

sättigen von Natronlauge mit Chlor erhielten, sodann in gewisserhafter Wiederholung Lunge-scher Versuche wird das Verhalten ange-säuerter konzentrierter Hypochloritlösungen untersucht. Leider können die von Förster angegebenen Resultate keinen Anspruch auf Richtigkeit machen, weil die Vorbedingung einer richtigen Analysenmethode fehlt, was bei Lungen Resultaten der Fall war. Die nächsten Seiten mögen übergegangen werden, weil sie nichts bringen, was nicht schon aus Lungen und anderer Arbeiten bekannt gewesen wäre. Sollte es doch der Fall sein, so lasse ich mich gern belehren.

Es folgt eine allgemeine theoretische Be-trachtung über die Entstehung von unter-chloriger Säure, wobei der, wie auch in meiner Arbeit erwähnt, von früheren Autoren angenommene Gleichgewichtszustand von  $\text{HOCl}$  und  $\text{HCl}$  bei der Einwirkung von Chlor auf Wasser erörtert wird. Dann folgt die Untersuchung der Einwirkung von Chlor auf wässrige Alkalialze und schwer lösliche Hydroxyde.

Hier ist der erste Punkt, bei welchem ich nicht absolut sicher war, ob Försters Bemerkung sich etwa auf das hier Niedergelegte beziehen sollte. Ich denke aber kaum, daß Förster eine Priorität auf eine selb-ständige Idee von diesem Inhalt beanspruchen will! Denn auch bei gründlichster Durchsicht finde ich nichts, was nicht schon in ähnlicher Weise anderweitig bearbeitet wurde. Es könnte höchstens der Seite 84 ausgesprochene Satz sein: „Während die Hypochlorite der Alkalien sowohl als auch die freie unterchlorige Säure jedes für sich recht beständige Körper sind, wandeln sie sich in Berührung mit einander rasch und weitgehend in Chlorat um.“ Diese Auffassung war allerdings neu.

Ich habe mich nun doch gerade bemüht, derselben entgegenzutreten! Reine unter-chlorige Säure ist nicht beständig, sondern nur in Gegenwart einer gewissen Menge Salzsäure. Wird die Salzsäure entzogen, so spaltet die unterchlorige Säure stets weitere Salzsäure ab und wandelt sich dadurch in Chlorsäure um! Neutrales Hypochlorit ist ebenfalls nicht beständig, sondern es ist dazu die Gegenwart von freiem Alkali er-forderlich!

Bringt man aber unterchlorige Säure mit Hypochlorit in solchen Mengenverhältnissen zusammen, daß noch überschüssige  $\text{HOCl}$  vorhanden bleibt, welche von Alkali nicht abgestumpft wird, so tritt die Umwandlung in Chlorat ein, und zwar deshalb, weil die sich bildende Salzsäure stets wieder entfernt wird, indem die äquivalente Menge  $\text{HOCl}$

aus Hypochlorit entsteht. Der Prozeß setzt sich fort bis zur vollständigen Umwandlung in Chlorat.

Meine Untersuchung habe ich bei einem Punkt begonnen, von welchem Förster und Yorre sagen: „Eingehendere Untersuchungen über diesen Punkt auszuführen, hahen wir uns versagt, so interessant sie auch vom theoretischen Standpunkt wären“. Es han-delt sich um den Fall, wo gerade „neu-trale“ Lösungen durch hydrolytische Spaltung unterchlorige Säure enthalten, welche sich weiterhin in Chlorsäure umwandeln kann (Seite 94).

Ich habe die Versuche in der Weise ange-stellt, daß ich Chlor auf eine wäßrige Sus-pension von Calciumcarbonat einwirken ließ. (Siehe Zeitschr. f. angew. Chemie, Seite 773.) Irgend einen Prioritätsanspruch auf die Tat-sache, daß sich die so entstehende unter-chlorige Säure in Chlorsäure umlagern kann, glaube ich mit dem Hinweis, daß dies nur vor einem Menschenalter möglich gewesen wäre, bescheiden ablehnen zu müssen.

Was ich zeigen wollte und auch in dem von Förster gerügten Vortrage gezeigt habe, ist der Umstand, daß Chlorkalk kein ein-heitliches Produkt ist und daß sich eine bestimmte Formel auf die Kon-stitution desselben nicht anwenden läßt, was beispielsweise eine nach der Arbeit von Förster und Yorre erschienene Veröffent-lichung von Ditz vermuten ließ. Ditz setzt allerdings an Stelle einer einzigen Formel deren eine ganze Reihe, aber nach meinen Untersuchungen hat sich gezeigt, daß es nur möglich ist, von einem bestimmten aktiven Sauerstoffgehalt des Chlorkalks zu sprechen, ohne irgendwie eine Formel anwenden zu können.

Darmstadt den 21. Dezember 1902.

#### Entgegnung auf den Aufsatz<sup>1)</sup> des Herrn E. Jordis „Über Einwirkung organischer Säuren auf Antimonoxyde“.

Von B. Moritz und C. Schneider.

Nachdem die technischen Prioritätsan-sprüche<sup>2)</sup> des Herrn Dr. E. Jordis durch eine patentamtliche Entscheidung<sup>3)</sup> als unbegrün-de gekennzeichnet worden sind, begegnen wir in dem oben genannten Artikel einem Versuche des Verfassers, der Frage auf wissenschaftlichem Gebiete eine für ihn günstigere Wendung zu erteilen. Er unter-

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1902, 906

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1902, 632.

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 1902, 683. Korrespondenz.

zieht zu diesem Zwecke eine von uns unter Vorbehalt späterer Besprechung publizierte Experimentaluntersuchung<sup>4)</sup> einer uns voreilenden Diskussion und beleuchtet unsere Resultate von einem physico-chemischen Standpunkte aus, den wir als einseitig bezeichnen müssen. Wir können nicht annehmen, daß in technischen Fachkreisen unsere Auffassung der Angelegenheit ohne weiteres aus den bisherigen beiderseitigen Publikationen ersehen werden wird, weshalb wir hier näher auf die Streitfragen eingehen. Um die wissenschaftliche und technische Prioritätsfrage zunächst abzugrenzen, führen wir daher nachstehende historische Notizen an.

Die Darstellung von Brechweinstein aus Antimonpulver, welches unter Luftzufuhr in einem geeigneten Schüttelapparate mit sauren Kaliumtartratlösungen reagiert, ist lange bekannt. Annähernd 30 Jahre dürfte diese Methode in der Praxis zur Anwendung kommen. An die hiesige Fabrik gelangte das Verfahren durch Kauf von der Firma M. B. Vogel, Leipzig-Lindenau vor ca. 9 Jahren. Auf dieser Fabrik soll es vor noch längerer Zeit selbstständig gefunden sein. Obwohl diese Tatsache gegen unsere Patentanmeldungen betr. ein analoges Antimon-doppel-lactat-Darstellungsverfahren<sup>5)</sup> auf dem Beschwerewege vorgebracht wurde, so entschied das Patentamt doch in dem Sinne, daß diese rein empirisch begründete, seit Jahrzehnten nicht weiter ausgewertete Beobachtung kein Patenthindernis darstellt.

Erst unsere Untersuchungen haben ergeben, daß der Sauerstoff bei der Reaktion metallischen Antimons mit einer bestimmten Klasse organischer Säuren eine integrierende Rolle spielt. Ebenso haben wir zuerst nachgewiesen, daß die Absorption des Sauerstoffs eines konstanten Luftvolumens hierbei nahezu eine vollständige ist und somit keine erheblichen Mengen Wasserstoff in der gasförmigen Phase auftreten. Des weiteren haben wir zuerst gezeigt, daß die Reaktion mit Luftsauerstoff und Antimonpulver auf eine bestimmte Klasse der bisher untersuchten, C, H und O enthaltenden aliphatischen Körper beschränkt ist, welche fürs erste qualitativ dadurch charakterisiert wurde, daß mindestens eine OH- und COOH-Gruppe an das gleiche C-Atom gebunden ist. Bei aromatischen Körpern zeigten wir ferner, daß bei Anwesenheit von mehr als einer OH-Gruppe neben einer COOH-Gruppe das obige Merkmal nicht genügt. Gegen den Prioritätsanspruch<sup>6)</sup> des Einen von uns, diese Verhältnisse erkannt

zu haben, wendet sich nun neuerdings Dr. E. Jordis. Da er die Reaktion mit Luftsauerstoff, Antimonpulver und organischen Säuren vorher in keiner Publikation behandelt und nach seiner eigenen Angabe<sup>7)</sup> nur die eine orientierende Beobachtung gemacht hat, die zur Ausarbeitung des D.R.P. 98 939 führte, daß nämlich Antimonoxyd in frisch gefälltem Zustande von sauren Alkali- und Erdalkali-Lactatlösungen bedeutend mehr als von der Säure selbst aufgenommen wird, so erscheint seine Reklamation vollkommen unbegründet. Vor Veröffentlichung unserer Publikationen hat Herr Dr. E. Jordis zudem nirgends einen Versuch mitgeteilt, der seine eigene vereinzelte Beobachtung theoretisch oder praktisch verallgemeinert hätte. Zu wiederholten Malen hat er dagegen seither die Mitteilung seines experimentellen Materials in Aussicht gestellt, aber auch in dieser neuen Publikation keine Daten mitgeteilt, die seine Behauptungen stützen oder unsere Wertreihen widerlegen. Seinen Anspruch sucht Herr Dr. E. Jordis dabei im wesentlichen dadurch zu begründen, daß er eine von der verwendeten Säure unabhängige primäre Oxydation des Antimons durch Luftsauerstoff annimmt und weiterhin dann auszuführen sucht, daß die Kenntnis seiner an den Lactaten gemachten Beobachtung die Prämisse zur Klarlegung der vorstehend geschilderten Vorzüge abgibt. Dieses ist, so weit die sich häufig widersprechenden Ausführungen des genannten Autors erkennen lassen, der Kardinalpunkt seiner Reklamation. In diesem Sinne findet er, daß bereits der Titel unserer Arbeit „Über Einwirkung organischer Säuren auf metallisches Antimon“ irreführend sei. Er wählt einen Titel, der betont, daß erst Antimonoxyde mit den Säuren reagieren. Es ist nicht schwer zu ersehen, welches Interesse der Autor daran hat, die von uns erst konstatierten Tatsachen der Sauerstoffabsorption etc. im heterogenen Systeme Luft, Säurelösung, metallisches Antimon hierdurch in ein anderes Licht zu stellen, wenn man bedenkt, daß das von ihm beeinflußte und vertretene D.R.P. 98 939 die Einwirkung seiner Lactatlösungen auf frisch gefälltes Antimonoxyd zur Grundlage hat. Aber noch während des Patentstreites, den wir gegen die Inhaberin dieses Patentes zu führen hatten, machte sich dieselbe anheischig, den ziffernmäßigen Nachweis zu führen, daß metallisches Antimon ohne Luftzufuhr allein durch mechanische Rührwirkung von sauren Lactatlösungen aufgenommen werde. Sollte Herr Dr. E. Jordis in der

<sup>4)</sup> Zeitschr. phys. Chemie 1902, 129.

<sup>5)</sup> Anmeldenummer A. 7965 IV.

<sup>6)</sup> Chem.-Zeit. 1902, 401.

<sup>7)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1902, 907.

Tat die einsprechende Firma im Laufe von ca. 6 Jahren nicht darüber orientiert haben, wie die Verhältnisse hier liegen? Bei seiner eigenartigen<sup>8)</sup> „Rücksicht auf die in der Entwicklung begriffene Industrie der Lactate“ wäre das eventuell denkbar, aber nicht zu entschuldigen. Die Tatsache lag uns vor, daß metallisches Antimon mit gewissen organischen Säuren reagierte. Welche integrierende Rolle der Luftsauerstoff dabei spielt, ist von uns zuerst klargelegt worden. Der von Dr. E. Jordis vorgeschlagene Titel kann daher einerseits erst aus den Resultaten unserer Arbeit, nicht aber aus dem Probleme selbst resultieren, andererseits bringt er nicht zum Ausdruck, daß metallisches Antimon in jenem heterogenen Systeme durch nebeneinander verlaufende Reaktionen zur Lösung gebracht werden kann.

Die eigenen Versuche des Herrn Dr. E. Jordis, die er selbst<sup>9)</sup> als „ohne besondere Sorgfalt ausgeführte“ bezeichnet, glauben wir übergehen zu können, zumal dieselben wesentlich nur der Ausnutzung eines unpräzisen Ausdruckes unsererseits, der Bezeichnung „keine Spur“ für äußerst geringe Mengen gewidmet sind. Wir wenden uns daher demjenigen Teile des Artikels zu, der sich mit der unserer Diskussion voreilenden Voraussagung der von uns auf neuem Wege gewonnenen komplexen Verbindungen beschäftigt. Zunächst erörtert der Verfasser den Grad der hydrolytischen Spaltung der Körper. So wenig gegen den elementaren Schluß einzuwenden ist, daß die „Stärke“ der betreffenden Säure denselben bedinge, so muß doch bemerkt werden, daß nicht ohne weiteres die Affinitätskonstante der verwendeten Säure, sondern zunächst diejenige der komplexen Säure das hydrolytische Gleichgewicht bestimmt. Es ist möglich, daß der Einfluß, den die Komplexbildung auf die erwähnte Konstante hat, bei allen in Frage kommenden Säuren der gleiche ist. Erwiesen ist das jedoch nicht. Dr. E. Jordis wendet sich nun gegen unsere experimentell gefundene Regel, nach welcher für aliphatische Säuren der Eintritt und Umfang der Reaktion von der gleichzeitigen Bindung mindestens eines Hydroxyles und Carboxyles an das gleiche Kohlenstoffatom abhängig gemacht wird. Er wünscht den Umfang der Reaktion von dem Zahlenwert der Affinitätskonstante der betreffenden Säure abhängig zu machen, erklärt aber gleichzeitig wörtlich<sup>10)</sup>, daß „offenbar ein individueller Einfluß der Oxsäuren die Kom-

plexbildung sehr erleichtert“. Dieser individuelle Einfluß würde sonst durch obige Konstante nicht dargestellt werden. Betrachten wir die Zahlenwerte der Konstante 100 K für einige Säuren<sup>11)</sup>:

reagierende	
Apfelsäure	0,0395
Glycolsäure	0,0152
Milchsäure	0,0138
Oxalsäure	10,0
Monchloressigsäure	0,155
nicht reagierende	
Salicylsäure	0,102
Ameisensäure	0,0214
Malonsäure	0,158
Essigsäure	0,00180
Propionsäure	0,00134

Man sieht, daß es ohne Hilfshypothese nicht möglich ist, in den Zahlenwerten dieser Konstante ein ziffernmäßiges Charakteristikum der vorliegenden Erscheinung zu geben. Exakte Beschreibungsmittel werden dagegen durch die Konstanten z. B. des hydrolytischen Gleichgewichtes, der Löslichkeit, der Überführungszahlen, der Potentialdifferenz der Lösungen gegen Antimon, durch Molekulargewichtsbestimmungen und andere physico-chemische Bestimmungsteile der entstehenden Körper beschafft werden müssen. Den ersten Schritt hierzu haben wir getan, indem wir bei vergleichbaren molekularen Konzentrationen der Säuren die maximal sich lösenden Antimonmengen bestimmten.

Von W. Ostwald<sup>12)</sup> besonders ist gezeigt worden, daß die relativen Zahlenwerte der Dissoziationskonstanten nicht nur von der chemischen Natur, sondern auch von der Stellung neu eintretender Gruppen im Molekül in ausgeprägtester Weise abhängen. Die absoluten Werte dieser Konstanten sind aber offenbar erst durch die Gesamtheit aller auf sie influierender Momente bestimmt. Im Falle unserer Reaktion handelt es sich aber wesentlich nur um die Äußerung des einen Einflusses auf die Eigenschaften der Säuren, welchen die gegenseitige Stellung von COOH und OH zu einander hervorbringt. Es ist daher auch nicht zu erwarten, daß die Dissoziationskonstante allein ein Maß für den Umfang der Reaktion ergibt. Die Bemerkung des Herrn Dr. E. Jordis bezüglich der Abhängigkeit unserer Hypothese von Formeln erscheint nach diesen Erläuterungen überflüssig, da die Vorstellung bestimmter örtlicher Gruppierungen der Radikale offenbar auch von physico-chemischen Ergebnissen weitgehend gestützt wird und vor Überlegungsfehlern schützt. Wir behaupten übrigens

<sup>8)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1902, 907, vorletzter Absatz.

<sup>9)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1902, 907 oben.

<sup>10)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1902, 908, 3. Absatz.

<sup>11)</sup> Nernst, 3. Auflage S. 470.

<sup>12)</sup> Nernst, 3. Aufl. S. 469—471. Le Blanc, Elektrochemie, S. 82—86. Vant'Hoff, Vorlesungen.

durchaus nicht, daß die Reaktion auf nur C, H und O enthaltende Säuren beschränkt ist.

Auf die fleißigen Literaturstudien des Herrn Dr. E. Jordis einzugehen haben wir hier keine Veranlassung, da sie von ihm selbst nichts Neues bieten.

Wir wenden uns zum Schluß nur gegen die technischen Bemerkungen unseres Gegners. Seit etwa einem Jahre ist auf der hiesigen Fabrik die Massenproduktion des Lactates  $SbONa_2 \cdot 3(C_3H_5O_3)$  aufgenommen und zehntausende von kg dieser Ware sind abgesetzt worden. Wir werden nach Abschluß gewisser Patentangelegenheiten eine genaue Beschreibung unseres technischen Verfahrens veröffentlichen. Die Darstellung ist die denkbar einfachste und die Krystallisation des obigen Lactates bietet keine Schwierigkeiten. In oxydische Verbindungen werden bei einer Temperatur von  $60^\circ C$ . nur ca. 4—5 Proz. des Gesamtantimons übergeführt; bei der normalen Operations-temperatur von  $20—25^\circ C$ . sind derartige Verbindungen kaum nachweisbar. Der Schüttel-

apparat besteht aus einem hölzernen Gefäß mit rotierendem Schaufelrade und ist mit einem Ventilator verbunden. Bei dem geringen Kraftbedarf von ca. 3 HP lassen sich in demselben in 3—4 Stunden 1500 bis 2000 kg technischer Milchsäure von 12 Proz. in eine für diese Säurekonzentration gesättigte Lactatlösung überführen. Nach dem Eindampfen im Vakuum krystallisieren 75 Proz. des Produktes in Krystallwarzen und Rosetten aus, die sich leicht durch Pressen von der Mutterlauge befreien lassen<sup>13)</sup>. Dieses zur Entgegnung auf die Vorstellungen des Autors von technisch durchgeführten Prozessen.

Den Schluß des Artikels des Herrn Dr. E. Jordis können wir ruhig übergehen, da er noch keine exakten Zahlenbeiträge zum vorliegenden Thema liefert und wir in demnächst zu publizierenden Arbeiten unser Thema weiter charakterisieren werden.

Laboratorium der Aktiengesellschaft der Revaler Chemischen Fabrik Richard Mayer.

## Sitzungsberichte.

**Sitzung der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg.** Vom 5./18. Dezember 1902.

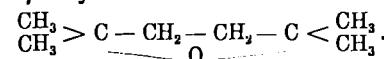
A. Ssaposchnikoff macht Mitteilung über die Tension des Dampfes der Salpetersäure in den Gemischen mit Schwefelsäure; auf Grund der erhaltenen Resultate schließt der Verf., daß sich beim Zusammenmischen dieser Säuren keine chemische Reaktion vollzieht. Auch die ternären Gemische von Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser werden der Untersuchung unterworfen werden. Vorläufigen Ergebnissen nach dient die Schwefelsäure beim Nitrieren nur als wasserentziehendes Mittel.

Derselbe Forscher berichtet über das Molekulargewicht einer Nitrostärke, die beim Nitrieren von Stärke mit einem Gemisch von Salpetersäure (spez. Gew. 1,51) und Schwefelsäure (spez. Gew. 1,841) erhalten wurde und 13,44 Proz. N enthielt. Die ebullioskopische Methode (in Acetonlösung) ergab als Mittel die Zahl 1845, welche ziemlich gut mit der Formel  $C_{36}H_{42}(NO_3)_{17}O_{13}$  ( $= 1782$ ) stimmt.

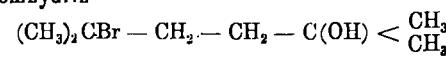
N. Zelinsky macht Mitteilung über die Umwandlung des Erdöls in Säuren und fettähnliche Substanzen. Zu diesem Zwecke chlorierte der Verf. verschiedene Fraktionen des Erdöls, behandelte die erhaltenen Produkte mit Magnesium, die entstandenen magnesiumorganischen Verbindungen mit Kohlensäure und zersetzte die komplexen Verbindungen mit Wasser und Schwefelsäure. Es resultierten in guter Ausbeute (bis 60 Proz.) organische Säuren. So ergab die Fraktion des Erdöls (des kaukasischen) von  $25—45^\circ$  (Gasolin) zwei Säuren  $C_6H_{12}O_3$  und eine  $C_7H_{14}O_2$ ; die Fraktion  $72—74^\circ$  ein Gemisch der Methylpentamethylen- und der Hexamethylencarbonsäure; die Fraktion  $80—85^\circ$

lieferte Hexahydrobenzoësäure; die von  $109—105^\circ$  eine Säure  $C_8H_{14}O_2$ ; die Fraktion  $115—120^\circ$  die Säure  $C_9H_{18}O_2$  und eine cyclische der Formel  $C_9H_{16}O_2$ ; endlich die Fraktion  $133—145^\circ$  eine cyclische Säure  $C_{10}H_{18}O_2$ . Beim Erwärmen bis  $250^\circ$  mit Glycerin bildete die Säure  $C_8H_{14}O_2$  ein Di- und ein Triocin; letzteres ähnelt in allen Eigenschaften den Fetten.

Z. Pogorjelsky hat die Wirkung von Kaliumkarbonat und Wasser auf das Dibromid  $(CH_3)_2CBrCH_2CH_2CBr(CH_3)_2$  studiert. Wenn die Reaktion unter  $78^\circ$  verläuft, resultiert das entsprechende Glykol, wenn die Temperatur höher ist, das  $\gamma$ -Oxyd



Der Verf. zeigte, daß das Oxyd aus dem Bromhydrin



durch Abspaltung von Bromwasserstoff, die bei  $78^\circ$  eintritt, entsteht.

Z. Pogorjelsky berichtet weiter über die Wirkung der Halogenwasserstoffsäuren, als Gase oder in Eisessiglösung, auf Isobutyl. Im ersten Falle bekommt man nur tertiäre Halogenide, die mit Wasser reines Trimethylcarbinol liefern. Im zweiten Falle geht die Reaktion im allgemeinen ganz ebenso, es bilden sich aber in ganz kleiner Menge auch in Wasser

<sup>13)</sup> Wir haben nie behauptet, daß sich die Doppelactate schwer lösen, sondern, daß die freien komplexen Säuren wenig löslich sind. Zeitschr. angew. Chem. S. 910 und Zeitschr. phys. Chem. 41, S. 137.