

Ich schließe hiermit meine Betrachtung, bei der es mir hauptsächlich darauf ankam, die Rechte des Chemikers gegenüber den Ansprüchen des Eichungstechnikers zu wahren. Dies scheint notwendig, weil einmal noch manches in der Eichungsfrage zu tun, manches auch zu ändern ist und anderseits mancher Eichungstechniker der Sachlage nicht gewachsen ist.

Hierfür und gleichzeitig als Beleg für die Abhängigkeit, in welche die Ansichten dieser Eichungstechniker den Chemiker bringen sollen, noch ein Beispiel.

Herr Schloesser verlangt (S. 987), trotzdem er weiß, daß der Chemiker freien Ablauf aus der Bürette braucht, Ablauf an der Wand. „Letzteres Verfahren wird bei der amtlichen Prüfung gewählt, es muß deshalb bei geeichten Büretten auch in der Praxis angewandt werden, weil bei ihm etwas mehr (auf 50 ccm etwa 6 cmm) austritt, als bei der anderen Methode.“ Der Eichungstechniker muß auf solche Unterschiede hinweisen, er sollte aber dem Chemiker überlassen, ob er — außer bei der Eichung — diesen Fehler, der nur rund 0,1% beträgt, berücksichtigen will.

Leipzig, Phys.-chem. Inst.,

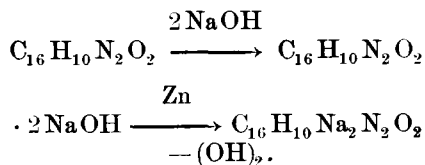
am 3. November 1903.

## Zur Kenntnis der Indigoreduktion.

Sechste Mitteilung.

VON A. BINZ UND A. WALTER.

Indigodisulfosaures Natrium hat, wie wir kürzlich nachwiesen<sup>1)</sup>, die Fähigkeit, Natriumhydroxyd zu binden. Wir folgerten daraus, daß Indigo sich ähnlich verhalte, und weiter, daß die Verküpfung nach folgendem Schema von statten gehen könne:



Wir zeigten ferner,<sup>2)</sup> daß man zu der analogen Annahme auch für die Zink-Kalk-Küpe berechtigt ist. Hierbei muß die Verküpfung notwendiger-

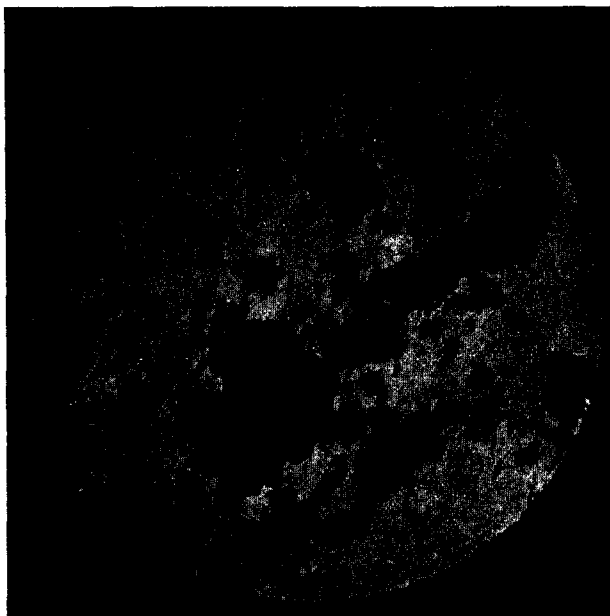
weise langsamer verlaufen als bei Gegenwart von Natronlauge, da sich das Additionsprodukt von Indigo und Calciumhydroxyd, dessen Existenz wir annehmen, jedenfalls nur in geringen Mengen bilden kann, und daraus hat man den Einwand hergeleitet, mit der spurensweisen Bildung eines Additionsproduktes sei es nicht vereinbar, daß Zinkstaub bei 40—50° schon in 4—5 Stunden zur vollkommenen Verküpfung führe.<sup>3)</sup>

Dieser Einwand erweist sich bei mikroskopischer Betrachtung des künstlichen Indigos als grundlos, denn die Indigoteilchen sind von außerordentlicher Kleinheit. Der Farbstoff hat also eine sehr große Oberfläche, und es ist durchaus verständlich, daß er im Verlaufe weniger Stunden von Zinkstaub verküpt wird, selbst wenn von jedem Partikel aus nur Spuren in Reaktion treten.

Wir besprachen die mikroskopischen Befunde in diesem Sinne bereits in der Zeitschrift für Farben- und Textil-Chemie im Anschluß an die dort erschienenen Bemerkungen von Herrn Bucherer. Da wir nunmehr in der Lage sind, die mikroskopischen Bilder photographisch wiederzugeben, so kommen wir auf den Gegenstand zurück; denn die Frage nach der Größe der Indigoteilchen ist für die Küpfärberei wesentlich.

Zur Herstellung der mikroskopischen Präparate wurden je 2 g 20-prozentiger Indigo-

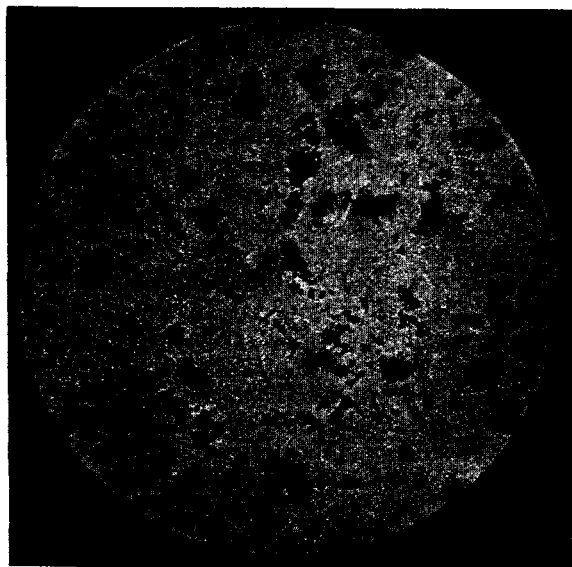
<sup>3)</sup> Bucherer, Z. Farb.- u. Textilchem. 2, 281. In einem Referat an derselben Stelle erkennt Buntrock die Berechtigung unserer Theorie an.



Indigopaste B. A. S. F. 800-fach vergrößert.

<sup>1)</sup> Chem. Industr. 26, 248 (1903).

<sup>2)</sup> Z. Farb.- u. Textilchem. 2, 435. In dieser Arbeit muß es S. 436, 1. Spalte, Z. 15 v. u. heißen „Calciumchlorid“ statt „Baryumchlorid“.



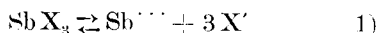
Indigopulver L. B. A. S. F. 800-fach vergrößert.

## Über Salze des Antimons mit organischen Säuren I.

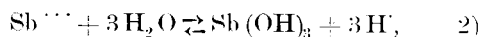
VON EDUARD JORDIS.

Die Stibiosalze sind wegen ihrer Unbeständigkeit in wässriger Lösung bekannt. Ihre Reindarstellung wird dadurch erschwert und infolgedessen sind sie auch noch wenig eingehend studiert. Scheinbar eine Sonderstellung nehmen unter ihnen die Salze der Weinsäure ein, die durch Wasser weit weniger, als andere, zersetzt werden; namentlich der Brechweinstein, der auf 1 Mol Kalium: 1 Mol Antimon: 1 Mol Weinsäure enthält, ist sehr wasserbeständig.

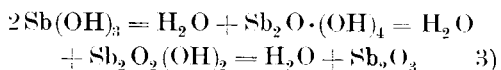
Die Zersetzung durch Wasser ist eine Folge der Hydrolyse. Die primär durch Dissoziation:



gebildeten Stibioionen  $\text{Sb}^{+++}$  reagieren mit den Ionen des Wassers nach:



wodurch schwerlösliches Stibiohydroxyd und weiterhin durch Anhydrierung:



schließlich Stibiooxyd entsteht.

Die näheren Bedingungen der Anhydrierung, welche offenbar eine Funktion der Temperatur ist, sind meines Wissens bisher noch nicht ermittelt worden. Neben dem Hydroxyd usw. entstehen auf jedes hydroly-

paste gleichmäßig in 9 ccm Glycerin verteilt. Je ein Tropfen gab die nebenstehenden Bilder. Leider zeigen sie nicht alle Einzelheiten der Wirklichkeit, insbesondere fehlt das durchsichtige Blau, das die Feinheit der Teilchen zu beurteilen gestattet. Unter dem Mikroskop sieht man ferner deutlicher als im Bilde, daß die größeren Partikel der Paste nicht kompakt, sondern Anhäufungen kleinerer Teilchen sind. Bemerkenswert ist der vollkommene Mangel kristallinischen Gefüges.

Die mikroskopische und photographische Arbeit wurde mit freundlicher Unterstützung von Herrn Dr. med. M. Dreesen im anatomischen Institut der Universität Bonn ausgeführt.

sierte Mol Antimon  $3\text{Mol H}'$ , so daß die Lösung stark sauer werden muß. Denn die Bedingung des Gleichgewichts lautet:

$$\frac{(\text{H}')^3 \cdot \text{Sb}(\text{OH})_3}{\text{Sb}^{+++} \cdot (\text{H}_2\text{O})^3} = K_1 \quad 4)$$

Hierin bedeuten die Symbole die Konzentrationen der Stoffe.

Jeder Vermehrung von  $\text{Sb}^{+++}$  kann also nur eine in der dritten Potenz erfolgende Steigerung von  $\text{H}'$  das Gleichgewicht halten. Dem entspricht, daß z. B. Antimontrichlorid bei einigermaßen erheblicher Verdünnung nur in Gegenwart großer Mengen starker Salzsäure klar gelöst bleibt; durch deren Zusatz wird allerdings zugleich die Dissoziation zurückgedrängt.

Greift man eine bestimmte Verdünnung zu Vergleichszwecken heraus und sucht den Punkt, wo die Lösung eben noch klar bleibt, also an  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  gesättigt ist, konstante Temperatur vorausgesetzt, dann werden die Faktoren  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  und  $(\text{H}_2\text{O})^3$  konstant, und die Gleichung erhält die Form  $\frac{(\text{H}')^3}{\text{Sb}^{+++}} = K_{1a}$ .

Unter diesen Voraussetzungen ist also das Gleichgewicht nur abhängig von dem Verhältnis der  $\text{H}'$  und  $\text{Sb}^{+++}$ -Ionen. Hat sich dieses Verhältnis hergestellt, dann ist die ganz bestimmte Menge  $\text{Sb}^{+++} + \text{Sb}(\text{OH})_3$  gelöst, gleichgültig, welcher Art das Anion  $\text{X}$  auch sei. Jede Vermehrung von  $\text{Sb}^{+++}$ , jede Minderung von  $\text{H}'$ , bringt  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  zum Ausfallen. Jede Vermehrung von  $\text{H}'$  oder jede Verminderung von  $\text{Sb}^{+++}$  ermöglicht als Bodenkörper eingeführtem  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  oder  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  sich zu lösen.