

ist dieser Zweig chemischen Wissens immer noch im Wachstum begriffen und hat wieder manche schöne Früchte gezeitigt. Mit besonderer Befriedigung kann festgestellt werden, daß der deutschen Wissenschaft an dieser Entwicklung der größte Anteil zukommt, und daß deutscher Initiative die segensreiche Verbindung von Theorie und Praxis auch auf diesem Felde zu verdanken ist.

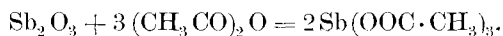
## ✓ Über Salze des Antimons mit organischen Säuren II.

VON EDUARD JORDIS UND WILHELM MEYER.

(Eingeg. d. 5. 12. 1903.)

Zur Prüfung der in der Abhandlung I (s. S. 41) entwickelten Anschauungen des einen von uns wurden mit einer Anzahl Säuren, Alkohole, Aldehyde usw. Versuche begonnen.

Man kann dabei das zu erwartende Gleichgewicht erreichen durch Sättigung einer bestimmten Lösung der Säuren usw. mit  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  oder durch Auflösen eines auf anderem Wege dargestellten Antimonsalzes zu der gleichen Konzentration. Der letztere Weg ist, wie sich schließlich herausstellte, der einfachere, gibt auch ohne weiteres Aufschluß über die Natur des Bodenkörpers. Denn diesen muß man stets wohl beachten, da Verbindungen ähnlich den Oxychloriden oder basische Salze darin erwartet werden und die Resultate, die man auf dem ersten Wege durch Bestimmung der gelösten Antimonmenge erhält, wesentlich trüben können. Die Darstellung der nötigen Antimonsalze ist nicht so schwierig, da  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  mit Anhydriden<sup>1)</sup> glatt reagiert, z. B. mit Essigsäureanhydrid:



Aus dem Produkt lassen sich die Salze nicht flüchtiger Säuren gewinnen. In anderen Fällen führt doppelte Umsetzung zum Ziel. Die Hauptschwierigkeit bereitet immer der Abschluß von Wasserdampf, der die Körper mehr oder weniger schnell zersetzt.

Das große Arbeitsgebiet, welches sich eröffnet, wurde vorerst nur angeschnitten, weil der Übertritt des anderen von uns in die Technik den Abbruch der Versuche herbeiführte. Doch bietet das umfangreiche vorliegende Material des Interessanten genug,

<sup>1)</sup> Inzwischen haben die Herren Amé Pictet und P. Genequand dieselbe Reaktion mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  u. a. ausgeführt. Berl. Berichte 36, 2216 (1903). — Die Darstellung eines kohlen-sauren  $\text{Sb}_2(\text{CO}_3)_3$  oder eines arsenigsäuren Antimons,  $\text{AsSbO}_3$ , hätte besonderes theoretisches Interesse.

um seine Veröffentlichung zu rechtfertigen. Die Versuche werden fortgesetzt.

Um unsere Versuche mit denen der Herren Moritz und Schneider<sup>2)</sup> vergleichbar zu machen, wurde zuerst die Löslichkeit von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  in verschiedenen Säuren geprüft. Die Herren haben meist Normallösungen verwendet, in denen aber schon fast völlige Zersetzung eintritt. In konzentrierteren Lösungen bleiben sehr merkliche Mengen Antimon gelöst.

Der Gang der Versuche, bei denen zahlreiche Schwierigkeiten zu überwinden waren, wurde schließlich wie folgt eingerichtet. Das benutzte Antimonoxyd,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , war von Kahlbaum bezogen worden; da es einen sehr geringen Gehalt an Chlor aufwies, wurde es mit Ammoniak durchgeschüttelt, sorgfältig ausgewaschen und im Wassertrockenschrank getrocknet. Es war chlorfrei, enthielt aber noch etwas Wasser und daher nur 98,3%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Für die Versuche war das offenbar ohne Bedeutung. Um festzustellen, ob ein Hydroxyd andere Zahlen ergeben würde, als das Oxyd, was nicht wahrscheinlich ist, wurde eine Paste davon vor jedem Versuch frisch bereitet:  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  wurde dazu in Salzsäure gelöst, die kalte Lösung in überschüssiges verdünntes Ammoniak gegossen, wobei sich der Niederschlag rasch absetzte, der wiederholt mit ammoniakalischem Wasser bis zur Chlorfreiheit dekantiert, dann genutscht und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion kalt ausgewaschen wurde. Die so auf der Nutsche erhaltene Paste zeigte bei sechs Darstellungen stets zwischen 72—73%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , so daß 72,5% als Mittelwert angenommen werden konnte;  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  fordert 83,64%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Je nach der Verdünnung der Säure usw. wurden 500, 250, 100 oder 50 ccm Lösung mit angemessenen Mengen  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und in einem Parallelversuch  $\text{Sb}(\text{OH})_3$ -Paste an der Schüttelmaschine geschüttelt. Die angewandte Menge Lösung richtete sich nach der vermuteten Löslichkeit des Antimons, um zur definitiven  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -Gehaltsbestimmung nach Entnahme täglicher Stichproben eine reichliche Menge Lösung zurückzubehalten. Bei schwachen Säuren usw. wurden davon 100 bis 200 ccm mit Jodlösung titriert. Ebenso richtete sich die Menge  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , bzw.  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  nach der erwarteten Löslichkeit; bei schwachen oder verdünnten Säuren usw. wurden 2,0 g, sonst entsprechend mehr genommen. Hierdurch erreichte man, daß sich die Lösungen über Nacht klar absetzten und am Morgen ohne weiteres Stichproben von 1 ccm bei

<sup>2)</sup> Z. f. physikal. Chem. 41, 129—138 (1902).

konzentrierteren, 5 ccm bei verdünnteren Säuren entnommen werden konnten. Diese wurden mit  $\frac{1}{15}$  oder  $\frac{1}{100}$  Jodlösung titriert, deren Gehalt natürlich häufig lege artis kontrolliert wurde. Die Titrationsen mit  $\frac{1}{100}$  Jodlösungen machten anfangs Schwierigkeiten, weil die

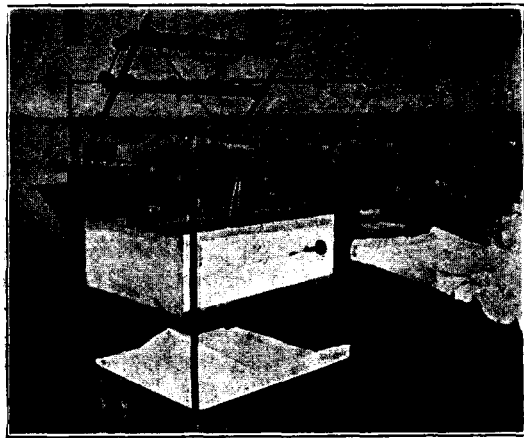


Fig. 1.

Endreaktion außerordentlich langsam eintritt. Der Ausweg, sofort eine überschüssige Menge davon, 5 oder 10 ccm, zuzusetzen und nach genau einer Stunde mit  $\frac{1}{100}$  Thiosulfat zurückzutitrieren, ergab eine für die Kontrolle des Reaktionsfortganges, und nur dazu dienten diese Titrationsen, genügende Genauigkeit.

Fast alle Lösungen nehmen die Hauptmenge des Antimons, das überhaupt gelöst werden kann, schnell auf, dann aber wird das Maximum, d. h. also das Gleichgewicht, (z. T. sehr) langsam erreicht.

War die Sättigung bei Zimmertemperatur (durchschnittlich  $20^\circ$ ) erreicht, so kamen die Kolben in die in Figur 1 u. 2 dargestellte Wanne, in der sie auf  $65^\circ$  erhitzt wurden. In ihr hatten zwölf Kolben Platz, die an den Schienen festgeklemmt waren, so daß sie bis zum Halse im Wasser standen, während zwölf durch einen Heißluftmotor mittels endloser Schnur angetriebene Rührwerke für kräftige Durchmischung der Lösungen sorgten. Abends wurden die Kolben samt den Rührern, mit denen sie vor Beginn der Versuche gewogen waren, aus dem Bade genommen und zurückgewogen, um verdampft Wasser zu ersetzen. Am anderen Morgen wurden die Proben gezogen, also wiederum bei Zimmertemperatur, und dann die neugewogenen Kolben wieder ins Wasser eingesetzt. Die Rührer bestanden aus Glasstäben mit schaufelartigem Ende, die in eine Hülse eingekittet sind. Die Hülse endet in einem kräftigen Stifte, der in einer Bohrung in der Achse der Schnurscheibe eingeschoben und mit Schraube befestigt wird. Das die Schnurscheiben tra-

gende Gitter besitzt ein Scharnier und kann ganz umgelegt werden, damit man bequem mit den Kolben hantieren kann.

War das Gleichgewicht erreicht, so wurde abgesaugt und Teile der Lauge wie des Bodenkörpers geprüft, die Lauge durch Versetzen mit absol. Alkohol, wobei Niederschläge entstehen, der abgesaugte und mit absol. Alkohol und Äther nachgewaschene Bodenkörper durch Titration. Durch das Erhitzen war die Hydratpaste teilweise anhydriert worden,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  aber nicht verändert, wie Leerversuche zeigten. Der Bodenkörper mußte also, wenn keine unlöslichen basischen oder Oxyverbindungen entstanden waren, wieder ungefähr 98,3 %  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ergeben. Die Parallelversuche dienten dabei zur gegenseitigen Kontrolle; die Ergebnisse stimmten stets vorzüglich überein. Der Rest der filtrierten Mutterlauge wurde dann nochmals zur Kontrolle mit neuem  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  erhitzt und in gleicher Weise Teile der Lauge und des Bodenkörpers geprüft.

Wenn die Bodenkörper sich verändert zeigten, wurde versucht, daraus das Antimon-salz durch Heißextraktion mit der Mutterlauge, die nach der Filtration in Eis kam, kristallinisch zu gewinnen oder den Körper sonstwie zu isolieren.

Nun wurde eine Probe der Mutterlauge im Verhältnis von 1 K:2 in ihr enthaltenen Äquivalenten-Säure vorsichtig mit Alkali ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) versetzt.

Die Lösungen in konzentrierter Ameisen-, Essig-, Propion- und Maleinsäure gaben

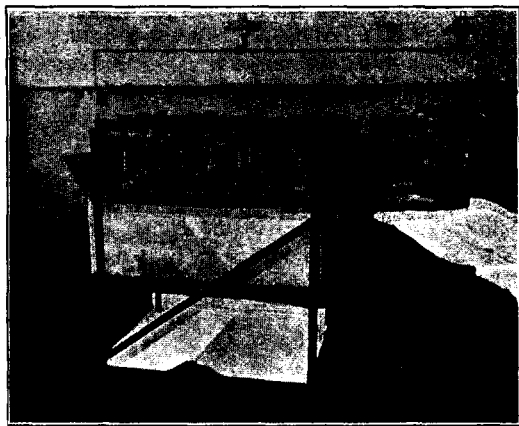


Fig. 2.

dabei sofort Niederschläge, die in konzentrierter Buttersäure nach 24 Stunden nur eine geringe Abscheidung, während verdünnte Lösungen der genannten und der Bernsteinsäure keine Veränderung erkennen ließen. Da nun die konzentrierten Lösungen schon durch Zusatz von Wasser allein zer-

setzt werden, spricht die Fällung durch KOH nicht gegen die Möglichkeit der Bildung eines löslichen Alkalisalzes; denn durch den Zusatz trat ja zugleich Verdünnung ein. Der Umstand, daß verdünnte Lösungen der gleichen Säure klar blieben, würde im Gegenteil für die Bildung sprechen, ebenso die langsame Zersetzung, die ja Brechweinstein und die ihm analogen Verbindungen der Milch- und Glykolsäure gleichfalls zeigen. Ferner enthielten diese alkalischen Lösungen ganz bestimmte Mengen Antimon, die in 100—200 ccm titriert werden konnten und in der Größenordnung nicht wesentlich von denen in saurer Lösung abwichen. Bei dem geringen absoluten Gehalt an Antimon aber ist damit der zwingende Beweis für die Bildung bei den genannten Säuren noch nicht erbracht. Dieser muß auf dem anderen oben erwähnten Wege angestrebt werden. Andere Säuren dagegen zeigen deutliche Steigerung des Antimongehaltes nach Zusatz von Alkali.

Diese alkalischen Lösungen wurden wie die sauren behandelt.

Nach Prüfung von Lösung und Bodenkörper und nach Isolierung gebildeter Salze wurde nun nochmals 1 Mol Alkali zugegeben, wodurch nicht immer alles Antimon gefällt wurde. Es ist ja bekannt<sup>3)</sup>, daß neutrale Kalisalze organischer Oxyssäuren Bleioxyd lösen; bei Antimonoxyd ist das also auch der Fall. Die zahlreichen Fragen, welche diese umfangreichen Vorversuche gezeitigt haben, bedürfen natürlich zu ihrer Beantwortung noch eingehender Bearbeitung und reichlicher Zeit.

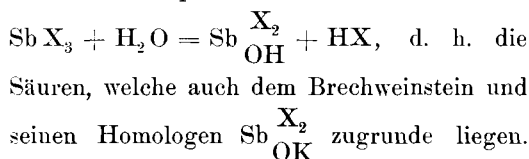
Einige der geprüften Säuren etc. lösen sich in Wasser nur wenig auf, reichlicher, wenn man Alkohol zusetzt. In solchen Fällen zeigte sich aber, daß auch geringe Zusätze von Alkohol z. B. schon 5—10 %, trotzdem dadurch die Konzentration der Säurelösung stark gesteigert wurde, die Löslichkeit des Antimons erheblich herabsetzen. Absol. Alkohol fällt daher auch aus allen Lösungen, die überhaupt titrierbare Antimonmengen enthalten, Salze aus. Dieselben sind aber keineswegs stets identisch mit den gelösten, vielmehr ändert sich das Verhältnis Sb: Säure in dem durch Alkohol erzeugten Niederschlag. Dies scheint übrigens eine ganz allgemeine Regel zu sein, so zwar, daß aus konzentrierteren Salzlösungen basischere, aus stark verdünnten zuweilen auch saurere Körper ausfallen. Die Versuche von C. Hensgen<sup>4)</sup> zeigen wohl den Weg zur Aufklärung.

<sup>3)</sup> L. Kahlenberg und H. W. Hillyer. Amer. chem. J. 16. 94—108 (1894).

<sup>4)</sup> Chem. Centralbl. 1901. II. 451.

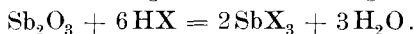
In der Literatur sind nur wenige Untersuchungen verzeichnet, die sich in der von uns eingeschlagenen Richtung bewegen. Bleisalze organischer Säuren sind fast immer, manchmal auch Arsen-, Wismut- und Zinnverbindungen dargestellt worden; sie gestatten Rückschlüsse auf die Konstitution hier gefundener Verbindungen. Die Literatur wird, soweit sie von uns gesammelt wurde, von Fall zu Fall zu besprechen sein.

Die Konstitution der einschlägigen Antimonsalze, besonders des Brechweinsteins, ist ja noch strittig<sup>5)</sup>. Die einfachste Form eines Antimonsalzes besitzt offenbar das Trichlorid mit dem Schema:  $\text{SbX}_3$ . Dieses Schema nicht auch für beliebige Säuren anzuwenden, liegt kein Grund vor; folglich darf man annehmen, daß Antimonsalze mit drei Säureäquivalenten bestehen. Diese geben aber leicht ein Äquivalent X ab und bilden



Der Analogie und Einfachheit wegen soll diese Anschauung bis zum Beweise des Gegenteils als Richtschnur dienen.

Die Bildung irgend eines Antimonsalzes muß, welches auch seine spezielle Konstitution sei, stets der allgemeinen Gleichung folgen:



Diese Reaktion ist eine gekoppelte (Ostwald), bei der die Wasserbildung nicht nebensächlich, sondern die Vorbedingung der Salzbildung ist, wie bei allen in der Spannungsreihe unterhalb des Wasserstoffs stehenden Metallen.

Durch die Salzbildung selbst entsteht also Wasser. Dadurch wird nicht nur die Gegenreaktion bei wasserfreien Reagenzien eingeleitet, sondern bei konz. Säurelösungen eine Verdünnung bewirkt, welche die Löslichkeit von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  usw. vermindert.

Stibiösungen unterliegen an der Luft der Oxydation, die wie Cooke 1880<sup>6)</sup> nachgewiesen hat, der Zeit der Einwirkung proportional verläuft. Nach Angaben von Moritz und Schneider steigt sie auch mit der Temperatur. Auch wir konnten in allen konzentrierteren Antimonsalzlösungen z. B. u. a. auch des Oxalats die Oxydation nachweisen.

Moritz und Schneider haben mehrfach bei ihren Versuchen ein „Überschießen“ der Werte bemerkt, d. h. die durch Titrationen

<sup>5)</sup> Jordis, Z. f. a. Ch. 15. 909 (1902).

<sup>6)</sup> Jahresbericht 1880, 334.

bewirkten Antimonbestimmungen zeigen ein Maximum der Löslichkeit an. Die Erscheinung hat verschiedene Ursachen, beruht aber vielfach auf Oxydation, durch welche  $\text{Sb}^{\text{III}}$  in  $\text{Sb}^{\text{V}}$  übergeht und sich der Bestimmung durch Jodlösung entzieht. In einigen Fällen wird der Rückgang auch durch Kristallisierung übersättigter Lösungen verursacht. Die Erscheinung dieser Oxydation ist deshalb sehr interessant, weil sie in einem reduzierenden Medium erfolgt (z. B. Milchsäure), und weil  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , soweit die Beobachtungen bis jetzt reichen, in den fraglichen Lösungen nicht entsprechend löslich ist.

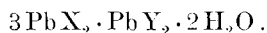
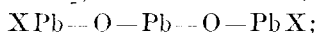
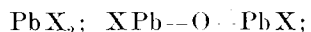
Die bisher vorliegenden Ergebnisse unserer auf eine längere Arbeitszeit angelegten und leider vorzeitig unterbrochenen Versuche geben wir nach zusammengehörigen Reihen geordnet wieder.

## I. Aliphatische Säuren.

### A) Einbasische.

#### 1. Ameisensäure.

Arsen-, Antimon- oder Wismutsalze sind nicht bekannt<sup>7)</sup>. Die Bleisalze entsprechen den Typen<sup>8)</sup>:



Die Sättigung mit  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ist nach 6 Stunden (= erste Probeentnahme) schon erreicht. 5 ccm der verdünnten Lösungen mit KOH neutralisiert und sofort mit weiteren 5 ccm Lösung versetzt (also  $\frac{1}{2}$  K: 1 Säure) geben keine Abscheidung: lösliches Kaliumsalz? Es lösen:

Konz.	Auf 2 Äquiv. Säure Äq. Alkali	Temp. *)	Zur Endtitration	% $\text{Sb}_2\text{O}_3$
1,0 - n.	—	20 u. 65°	5 ccm	ca.**) 0,0019
"	1 Na	65°	150l	0,002
4,26 "	—	20°	1	ca.**) 0,01
26,53 "	—	100°	1	0,23
"	1 K***)	"	1	0,47

\*) auf welche täglich durch 8h erhitzt wurde.

\*\*) ca. bedeutet, daß der Wert noch nicht kontrolliert ist, im Gegensatz zu den übrigen.

\*\*\*) Lösung erstarrt in der Kälte.

Die Lösungen erweisen sich schon bei der ersten Titration, d. h. am ersten Tage nach ca. 6—8 stündiger Einwirkung als mit Antimon gesättigt; bei den konz. nimmt der  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -Titer langsam ab.

Bei der 26,53-n.-Lösung schwärzte sich der Bodenkörper.

<sup>7)</sup> Diese Angaben erfolgen nach Beilsteins Handbuch.

<sup>8)</sup> xy = einwertige Säure, MeI, MeII = ein-, zweiwertiges Metall.

Fettsäuren bilden bekanntlich Chlorcalciumverbindungen, die durch Wasser und Alkohol glatt zerlegt<sup>9)</sup> werden sollen. Indessen dürfte doch wohl eher ein Gleichgewicht zu erwarten sein, bei dem eine Art von saurem Kalksalz entstehen könnte. Es schien interessant, wie sich solche Lösungen gegen Antimon verhalten:

1,49-n. (Ameisensäure + $\text{CaCl}_2$ ) + $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 1 ccm braucht:	Säuretitrier ccm KOH (0,03324)
nach 16h 100° 17,2 ccm Jodlösung (1 ccm = 0,0082367)	12,6
nach 24h 100° 20,3 ccm ..	12,6
" 32h " 23,65 " ..	12,5
" 40h " 25,7 " =	12,8
12,01% $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .....	
nach 48h 100° 25,3 ccm ..	12,5
" 56h " 23,85 " ..	12,3
" 64h " 19,95 " ..	12,1

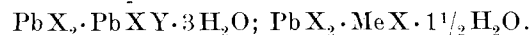
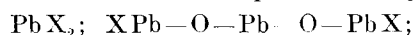
Die Zeiten geben an, wie lange die Lösung auf dem Wasserbade erhitzt worden war (je 8h täglich); über Nacht blieb sie dann bei Zimmertemperatur stehen.

Der Bodenkörper schwärzt sich auch hier,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  wird also reduziert.

Man bemerkt den langsamen Anstieg des Titers und dann ein schnelles Sinken; dasselbe dürfte hier der Abnahme des Säuretiters zuzuschreiben sein. Wasser zerstört die Verbindung nämlich sofort.

#### 2. a) Essigsäure.

Ein Wismutsalz,  $\text{BiO} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  also  $\text{X} \cdot \text{Bi} : \text{O}$ , aber keine Arsen- oder Antimonsalze sind erwähnt. Die Bleisalze entsprechen den Typen:



Sättigung mit  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  erfolgt am ersten Tage; bei konzentrierten Lösungen geht der Titer stark zurück. Alkali zersetzt die Lösungen, also scheinbar kein lösliches Alkalisalz.

Konz. der Säure	Auf 2 Äq. Säure Äq. Alkali	Temp.	Zur Endtitration ccm	% $\text{Sb}_2\text{O}_3$
1-n.	6,0%	—	20°	5 ccm ca. 0,0016
"	"	1 Na	20 dann 50°	200 190 ) 0,00155
20,15 "	113,2 "	(2 Versuche)	100°	1 0,58
17,20 "	103,3 "	—	"	1 0,42
17,05 "	102,4 "	—	"	1 0,30
16,85 "	101,2 "	—	"	1 0,16
16,68 "	100,2 "	—	"	1 0,16
16,59 "	99,6 "	—	"	1 0,14

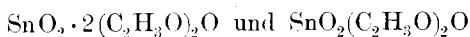
Der  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -Gehalt sinkt mit dem Titer der Säure, aber sehr viel stärker, entsprechend der in der dritten Potenz wirkenden Masse des Wassers. Die Verdünnung erfolgte

<sup>9)</sup> Beilstein, I, 386.

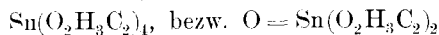
hier von selbst infolge der Reaktion und der hygroskopischen Eigenschaft des Eisessigs. Die Bodenkörper enthalten 96,85—96,91%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  statt 98,3%, also ein unlösliches Acetat, analog  $\text{BiO} \cdot \text{X}$  wird man  $\text{SbO} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  darunter vermuten dürfen.

## 2. b) Essigsäureanhydrid.

Beilstein führt nur an:



die aber richtiger als:



zu formulieren sind.

Mit Antimonoxyd erhält man glatt das Antimonsalz. Zu dem Zwecke erhitzt man 1 Mol  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  mit 5 Molen Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler, bis alles gelöst ist. Beim Erkalten scheidet sich das Salz als Brei von Kristallen ab. Diese werden schnell abgenutzt, erst mit etwas Essigsäureanhydrid, dann mit wenig ganz absolutem Äther nachgesaugt und sofort auf ganz trockenem Tonteller in einen frischbeschickten Schwefelsäure-Exsikkator gebracht. Sie müssen alsbald luftdicht verschlossen werden, halten sich aber dann. Sie entwickeln an der Luft durch Einwirkung des Wasserdampfes heftig Essigsäure und zerfallen dabei. Auch in einem länger benutzten Exsikkator mit schon verdünnter Schwefelsäure werden sie zersetzt.

Die Analyse ergab:

a) 0,1636 g brauchen:

$$1,85 \text{ ccm KOH} = 0,09188 \text{ g KOH} \\ = 59\% \text{ CH}_3\text{CO}_2$$

$$16,4 \text{ „ Jodlsg.} = 0,1405 \text{ g J} \\ = 40,64\% \text{ Sb};$$

b) 0,1900 g brauchen:

$$2,1 \text{ ccm KOH} = 0,1018 \text{ g KOH} \\ = 57,67\% \text{ CH}_3\text{CO}_2$$

$$19,15 \text{ „ Jodlsg.} = 0,1680 \text{ g J} \\ = 40,86 \text{ Sb};$$

$$\text{berechnet: Sb}(\text{Ac})_3 \text{ 40,38\% Sb} \\ \text{und 59,65\% C}_2\text{H}_3\text{O}_2.$$

b) ist die aus demselben Wägeröhrchen entnommene zweite Portion; das Öffnen und Ausschütten der Probe a), wobei die durch mehrere Wasserbäder sehr feucht gewordene Luft des Zimmers in das Gläschen eindringen mußte, genügte, um den Gehalt an Essigsäure derart herabzusetzen.

Proben anderer Darstellung ergaben nach Aufbewahrung in einem länger benutzten Exsikkator:

$$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 : 40,72\% ; 40,72\% \\ \text{Sb} : 50,80 \text{ „} ; 50,31 \text{ „}$$

und nach Behandlung mit frisch über Natrium destilliertem Äther:

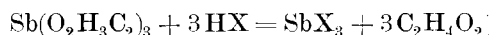
$$22,58\% \text{ C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \text{ und } 62,3\% \text{ Sb}$$

$\text{Sb}(\text{OH})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  verlangt:

$$27,71\% \text{ C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \text{ und } 56,32\% \text{ Sb}.$$

Dennoch darf bei der Darstellung zum Nachwaschen Äther genommen werden, da der unzersetzte Körper in Äther unlöslich ist, ebenso in Ligroin, kaltem Äthyl- und Amylalkohol; etwas löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in warmem absol., über CaO destilliertem, Alkohol und in kaltem Wasser, welches ihn erst beim Erwärmen zersetzt. Dies scheint ein Widerspruch gegen die leichte Zersetzlichkeit durch Wasserdampf, dürfte aber so zu erklären sein, daß durch viel Wasser sofort eine die Einwirkung behindernde Schicht amorphen Antimonhydroxyds auf den Kristallen entsteht. In Essigsäureanhydrid, noch reichlicher in Eisessig löst sich der Körper leicht auf.

Mit anderen wasserfreien, nicht- oder schwerflüchtigen Säuren ist offenbar die Reaktion:



zu erwarten, durch welche nach dem Abdestillieren der gebildeten Essigsäure andere Antimonsalze dargestellt werden können. Diese Methode ist besonders dann am Platze, wenn die Säureanhydride einen hohen Schmelzpunkt haben. Die weitere Untersuchung über diese Reaktionen ist im Gange.

## 2c. Gechlorte Essigsäuren.

### a) Monochloressigsäure.

Antimon- und ähnliche Salze sind unbekannt. 7,4-n. = 70,22% Lösung: kalt digeriert nach vier Tagen ca. 0,97%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Der Gehalt bleibt auch nach 20 Tagen konstant, steigt nach 4 + 8 + 8 + 8stündigem Digerieren auf dem Wasserbade bis ca. 0,11%, die Säure ist dann noch 7,386-n. = 69,798%. Der Bodenkörper enthält nur 79,43%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , also ein Salz. Die Mutterlauge nochmals 8h mit neuem  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  erhitzt, zeigt nunmehr 0,15%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Da Monochloressigsäure durch anhaltendes Kochen mit Wasser in HCl und Glykolsäure gespalten wird, so muß man vorsichtig arbeiten; eingetretene Zersetzung würde die Löslichkeit sehr stark steigern. Das Salz im Bodenkörper wurde nicht gewonnen, da der Versuch verunglückte.

### β) Dichloressigsäure.

Entsprechende Salze sind nicht bekannt. Die Säure ist gegen Wasser recht beständig (Beilstein).

Eine 71,27% = 5,527-n. Lösung enthält nach 53stündigem Schütteln innerhalb vier Tagen, wobei der Titer langsam steigt, ca. 0,2%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , wobei die Säure auf 68,87% = 5,372-n. sinkt. Nach 19stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad in drei Tagen sind 0,23%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  gelöst. Der Bodenkörper enthält 94,77%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , also geringere Mengen eines Körpers, als die vorige Säure. Erneutes Erwärmen mit neuem  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  läßt die Mutterlauge unverändert. Sie wurde auf dem  $\text{H}_2\text{O}$ -Bade eingeeengt und darauf mit Äther versetzt, wobei ein weißer Niederschlag entstand. 0,0344 g davon verbrauchen 0,03729 g Jod = 51,25% Sb = 0,427 Mol. Diese erfordern  $0,427 \times 16 = 6,830\%$  O, so daß der Rest auf 100% = 41,89% organische Substanz = 0,328 Mol.  $\text{CCl}_3\text{H} \cdot \text{CO}_2$  sein würden. Man hätte dann ein schon zersetztes Salz  $\text{O} = \text{Sb} - \text{O}_2\text{CHCl}_2$  vor sich, das rein 45,46% Sb und 48,46%  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{HO}_2$  verlangen würde.

#### γ) Trichloressigsäure.

Bekannt ist ein Bleisalz  $\text{PbX}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Die Säure zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Chloroform und Kohlensäure, die beide die Löslichkeit von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  nicht erhöhen.

Eine 87,22% = 5,34-n. Lösung enthält nach 24<sup>h</sup> ca. 0,1%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , nach 20 Tagen ist der Gehalt etwas gestiegen. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad, 20<sup>h</sup> in drei Tagen steigt der Gehalt auf dauernd 0,15%, trotzdem die Säure stark nach Chloroform riecht und nur noch 39,36% = 2,41-n. ist. Aus der Lauge fällt Alkohol einen Körper. Der Bodenkörper enthält viel organische Substanz und wird daher mit der Mutterlauge wiederholt heiß extrahiert, wobei Ströme von Chloroform entweichen, aber 0,38 g eines kristallinen Körpers erhalten werden. Derselbe enthält 38,81% Sb;  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{Sb}(\text{OH})_2$  würde 37,93% Sb fordern.

Beim Versuch, den Bodenkörper mit gewöhnlichem Alkohol im Soxhlet zu extrahieren, entsteht eine feine Aufschlammung, die durchs Filter läuft. Sie besteht aus zwei Körpern, einem a), der sich rasch absetzt und rein weiß ist, und einem b), der nur sehr langsam zu Boden sinkt und gelb ist. Beide lassen sich aus Eisessig umkristallisieren. Die Analyse ergibt für

a) 0,2058 g = 0,2534 J = 58,22% Sb

b) 0,1756 g = 0,2256 J = 60,77 „ „

#### 3. Propionsäure.

Bleisalze sind bekannt, solche von Arsen, Wismut und Antimon nicht.

Typen:  $\text{PbX}_2$ ;  $\text{PbX}_4$ ;  $\text{XPb} - \text{O} - \text{Pb} - \text{O} - \text{PbX} \cdot 2\text{XPb} - \text{O} - \text{PbX}$ ;  $5\text{PbX}_2 \cdot 4\text{Me}^{\text{II}}\text{X}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

1-n. Säure 20<sup>0</sup> 5 ccm ca. 0,001%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$   
 „ 2S:1Na 20 u. 65<sup>0</sup> 100 „ 0,001 „ „  
 99,47% = 12,81-n.  
 Säure 100<sup>0</sup> 2 „ 0,11 „ „

#### 4. Buttersäure.

Nur das Bleisalz  $\text{PbX}_2$  ist bekannt.

1-n. Säure 20<sup>0</sup> 5 ccm ca. 0,0009%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$   
 „ 2S:1Na 20 u. 65<sup>0</sup> 100 „ 0,0009 „ „  
 42,75% = 4,85-n.

20 u. 100<sup>0</sup> — —

Bodenkörper enthält 98,8%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$

do. 2S:1K 100<sup>0</sup> — —

Bodenkörper enthält 98,8%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$   
 79,77% = 9,06-n. 100<sup>0</sup> 100 ccm 0,094%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Die Veränderungen, die bei 3. und 4. durch Zugabe von Alkali entstehen, ließen sich nicht deutlich erkennen.

#### Zusammenfassung:

Ameisensäure:  $\text{K}^{10)} = 0,0214$

1-n. 4,3-n. 26,5-n.  $\text{CaCl}_2$ , 1,5-n.  
 allein: — 0,01% 0,23% 12,0%,  
 2:1 Na 0,0020% — 0,46% —

Essigsäure:  $\text{K} = 0,00180$

1-n. 17,2-n. 17,05-n. 16,85-n. 16,59-n.  
 allein: — 0,42% 0,30% 0,16% 0,14%  
 2:1 Na 0,0016% — — —

Propionsäure:  $\text{K} = 0,00134$

1-n. 12,81-n.  
 allein: — 0,11%  
 2:1 Na 0,0010% —

Buttersäure:  $\text{K} = 0,00149$

1-n. 9,06-n.  
 allein: — 0,094%  
 2:1 Na 0,0009% —

Nach Moritz und Schneider werden „Spuren“ gelöst, „jodometrisch nicht bestimmbar“, kleiner als 0,003%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (l. c. p. 134). Die Angaben sind also qualitativ für verdünnte Lösungen richtig.

$\text{K}^{11)}$  Monochloressigsäure

0,155 7,4-n. } Bodenkörper verunglückt!  
 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  : 0,15 % } 79,43 %  $\text{Sb}_2\text{O}_3$

Dichloressigsäure

5,14 5,4-n. } Laugenkörper:  
 } 51,25% Sb  
 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  : 0,23 % } ( $\text{O} = \text{Sb} \cdot \text{O}_2\text{C}_2\text{HCl}_2$  ?)

<sup>10)</sup> Ostwald, Z. physikal. Chem. 3, 174—179 (1889).

<sup>11)</sup> Ostwald, Z. physikal. Chem. 3, 174 bis 177 (1889).

### Trichloressigsäure

121 2,41-n. } Bodenkörper,  
mit Mutterlauge extrahiert:  
38,81 % Sb  
Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,15 % } [(OH)<sub>2</sub>SbO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> ?]  
do. mit Alkohol extrahiert:  
a) weiß 58,22 % Sb  
b) gelb 60,77 % Sb

Essigsäureanhydrid: Sb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.

Die letzten drei Säuren und das Anhydrid wurden von Moritz und Schneider nicht berücksichtigt.

Aus dem Material, trotzdem es lückenhaft geblieben ist, ergibt sich deutlich der voraus-

gesagte ungemein große Einfluß des Wassers, besonders der ersten Spuren. Auch sieht man, wie die Löslichkeit mit steigender Reihe der Homologen, d. h. mit sinkender „Stärke“, abnimmt, dagegen mit zunehmender Substitution durch Cl, d. h. mit steigender „Stärke“, wächst. Die Wichtigkeit der Bodenkörperanalyse wurde besonders bei den chlorierten Essigsäuren klar, bei denen auch merkwürdige Komplikationen eintraten.

Antimonsalze lassen sich mit Säureanhydriden bequem darstellen, sei es direkt oder über das Triacetat hinweg. Versuche mit doppelter Umsetzung wurden begonnen.

(Fortsetzung folgt.)

## Referate.

### I. 4. Chemie der Nahrungs- und Genußmittel.

Vorrichtung zur Abscheidung des Fettes bei Apparaten zur Verarbeitung von Tierteilen auf Düngermehl, Leim und Fett. (Nr. 146795. Kl. 16. Vom 16./2. 1902 ab. E. Clarenbach in Berlin.)

Die wesentlichen Eigenschaften der neuen Einrichtung sind erstens völlige Trennung des Fettes von Betriebsdampf, daher Verhinderung der Verfärbung, zweitens die Möglichkeit, das Fett frühzeitig, unmittelbar nach seiner Verflüssigung und Absonderung abzupapfen, daher Abkürzung der Berührungsdauer zwischen Fett und Leimbrühe und Verhinderung einer Verseifung, drittens vollkommene Abzapfung des Fettes bei vollem Betriebsdruck ohne Mitreißen von Leimbrühe, daher Verhinderung der Emulsionsbildung.

*Patentanspruch:* Vorrichtung an Apparaten zur Umwandlung von Tierteilen in Tierkörpermehl, Leim und Fett, um das extrahierte Fett außer Berührung mit dem Dampf zu bringen und unter Druck vollkommen, d. h. ohne Mitreißen von Leimbrühe, abzupapfen zu können, darin bestehend, daß in die Verbindungsleitung zwischen Extraktor und Rezipient ein Fettabscheidungsgefäß eingeschaltet wird, derart, daß das Fett sich in demselben sammeln und nicht eher die extrahierte Leimflüssigkeit in den Rezipienten gelangen kann, als bis das Abscheidungsgefäß ganz gefüllt ist, worauf das Fett am höchsten Punkt des Gefäßes abgezapft wird, und in gleichem Maße Flüssigkeit aus dem Rezipienten in das Abscheidungsgefäß von unten eintritt und dasselbe stets gefüllt erhält.

Karsten.

Verfahren zur Gewinnung der organischen, in den meisten vegetabilischen Nahrungsmitteln enthaltenen, assimilierbaren Phosphorverbindung. (Nr. 147969. Kl. 12o. Vom 21./2. 1902 ab. Dr. Swigel Posternak in Paris.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Gewinnung der organischen, in den meisten pflanzlichen Nah-

rungsmitteln enthaltenen assimilierbaren Phosphorverbindung aus von Eiweiß befreiten Samen- und besonders Ölkuchenextrakten, dadurch gekennzeichnet, daß man die essigsäuren Auszüge, welche z. B. aus den gemäß Patent 147968 darstellbaren mineralischen Auszügen durch doppelte Umsetzung mit einem Alkaliacetat gewonnen werden, unter Umrühren mit passenden Mengen eines Calciumsalzes und eines durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallsalzes versetzt, worauf der dadurch hervorgerufene Niederschlag gewaschen und nach Anrühren mit Wasser mit Schwefelwasserstoff behandelt, das entstehende Schwefelmetall abfiltriert, die Lösung im Vakuum eingengt und der Sirup direkt oder nach vorheriger Behandlung mit starkem Alkohol getrocknet wird, zum Zwecke der Gewinnung der in dem Samen- und Ölkuchen enthaltenen organischen Phosphorverbindung in chemisch reiner und wasserlöslicher Form, teilweise frei, teilweise in Verbindung mit Kalk, Magnesia, Eisen und Mangan.

Karsten.

### I. 5. Angewandte Elektrochemie.

Zirkulationsvorrichtung für hintereinander geschaltete elektrolytische Bäder zur Herstellung galvanischer Niederschläge. (Nr. 146608. Kl. 48a. Vom 12./9. 1901 ab. Paul Ernst Preschlin in Schladerm a. d. Sieg. Priorität des österreichischen Patents 6316, angemeldet am 2./6. 1900.)

In die Zu- und Ableitung für den Elektrolyten von hintereinander geschalteten elektrolytischen Bädern werden spiralförmig aufgerollte Gummischläuche eingeschaltet und bilden stark verlängerte Flüssigkeitssäulen, welche dem Durchgang elektrischer Ströme einen hohen Widerstand entgegensetzen, wodurch gleichzeitig direkte metallische Verbindung zwischen den Behältern und Rohrleitungen vermieden wird. Da die den einfließenden Elektrolyten als Leiter benutzenden auf Kurzschluß hin wirkenden elektrischen Zweigströme im Nebenschluß stehen zu dem von Anode zu Kathode im Bade lau-