

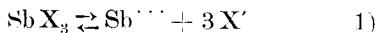
Indigopulver L. B. A. S. F. 800-fach vergrößert.

## Über Salze des Antimons mit organischen Säuren I.

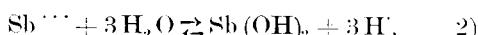
VON EDUARD JORDIS.

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.

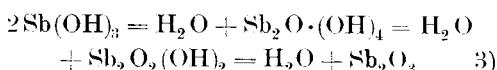
Die Zersetzung durch Wasser ist eine Folge der Hydrolyse. Die primär durch Dissoziation:



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



wodurch schwerlösliches Stibiohydroxyd und weiterhin durch Anhydrisierung:



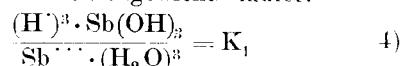
schließlich Stibooxyd entsteht.

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

ische gleichmäßig in 9 cem Glycerin verteilt. Je ein Tropfen gab die nebeneinander stehenden 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 Mol  $H^+$ , so daß die Lösung stark sauer werden muß. Denn die Bedingung des Gleichgewichts lautet:



Hierin bedeuten die Symbole die Konzentrationen der Stoffe.

Jeder Vermehrung von  $Sb^{+++}$  kann also nur eine in der dritten Potenz erfolgende Steigerung von  $H^+$  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  $Sb(OH)_3$  gesättigt ist, konstante Temperatur vorausgesetzt, dann werden die Faktoren  $Sb(OH)_3$  und  $(H_2O)^3$  konstant, und die Gleichung erhält die Form  $\frac{(H^+)^3}{Sb^{+++}} = K_{1a}$ .

Unter diesen Voraussetzungen ist also das Gleichgewicht nur abhängig von dem Verhältnis der  $H^+$  und  $Sb^{+++}$ -Ionen. Hat sich dieses Verhältnis hergestellt, dann ist die ganz bestimmte Menge  $Sb^{+++} + Sb(OH)_3$  gelöst, gleichgültig, welcher Art das Anion X auch sei. Jede Vermehrung von  $Sb^{+++}$ , jede Minderung von  $H^+$ , bringt  $Sb(OH)_3$  zum Ausfallen. Jede Vermehrung von  $H^+$  oder jede Verminderung von  $Sb^{+++}$  ermöglicht als Bodenkörper eingeführtem  $Sb(OH)_3$  oder  $Sb_2O_3$  sich zu lösen.

Durch diese einfachen Beziehungen muß das Verhalten jeder wässerigen Lösung eines beliebigen Antimonsalzes eindeutig geregelt werden. Erschwerend für die Deutung sind natürlich alle Einflüsse, welche auf irgend einen der Faktoren in den vorstehenden Gleichungen einwirken.

Bei der Dissoziation gemäß Gleichung 1) wird die Menge der Ionen bestimmt durch den Dissoziationsgrad und die Verdünnung. Die Gleichung, eingeschränkt durch 2), genügt aber nur dann hinreichend, wenn X eine starke Säure ist. Bei schwachen Säuren wird ein weiterer Vorgang bemerkbar:



d. h. es bildet sich undissozierte Säure. Bei den starken, zu über 90% dissozierten Säuren tritt dadurch indessen keine nennenswerte, bei schwachen wenig dissozierten Säuren aber eine sehr wesentliche Verminderung der  $H^-$ -Ionen ein, zumal die Gegenwart des gleichionigen Salzes  $SbX_3$  den Dissoziationsgrad der Säure noch mehr vermindert. Diese Nebenreaktion bewirkt, daß der Vorgang im Sinne der von links nach rechts gelesenen Gleichung 2) fortschreitet, d. h. also, daß, je schwächer der Säureteil X ist, umso weitgehender bei äquivalenter Verdünnung die Zersetzung vorschreiten muß, ehe das vor-

stehend erwähnte Verhältnis  $\frac{Sb^{...}}{H^-}$  für diese

Verdünnung erreicht ist.

Zugleich folgt daraus, daß die Menge Antimon, die überhaupt gelöst werden kann, ohne weiteres nach 4) bestimmt ist durch die Maximalkonzentration an  $H^-$ -Ionen, die irgend eine Säure überhaupt zu geben vermag. Und da diese bei schwachen Säuren gering ist, so werden solche auch bestenfalls nur beschränkte Mengen Antimon lösen können. Diese Folgerung gilt nur bei Gegenwart von Wasser. Die Existenz der Antimonsalze solcher Säuren an sich wird dadurch also nicht verneint! Aber schon Spuren von Wasser, wie sie ja durch die Reaktion selbst zwischen  $Sb_2O_3$  und der Säure  $HX$  entstehen müssen:  $Sb_2O_3 + 6HX = 2SbX_3 + 3H_2O$  zerstören sie. In der Tat kann man bei Abwesenheit allen Wassers eine ganze Anzahl solcher Salze darstellen.

Diese einfachen Folgerungen aus den Gesetzen über wässerige Lösungen, die ich schon früher<sup>1)</sup> gezogen habe, sind von anderer Seite<sup>2)</sup> bestritten worden, mit der Behauptung, die Oxysäuren folgten anderen Gesetzen.

<sup>1)</sup> Z. f. angew. Chemie 15, 907 (1902).

<sup>2)</sup> Moritz und Schneider, ibd. 16, 34 (1903). Die Ausführungen dieser Herren werde ich in Teil III dieser Arbeit besprechen.

Auch wurde eine aus dem Formelschema, das der Organiker seinen Oxysäuren gibt, hergeleitete Regel angegeben, der aber keinerlei allgemeine Bedeutung zukommt. Wenn die Gesetze der wässerigen Lösungen überhaupt Sinn haben, so müssen sie, auch ohne jede spezielle Hilfshypothese, gestatten, allein aus sich heraus die einschlägigen Verhältnisse einwandfrei darzustellen unter Herbeiziehung anderer einfacher allgemein chemischer Gesetzmäßigkeiten.

Und in der Tat ist das in den Gleichungen 4 und 4a festgelegte Gleichgewicht nicht ausschließlich von der Konzentration der  $H^-$ -Ionen bestimmt, sondern ebenso von derjenigen der  $Sb^{...}$ -Ionen. Neben der Stärke der Säuren, welche die  $H^-$ -Ionenkonzentration regelt, müssen also alle die „individuellen Einflüsse der Säure“ zutage treten, wie s. Zt. (l. c. S. 907) betont, welche die Konzentration der Antimonionen beeinflussen. Diese wird bestimmt nach Gleichung 1) durch den Ausdruck

$$\frac{Sb^{...} \cdot (X')^3}{SbX_3} = K_2, \quad (6)$$

d. h. den Dissoziationsgrad.

Für die Annahme, daß alle denkbaren Antimonsalze gleich stark dissoziert sein müßten, besteht nicht der geringste Grund. Die Menge Antimon, die in einer Lösung von konstanter Temperatur vorhanden ist, setzt sich zusammen aus:

$$SbX_3 + Sb^{...} + Sb(OH)_3 = \Sigma Sb, \quad (7)$$

von denen  $Sb^{...}$  und  $Sb(OH)_3$  durch die Gleichgewichtsbedingung 4) bestimmt sind; die Menge  $SbX_3$  ist gegeben durch den Dissoziationsgrad, da durch diesen die verlangte Menge  $Sb^{...}$  geliefert werden soll. Da nun nach 6):

$$SbX_3 = \frac{1}{K_2} \cdot Sb^{...} \cdot (X')^3$$

ist, so erhält man unter Benutzung von 4):

$$SbX_3 = \frac{1}{K_1 \cdot K_2} \cdot \frac{Sb(OH)_3 \cdot (H^-)^3 \cdot (X')^3}{(H_2O)^3} \quad (8)$$

Damit ist aber auch  $\Sigma Sb$  vollkommen für jeden Fall bestimmt. Da nun in 8)  $Sb(OH)_3$  durch die Löslichkeit festgelegt ist, die nicht überschritten werden kann, so kann bei gleicher Konzentration und Temperatur und bei Säuren gleicher Affinität nur dann  $\Sigma Sb$  verschieden sein, wenn die verglichenen Salze im Dissoziationsgrad abweichen.

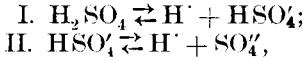
Dies tritt nun gerade bei Weinsäure zutage. Eine wässerige Lösung von z. B. Antimontrichlorid, die durch Verdünnung getrübt wurde, wird auf Zusatz von Weinsäure wieder klar und kann dann sehr weitgehend

verdünnt werden. Hier ist es nicht die Vermehrung der  $H^+$ , sondern die Verminderung der  $Sb^{III}$ -Ionen, welche diese Erscheinung verursacht.

In solchen Fällen pflegt man zu sagen, das Antimon werde Bestandteil eines „komplexen Ions“ und verschwinde infolgedessen aus der Lösung. Diese Art der Bezeichnung ist geeignet, die komplexen Ionen, bezw. Verbindungen in Gegensatz zu den anderen zu bringen, als etwas Besonderes, vielleicht eigenen Gesetzen Folgendes. Sie bietet in keiner Weise Aufklärung weder über die Natur des Vorganges, noch über die Möglichkeit, ihn mit dem Verhalten nicht komplexer Ionen unter einheitliche Gesichtspunkte zu bringen.

Diese bestehen aber durchaus und springen in die Augen, wenn man den Begriff des „komplexen“ Salzes genauer faßt. Nahe verwandt mit den komplexen sind die Doppelsalze, die sich von jenen durch die geringere Beständigkeit in wässriger Lösung unterscheiden. Beiden gemeinsam ist, daß sie mindestens drei Bestandteile enthalten, nämlich einen mehrwertigen und zwei einwertige, also bei volliger Dissoziation mindestens drei Ionen: zwei Kationen und ein Anion oder umgekehrt bilden sollten. Derartige Salze sind nun auch unter den nicht komplexen wohlbekannt, denn z. B.  $NaHSO_4$  entspricht genau der gegebenen Definition. Ja schon Schwefelsäure:  $H_2SO_4$  genügt ihr, denn sie enthält zwei, hier gleiche, Kationen, auf ein Anion.

Derartige Salze zeigen nun die ganz charakteristische Eigenschaft der stufenweisen Dissoziation, welche z. B. ausgedrückt wird durch:



oder schematisch:



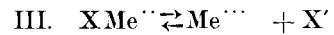
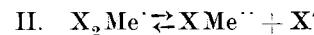
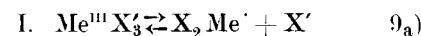
Bei dieser wird also nicht, wie man es ja auch erwarten könnte, entsprechend der fortschreitenden Verdünnung gleichmäßig an allen  $Me_2X$ -Molekülen 2  $Me^+$  abgespalten, sondern zuerst vorwiegend der eine Bestandteil, dann erst in bestimmtem Verhältnis auch der zweite, so daß eine Zeitlang nicht nur drei, sondern vier verschiedene Stoffe in der Lösung vorhanden sind. Diese stufenweise Dissoziation ist dadurch gekennzeichnet, daß immer der Vorgang der ersten Stufe reichlicher erfolgt, als der der folgenden, so zwar, daß gewöhnlich die folgenden Stufen um so mehr zurücktreten, je reichlicher die erste auftritt<sup>3)</sup>. Diese Verminderung kann sehr bedeutende Beträge aufweisen<sup>4)</sup>.

<sup>3)</sup> W. A. Smith, Z. physikal. Chem. **25**, 144—177. 193—264 (1898).

<sup>4)</sup> Smith, I. e., J. L. R. Morgan, Z. physikal. Chem. **17**, 513—535 (1895).

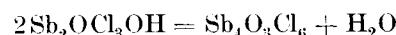
Betrachtet man von diesem Gesichtspunkte aus die Doppelsalze und komplexen Verbindungen, so sind die ersteren solche, bei denen die Dissoziationsstufen wenig verschieden sind, letztere solche, bei denen große Unterschiede vorliegen. Es handelt sich also nur um Unterschiede des Grades, nicht der Art, und es muß notwendigerweise eine Stufenleiter geben, an deren einem Ende z. B. u. a. die Alaune, an deren anderem die Ferrocyanide und Metallammoniak des Kobalts usw. stehen. Bei dieser Anschauungsweise verschwindet der Mangel, welcher der Unterscheidung von Komplexen und Doppelsalzen anhaftet, daß offenbar doch ganz analoge Körper, wie die Metallammoniak des Kupfers und Kobalts zwei verschiedenen Gruppen zugeteilt werden müssen, oder daß man, je nach der Verdünnung, bald diese, bald jene Klasse als gegeben erachten kann.

Die erörterte Anschauungsweise läßt sich ohne weiteres auch anwenden, wenn auf ein Kation mehrere Anionen kommen. Man erhält dann entsprechend 9) hier schematisch z. B.:



Damit läßt sich zwanglos die Bildung basischer Salze darstellen, selbst dann, wenn Verwicklungen vorliegen. Man ersieht das sofort am Beispiel des Antimons, bei dem Hydrolyse und Anhydrisierung eintreten. Die Vorgänge sind in der folgenden Tabelle (s. S. 44) übersichtlich geordnet.

Jede der angeführten Stufen, bezw. Ge- menge, entsprechend einer bestimmten Ver- dünnung, ist also imstande, einen definierten Körper zu geben, dessen Formulierung durchaus allgemeinen chemischen Grundsätzen entspricht. Ja, die sechs unterstrichenen Körper sind keineswegs die einzigen, die denkbar sind! Denn bei der großen Neigung des Antimons zur Wasserabspaltung erscheint die Bildung von:



und:



ganz plausibel, und wenn man das zugibt, so dürfte sich von<sup>5)</sup>  $Sb_4O_3Cl_6$  die Reihe:  $Sb_4O_3 \cdot Cl_4O$ ;  $Sb_4O_3 \cdot Cl_2O_2$ <sup>6)</sup> ableiten lassen, deren zweites Glied als  $2Sb_2OCl_2(OH)_2$

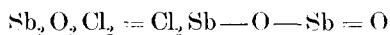
<sup>5)</sup> Sabanejeff, Berl. Berichte **4**, 408.

<sup>6)</sup> Und folgerichtig  $Sb_4O_3 \cdot O_3$  isomer mit  $(2Sb_2O_3)$ .

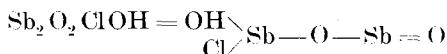
Stufe*)		dissoziiert	hydrolysiert	Anhydrid	bisher angesprochen als
1	$\text{SbCl}_3$	$\text{Sb} \cdot \text{Cl}_2 + \text{Cl}'$	$\text{Sb} \frac{\text{OH}}{\text{Cl}_2}$	$\text{Sb}_2\text{OCl}_4$	$\text{SbCl}_3 + \text{SbOCl}$
2	$\text{Sb} \cdot \text{Cl}_2$	$\text{Sb} \cdot \text{Cl}' + \text{Cl}'$	$\text{Sb} \frac{(\text{OH})_2}{\text{Cl}}$	$\text{SbOCl}$	—
3	$\text{Sb} \cdot \text{Cl}$	$\text{Sb} \cdot \text{Cl}' + \text{Cl}'$	$\text{Sb}(\text{OH})_3$	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	—
1 + 2	$\text{SbCl}_3$ $\text{Sb} \cdot \text{Cl}_2$	$\text{Sb} \cdot \text{Cl}_2 + \text{Cl}'$ $\text{Sb} \cdot \text{Cl} + \text{Cl}'$	$\text{Sb} \frac{\text{Cl}_2}{\text{OH}}$ $\text{Sb} \frac{(\text{OH})_2}{\text{Cl}}$	$\text{Sb}_2\text{OCl}_3 \cdot \text{OH}$ oder $\text{Sb}_2\text{OCl}_4 + \text{Sb}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$	$\text{SbCl}_3 \cdot 3\text{SbOCl}$ oder $2\text{SbCl}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$
2 + 3	$\text{Sb} \cdot \text{Cl}_2$ $\text{Sb} \cdot \text{Cl}$	$\text{Sb} \cdot \text{Cl}' + \text{Cl}'$ $\text{Sb} \cdot \text{Cl}' + \text{Cl}'$	$\text{Sb} \frac{\text{Cl}}{(\text{OH})_2}$ $\text{Sb}(\text{OH})_3$	$\text{Sb}_2\text{O}_2\text{ClOH}$ oder $\text{Sb}_2\text{O}_2\text{Cl}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$	$\text{Sb}_4\text{O}_6\text{Cl}_2$ oder $2\text{SbOCl} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$
1 + 3	$\text{SbCl}_3$ $\text{Sb} \cdot \text{Cl}$	$\text{Sb} \cdot \text{Cl}_2 + \text{Cl}'$ $\text{Sb} \cdot \text{Cl}' + \text{Cl}'$	$\text{Sb} \frac{\text{Cl}_2}{\text{OH}}$ $\text{Sb}(\text{OH})_3$	$\text{Sb}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$	$2\text{SbOCl}$

\*) Diese Stufen finden sich in einer Lösung natürlich nebeneinander!

—  $2\text{H}_2\text{O}$  erscheint. Darnach würden also noch Isomere bestehen z. B.:



und:  $\text{Cl}—\text{Sb} = \text{O}_2 = \text{Sb}—\text{Cl}$ ;



und:  $\text{OH}—\text{Sb} = \text{O}_2 = \text{Sb}—\text{Cl}$ .

Daß derartige Körper in der Tat vorliegen, erscheint nach allen Literaturnachrichten fast sicher, besonders aber nach den Angaben der Herren van Bemmelen, Meerburg und Huber<sup>7)</sup>, die auch das sehr elegante Verfahren zum Nachweis benutzen, solche Kristalle unbekannter Art in die Mutterlauge bekannter zu bringen. Sind beide identisch, so erfolgt nichts; sind sie verschieden, so verändert sich der Kristall unter Bildung eines neuen Gleichgewichtes. Der Gruppe  $\text{Sb}_4\text{O}_n$  ( $n = 3, 5, 7$ ) begegnet man häufiger in der Literatur<sup>8)</sup>; die weiteren Arbeiten genannter Forscher werden die experimentelle Entscheidung über die Brauchbarkeit vorstehender Ausführungen jedenfalls erbringen.

Die Bildung derartiger Körper erschwert das Studium der Verhältnisse bei Antimonsalzen sehr beträchtlich, da sie als weitere, aber durchaus nicht letzte Verwicklung der eingangs erörterten einfachen Gesetzmäßigkeiten auftritt. Denn allem Anscheine nach<sup>9)</sup>

zeigen die Antimonsalze auch noch weitgehende Isomorphie, wodurch die Isolierung bestimmter Verbindungen sehr zeitraubend und schwierig wird. Indessen lassen sich alle diese Schwierigkeiten auf Grund der modernen Anschauungen beheben. Wo Abweichungen von dem eintreten, was vorausgesagt wurde, sind nicht die angewandten Gesetze falsch, sondern es liegen dann Komplikationen vor, denen nachgegangen werden kann.

Wendet man nun die gewonnenen Anschauungen auf das Verhalten des Brechweinsteines an, so erhält man auch hier ein einfaches und einleuchtendes Bild. Denn seine Formel  $\text{K} \cdot \text{SbO} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  enthält zwei basische und einen sauren Bestandteil. Die stufenweise Dissoziation setzt hier zuerst beim Kalisalz, und zwar sehr kräftig ein, folglich sind die anderen Stufen entsprechend geringer ausgebildet. Der Umstand, daß der Brechstein auch in verdünnter Lösung längere Zeit beständig bleibt<sup>10)</sup>, während die freie Säure des Salzes, also  $\text{H} \cdot \text{SbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , bei der Dissoziation der ersten Stufe kleiner sein muß, als beim Kaliumsalz, die übrigen Stufen also entsprechend reichlicher dissoziert sind, spontan zersetzt wird<sup>11)</sup>, beweist die Richtigkeit dieser Anschauung. Wie man die einzelnen Stufen formulieren will, ist Geschmackssache, solange experimentelle Unterlagen fehlen. Doch kann die folgende Reihe in vier Stufen Anspruch auf Wahrscheinlichkeit machen:

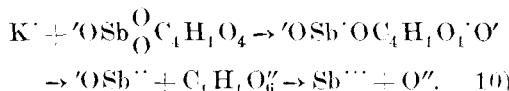
<sup>7)</sup> Z. anorg. Chem. **33**, 272—310 (1903).

<sup>8)</sup>  $\text{Sb}_4\text{O}_3\text{Fl}_6$ ;  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2(\text{Br}_2\text{J}_2)$ ;  $\text{Sb}_4\text{O}_3\text{S}_3$  (isomeres  $\text{Sb}_4\text{O}_6 = 2\text{Sb}_2\text{O}_3$ );  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{SO}_4[(\text{NO}_3)_2, (\text{OH})_2]$ ;  $\text{Sb}_4\text{O}_7 \cdot (\text{OH})_2$ ;  $\text{Sb}_4\text{S}_5(\text{SH})_2$ ;  $[(\text{SK})_2]$ ;  $\text{Sb}_4\text{S}_6 \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}$ ; s. f. Oxalate.

<sup>9)</sup> van Bemmelen l. c. Jordis Berl. Berichte **36**, 2543 (1903).

<sup>10)</sup> Hädrich, Z. physikal. Chem. **12**, 495 (1893).

<sup>11)</sup> Clarke u. Stallo, Berl. Berichte **13**, 1788 (1880).



Darnach können nur wenig Sb<sup>+++</sup>-Ionen erwartet werden. Da aber nach Messungen von Herrn Kahlenberg<sup>12)</sup> dem Körper die doppelte Molekularform zukommt, also noch mehr Stufen bis zu Sb<sup>+++</sup> anzunehmen wären<sup>13)</sup>, so erscheint sein Verhalten durchaus verständlich. Denn diese verdoppelte Formel kommt vorerst scheinbar nur den Antimon-salzen der Oxysäuren in Gegensatz zu den anderen Säuren zu. Dadurch muß bei diesen das Verhältnis  $\frac{\text{Sb}}{\text{Sb X}_3}$  stark verkleinert, folglich die Menge SbX<sub>3</sub> stark vergrößert werden, und damit steht auch die Steigerung von ΣSb nach 7) im Einklang, die man bei allen Oxysäuren bemerkt, verglichen mit anderen Säuren gleicher Affinität.

Auch hier kommt wieder in Betracht, ob die Oxysäure ein- oder mehrwertig ist. Bei einer mehrwertigen, wie der Weinsäure, unterstützt die eigene Neigung des Säurerestes zu stufenweiser Dissoziation<sup>11)</sup> den in 10) skizzierten Vorgang. Bei einwertigen ist das nicht der Fall, hier wirkt nur die Eigenschaft des Sb<sup>III</sup> dafür. Infolgedessen werden solche Salze des Antimons auch weniger beständig sein, als die mit gleichstarken mehrwertigen Oxyäsuren. Wie groß der Unterschied ist, kann beim Mangel ausreichender experimenteller Grundlagen nicht vorhergesagt werden; bei Laktaten und Glykolaten macht er sich deutlich bemerkbar.

Wohl aber folgt ohne weiteres, daß in homologen Reihen, die streng vergleichbar sind, mit dem Molekulargewichte der Säure zugleich die Zersetzung, besonders in den ersten Gliedern der Reihe steigen muß. Denn da bei der stufenweisen Dissoziation unbedingt einmal das Säureion entsteht, alle Stufen aber durch irgend welche — vorerst allerdings noch ganz unübersehbaren — Gleichgewichtsbedingungen verknüpft sind, so setzt in diesem Momenten auch der in 5) gekennzeichnete Vorgang ein, der  $H^+$ -Ionen verbraucht, also nach 4), bzw. 2) den Grad der Hydrolyse und damit  $\Sigma Sb$  beeinflußt. Je stärker die Säure ist, umso geringer ist, wenn keine Komplikationen (Oxysalze) eintreten,

dieser Einfluß, und da die „Stärke“ vom Anfangsgliede jeder Reihe an sinkt, folgt unmittelbar das Gesagte daraus. Zugleich erkennt man ohne weiteres, wie Substitutionen in den Säuren (z. B.  $\text{NO}_2$ , Cl, C = C) wirken müssen.

Wie man sieht, sind die Einflüsse, welche die anfangs dargestellten einfachen Verhältnisse verwickelt machen, recht zahlreich; aber die Richtung, in der sie wirken, ist durchaus zu übersehen und jederzeit durch den Versuch kontrollierbar. Es gibt keinerlei „Ausnahme“! Denn in jedem Falle muß es möglich sein, sobald Widersprüche auftreten, eine neue Komponente als deren Ursache aufzufinden und entsprechend in Rechnung zu setzen. Derartige allgemeine Darstellungsweisen dürften aber wohl den eingangs erwähnten Spezialtheorien vorzuziehen sein.

Über die Versuche, welche ich über diesen Gegenstand angestellt habe, und bei denen mich meine Herren Assistenten Dr. Walther, später Dr. Meyer in dankenswertester Weise unterstützt haben, sollen die folgenden Abhandlungen Nachricht geben.

Erlangen

## Chemisches Universitäts-Laboratorium.

## „Über eine eigenartige Zerstörung von Wasserleitungsröhren.“

Von Professor Dr. MARTIN FREUND

(Mitteilung aus dem chem. Laboratorium des  
physik. Vereins zu Frankfurt a. M.)

Vortrag gehalten im Bez. Verein Frankfurt a. M. in der Sitzung am 20. Juni 1903.

In Frankfurt a. M. sind in den letzten Jahren wiederholt Brüche an Wasserleitungsröhren vorgekommen, bei welchen eine eigenartige Veränderung des Eisens beobachtet wurde.

Von dem Tiefbauamte wurde uns ein solches Wasserleitungsrohr, welches von einem in der Langestraß entstandenen Bruche herührte, übersandt, mit dem Ersuchen, die Ursache der Zerstörung festzustellen.

Gleichzeitig wurde uns ein Quantum des Erdreichs übermittelt, welches der Umgebung der Bruchstelle entnommen war.

Das Rohrstück bestand aus zwei Teilen, von denen der eine unbeweglich fest in der Muffe des anderen steckte. Nur der eine Teil war stark zerfressen und wies mehrere Löcher von Taler- bis Handgröße auf. Alle diese Löcher lagen in einer geraden Linie. Am anderen Rohrteile fand sich nur ein Loch vor, welches in derselben Linie lag. Wie die Lage des Rohrstückes in bezug auf den Verlauf dieser Linie gewesen sei, konnte das Tiefbauamt

<sup>12)</sup> Z. physikal. Chem. **17**, 605 (1895).

$$\begin{aligned}
 & \text{Schematisch z. B. } \text{K}_2\text{O}_2\text{Sb}_2\text{O}_4\text{R}_2 \rightarrow \text{K} \\
 & \text{KO} > \text{Sb}_2\text{O}_4\text{R}_2 \rightarrow \text{K} \cdot + \text{KO} > \text{Sb}_2\text{O}_4\text{R}_2 \rightarrow \\
 & \text{OSb} \cdot \text{ORO} \text{Sb} \overset{\text{O}'}{\underset{\text{O}}{\text{R}}} \text{O}' \rightarrow 2\text{OSb} \cdot \text{ORO}' \rightarrow \text{OSb} \cdot \\
 & \cdot \text{R} \overset{\text{O}''}{\underset{\text{O}''}{\text{O}}} \rightarrow \text{Sb} \cdots + \text{O}''.
 \end{aligned} \tag{10a}$$

<sup>14)</sup> W. A. Smith I. e. H. M. Dawson: Chem. Centralbl. 1903, II, 412.