

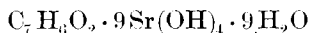
Kalmannsche Verfahren ziemlich gute Resultate, die aber doch wegen der einzuschlagenden Umwege und der immerhin noch bestehenden Unsicherheit über die genaue Neutralisierung des Sulfits keinesfalls mit der direkten Einstellung einer Thiosulfatlösung durch abgewogenes reines Jod an Genauigkeit wetteifern können. Man wird das erwähnte Verfahren also besser nur für schnelle Einstellungen oder für Kontrollbestimmungen in zweifelhaften Fällen benutzen. Wenn man auch nur eine der vorher erwähnten Vorsichtsmaßregeln vernachlässigt, so werden die Resultate ganz falsch ausfallen. (Schluß folgt.)

## Über Salze des Antimons mit organischen Säuren II.

✓ Von EDUARD JORDIS und WILHELM MEYER.  
(Eingeg. d. 5./12. 1903.)  
(Schluß.)

## II. Aromatische Säuren.

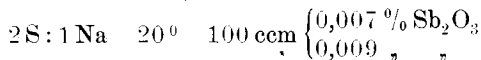
1. Benzoesäure  $K^{21}) = 0,00600$ . Bekannt sind ein Zinn- und mehrere Bleisalze normaler Konstitution; ein



ist offenbar ein Zersetzungsprodukt.

1-n. (gelöst mit 60% Alkohol.)

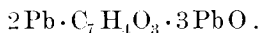
allein: mit  $H_2S$  nichts nachweisbar:



Nach Moritz und Schneider: „Mit negativem Erfolg geprüft“.

Von Benzoessäureanhydrid ist das Arsen-  
salz  $\text{AsX}_3$  bekannt.

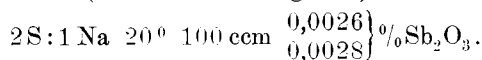
2. Salicylsäure  $K^{22}) = 0,102$ . Bekannt sind Blei- und Wismutsalze, von denen auffällt:



1-n. (gelöst mit 50 % Alkohol.)

allein: 20<sup>0</sup> jodometrisch nicht bestimm-  
bare Spuren, mit H<sub>2</sub>S erkennbar.

1-n. (nur mit Wasser gelöst.)



Nach Moritz (Chem. Ztg. **26** 401 (1902) „reagiert Salicylsäure in keiner Weise“. Nach Moritz und Schneider l. c. p. 138, wurde sie „mit negativem Erfolg geprüft“.

3. p-nitro-Salicylsäure.  $K = 0,89^{23}$ .  
0,25-n. (mit Alkohol gelöst.)

allein: ca. 0,01 %  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

0,3 Säure: 0,1 KOH,

Lösung: antimonfrei (H,S).

<sup>21)</sup> Ostwald, l. c. 246.

22) " " 247.

<sup>23)</sup> Ostwald l. c. 260.

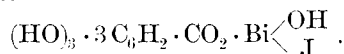
Im Bodenkörper: antimonhaltige Kristalle.

4. Gallussäure.  $K = 0,0040^{24})$ .

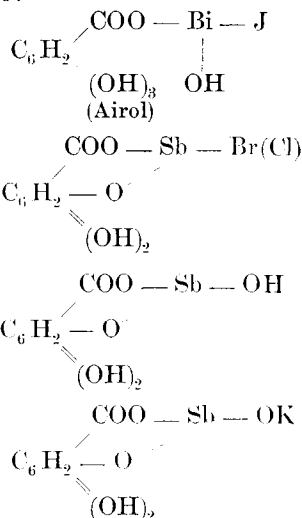
Angegeben sind Zinn-, Wismut- und Bleisalze, ferner  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_5)$  (?) und Erg. Bd. II, 1110 Salze:



bei denen also der Wasserstoff von zwei Alkoholgruppen substituiert wäre. Im Widerspruch damit steht:



Nun ist aber kein Grund da, so nahe verwandte Salze abweichend zu formulieren! Denn in folgender Weise erhält man eine deutliche Reihenfolge:



die zu einem Analogon des Brechweinsteins führt. Bei Antimonsalzen besteht überhaupt eine merkwürdige Vorliebe dafür, die  $O = Sb$ -Gruppe den Alkoholwasserstoff substituieren zu lassen, in Fällen, wo es bei ganz analogen Wismut-, Arsen-, Blei-, Zinn- usw. Salzen niemand einfällt, vielmehr das Säuresalz angenommen wird. Ein solches Verfahren widerspricht doch offenbar vollkommen den Grundsätzen, welche im periodischen System zusammengefaßt werden. Entweder ist in allen analogen Salzen die Alkoholgruppe substituiert oder bei keinem! Beweisen läßt sich vorerst keine der Ansichten, folglich ist es rationeller, der Analogie mit anderen Salzen bis zum Beweise des Gegenteiles zu folgen.

1% = 0,059-n. Säure löst mit  $\text{H}_2\text{S}$  nachweisbare Spuren Sb.

18,8% = 1,0-n. Aufschlammung.

|        |                 |                  |        |                                |
|--------|-----------------|------------------|--------|--------------------------------|
| Allein | 20 <sup>0</sup> | H <sub>2</sub> S | Spuren | Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|--------|-----------------|------------------|--------|--------------------------------|

 $2\text{S}:1\text{Na } 20^0$ 

|     |      |
|-----|------|
| 65° | 0,2% |
|-----|------|

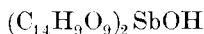
 $1\text{S}:1\text{Na } 20^0 \quad 1,57^0/\text{o}$ 

<sup>24)</sup> Ostwald, l. c. 252.

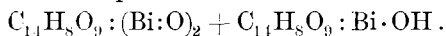
Beim Digerieren bei 65° geht der Titer zurück.

5. Tannin.  $K = ?^{25}$ .

Bekannt sind:



und ein kompliziertes Wismutsalz



Wegen der Schwerlöslichkeit des Tannins wurde eine 1-n. Aufschlammung hergestellt und mit  $Sb_2O_3$  geschüttelt. Dabei bildete sich eine merkwürdige Art kolloidaler Metalllösung, die in keiner Weise, weder durch Filtrieren, noch durch Zusatz von Kochsalz geklärt werden konnte. Um sie zu behandeln, wurde aus der über Nacht gestandenen trüben Flüssigkeit, in der sich  $Sb_2O_3$  abgesetzt hatte, die Probe gezogen, verdünnt, kalt mit  $H_2S$  gesättigt, wobei eine rotbraune Färbung entstand, erhitzt und nun  $NH_4Cl$  zugesetzt, wobei alles  $Sb_2S_3$  ausfiel, und die Flüssigkeit klar wurde. Das Sulfid wurde mit  $NH_4Cl$ -Lösung solange ausgewaschen, bis die Reaktion mit Eisenchlorid ausblieb (mit Wasser lief das Sulfid durch), dann in  $HCl$  gelöst und  $Sb_2O_3$  mit Jodlösung bestimmt. Setzte man zuerst  $NH_4Cl$  zu, wobei die Lösung nicht klar wurde, und leitete dann erst  $H_2S$  ein, so entstand ein dicker, gerbsäurehaltiger Niederschlag, der völlig unpraktikabel war.

Auf diese Weise konnten brauchbare Bestimmungen der Masse, die gelöste, kolloidale und vielleicht auch suspendierte Anteile nebeneinander enthält, ausgeführt werden. Diese ergaben, daß der Antimongehalt von 0,3% am ersten Tage bei 20°, auf 2,4% am 16. Tage bei 20° stieg und bei 65° am 70. Tage 4,3% erreichte. Nun wurden auf 2 Tannin 1  $Na_2CO_3$  zugegeben, wobei eine klare Lösung entstand, die bei 20° nach 9 Tagen 1,0%  $Sb_2O_3$ , bei 65° nach 8 Tagen 1,34%  $Sb_2O_3$  enthielt; dann sank der Gehalt wieder.

Diese Reihe muß genauer durchgearbeitet werden, ehe man bestimmte Schlüsse ziehen kann; namentlich die Bodenkörper sind dabei heranzuziehen.

Nach Moritz und Schneider geben Gallussäure und Tannin antimonhaltige Niederschläge. Über den starken Antimongehalt der Laugen sagen sie nichts.

### III. Alkohole und Aldehyde.

In reinem absoluten Methyl- oder Äthylalkohol löst sich keine durch  $H_2S$  nachweisbare Menge Antimon. Wässrige Lösungen nehmen geringe Mengen davon auf, beson-

ders wenn sie sauer werden, wie der eine von uns (J.) schon früher festgestellt hat. Phenol mit Alkohol zu 1-n. gelöst nimmt nichts auf, in 0,75-n. wässriger Lösung: 0,0008%  $Sb_2O_3$ , Paraldehyd und Chloralhydrat hatten 0,0085, bezw. 0,0009% gelöst, doch ist Paraldehyd infolge Essigsäurebildung an sich stets etwas sauer, und die Titration bei Chloralhydrat, die ohne Zusatz von Alkali, Weinsäure usw. erfolgen mußte, weil es bei Gegenwart von Alkali selbst Jod bindet, nicht streng vergleichbar.

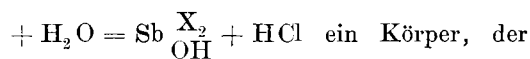
Die höheren Alkohole bilden unter besonderen Umständen Antimonverbindungen, mit deren Studium der eine von uns (J.) beschäftigt ist. Moritz und Schneider (l. c. p. 138 und 139) haben Phenol „mit negativem Erfolge geprüft“. „Wässrige Lösungen von Glycerin, wässriger Methyl- oder Äthylalkohol und ihre Aldehyde nehmen keine Spur Antimon auf. 10% Rohrzuckerlösung ließ ebenfalls . . . keine Antimonaufnahme erkennen.“

Auch die anorganischen Verbindungen des Antimons müssen herangezogen werden, da auch unter ihnen Körper von Brechweinstein-ähnlicher Zusammensetzung bestehen dürften. Dieselben werden aber gegen Wasser sehr empfindlich sein.

### Schlußfolgerungen.

1. Unsere Versuche haben sichergestellt, daß die Reaktionen, die zum Brechweinstein führen, durchaus nicht auf die Weinsäure oder die Oxy Säuren beschränkt werden können, sondern allgemeiner Art sind. Damit verliert die Sonderstellung, welche die Stibiosalze der Oxy Säuren einnehmen, ihre Berechtigung; sie reißen sich zwanglos den übrigen Antimonsalzen ein. Man ist also in der Lage, zu ihrer Beurteilung die Salze der nächsten Verwandten des Antimons, also des Arsens und Wismuts in erster Linie, dann des Zinns und Bleies, vielleicht auch des Tellurs und Selens zu Rückschlüssen heranzuziehen.

2. Auch dem Stibiochlorid entsprechende Salze sind mit beliebigen Säuren denkbar, mit zahlreichen auch schon bekannt. Sie werden natürlich voraussichtlich ähnliche Reaktionen wie das Chlorid zeigen, so besonders mit Wasser Analoga der Oxychloride bilden. Das erste Produkt der Einwirkung des Wassers ist nach der Gleichung  $SbX_3$



vollkommen der Säure entspricht, von der sich der Brechweinstein und seine Analogen ableiten:  $SbX_2(OH) + KOH = SbX_2OK$

<sup>25)</sup> Walden. Berl. Berichte 31, 3170 (1898).

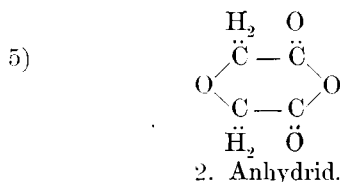
+ H<sub>2</sub>O. Die Alkalisalze dieser oder einer ähnlichen Säure dürften wir in denjenigen unserer mit Alkali versetzten Lösungen gehabt haben, die dabei nicht gefällt wurden.

3. Nicht also durch ihre Darstellbarkeit, sondern nur durch ihr Verhalten in wässriger Lösung unterscheiden sich die Stibiosalze der Oxyssäuren von denen der anderen, und dies Verhalten ist begründet in der geringeren Bildung von Ionen. Diese muß im Zusammenhang stehen mit der Konstitution der Brechweinsteine. Bisher weiß man, daß sie höher molekular sind. Hier hat also die Untersuchung einzusetzen. Und in der Tat hat auch das Kaliumantimonglykolat, mit welchem wir dieselbe begonnen hatten, in Eisessig nach der Gefriermethode Zahlen ergeben, die von 120 mit der Konzentration bis zu 305 anstiegen, ein bekanntes Zeichen für den Zusammentritt von Gruppen. In einer 1/7-n. Lösung von Glykolsäure zeigten vier Bestimmungen, bei denen die Substanzmenge von 1 auf 5 stieg, dagegen dauernd rund 135. Darf man diese Polymerisierung verallgemeinern, so muß der Grund derselben im Charakter der Oxyssäuren liegen.

Diese bilden nun sehr leicht Anhydride verschiedenster Art. Milchsäure bildet ihr die Acidität scheinbar verninderndes, sogenanntes Anhydrid sogar in verhältnismäßig verdünnter Lösung, worauf beim Titrieren zu achten ist. Man muß Oxyssäuren stark verdünnen, aufkochen und erst dann titrieren; wenn man ganz sicher gehen will, muß man nun mit gemessener Menge Lauge alkalisch machen, nochmals aufkochen und zurücktitrieren; vielleicht beruhen bei den Oxyssäuren die Unterschiede unserer Werte gegen die höheren von Moritz und Schneider hierauf.

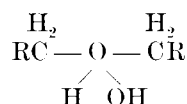
Solche Anhydridbildungen sind z. B. nach Beilstein bei Glykolsäure:

- 1) 
$$\left( \begin{array}{c} \text{H}_2 = \text{C} \diagup \text{O} \\ \text{O} = \text{C} \diagdown \end{array} \right)_x;$$
 Polyglykolid.
- 2) 
$$\text{H}_2 \text{ O} \quad \text{H}_2 \text{ O}$$
  
 $\text{HO}\ddot{\text{C}} - \ddot{\text{C}} - \text{O} - \ddot{\text{C}} - \ddot{\text{C}}\text{OH};$   
1. Anhydrid (eigentlich ein Ester!)
- 3) 
$$\text{O} \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{O}$$
  
 $\text{HO}\ddot{\text{C}} - \ddot{\text{C}} - \text{O} - \ddot{\text{C}} - \ddot{\text{C}}\text{OH} + \text{H}_2\text{O};$   
Diglykolsäure.
- 4) 
$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{O} - \text{CO} \\ | \quad \quad | \\ \text{OC} - \text{O} - \text{CH}_2 \end{array}$$
  
Glykolid (eigentlich ein Doppelester!)



Davon ist 4 = 2 — H<sub>2</sub>O; 5 = 3 — H<sub>2</sub>O.

Da Wasser als H'OH' eine schwache Säure ist, wäre bei 3) Gelegenheit zur Ausbildung eines vierwertigen Sauerstoffs:



gegeben.

Bei der Milchsäure:

- 1) Polyglykolid fehlt!
- 2) 
$$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O} \quad \quad \text{H} \quad \text{O} \\ | \quad | \quad \quad | \quad | \\ \text{H}_3\text{C} - \ddot{\text{C}} - \ddot{\text{C}} - \text{O} - \ddot{\text{C}} - \ddot{\text{C}}\text{OH} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{OH}_3 \end{array}$$
  
1. Anhydrid oder einbasische Dilaktyl-säure (eigentlich Ester).
- 3) 
$$\begin{array}{c} \text{O} \diagup \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH} \\ \text{O} \diagdown \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH} \end{array}$$
  
2. Anhydrid = zweibasische Dilaktyl-säure.
- 4) 
$$\begin{array}{c} \text{O} \text{ H} \quad \text{H} \text{ O} \quad \text{H} \text{ O} \\ | \quad | \quad | \quad | \quad | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{O} \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{O} \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$$
  
Trilaktylsäureäthylester.
- 5) 2 — H<sub>2</sub>O (Doppelester) fehlt.
- 6) 3 — H<sub>2</sub>O fehlt.
- 7) 4 — H<sub>2</sub>O fehlt.

Der Schluß hieraus, daß diese Neigung der freien Säuren auch in den Salzen fortbesteht, dürfte keinen Bedenken begegnen, und damit hat man die Erklärung der Polymerisierung, besonders dann, wenn man die obengenannte Anlagerung von H'OH' an ein vierwertiges Sauerstoffatom annehmen darf. Denn nach den bisherigen Erfahrungen geht ein Teil des Wassers solcher Salze unter anderem Dampfdruck fort, als der andere z. B. erst über 100°, nicht über Schwefelsäure. Dies konstitutive Wasser würde so in der Formel untergebracht werden können.

Als notwendige Folge einer solchen „komplexen“ Konstitution wurde früher die Vermehrung des undissociierten Anteils bei gleicher Ionenmenge anderen einfachen Salzen gegenüber nachgewiesen und damit die Steigerung des gesamten Antimongehaltes (ΣSb) der Lösung.

4. Bei dieser Betrachtungsweise bedarf es also gar keiner Spezialhypothesen! Die

allgemeinen Gesetze über Salzlösungen und die bekannten individuellen Eigenschaften der Oxysäuren im Verein mit den ebenfalls lange bekannten<sup>26)</sup> Abstufungen, welche die „Stellung“ der OH-Gruppe usw. bewirkt, genügen vollständig, die Erscheinungen darzustellen. Die Antimonsalze werden dann den Blei-, Wismut- und anderen Salzen ganz gleichartig.

Die weitere Aufgabe liegt nun darin, typische Salze darzustellen und an diesen die entwickelte Betrachtungsweise durchzuführen.

5. Die Oxydation in den konzentrierteren Lösungen — in verdünnten ist nur der Nachweis unmöglich! — deutet darauf hin, daß sich eine entsprechende Salzreihe auch vom fünfwertigen Antimon ableitet. Über dieselbe ist bisher so gut wie nichts bekannt.

6. Die Erscheinung des Titerrückganges in warmen Lösungen kann auf Oxydation von  $\text{Sb}^{\text{III}}$  zu  $\text{Sb}^{\text{V}}$  zurückgeführt werden, denn in den geprüften Fällen entsprach die gefundene Menge  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  dem Rückgang. Wie weit dieser geht, und ob ihm nicht späterhin ein erneuter Anstieg folgt, bleibt zu untersuchen.

Erlangen,

Chemisches Universitäts-Institut.

## Zur Kenntnis des Kolophoniums.

Von Dr. W. FAHRION.

(Eingeg. d. 8. 1. 1904)

Unter diesem Titel habe ich vor zwei Jahren<sup>1)</sup> eine Arbeit veröffentlicht, deren hauptsächlichste Resultate die folgenden waren. Das amerikanische Kolophonium enthält als Hauptbestandteil eine petrolätherlösliche Säure der Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ , welche vielleicht ihrerseits aus verschiedenen Isomeren besteht. Diese Säure ist sehr zur Autoxydation geneigt und liefert dabei petroläther-unlösliche Produkte.

Beides wird nun von Tschirch und Studer<sup>2)</sup> bestritten. Sie finden im amerikanischen Kolophonium drei isomere Säuren der Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$ , die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Abiätinsäure. Sie bestreiten zwar nicht, daß bei Harzsäuren Oxydationen möglich sind, welche zur Bildung amorpher Körper führen. Sie geben auch zu, daß Kolophoniumpulver beim Liegen an der Luft in Petroläther schwerer löslich wird und seine Verseifungs-

zahl erhöht. Da sie aber gefunden haben, daß die  $\alpha$ -Abiätinsäure in Petroläther schwerer löslich ist und eine höhere Verseifungszahl hat als die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Säure, so glauben sie, jene Erscheinung besser als durch einen Autoxydationsprozeß, durch die Annahme erklären zu können, daß eine molekulare Umlagerung der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Säure in die  $\alpha$ -Säure stattfindet.

Trotzdem Tschirch und Studer für die Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$  ein reichliches Beweismaterial beigebracht haben, bleiben noch verschiedene Widersprüche aufzuklären, auch wenn man von der Autoxydationsfrage zunächst völlig absieht. Vor allen Dingen darf auch daran erinnert werden, daß die Differenz in den analytischen Daten der Säuren  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$  und  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$  nur eine geringe ist, so daß die Fehlergrenzen ineinander übergreifen.

Was frühere Autoren zum Teil als „Abiätinsäure“, zum Teil als „Sylvinsäure“ beschrieben, muß heute als ein Gemisch von  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Abiätinsäure betrachtet werden, denn eine andere Säure haben Tschirch und Studer im Kolophonium nicht gefunden. Das Mischungsverhältnis, das Vorwiegen oder Fehlen der einen oder anderen jener drei Säuren kann bei der Analyse nicht in Betracht kommen, sie muß immer für die Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$  stimmende Zahlen liefern. Dies ist nun auch, wie die nachfolgende Tabelle zeigt, bei verschiedenen früheren Autoren der Fall, merkwürdigerweise aber gerade bei Tschirch und Studer nicht.

| Anzahl der Verbrennungen                             | Proz. C  | Proz. H. |
|--|----------|----------|
| berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ | 79,47    | 9,93     |
| „ „ $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$           | 79,17    | 9,72     |
| Siewert <sup>3)</sup>                                | 4 79,14  | 9,75     |
| Haller <sup>4)</sup>                                 | 2 78,75  | 9,70     |
| Mach <sup>5)</sup>                                   | 11 78,87 | 9,84     |
| Tschirch und Studer                                  | 4 78,05  | 9,61     |

Siewert, dessen Zahlen sehr gut für die Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$  stimmen, akzeptierte trotzdem die zuerst von Trommsdorf aufgestellte, später von Liebig und Rose gutgeheißene Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ . Haller sprach sich für keine bestimmte Formel aus, doch machte Liebermann<sup>6)</sup> darauf aufmerksam, daß seine (anscheinend nicht publizierten) und Hallers Zahlen für die Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$  nicht gut passen. Mach verwarf diese Formel als Erster und stellte  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$  auf, und zwar lediglich auf Grund seiner Ver-

<sup>26)</sup> W. Ostwald, Z. physikal. Chem. 3, 170—197, 240—288, 369—422 (1889).

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 1901, 1197.

<sup>2)</sup> Ar. d. Pharm. 241, 495.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. d. ges. Nat. Wiss. 14, 311.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 18, 2166.

<sup>5)</sup> Wiener Monatshefte 14, 186.

<sup>6)</sup> Berl. Berichte 18, 2166, Fußnote.