absolut gewesene Alkohol wieder angezogen haben könnte, in Beziehung zu bringen sein dürfte. Dieselbe verschwindet aber wieder bei fortschreitender Reaction, zunächst unter Schlierenbildung, und es kann dies auch durch Wärmezufuhr von aussen oder rascheres Einleiten der Gase, in Folge dessen die Reactionstemperatur schneller steigt, beschleunigt werden. Wenn die Reaction so geleitet wird, dass in der Secunde aus jedem Einleiterohr drei oder vier Gasblasen austreten, steigt die Reactionstemperatur verhältnissmässig rasch bis nahe an die Siedetemperatur des Alkohols und später in dem Maasse, als die Concentration der alkoholischen Lösung zunimmt, auch noch höher. Bei Beendigung des einen Versuchs war sie bis auf 95° C. gekommen.

Die Reaction ist beendet, sobald sich an dem oberen, von der flüssigen Reactionsmasse nicht benetzten Theile des Kolbens oder im Ableitungsrohr ein bleibender röthlicher Anflug zeigt, welcher beweist, dass aller Alkohol aufgebraucht ist und eben nur noch die oben erwähnten gefärbten Reactionproducte zwischen trockenem Ammoniak und trockenem Schwefeldioxyd entstehen können. Sollte vorzeitig, d. h. vor dem Auftreten dieser gefärbten Producte ein Theil auskrystallisiren, so ist im Interesse einer glatten Durchführung der Operation bis zur völligen Wiederverflüssigung zu erhitzen. Nach vollendeter Umsetzung giesse man die noch heisse, zähflüssige, durchsichtige Reactionsmasse in eine im Trockenschrank vorgewärmte Glasstopfenbüchse (mit weitem Halse), lasse im Exsiccator offen erkalten und verschliesse die Büchse darauf mit gut schliessendem Glasstopfen.

Während des Erkaltes scheiden sich aus dem Magma zunächst vereinzelt bis 1 cm lange nadelförmige Krystalle ab, schliesslich erstarrt das Ganze zu einer weissen, glänzenden, blättrig-krystallinischen Masse. Dieselbe besitzt einen esterartigen Geruch, neben dem sich aber auch ein schwacher Geruch nach schwefliger Säure (wahrscheinlich durch Umsetzung mit der Feuchtigkeit der Luft entstanden) bemerkbar macht. Im compacten Zustande hält sich das äthoxysulfinsaure Ammon in einer gut schliessenden Glasbüchse ebenso gut, wie das neutrale Ammonsulfid des Handels, und es wird auch bei öfterem Öffnen des Gefässes durch die Feuchtigkeit der Luft nur die alleroberste Schicht verändert.

In über Natrium destillirtem absoluten Alkohol löst es sich ohne Veränderung auf. Beim Zusammentreffen mit Wasser wird es

aber augenblicklich unter Abspaltung von Alkohol und zunächst unter Bildung von pyroschwefligsaurem Salz zersetzt.

Die Darstellung des äthoxysulfinsauren Ammons kann in jeder beliebigen Menge erfolgen, und lässt sich auch bei einfachen Laboratoriumsverhältnissen bequem an einem Tage ein Kilo desselben beschaffen. Das oben erwähnte Nachhelfen durch Erwärmen der Reactionsmasse gegen Ende der Operation ist besonders beim Arbeiten mit kleineren Mengen oder bei langsamer Gasentwicklung nöthig.

Zur Ermittlung des Schwefigsäureantheils, des Ammoniaks, sowie der nach vorangegangener Oxydation mit Brom entstandenen Schwefelsäure wurden zunächst stets einige Gramm Substanz auf 250 ccm Wasser gelöst und die Einzelbestimmungen alsdann im aliquoten Theile dieser Lösung durchgeführt. Die Lösung erfolgt übrigens unter merklicher Abkühlung, und es muss zur Herstellung derselben von vornherein viel Wasser angewendet werden, um ein Entweichen von schwefliger Säure zu vermeiden. Kohlenstoff und Wasserstoff wurden durch Verbrennung im Schiffchen bei vorgelegtem Bleichromat und Kupferspiralen bestimmt.

Gefunden für ein frisches Product		Berechnet <sup>9)</sup> für SO <sub>2</sub> $\begin{matrix} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{ONH}_4 \end{matrix}$	
SO <sub>2</sub>	49,67 Proc.	SO <sub>2</sub>	50,39 Proc.
NH <sub>3</sub>	14,11 -	NH <sub>3</sub>	13,39 -
C	18,21; 17,61 Proc.	C	18,90 -
Gesammt-H	6,67; 6,59 -	H	7,09 -

Ein älteres Product anderer Darstellung, welches eine Zeit lang in verschlossener Glasbüchse gestanden hatte, ergab 47,71 Proc. bez. 47,56 Proc. SO<sub>2</sub>, 14,74 Proc. bez. 14,29 Proc. und 14,63 Proc. NH<sub>3</sub> und nach Ansäuern mit Salzsäure als BaSO<sub>4</sub> direct ausgefällt 2,33 bez. 2,09 Proc. SO<sub>2</sub>.

Die jodometrische Bestimmung der schwefligen Säure gab übrigens bei frischen Producten durchgehends denselben Werth für Schwefelgehalt, wie die gewichtsanalytische Methode nach vorangegangener Oxydation mittels Brom, als auch wie die in einzelnen Fällen mit frischer Substanz durchgeführte Carius'sche Methode, und liegt somit sicher kein Sulfonsäurederivat vor.

Bei Wiederholung der Divers'schen Darstellung des Äthylammonsulfits wurde zwar in Folge der anderen Abscheidungsweise ein dem unserigen im Aussehen nicht ganz gleichartiges Product erhalten, doch

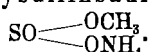
<sup>9)</sup> Bei dieser Art der Angabe der Analysenresultate fehlt noch das Sauerstoffatom der Äthoxygruppe, und ist im Gesamtwasserstoff nochmals der Wasserstoff des Ammoniaks enthalten.

konnten in seinem Verhalten in alkoholischer Lösung, sowie gegen Wasser und bei der Sublimation gegenüber unserem ohne jede Kühlung dargestellten Producte gleicher Zusammensetzung keine bemerkenswerthen Unterschiede festgestellt werden.

Die Lösung des äthoxysulfinsauren Ammons in absolutem Alkohol wirkt kräftig reducirend. Salpetersaures Silber in alkoholischer Lösung giebt einen gelben Niederschlag, welcher sich aber sehr rasch verfärbt und braunschwarz wird.

Beim Erhitzen des trockenen Salzes mit Nitrobenzol unter Druck im Einschlussrohr entstehen u. a. Anilin und ein blauer Farbstoff von der Art der Bennert'schen<sup>10)</sup> Farbstoffe.

## II. Methoxysulfinsaures Ammon.



Es wurde wiederum wasserfreier direct vor dem Versuche nochmals über Natrium destillirter Methylalkohol verwendet, im Übrigen wie bei I. verfahren. Das Ende des Processes wird gleichfalls durch das Auftreten des rothen Anflugs angezeigt. Die Reactionswärme genügt auch schon beim Arbeiten mit geringeren Mengen, um die Reactionsmasse bis zu Ende flüssig zu erhalten. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einer dem entsprechenden Äthylproduct ähnlichen glänzenden, blättrig-krystallinischen Masse<sup>11)</sup>, welche sich in absolutem Methyl- wie Äthylalkohol ohne Zersetzung löst, beim Zusammentreffen mit Wasser aber sofort unter Abspaltung von Methylalkohol zerlegt wird.

Gefunden		Berechnet für	
		$\text{SO} \begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{ONH}_4 \end{cases}$	
SO <sub>2</sub>	56,14 Proc.	SO <sub>2</sub>	56,64 Proc.
NH <sub>3</sub>	16,68 -	NH <sub>3</sub>	15,04 -
C	10,62 -	C	10,24 -
H	6,28 -	H	6,28 -

## III. Versuch zur Darstellung eines entsprechenden Amylproductes.

Zu demselben diente reiner Amylalkohol, welcher direct vor dem Versuche nochmals über Natrium destillirt worden war. Der mit demselben beschickte Kolben stand auf einem im Kochen erhaltenen Wasserbade. Als sich nach längerem Einleiten der scharf getrockneten Gase reichlichere Abscheidung krystallisirter Substanz eingestellt hatte und

<sup>10)</sup> D.R.P. 45887. G. Schultz, 2. Aufl., Bd. II, S. 961.

<sup>11)</sup> Gelegentlich des Vortrags zur Wanderversammlung des Bezirksvereins S.-Th. am 27. Oct. 1901 wurden in ca.  $\frac{3}{4}$  Std. über 50 g des Productes erhalten.

dadurch die Röhren verstopft worden waren, wurde die in der Hauptsache noch weiche, von Krystallen durchsetzte fließende warme Reactionsmasse in eine Glasstopfenbüchse umgegossen und darin erkalten gelassen. Sie lieferte in Bezug auf Consistenz ein einer Natronseife vergleichbares, durch und durch krystallinisches Product, noch kräftig nach Amylalkohol riechend. Bei der Analyse desselben wurden die unter Product  $\alpha$  angeführten Zahlen erhalten:

Gefunden für		Berechnet für	
	Product $\alpha$	$\text{SO} \begin{cases} \text{OC}_5\text{H}_{11} \\ \text{ONH}_4 \end{cases}$	
SO <sub>2</sub>	28,34 Proc.	SO <sub>2</sub>	37,89 Proc.
NH <sub>3</sub>	10,34 -	NH <sub>3</sub>	10,06 -
C	40,44 -	C	35,50 -
H	9,51 -	H	8,87 -

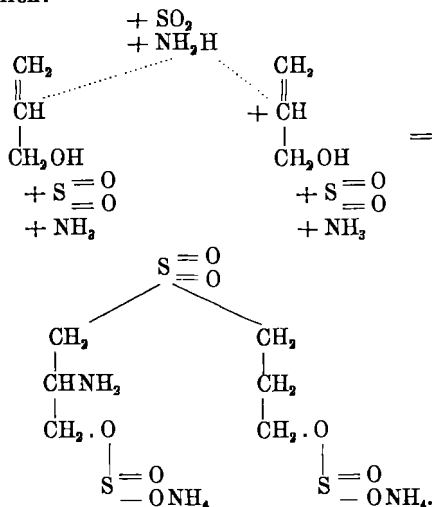
Aus diesen Zahlen geht hervor, dass das Product  $\alpha$  noch merkliche Mengen Amylalkohol eingeschlossen enthielt. Diesen durch starkes Abpressen oder Absaugen zu entfernen, gelang nicht, weil die Luftfeuchtigkeit sofort zersetzend einwirkt. Es zeigte sich bei Wiederholung des Versuchs vortheilhaft, nicht nur auf dem Wasserbade, sondern zunächst bis zum Siedepunkt des Amylalkohols und später sogar in dem Maasse, als die Lösung des Reactionproductes im noch vorhandenen Amylalkohol concentrirter wird, noch etwas höher zu erhitzen, so dass die gesammte Reactionsmasse immer flüssig bleibt. Anderenfalls kann sich auch, indem von ausgeschiedener Substanz eingeschlossener Amylalkohol der Reaction entzogen wird, der oben erwähnte rothe Anflug zu zeitig einstellen und zu Täuschungen Veranlassung geben.

## IV. Einwirkung von trockenem Schwefeldioxyd und trockenem Ammoniak auf absoluten Allylalkohol unter gleichzeitiger Erwärmung auf dem Wasserbade.

Der Allylalkohol war in üblicher Weise dargestellt und nach Tollens gereinigt und entwässert worden. Die Reaction verlief ähnlich wie bei II. Die gleichzeitige, im späteren Verlaufe des Processes etwas kräftigere Erwärmung auf dem Wasserbade erhielt die Reactionsmasse bis zuletzt zäh fließend. Dieselbe wurde nach Auftreten des rothen Anflugs am oberen Theil des Kolbens in eine Glasstopfenbüchse umgegossen und erstarren gelassen. Das krystallinisch erstarrte Product, welches allerdings einige Tage gestanden hatte, bevor es zur Analyse kommen konnte, gab bei der Titration mit  $\frac{1}{10}$  N.-Jodlösung 34,78 Proc. bez. 34,82 Proc. SO<sub>2</sub>, nach Carius im Einschlussrohre jedoch

25,60 Proc. Schwefel entsprechend 51,20 Proc.  $\text{SO}_2$  (— also im letzteren Falle ungefähr die Hälfte mehr an schwefeliger Säure, als durch Jodtitration —), sowie 13,84 Proc.  $\text{NH}_3$ . Die Verbrennung lieferte 6,32 Proc. bez. 6,06 Proc. H; 19,85 Proc. bez. 19,45 Proc. C. (19,8 Proc. C entsprechen ca. 32,0 Proc. Allylalkohol.)

Aus den Zahlen für Gesamtschwefeldioxyd, Ammoniak und Allylalkohol ergibt sich, dass auf je drei Moleküle Ammoniak und Schwefeldioxyd nur zwei Moleküle Allylalkohol zur Reaction gekommen sind. Da durch Jodtitration nur zwei Drittel des in Reaction eingetretenen Schwefeldioxydes angezeigt wurden, müssen für den fehlenden Theil derselben andere Bindungsverhältnisse vorliegen, und glauben wir dem jetzigen Stande der Untersuchung entsprechend den Vorgang durch folgende Gleichung erklären zu sollen:



Ein derartiges Reactionsproduct kann bei der Jodtitration nur zwei Drittel des gesamten zur Reaction gekommenen Schwefeldioxyds finden lassen, schliesst aber die Möglichkeit durchaus nicht aus, dass bei der üblichen Ammoniakbestimmung die Gesamtmenge des Ammoniaks erhalten wird, und bei der Behandlung mit Wasser die in der That beobachtete Rückbildung von Allylalkohol wenigstens zum Theil eintreten kann.

Additionelle Producte des Allylalkohols mit Ammonbisulfid sind übrigens schon bekannt<sup>12)</sup>.

V. Analoge Versuche mit dem secundären Butylalkohol (Methyläthylcarbinol, Sp. 99° C.) und dem tertiären Alkohol des Isobutans (Trimethylcarbinol, Sp. 82,9).

Die zur Verwendung gelangten Alkohole waren gleichfalls direct vor dem Versuche

über Natrium destillirt worden. Es erwies sich wiederum zweckmässig, die Reaction durch Erwärmen zumal im späteren Verlaufe behufs Vermeidung des frühzeitigen Festwerdens zu unterstützen, und zeigte dann auch hier das Auftreten des rothen Anflugs die Beendigung des Processes richtig an. Das Verhalten der aus beiden Alkoholen gewonnenen Ammonsalze gegen Wasser sowie bei der Sublimation war ganz ähnlich demjenigen der unter I und II beschriebenen Reactionsproducte.

#### VI. Verhalten des äthoxysulfinsauren Ammons gegen getrocknetes Ammoniakgas.

Es wurde frisch dargestelltes Salz in einem U-Rohre im Ölbade zum Schmelzen erhitzt, welches bei ca. 99° C. eintrat, und alsdann ca. eine halbe Stunde lang Ammoniakgas hindurchgeleitet. Die Gasabsorption war eine ziemlich schwache. Bei rascher Abkühlung erstarrte der Rohrinhalt zu einer strahlig-krySTALLINISCHEN Masse. Dieselbe enthielt 16,6 Proc. Ammoniak, also 2,5 Proc. mehr als das ursprüngliche Salz.

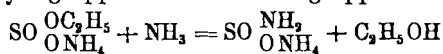
Bei Wiederholung des Versuchs bei gewöhnlicher Temperatur trat von selbst ein Weichwerden der Masse ein. Als nach ungefähr halbstündigem Durchleiten die Operation unterbrochen wurde, war die ganze Masse halb flüssig geworden. Nach Absaugen, Abpressen zwischen Filtrirpapier und kurzem Verweilen im Vacuumexsiccator ergab das Rückstandsproduct 53 Proc.  $\text{SO}_2$  und 22,1 Proc.  $\text{NH}_3$  ( $\text{SO}_2 : \text{NH}_3 = 1 : 1,57$ ). Dasselbe, einer nochmaligen gleichen Behandlung mit trockenem Ammoniak unterworfen, lieferte alsdann 59,0 Proc.  $\text{SO}_2$  und 31,6 Proc.  $\text{NH}_3$  ( $\text{SO}_2 : \text{NH}_3 = 1 : 2,02$ ). Das amidosulfinsaure Ammon (Amidoammonsulfid)



verlangt 65,3 Proc.  $\text{SO}_2$  und 34,7 Proc.  $\text{NH}_3$ .

Bei der weiteren Untersuchung zeigte es sich allerdings, dass das vorliegende krySTALLINISCH-MEHLIGE Reactionsproduct sowohl noch durch Ammonsulfid als auch durch geringe Mengen des Ausgangsmaterials verunreinigt war; es schien auch, als ob dasselbe beim längeren Liegen im Vacuumexsiccator selbst auch noch eine weitere Veränderung erführe.

Immerhin dürfte das erlangte Untersuchungsergebniss beweisen, dass unter den obwaltenden Verhältnissen ein Ersatz der Äthylatgruppe durch die Amidgruppe erfolgt:



und amidosulfinsaures Ammon entstehen kann.

<sup>12)</sup> Beilstein, 3. Aufl., S. 250.

Ein Product von der Zusammensetzung des letzteren haben E. Divers und M. Ogawa<sup>13)</sup> durch Einleiten von trockenem Schwefeldioxyd in eine wiederum stark gekühlte Lösung von Ammoniak in alkoholfreiem und getrocknetem Äther erhalten und Ammoniumamidosulfat genannt. „Dasselbe ist farblos und an der Luft unbeständig. Es löst sich unter Zischen im Wasser, und wenn dies unter guter Kühlung geschieht, giebt die Lösung nur die Reaction für Ammonsulfat. Bei Behandlung mit absolutem Alkohol entsteht das oben erwähnte Äthylammonsulfat (äthoxysulfinsaures Ammon). In trockner Atmosphäre verliert es bei 35° C. etwa die Hälfte des Ammoniaks und etwas Wasser. Die zurückbleibende Masse ist etwas orange gefärbt und hat nicht mehr Sulfatnatur.“ — Unser oben beschriebenes Product zeigte, wenn es auch nicht vollkommen rein war, ein ähnliches Verhalten.

Ohne gleichzeitige starke Kühlung (Kochsalzeisgemisch) gelang es uns übrigens beim Einleiten von trockenem Ammoniak und trockenem Schwefeldioxyd in alkohol- und wasserfreien Äther (— auch wenn ersteres in starkem Überschuss gehalten wurde —) nie, den Process so zu leiten, dass ausschliesslich das amidosulfinsaure Salz entstanden wäre.

Beim Erwärmen von äthoxysulfinsaurem Ammon mit absolut alkoholischem Ammoniak im Einschlussrohre auf 100° C. bez. höhere Temperaturen stellen sich neben dem Ersatz der Äthylatgruppe durch Amid noch andere Umsetzungen ein, deren Untersuchung noch nicht zum Abschluss gelangt ist.

VII. Äthoxysulfinsaures Ammon beim Erhitzen in einer Retorte für sich, desgl. beim Erhitzen mit absolutem über Natrium destillirten Alkohol, bez. mit absolutem Alkohol und Bromäthyl im Einschlussrohr bei 100° C.

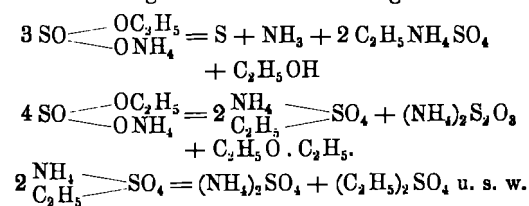
Wird äthoxysulfinsaures Ammon in einer mit einer Vorlage verbundenen Retorte erhitzt, so tritt zunächst neben geringen Mengen der oben erwähnten gelben bez. rothen Substanz ein Sublimat auf, welches alle Eigenschaften der ursprünglichen Substanz aufweist. Nach einiger Zeit aber stellt sich eine tiefer gehende Zersetzung unter Nebelbildung sowie Schwärzung des Retorteninhalts ein. Sobald bei Beginn der Schwärzung das Erhitzen unterbrochen wurde, zeigte es sich, dass im Rückstande schon eine merkliche Menge Ammonsulfat enthalten war;

<sup>13)</sup> Proc. Chem. Soc. 16, 38, Chem. Centralbl. 1900, I. Bd., S. 651 u. S. 1250, Journ. Chem. Soc. London 77, 327—335.

äthylsulfonsaures Ammon konnte darin aber nicht nachgewiesen werden.

Nach mehrstündigem Erhitzen von äthoxysulfinsaurem Ammon in absolut-alkoholischer Lösung im Einschlussrohre in der Dampfkanone und Wiederkalten hatte das Rohr keinen Druck. Es war aber durch den Geruch sich anzeigende freie schweflige Säure entstanden und die alkoholische Flüssigkeit mit nadelförmigen Krystallen durchsetzt. Dieselben lösten sich beim Verdünnen mit viel Wasser auf, doch schied sich dafür eine geringe Menge eines zum Theil auch in Emulsion verbleibenden öligen Productes ab. Die wässrig-alkoholische Lösung enthielt viel Sulfat und unterschwefligsaures Salz.

Die stattgehabte Umsetzung ist demnach keine einfache. Unter Anderen dürften dabei auch folgende Processe in Frage kommen:



Das Erhitzen des äthoxysulfinsauren Ammonsalzes in der Dampfkanone unter Druck mit Bromäthyl bez. mit Bromäthyl und über Natrium destillirtem Alkohol lieferte gleichfalls keine glatten Resultate. Ausser Schwefelsäure und Bromwasserstoff bez. deren Salzen war viel Äther gebildet worden; es waren aber auch übelriechende schwefelhaltige von 130—210° siedende flüssige Producte gebildet worden, von denen der grösste Theil bei ca. 160° C. übergang. Bei 210° C. war nur ein verschwindend kleiner Rest geblieben, und hatte sich auch schon lebhafte Zersetzung eingestellt. Äthylsulfonsäureäthylester schien sich gar nicht gebildet zu haben. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass in dem bei ca. 160° C. übergehenden Antheile symmetrisches Diäthylsulfat  $\text{SO} \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$  (Sdp. 161,3° C.) enthalten ist. Die Versuche sollen unter geänderten Verhältnissen und mit grösseren Mengen wiederholt werden.

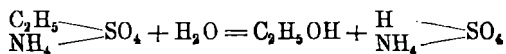
VIII. Erhitzen von äthoxysulfinsaurem Ammon für sich im Einschlussrohr in der Dampfkanone.

Das Erhitzen wurde mehrere Tage fortgesetzt, bis die Masse halbfüssig war. Die Substanz färbte sich schmutzig gelbbraun und schied eine geringe Menge freien Schwefels ab. Nach dem Erkalten war entweder gar kein oder nur ein ganz schwacher Enddruck vorhanden. Der Röhreninhalt reagirte

zunächst meist alkalisch. Neben unangenehm riechenden öligen Producten hatte sich auch Äther gebildet. Beim Stehen im Exsiccator wurde die Reaktionsmasse nach und nach fester und heller und gab sie dann auch — vielleicht in Folge der Dissociation von unangegriffenem  $\text{SO} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{ONH}_4 \end{smallmatrix}$  — noch schweflige Säure ab. Entwässelter Äther löste aus derselben eine braune, nach Verdunsten des Lösungsmittels schmierig bleibende Substanz heraus, aus welcher durch Destillation im Wasserdampfstrom ein unangenehm riechendes gelbliches Öl abgetrieben werden konnte. Der braune bei der Ätherextraction verbliebene Rückstand gab noch geringe Mengen freien Schwefels an Schwefelkohlenstoff ab und bestand zu etwa  $\frac{2}{3}$  aus einem in absolutem Alkohol unlöslichen Antheil (vorwiegend schwefelsaurem Ammon und wenig unterschwefligsaurem Ammon) und zu etwa  $\frac{1}{3}$  aus einem in absolutem Alkohol löslichen Theil (115 g ursprüngliches Product gaben ca. 35 g alkohollösliches Product), welcher letzterer durch nochmalige Behandlung mit absolutem Alkohol und Filtriren der alkoholischen Lösung über Thierkohle fast farblos, sulfatfrei, aber doch nicht ganz frei von dem ursprünglich allerdings in viel stärkerem Maasse vorhanden gewesenem Geruch erhalten werden konnte. Er zeigte das Verhalten eines organischen Ammonsalzes und enthielt keinen jodometrisch zu bestimmenden Schwefel.

Zu verschiedenen Zeiten dargestellte derartige sulfatfreie Producte ergaben 16,50 bis 18,89 Proc. C.; 6,53 Proc. bis 7,09 Proc. H und nach Carius 22,57 bis 24,89 Proc. S.

Wurden dieselben aber eine Zeit lang mit Salzsäure gekocht, so zeigten sie darauf alle eine kräftige Schwefelsäurereaction (— nach 5 Minuten langem bez. ca. einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade entsprachen die gebildeten Mengen Schwefelsäure einem Gehalt von 0,6 Proc. bez. 14,6 Proc. freiem Schwefel auf angewandte Substanz berechnet —). 0,9780 g neutral reagirendes ursprüngliches alkohollösliches Ammonsalz wurden mit 10 ccm N.-Schwefelsäure 2 Stunden im Kolben mit Rückflusskühler gekocht. Beim Zurücktitriren wurden 13,3 ccm N.-Natronlauge gebraucht. Es muss demnach während des Erhitzens in schwefelsaurer Lösung eine weitere Menge freier Säure entstanden oder ein Theil des ursprünglichen neutralen Salzes in ein saures Salz umgewandelt worden sein, wie dies z. B. für äthylschwefelsaures Ammon nach:



unter gleichen Verhältnissen der Fall sein würde<sup>14)</sup>.

Ein aus dem oben beschriebenen alkohollöslichen Ammonsalz dargestelltes, im Exsiccator längere Zeit getrocknetes Baryumsalz mit 11,93 Proc. C, 2,97 Proc. H, 16,42 Proc. S und 35,42 Proc. Ba erfuhr beim Erhitzen auf 120° C. tief gehende Zersetzung<sup>15)</sup>.

Da unter dem Mikroskop das ursprüngliche alkohollösliche Ammonsalz auch nicht vollständig gleichmässig erschien, war nun unter Berücksichtigung obiger Zahlenwerthe zunächst zu vermuthen, dass ein Gemenge der Ammonsalze der in saurer Lösung unbeständigen Äthylschwefelsäure und der unter gleichen Verhältnissen beständigen der Äthoxysulfonsäure isomeren Äthylsulfonsäure vorläge. Um darüber zu entscheiden, wurde eine grössere Menge des betreffenden alkohollöslichen Ammonsalzes unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und unter zeitweisem Ersatz des verdampfenden Wassers einen Tag auf dem Wasserbad erhitzt, darauf wurde mit Ammoniak überneutralisirt, zur Trockne verdampft und das nachträglich im Luftbad bei 120° C. scharf getrocknete und während des Trocknens fein gepulverte Product mit absolutem Alkohol erschöpfend extrahirt. Es gingen hierbei jedoch nur sehr geringe Mengen eines Productes in Lösung, welches der Hauptmenge nach sicher kein äthylsulfonsaures Ammon war; dasselbe bildete eine nur schwer zum Krystallisiren zu bringende schmierige gelbbraune Masse und ergab nach Carius einen geringeren Schwefelgehalt, als ihn äthylsulfonsaures Ammon verlangen würde.

Eine mit äthylsulfonsaurem Natrium unter gleichen Verhältnissen durchgeführte Gegenprobe (— wiederum erst eintägiges Erhitzen mit wenig verdünnter Schwefelsäure u. s. w. —) lehrte, dass durch eine gleichartige Behandlung das äthylsulfonsaure Salz durch Alkohol schliesslich wieder herausgelöst werden kann.

Das oben erwähnte mit Wasserdampf flüchtige gelbliche Öl von ausserordentlich widrigem Geruche und höchstwahrscheinlich auch von stark giftiger Eigenschaft fing unter gewöhnlichem Druck erst bei ca. 190° C. zu kochen an, zersetzte sich bei dieser Temperatur aber auch schon stark. Der bei einem Druck von 150 mm von 100—130° C. übergehende

<sup>14)</sup> 3,3 = 13,3 — 10 ccm N.-Natronlauge ~ 0,192 g NaOH ~ 0,4719 g ursprünglich vorhanden gewesenes  $\text{NH}_4 \text{SO}_4$ . Äthylschwefelsaures Ammon verlangt  $\text{C}_2\text{H}_5$  16,78 Proc. C; 6,29 Proc. H; 22,88 Proc. S; 44,76 Proc. O; 9,79 Proc. N.

<sup>15)</sup> Wasserfreies Äthylschwefelsaures Baryum verlangt: 12,40 Proc. C, 2,58 Proc. H, 16,54 Proc. S, 33,08 Proc. O und 35,40 Proc. Ba.

Antheil erwies sich als stickstofffrei, ergab nach Carius 45,12 Proc. S<sup>16)</sup> und bei der Verbrennung 22,02 Proc. C und 4,58 Proc. H. Diese Zahlen könnten auf die Formel  $C_4H_{10}S_3O_4$  hinweisen. Höchstwahrscheinlich liegt aber kein einheitliches oder ursprüngliches Product vor, sondern nur ein solches, welches beim Destilliren schon eine gewisse Zersetzung erfahren hat.

Besonders bemerkenswerth ist aber der hohe Schwefelgehalt des Productes und seine Neigung, bei der Destillation noch weiter Schwefel abzuspalten, auch möge nochmals darauf hingewiesen werden, dass auch im Rohr bereits freier Schwefel vorhanden ist.

Beim Erhitzen des äthoxysulfinsauren Ammons im Einschlussrohr auf 150—180° C. zeigte sich stets stärkerer Enddruck, nach vorläufiger Untersuchung war aber im Allgemeinen die Umsetzung ähnlicher Art wie beim Erhitzen in der Dampfkanone.

IX. Erhitzen von methoxysulfinsaurem Ammon im Einschlussrohr (wie bei VIII).

Nach fünftägigem Erhitzen in der Dampfkanone hatte das Rohr beim Öffnen geringen Druck, und es entwich ein brennbares Gas, höchstwahrscheinlich Dimethyläther. Freier Schwefel war nicht vorhanden, auch war keine Bräunung eingetreten. Behandlung mit entwässertem Äther und Methylalkohol wie bei VIII. 485 g insgesamt verarbeitetes methoxysulfinsaures Salz lieferten 223 g Ammonsulfat (ca. 45,9 Proc. der angew. Menge) und 32 g (ca. 7 Proc. der angew. Menge) eines mit Wasserdämpfen abtreibbaren, gleichfalls ausserordentlich unangenehm riechenden Öls, der Rest war alkohollösliches organisches Ammonsalz. Das Öl erwies sich stickstofffrei und lieferte nach Carius 28,61 Proc. S und bei der Verbrennung 21,9 Proc. C und 5,19 Proc. H.

Es war bei gewöhnlichem Druck wiederum nicht unzersetzt destillirbar. Bei 15 mm Druck hielt sich, nachdem eine kleinere Menge Vorlauf übergegangen war, das Thermometer einige Zeit zwischen 115—122°. Eine innerhalb dieses Temperaturintervalls übergegangene Probe ergab 4,90 Proc. H; 19,43 Proc. C und 74,51 Proc. S, und besteht dieser Antheil somit in der Hauptsache aus  $(CH_3)_2S_3$ , welches 4,76 Proc. H, 19,05 Proc. C und 76,19 Proc. S verlangt. Es müsste dann aber mit Rücksicht auf die für das ursprüngliche Öl gefundenen Zahlen auch

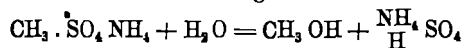
<sup>16)</sup> Es ist besondere Vorsicht beim Zusammenbringen der abgewogenen Substanz mit der rothen rauchenden Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre geboten, da die Reaction eine ausserordentlich heftige von Feuerscheinung begleitete ist.

noch ein sehr sauerstoffreiches Öl (höchstwahrscheinlich Dimethylsulfat — dies würde auch die unangenehmen giftigen Eigenschaften erklären —) in diesem enthalten sein.

Das nach obigem Trennungsverfahren direct erhaltene alkohollösliche Ammonsalz konnte durch wiederholte Behandlung mit absolutem Alkohol ganz frei von Sulfat erhalten werden und lieferte dann 9,28 bez. 9,78 Proc. C; 5,64 bez. 5,72 Proc. H; 11,09 Proc. N (als Ammoniak bestimmt) und 24,21 Proc. S nach Carius.

Es zeigte sich aber auch hier, dass beim Erhitzen desselben in salzsaure Lösung von Neuem Schwefelsäure bez. saures schwefelsaures Salz gebildet wurde. Nach etwa einstündigem Kochen vorher sulfatfreien Productes in salzsaure Lösung waren 7,40 Proc. des Gesamtschwefels in Form von Schwefelsäure vorhanden.

Nach eintägigem Erhitzen der wässrigen Lösung des alkohollöslichen Salzes mit wenig verdünnter Schwefelsäure und unter zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers auf dem Wasserbade, darauf folgendem Neutralisiren mit Ammoniak u. s. w. (cf. Abschnitt VIII) gingen schliesslich gleichfalls nur minimale Mengen eines salzartigen Productes in die alkoholische Lösung über. Die ursprünglich und zwar als wesentlichster Bestandtheil vorhanden gewesene organische Säure ist also auch in diesem Falle völlig zerstört worden, und kann somit das sulfatfreie organische Ammonsalz sicher nicht in der Hauptsache aus methylsulfonsaurem Ammon bestanden haben. Nach den vorläufigen Untersuchungen schien aber auch der oben erwähnte geringe alkohollöslich gebliebene Antheil kein methylsulfonsaures Ammon oder wenigstens kein reines methylsulfonsaures Ammonsalz gewesen zu sein. Die Umwandlung in schwefelsaures Salz u. s. w. weist vielmehr wieder darauf hin, dass im Wesentlichen methylschwefelsaures Ammon vorgelegen haben muss. Dasselbe würde verlangen 9,30 Proc. C; 5,43 Proc. H; 10,85 Proc. N; 24,81 Proc. S; 49,61 Proc. O und zerfällt bekanntlich beim Kochen in saurer Lösung nach:



Die wesentlichsten Ergebnisse nach VII bis IX lassen sich in Folgendem kurz zusammenfassen:

Eine Umlagerung von ethoxysulfinsaurem Ammon<sup>17)</sup> in alkylsulfonsaures Ammon bei Temperaturen von 100° C. hat nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden können.

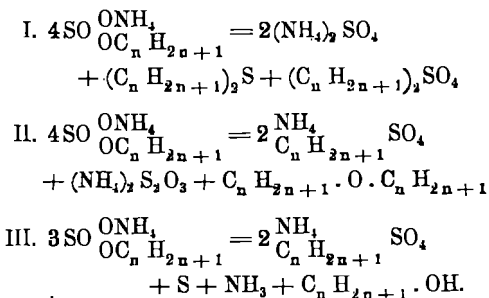
<sup>17)</sup> Der einwerthige Rest  $(C_n H_{2n+1})^I$  sei wie üblich als Ethyl bezeichnet.



Sollte sie unter den angegebenen Verhältnissen überhaupt erfolgen, dann tritt das alkylsulfonsaure Salz sicher nur als Nebenproduct und in so geringen Mengen auf, dass es nur bei Anwendung grösserer Quantitäten Ausgangsmaterial nachgewiesen werden kann.

Die ethoxysulfinsauren Ammonsalze liefern beim Erhitzen für sich allein im Einschliessrohr bei 100° C. als wesentlichste Umsetzungsproducte Ammonsulfat, alkylschwefelsaures Ammon, schwefelhaltige ölige Producte (Mehrfachschwefelalkyle und diesen nahe stehende Substanzen), in geringen Mengen auch unterschwefligsaures Ammon und Äther. Beim äthoxysulfinsauren Ammon trat auch freier Schwefel auf; beim methoxysulfinsauren Ammon konnte keine Abscheidung von freiem Schwefel beobachtet werden, desgleichen keine Braunfärbung wie beim äthoxysulfinsauren Salz.

An der Bildung genannter Substanzen sind zweifelsohne verschiedene nebeneinander verlaufende Processe betheiligt, von welchen folgende in erster Linie in Betracht zu ziehen sein dürften:



Das unter IX angeführte  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_3$ , desgleichen die schwefelhaltigen öligen Producte, auf welche unter VIII hingewiesen ist, werden als weitere Umsetzungsproducte der nach I bis III erhältlichen organischen Producte unter Mitwirkung des freien Schwefels, bez. unterschwefligsauren Ammons anzusprechen sein.

Die eingehendere Untersuchung der öligen schwefelhaltigen Producte soll auf Grund der bisherigen Erfahrungen später wieder aufgenommen werden, ebenso das genauere Studium des beim Erhitzen unter Druck neben alkylschwefelsaurem Salz als Hauptbestandtheil in geringeren bez. sehr geringen Mengen entstandenen anderen alkohollöslichen Salzes. Gewisse vorläufige Beobachtungen, insbesondere auch der Umstand, dass ein Theil des alkohollöslichen Salzgemisches (— aber eben nur ein Theil desselben —!) relativ sehr leicht zerlegt wird, machen es übrigens wahrscheinlich, dass neben alkylschwefelsaurem Salz in gewissen Mengen auch das isomere isäthionsaure Salz vorhanden sei.

Zum Schluss sei noch hingewiesen auf die Analogie zwischen den als Zwischenglieder zwischen eigentlichem Salz und eigentlichem Ester aufzufassenden ethoxysulfinsauren Ammonsalzen und den Metallsulfiten in analytischer Beziehung (— Möglichkeit der jodometrischen Bestimmung des Schwefels, Oxydirbarkeit zu Schwefelsäure —) wie im Verhalten bei höheren Temperaturen (Umwandlung in schwefelsaures Salz und in eine schwefelreichere Verbindung bez. Abscheidung freien Schwefels).

Chemnitz, Chemisches Laboratorium der Technischen Staatslehranstalten.

### Ueber die Einwirkung organischer Säuren auf Antimonoxyde.

Von Privatdocent Dr. Eduard Jordis, Erlangen.

Einem Prioritätsanspruch<sup>1)</sup> des Herrn mag. chem. B. Moritz, welchem ich bereits entgegengetreten bin<sup>2)</sup>, ist in der Zeitschrift für physikalische Chemie unter dem Titel: Über die Einwirkung organischer Säuren auf metallisches Antimon<sup>3)</sup> eine Veröffentlichung der Herren B. Moritz und C. Schneider gefolgt. Da den Verfassern, welche in erster Linie patentrechtliche Fragen verfolgen<sup>4)</sup>, vorerst diejenigen wissenschaftlichen Probleme entgangen sind, welche sich bei Bearbeitung der von mir aufgefundenen Reaction aufwerfen lassen, so sei es mir gestattet, dieselben aufzuweisen. Dabei werden sich auch einige Irrthümer der Verfasser corrigiren lassen.

Von ihnen wurde schon eine Überschrift gewählt, die falsche Vorstellungen erwecken muss. Denn alle beschriebenen Säuren sind ebenso wie ja auch Salzsäure ohne jede Einwirkung auf metallisches Antimon! Nur bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, also Sauerstoff, tritt Reaction ein. Dabei kann der Sauerstoff vorher ans Antimon gebunden — (Oxyd, Hydroxyd etc.) — oder während der Reaction zugeführt werden, z. B. aus der Luft, oder von Oxydationsmitteln herkommen, das ist ganz gleichgültig. Aber vorhanden muss er sein! Daher kann man, wie es die Verfasser auch thun (S. 129), umgekehrt Antimonpulver vom Oxydgehalt befreien, indem man es bei Sauerstoffabschluss mit Säuren schüttelt. Die Überschrift müsste also richtig so lauten, wie ich sie wählte.

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 26 (1902) 401.

<sup>2)</sup> ibidem 632 u. 739.

<sup>3)</sup> Zeitschr. phys. Chem. 41 (1902) 129—138.

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. 683.