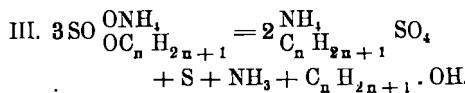
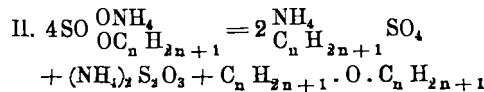
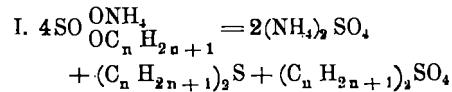


Sollte sie unter den angegebenen Verhältnissen überhaupt erfolgen, dann tritt das alkylsulfonsaure Salz sicher nur als Nebenprodukt und in so geringen Mengen auf, dass es nur bei Anwendung grösserer Quantitäten Ausgangsmaterial nachgewiesen werden kann.

Die ethoxysulfinsauren Ammonsalze liefern beim Erhitzen für sich allein im Einschlussrohr 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 ölichen 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 ölichen 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.

Über die Einwirkung organischer Säuren auf Antimonoxyde.

Von Privatdocent Dr. Eduard Jordis, Erlangen.

Einem Prioritätsanspruch¹⁾ des Herrn mag. chem. B. Moritz, welchem ich bereits entgegengetreten bin²⁾, ist in der Zeitschrift für physikalische Chemie unter dem Titel: Über die Einwirkung organischer Säuren auf metallisches Antimon³⁾ eine Veröffentlichung der Herren B. Moritz und C. Schneider gefolgt. Da den Verfassern, welche in erster Linie patentrechtliche Fragen verfolgen⁴⁾, 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 Irrtümer 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 herstammen, 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.

¹⁾ Chem.-Ztg. 26 (1902) 401.

²⁾ ibidem 632 u. 739.

³⁾ Zeitschr. phys. Chem. 41 (1902) 129—138.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 683.

Die vollständige Befreiung käuflichen Antimonpulvers von Oxyd ist übrigens durchaus nicht so leicht. Denn beim Versuch, das mit Säure digerirte Material auszuwaschen, tritt Hydrolyse ein, durch welche Hydroxyde oder basische Körper gefällt werden. Nutscht man ab und wäscht mit Alkohol und Äther nach, so tritt auch bei schneller Arbeit während des Trocknens leicht Oxydation ein. Am besten kocht man nach der Behandlung mit Säure wiederholt mit reinem Wasser aus oder schüttelt mit heissem Wasser an der Maschine durch, nutscht heiss ab, spült mit reinem Alkohol und Äther nach und trocknet schnell durch Ausbreiten auf Filtrerpapier. Dann erhält man eine geringe Menge an Oxyd, welche in 10 g Material mit Jodlösung scharf titriert werden kann. Dies genügt für vorliegende Zwecke. Andernfalles müsste man unter Sauerstoffabschluss nutschen und trocknen.

Im vorliegenden Falle handelt es sich um die Reaction von Antimonoxyd 1. mit beliebigen organischen Säuren, besonders aber mit Oxysäuren; 2. mit Salzen derselben, namentlich mit den Alkalien und Erdalkalien. Die Löslichkeit der Antimonoxyde ist in beiden Fällen verschieden, folgt aber durchaus wohlbekannten Gesetzen. Denn über die Löslichkeit von Antimonoxyd in einer beliebigen organischen Säure gestatten die Kenntnisse des Verhaltens wässriger Lösungen, über welche die Wissenschaft heute verfügt, weitgehende Voraussagen zu machen. Da hier ein Salz einer schwachen Säure entsteht, muss eine starke Hydrolyse um so sicherer eintreten, als dieselbe ja schon beim Salz der stärksten Säure: $SbCl_3$ wirksam wird. Es tritt also ein Gleichgewichtszustand ein, welcher genau bestimmt ist dadurch, dass sich nur so viel Antimonoxyd auflösen kann, als in Lösung bleiben würde, wenn man das Antimonsalz der benutzten Säure bei gleicher Verdünnung auflöste.

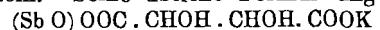
Dabei muss aber beachtet werden, dass Antimonoxyd an sich in Wasser nicht unlöslich ist, somit keine damit in Berührung stehende wässrige Lösung antimonfrei bleiben kann. Diesen Betrag muss man also bei der Löslichkeitsbestimmung berücksichtigen⁵⁾. Daraus liegt auch der Behauptung der Verfasser — (S. 134) —, wässrige Lösungen von Glycerin, Methyl-, Äthylalkohol u.s.w. nähmen in Gegenwart von Sauerstoff keine Spur von Antimon auf, eine Täuschung zu Grunde. Leitet man z. B. durch $\frac{1}{2}$ l destillirten Wassers oder absoluten Alkohols, in dem sich Antimonpulver

befindet, 20—30 Stunden lang einen lebhaften Luftstrom, so löst sich in beiden Fällen das gebildete Antimonoxyd auf. Der absolute Alkohol wird dabei auch oxydiert, so dass hier die gebildeten Säuren das lösende Mittel sind. Dampft man die Filtrate ein, so hinterlässt das Wasser 7,6 mg Sb_2O_3 , der Alkohol ein öliges Product mit 5,5 mg Sb; beide Zahlen wurden durch Titration mit Jod gefunden. Die Versuche sind ohne besondere Sorgfalt gemacht und nur orientirend.

Die Mengen Antimonoxyd, welche alle denkbaren Säurelösungen aufnehmen können, liegen offenbar zwischen den durch reines Wasser und Salzsäure bezeichneten Grenzen. Je stärker die benutzte Säure ist, um so mehr geht, bez. bleibt in Lösung, wenn nicht individuelle Einflüsse der Säure auftreten.

Ist neben der Säure zugleich deren Alkalischsalz vorhanden, so lösen namentlich Oxysäuren viel grössere Mengen Antimonoxyd, indem sich, wie man annimmt, komplexe Salze bilden.

Der typische und früher allein genauer studirte Vertreter derselben ist der Brechweinstein. Seine übliche Formulirung:



fordert für die Bildung eine zweibasische Säure. Als ich daher im Jahre 1895 bei Gelegenheit meiner Arbeiten über die Elektrolyse milchsaurer Metallsalzlösungen⁶⁾ die Beobachtung machte, dass sich nach Zusatz von Soda viel reichlichere Mengen Antimonoxyd in Milchsäure lösten als vorher, war mir deren Wert sofort klar, weil hierbei ein dem Brechweinstein ähnlicher Körper entstehen musste. In Folge dessen habe ich an genanntem Orte die Antimonbäder auch nicht erwähnt. Dagegen übernahm die Firma C. H. Boehringer Sohn⁷⁾ in Nieder-Ingelheim, welcher ich für die bereitwillige Überlassung vieler milchsaurer Präparate auch hier meinen Dank abstatte, die technische Ausarbeitung, welche zum D.R.P. 98 939 der Firma vom Jahre 1896 führte. Zuerst aus Rücksicht auf die in der Entwicklung begriffene Industrie der Laktate, dann aus Mangel an Zeit, Hülfsmitteln und Mitarbeitern habe ich meine Untersuchungen auf diesem Gebiete, die ich nunmehr wieder aufnahm, noch nicht druckfertig stellen können. Auf die wichtigen und in jeder Beziehung interessanten complexen Antimonlactate habe ich aber schon ausdrücklich hingewiesen⁸⁾.

Auch das Verhalten dieser Körper lässt sich voraussagen. Man findet nämlich in der

⁵⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 2 (1895), 147.

⁷⁾ Von Herrn B. Moritz immer falsch citirt.

⁸⁾ E. Jordis, Elektrolyse wässriger Metallsalzlösungen, W. Knapp, Halle, 1901, p. 54, 76, 78.

recht umfangreichen, in Beilstein's Handbuch nicht vollständig verzeichneten, Litteratur über Brechweinstein stets wiederkehrende Angaben über wechselnden Antimon-, Kali- bez. Säuregehalt von Präparaten, die auf verschiedenen Wegen gewonnen wurden. Diese Verschiedenheiten sind eine Folge der Hydrolyse, die bei Brechweinstein nur gering ist⁹) und langsam verläuft, so dass sich für die meisten dieser Körper plausible Formeln finden lassen. Bei den entsprechenden complexen Lactaten ist die Hydrolyse viel stärker. Sie können zwar aus ihren Mutterlaugen krystallinisch erhalten werden, lassen sich aber meist nicht mehr, ohne dass Zersetzung eintritt, in Wasser lösen; man muss vielmehr Milchsäure oder Lactate zusetzen, um klare Lösungen zu bekommen. Wenn man daher hier die Filtrate verschiedener Darstellungen oder Auflösungen eindampft oder ausfällt, so zeigt die prozentige Zusammensetzung derartige Differenzen, dass die Aufstellung von Formeln ganz hoffnungslos ist und der Charakter der Körper als Gemische nicht zweifelhaft sein kann. Da nun die Weinsäure doppelt so stark ist, als die Milchsäure¹⁰), so trifft auch hier die bei den Säuren dargelegte Erklärung zu. Man kann also auch hier voraussagen, dass bei den analogen complexen Antimonsalzen beliebiger Oxsäuren die Hydrolyse mit der Schwäche der benutzten Säure wachsen muss, dass sich also auch umgekehrt um so mehr Antimonoxyd bis zur Erreichung des Gleichgewichtes auflöst, je stärker die Säure ist.

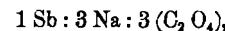
Dabei wird die Frage entstehen, ob diese Complexbildung auf Oxsäuren beschränkt bleibt oder nicht; nur der Versuch kann sie entscheiden.

Die Verfasser geben an, dass Oxalsäure reichlich Antimonoxyd gelöst habe, Malonsäure aber nur Spuren; dies ist ein werthvoller Fingerzeig! Denn die Oxalsäure ist etwa sechsmal stärker als die Malonsäure und neunmal stärker als die Weinsäure. Daraus folgt, dass offenbar ein individueller Einfluss der Oxsäuren die Complexbildung sehr erleichtert. Der weitere Schluss, dass auch starke nicht oxydirte Säuren die Reaction geben, erscheint zwar sehr wahrscheinlich, darf aber aus den Zahlen der Verfasser noch nicht gezogen werden, trotzdem sie bei Gegenwart von Natriumoxalat zwölftmal mehr

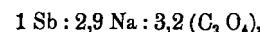
⁹⁾ H. Hädrich, Zeitschr. phys. Chem. 12 (1893) 496; Guntz, Compt. rend. 104 (1887) 851 behauptet, die Menge Sb_2O_3 , welche sich in Weinsäure löst, sei 1:5 Mol. und unabhängig von der Verdünnung, ausser bei sehr verdünnten Lösungen, wo sie 1:3 betrage; s. auch F. W. Clarke u. H. Stallo B. B. 13 (1880) 1788.

¹⁰⁾ Ostwald, allgem. Chemie, 2. Aufl., II, 1, 650 f.

Antimon in der Lösung finden. Denn es liegt die Möglichkeit vor, dass sich Antimonoxyd in dem von Alkali nicht abgesättigten Anteil der Säure gelöst habe und die Löslichkeit des Antimonoxydats in Alkalioxalat eine andere ist, als in reinem Wasser, bez. in der Säurelösung, ohne dass aber Complexbildung eingetreten wäre. Die Verfasser bestimmen ja den Antimongehalt durch Titration einiger ccm der Flüssigkeit, finden also nur das gerade in der Lösung vorhandene, nicht aber das insgesamt umgesetzte Antimon. Da sie nun — (S. 136) — selber angeben, dass sich bei Behandlung von Antimonpulver in Oxalsäurelösung mit Luftsauerstoff nach einigen Minuten ein weisser Niederschlag bildet, so geben ihre Zahlen vorerst nur die Löslichkeit der entstandenen Producte an. Beilstein¹¹) giebt zwar ein Salz an: $Sb_2(C_2O_4)_3 + 3 Na_2C_2O_4 + 9 H_2O$ oder $10 H_2O$ mit dem Verhältniss:



während die Verfasser finden:



also wesentlich dasselbe; doch kann man aus dieser nur rein empirischen Formel keine sicheren Schlüsse ziehen, ob ein Complex in der Art des Brechweinsteins entstanden ist. Aber das kann man sicher sagen, dass auch hier die Stärke der Säure ausschlaggebende Bedeutung besitzt.

Die Verfasser stellen dagegen zur Erklärung der Erscheinung die Hypothese auf, nur diejenigen organischen Säuren gäben die geschilderten Reactionen und seien namentlich befähigt, in Gegenwart von Alkalien etc. reichliche Mengen von Antimonoxyd zu lösen, bei welchen an dasselbe Kohlenstoffatom zugleich eine Carboxyl- und eine Hydroxylgruppe gebunden sei. Abgesehen davon, dass diese „Erklärung“ an dem Formelschema haf tet und somit auf dem Papier steht, trifft sie offenbar nur einen Specialfall sämmtlicher Möglichkeiten; die so charakterisierten Oxsäuren sind ja alle starke Säuren. Für die Unterschiede im Verhalten der verschiedenen Oxsäuren bleibt sie jede Erklärung schuldig und stolpert schon über die Oxalsäure, bei der eine gezwungene Hülfshypothese nötig wird — (S. 136) —. Würden die Herren Verfasser, wozu ihnen ihre Anschauungsweise allerdings keine Veranlassung bot, auch Chlor- u. a. substituirte Säuren in den Kreis ihrer Betrachtungen gezogen haben, so würde die Gelegenheit zu weiteren Hülfshypothesen dagewesen sein! Denn chlorirte Essigsäuren reagiren ebenfalls.

¹¹⁾ III. Aufl. 1, 643.

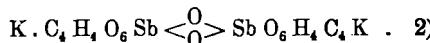
Es ist wohl zweifellos, dass die soeben von mir nachgewiesene Unterordnung der Reactionen unter ein wohlbekanntes allgemeines Gesetz, welches genaue Zahlenangaben und Messungen gestattet, den Vorzug verdient.

Da sich Sb_2O_5 nur wenig, Sb_2O_3 aber reichlich löst, liegen in erster Linie Salze der dreiwerthigen Stufe vor. Es scheint aber, dass diese sich nachträglich höher oxydiren können, so dass dann ein Gleichgewicht zwischen Stibio- und Stibiisalz vorliegen würde. Analytische Funde weisen darauf hin, bedürfen aber genauerer Controle, um Täuschungen zu vermeiden. Die richtige Beobachtung der Verfasser, dass der Jodtiter bei der Darstellung mit Luftsauerstoff nach Erreichung eines Maximums zurückgeht, erklärt sich in vielen Fällen sicher als Übersättigung der Lösung; sie zeigt sich aber auch bei den in solcher Verdünnung nicht krystallisirenden Alkalilactatlösungen, so dass hier der Übergang zu Stibiisalz, welches ja durch Jod nicht angezeigt wird, vorliegen könnte.

Betrachtet man die entstehenden Verbindungen, welche trotz individueller Reactionen ja alle dem Brechweinsteinotypus zugehören, so erkennt man, dass die vorher angeführte Formulierung desselben nicht die geeignete ist, da sie alle einbasischen Säuren ausschliesst, während doch Lactate glatt reagiren. Die weitere Untersuchung bildet daher zugleich einen Beitrag zu diesem schon vielbearbeiteten Problem.

Aus der vorliegenden Litteratur, welche bei Mittheilung meiner experimentellen Belege zu besprechen sein wird, greife ich hier nur 4 vorbildliche Arbeiten heraus, welche die verschiedenen möglichen Formulirungen betreffen. Deren erste

$(SbO)C_4H_4O_6K \dots 1)$ genügt sicher nicht! Denn F. W. Clarke und G. S. Evans¹²⁾, welche übrigens die vorliegenden Gleichgewichtszustände wohl erkannten, haben aus chemischen Gründen, L. Kahlenberg¹³⁾ aus Molekulargewichtsbestimmungen nachgewiesen, dass zum Mindesten eine Verdoppelung stattfinden muss, also:



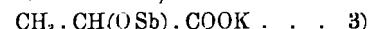
Wollte man annehmen, dass die Alkoholgruppe der Oxsäure an der Reaction direct betheiligt ist, wie es Guntz¹⁴⁾ thut, so

¹²⁾ B. B. 16 (1893) 2386.

¹³⁾ Zeitschr. phys. Chem. 17 (1895) 605.

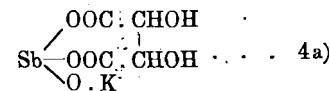
¹⁴⁾ Compt. rend. 104 (1887) 852, ferner G. G. Henderson und D. Prentice, Journ. Chem. Soc. (1895), 1, 1030—1040; vgl. auch B. H. J. ter Braake C. C. 1902, II, 574.

würde zwar die Reaction mit Milchsäure formulirt werden können, z. B.:

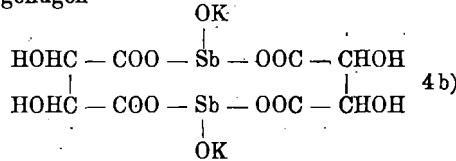


nicht aber diejenige mit einbasischen starken Säuren.

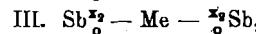
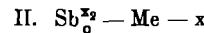
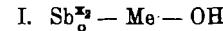
Daher erscheint am geeignetsten der Vorschlag von F. W. Clarke und H. Stallo¹⁵⁾, diese Körper vom Hydroxyd $Sb(OH)_3$ abzuleiten, und man bekäme dann:



bez. um der Molekulargewichtsbestimmung zu genügen



Diese Formulirung gestattet ganz allgemein, an Stelle der Weinsäure beliebige andere Säuren zu setzen, wobei dann die Beständigkeit des Anions ($Sb^{x_2}_o$)¹⁶⁾ nur von der Natur der Säure bestimmt wird. Das der Antimonweinsäure ist im Kaliumsalz beständig, in der freien Säure schon nicht mehr¹⁷⁾; bei der Antimonmilchsäure wird schon das Anion der Alkalosalze hydrolysiert. Offenbar muss daher die Dissociation auch beim Anion theilweise eintreten, worüber aber noch keine Messungen vorliegen. Die entsprechenden Erdalkalisalze sind bei der Milchsäure beständiger, aber auch verwickelter in Bildung und Zersetzung. Denn man erhält folgende Typen¹⁸⁾:



von denen II. der beständige ist. Da z. B. auch $Al(OH)_3$ an Stelle von KOH und $Ca(OH)_2$ Salze giebt, so eröffnet sich die Aussicht auf eine sehr bedeutende Zahl möglicher Körper.

Die Annahme der Formel 4) schliesst natürlich nicht aus, dass Körper bestehen können, welche den anderen Formeln entsprechen. Es würden Isomere¹⁹⁾ sein, deren Studium sehr erwünscht wäre. Ihre allgemeine Formel $(SbO)_x$ lässt allerdings andere Eigenschaften vermuten, als sie der Brechweinstein besitzt.

Zur Darstellung dieser interessanten Körper verwenden die Verfasser eine Reaction,

¹⁵⁾ B. B. 13 (1880) 1787—1796.

¹⁶⁾ x = 1-werthiges Säureradical.

¹⁷⁾ Clarke und Stallo, l. c. 1788.

¹⁸⁾ Me = Erdalkali; Sr, Ba o. Ca.

¹⁹⁾ Clarke und Stallo, l. c. 1796.

welche sie der Brechweinsteinfabrikation entlehnen, die also weder neu, noch von ihnen aufgefunden worden ist.

Dass Luftsauerstoff, besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit, viele Stoffe oxydirt, ist ja allbekannt²⁰⁾. Die folgerichtige Ausbildung dieser Erscheinung zum Darstellungsverfahren für Brechweinstein vor einigen 30 Jahren war daher ein sehr glücklicher Gedanke. Indessen sind doch gewisse Voraussetzungen nötig, welche diese Reaction durchaus nicht immer anwendbar machen, wenn sich danach auch zu Concurrenzwecken technische, d. h. unreine milchsäure Präparate gewinnen lassen. Denn da die Reaction immer nur bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustand fortschreitet, muss man die gebildeten Producte durch Krystallisation isoliren können. Der Brechweinstein, von dem sich bei 100° etwa neunmal mehr löst als bei 10°, erfüllt diese Bedingung ausgezeichnet. Die entsprechenden milchsäuren Präparate aber, welche sich im Gegensatz zur Angabe der Verfasser — (S. 137, letzter Absatz) — sehr leicht und reichlich lösen, aber nur sehr schwer zur Krystallisation²¹⁾ gebracht werden können, besonders wenn man unreine technische Milchsäure verwendet, erfüllen sie sehr schlecht. Denn es ist praktisch unmöglich, definire Körper zu erhalten, man kann höchstens die ganze Reactionsmasse, ev. nach der Filtration, zu einer zähen Paste eindampfen, wenn sie nicht dabei zum Gummi eintrocknet, wie es die Alkalosalze gerne thun. Ferner verschweigen die Verfasser, dass man, selbst bei der Darstellung von Brechweinstein, tagelang unter Schütteln Luft durch die Masse pressen oder saugen muss, ehe das Gleichgewicht annähernd erreicht wird. Ihr eigener Versuch — (S. 132 f.) — dauert 25 Stunden nach Zutritt der Luft, trotzdem in Folge ungünstigen Mischungsverhältnisses nur ein Theil der möglichen Antimonoxydmenge aufgenommen wurde.

Bei diesem Verfahren ist natürlich die Löslichkeit des Sauerstoffes in der Flüssigkeit maassgebend und die Geschwindigkeit, mit welcher der jeweils verbrauchte durch Absorption aus der Luft ersetzt wird. Der Sauerstoff löst sich in Wasser reichlicher,

²⁰⁾ Alle Metalle, auch die edeln: vgl. z. B. F. Mylius und O. Fromm, B. B. 27 (1894), I., 632, 636, 641; Borchers, Elektrometallurgie, II. Aufl., 1896, 241; P. C. Mc Ilhiney, Am. Jour. Sc. 1896, (4), 2, 293; O. Knoblauch, Zeitsch. phys. Chem. 39 (1901) 242.

²¹⁾ Es ist mir gelungen, fast alle als unkrystallisierbar angegebenen Salze krystallisiert zu erhalten, so das krystallwasserfreie Bleisalz und die neutralen, wie sauren $10H_2O$ enthaltenden Alkalosalze. Ich werde darüber später berichten.

als der Stickstoff der Luft; mit fortschreitender Reaction reichert sich aber die Lösung an Salzen an, so dass die Löslichkeit auch für Sauerstoff abnimmt. Hierdurch wird die Reactionsgeschwindigkeit, welche mit der Annäherung an die Gleichgewichtslage so wie so sinkt, zunehmend kleiner. Ich selbst habe einzelne Versuche erst nach 8—10 Tagen bei 9—10 stündigem, täglichem Durchleiten von Luft — z. T. unvollendet — abschliessen können.

Behandelt man nun aber Antimonoxyde, namentlich frisch gefälltes $Sb(OH)_3$ bez. SbO_2H mit den gewünschten Säuren u. s. w., so erhält man in kurzer Zeit, höchstens in einigen Stunden, die grösstmögliche Sättigung, so dass dieses Verfahren zweifellos für Laboratorien das geeignetere ist, jene Körper darzustellen. Da Antimon selbst, ausser aus dem Sulfid, aus dem Oxyde gewonnen wird, so erscheint es auch an sich unrationell, erst dies zu reduciren und dann das Metall in so umständlicher Weise wieder zu oxydiren. Man nimmt dann doch einfacher gleich das Oxyd.

Es ist merkwürdig, dass die von mir ausgenützte Beobachtung, wie ich später aus der Originalliteratur erkannt habe, von Engelhardt und Madrell²²⁾ schon einmal gemacht wurde. Sie fanden Antimonoxyd in Milchsäure kaum, aber in saurem milchsäurem Kali reichlich löslich, konnten aber keine Krystalle erhalten. Dies ist richtig! Das Natriumsalz krystallisiert viel leichter, als das sehr schwer zu behandelnde Kalisalz. Den Werth ihrer Beobachtung haben weder die genannten, noch spätere Bearbeiter erkannt.

Auch L. Kahlenberg und H. W. Hiller²³⁾ haben das Salz übersehen. Sie untersuchten die Löslichkeit von Bleioxyd in neutralem Kaliumtartrat und daran anschliessend diejenige vieler Oxyde in zahlreichen, bes. Oxsäuren. Dabei konnten sie bei 15—20 Minuten langem Kochen von Sb_2O_3 in neutralem Kaliumtartrat, wie -laktat keine Auflösung bemerken und nehmen daher an, es fände keine Einwirkung statt. Bei 2—3 stündigem Kochen hätten sie eine sehr deutliche Reaction erhalten in beiden Fällen! Dieser Irrthum veranlasst sie auch anzunehmen, nur zweibasische oder höhere Oxsäuren mit 2 oder mehr Hydroxylgruppen zeigten die Reaction mit Bleioxyd, — (S. 107) — während sie die Wichtigkeit der Hydroxylgruppen sehr wohl erkannten. Ebenso betrachten sie ganz richtig — (S. 98) — die

²²⁾ A. 63, 100.

²³⁾ Amer. chem. Journ. 14 (1894) 94—108; S. 96—98 interessante Gleichgewichtsfälle!

erhaltenen Tartrate wechselnder Zusammensetzung als Gemische, wie übrigens schon früher Clarke und Stallo²⁴⁾.

Aus meinen Darlegungen ist leicht zu erkennen, dass hier ein Arbeitsfeld vorhanden ist, auf dem einem sachkundigen Bearbeiter reiche Ernte winkt. Die Kenntniss der früheren Litteratur und der physikalisch-chemischen Methoden ist dabei unerlässlich.

Die Ausführung der Arbeiten, die zur Beantwortung der im Vorstehenden aufgeworfenen Fragen erforderlich sind, wird Beiträge ergeben zu noch einem anderen Problem, nämlich dem der chemischen Werthigkeit. Dass unser heutiger Valenzbegriff nur unvollkommen ist, steht ausser Frage. Die Versuche, etwas Geeigneteres zu finden, haben noch wenig Erfolg gehabt. Immerhin aber kann man einen Weg erkennen, der dem Ziel näher bringen dürfte.

Es ist eine in der Chemie wiederholt beobachtete Erscheinung, dass man die Werthe für gewisse Eigenschaften der Stoffe zuerst glaubte in ganzen Zahlen ausdrücken zu können, dann aber durch genaue Messungen überzeugt wurde, dass nur gebrochene Zahlen den Thatsachen entsprechen. Diese Erfahrung dürfte sich auch hier wiederholen. Wenn man von ein-, zwei-, dreiwerthigen u. s. w. Elementen oder Radicalen etc. spricht, so bezeichnet man damit lediglich qualitativ die Grössenordnung, welcher der quantitativ nicht bestimmte Werth zugehört. Die feinen, aber doch sehr deutlichen Unterschiede, welche der chemische Werth in derselben ein-, zwei- u. s. w. werthigen Gruppe zeigt, bleibt aber dabei vollkommen unbezeichnet, höchstens spricht man von „positiver, negativer, saurer, basischer“ u. dergl. Die Thatsache, dass weder die Glieder der ein-, zwei- u. s. f. Gruppen unter sich gleich sind, noch 2 einwerthige = 1 zweiwerthigen, ist jedem Chemiker vertraut. Also muss man auch danach trachten, den Unterschied zahlenmässig zu messen und auszudrücken. Dazu wäre nun allerdings zuerst eine genaue Kenntniss darüber nötig, ob die Werthigkeit die einzige Grösse ist, welche die Art und Weise bestimmt, wie verschiedene Systeme auf einander reagiren und sich zu neuen Systemen vereinigen; und wenn sie, wie ja sicher, nicht die einzige ist, müsste man eine Trennung und Bestimmung der einzelnen Componenten vornehmen können. Dazu ist man aber noch nicht im Stande. Wohl aber liegen sehr werthvolle Ansätze in dieser Richtung vor! Denn die Reihen der elektromotorischen

Kräfte, Lösungstensionen, Oxydations- und Reductionspotentiale, Überspannungen, der Avidität von Säuren und Basen u. s. w. stellen offenbar zahlenmässige Vergleiche einzelner Eigenschaften dar, welche mit dem chemischen Werthe in naher Beziehung stehen. Besondere Ausbeute scheinen mir nun gerade die complexen Salze zu versprechen, wenn man ganze Reihen derselben systematisch untersuchen würde, da hier feinere Unterschiede deutlich bemerkbar werden, z. B. zwischen $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$ oder zwischen $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$ und ähnliche. Auch die organische Chemie müsste in ihren zahlreichen homologen Reihen und bei der weitgehenden Substituirbarkeit ein reiches Zahlenmaterial ergeben können. Damit würde allerdings vorerst meist nur die eingetretene Änderung, also die Differenz zweier Werthe gemessen werden. Hat man aber erst einmal darüber eingehendere Kenntnisse, so wird sich das Weitere von selbst ergeben. Die Speculationen über Elektroaffinität bewegen sich ebenfalls in dieser Richtung. Die vorher erörterten Reactionen sind aber gleichfalls geeignet, bei systematischer Durcharbeitung ganzer Säurereihen ein vergleichbares Zahlenmaterial beizubringen.

Die neuen Arzneimittel im Jahre 1900.

Erwiderung von Dr. H. Endemann, N. Y.

Meine Aufmerksamkeit wurde kürzlich auf einen Passus gerichtet, der in einer Mittheilung des Herrn Dr. A. Eichengrün enthalten ist, welcher in der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ unter dem Titel „Neue Arzneimittel im Jahre 1900“, und zwar im Jahrgange 1901 auf Seite 262, veröffentlicht wurde. Er berichtet darin über Guaiamar (Endemann) mit dem Zusatz „der übrigens schon vor Jahren von Altschul dargestellte Glycerinester des Guajacols“, und worin er daher versucht, Herrn Altschul die Priorität der Darstellung dieser Verbindung zuzuschreiben.

Um die Sache mehr plausibel zu machen, giebt er in einer Note am Ende der Seite die Nummer eines amerikanischen Patentes, welches Herr Altschul schon vor 31 Jahren erhalten haben sollte: Am. Pt. 112 775. Dieses Patent ist aber an Herrn B. Briscow für eine mechanische Erfindung ertheilt worden, und zwar am 21. März 1871.

Meine Arbeiten stammen aus dem Jahre 1894, und die ersten Resultate wurden schon in diesem Jahre dokumentarisch niedergelegt. Guaiamar kam hier zum Vertrieb und Gebrauch im Jahre 1897, schon ehe Herr Altschul seine Patenteingabe in Deutschland mache, und wurde die Fabrikation und der Vertrieb in den ersten Monaten des Jahres 1898 von den Mallinckrodt

²⁴⁾ I. c. 1792. Auch G. G. Henderson und D. Prentice I. c. übersahen diese milchsauren Salze.