

ebensowenig gelang dies uns bei Anwendung des Gebläses, da der obere Rand des Tiegels durch die viel Wärme absorbierende Asbestplatte quasi geschützt war und nicht zur Rotglut gebracht werden konnte; da andererseits eine noch tiefere Versenkung des Tiegels in die Asbestplatte nicht angängig war, — hierbei hätten leicht Asbestfasern von dem niemals ganz glatt herzustellenden Schnitttrande der Platte in den Tiegel gelangen können! — so wurde schließlich eine Platte aus schwarzem Eisenbleche verwendet, deren Öffnung sich mit größter Leichtigkeit so bemessen ließ, daß der Tiegel gerade bis zum Rande in der Platte hing und doch vor dem Durchgleiten geschützt war. Der Rand der ausgestanzten Öffnung wurde zuerst vor heftigem Gebläsefeuer ausgeglüht und dann von dem gebildeten Oxyd durch Hämmern befreit. Upter Anwendung dieser Platte ließ sich auch der Rand des Tiegels leicht in Rotglut bringen und somit leicht von der Schwefelsäure vollkommen befreien.

Die mit dieser Methode gewonnenen Analysenzahlen zeigen eine sehr schöne Übereinstimmung unter sich, wie auch mit den berechneten und auf den anderen Wegen gefundenen Werten; nur war es, um zu den Werten zu gelangen und das Tetroxyd in rein weißem Zustande zu gewinnen, nötig, den Tiegel ca. $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden — ev. vor dem Gebläse — zu glühen; denn erst nach dieser Zeit trat Gewichtskonstanz ein.

Erhalten wurden folgende Resultate:

1. 10 ccm der Lösung ergaben: 0,2592 g Sb_2O_4
= 0,2456 g Sb_2O_3 .
2. 10 ccm der Lösung ergaben: 0,2588 g Sb_2O_4
= 0,2454 g Sb_2O_3 .
3. 5 ccm der Lösung ergaben: 0,1296 g Sb_2O_4
= 0,1228 g Sb_2O_3 .
4. 5 ccm der Lösung ergaben: 0,1294 g Sb_2O_4
= 0,1226 g Sb_2O_3 .
5. 5 ccm der Lösung ergaben: 0,1290 g Sb_2O_4
= 0,1223 g Sb_2O_3 .

Der im Mittel zu 0,2453 g Sb_2O_3 bestimmte Gehalt von 10 ccm der Antimonlösung, welcher mit den nach den anderen Methoden erhaltenen Zahlen in vorzüglichster Übereinstimmung steht, zeigt, daß auch dieses Verfahren der Antimonbestimmung äußerst empfehlenswert und der Sulfidmethode ebenbürtig an die Seite zu stellen ist.

Überblicken wir am Ende unserer Arbeit die Ergebnisse der Untersuchungen, so kommen wir zu folgendem Schlusse:

1. Die Bestimmung des Antimons als Trisulfid ist leicht, bequem und mit den einfachsten Hilfsmitteln auszuführen und liefert auch dem ungeübten Analytiker²⁴⁾ vorzügliche Resultate!

2. Ebenso gute Ergebnisse kann man mit der von R. W. Bunsen ersonnenen Methode, das Antimon in Form seines Tetroxyds zur Wägung zu bringen, erhalten, wenn man im

²⁴⁾ Ich habe mich im Praktikum verschiedentlich davon überzeugt.

engsten Anschlusse an die von O. Brunck gegebenen Vorschriften arbeitet!

Nach unseren Erfahrungen, die wir im reichsten Maße haben sammeln können, bleibt uns das absprechende Urteil der Herren O. Petriccioli und Max Reuter über die beiden Methoden einfach unverständlich²⁵⁾.

Erlangen, September 1903.

Chemisches Laboratorium der Kgl. Universität.

Über Antimondoppellaktate.

Von B. MORITZ.

(Eingeg. d. 13./5. 1904.)

Da sich um die Antimondoppellaktate neuerdings eine Reihe praktischer und wissenschaftlicher Fragen gruppiert hat, die ein allgemeineres Interesse verdient, so möchte ich im folgenden eine objektive Darstellung der Sachlage erbringen und damit auch den durch persönliche Momente getrübbten Ausführungen von anderer Seite¹⁾ entgegen treten.

Ich wende mich zunächst der historischen Seite der Angelegenheit zu.

In der amerikanischen Patenschrift von Whaite Nr. 341294 vom Jahre 1886 wurde zum ersten Male ein Weg zur Herstellung einer Milchsäure und Antimon enthaltenden Beize angegeben. Whaite läßt Milchsäure, Salpetersäure und metallisches Antimon aufeinander in einem Reaktionsgemisch einwirken. Nach beendeter Umsetzung neutralisiert er das Produkt mit Soda und bemerkt dazu: „Diese (die Soda) neutralisiert $\frac{2}{3}$ der Milchsäure, schlägt aber das Antimon nicht nieder.“ Im englischen Originaltext lautet die Stelle, Zeile 31: „This neutralizes two thirds of the lactic acid, but does not precipitate the antimony.“

Jeder, mit den Anschauungen jener Zeit Vertraute wird in dem letzten Teile dieser Bemerkung einen Hinweis auf das Eintreten von Komplex- oder Doppelsalzbildung erblicken²⁾.

Im Jahre 1895 „entdeckte“ nun E. Jordis³⁾ diese Doppellaktate. Seine damals nicht publizierte Beobachtung führte 1895 zum D. R. P. Nr. 98939, welches im Gegensatz zu Whaite „frisch gefälltes“ Antimonoxyd, Milchsäure und Alkali- oder Erdalkalilaktatlösungen als Ausgangsmaterial zur Doppellaktatdarstellung angibt.

Andererseits war seit Jahrzehnten eine empirische Darstellungsmethode des Brechweinsteins bekannt, welche direkt Antimonpulver, Luftsauer-

²⁵⁾ Mit Vergnügen konstatiere ich, daß Herr F. Henz — Z. anorg. Chem. 37, 1—58 — in einer gleichzeitig und unabhängig von uns ausgeführten Arbeit — Herr G. Brunner hat die vorliegende Untersuchung im August v. J. als Relation bei dem Kgl. Kultusministerium in München eingereicht! — zu genau denselben Resultaten gekommen ist, wie wir. A. Gutbier.

¹⁾ Diese Z. 11, 330—334.

²⁾ Der obige Passus wird von E. Jordis nirgends zitiert, obwohl er, diese Z. 1904, 332, selbst angibt, daß das Ausbleiben einer Fällung unter solchen Umständen Kriterium der Komplexbildung sei.

³⁾ Diese Z. 1902, 907.

stoff und Bitartratlösungen in Reaktion brachte⁴⁾. Auf den Werken der Aktiengesellschaft der Revaler chemischen Fabrik Richard Mayer angestellte Versuche ergaben, daß diese Reaktion auch auf die Doppellaktatherstellung angewendet werden kann⁵⁾.

Trotz Einsprachen und Beschwerden der Inhaberin des D. R. P. Nr. 98939 wurden dem genannten Werke das D. R. P. Nr. 136135 nebst Zusatzpatent auf dieses Verfahren der Laktatdarstellung zuerkannt.

Der Reifeprozeß der Whaiteschen Idee scheint durch diese Skizze genügend gekennzeichnet. Man sieht, daß Whaite seine eigene oben erwähnte Beobachtung der Komplexbildung nicht auswerten konnte, da die von ihm für nötig erachtete Anwesenheit von Salpetersäure die gleichzeitige Anwendung von Alkalilaktaten ausschloß. Hierdurch entging ihm die größere Löslichkeit der Doppellaktate gegenüber dem einfachen Antimondlaktate.

Der Fortschritt des D. R. P. 98939 ist die Trennung des Prozesses in die Teilreaktionen der Antimonoxyddarstellung und der Einwirkung der sauren Laktatlösungen auf das frisch gefällte Oxyd. Dieser an und für sich selbstverständliche Schritt zeitigte hier den neuen Effekt der Reindarstellung der Doppelverbindungen.

Das D. R. P. 136135 nebst Zusatzpatent zog dann weiter das erwähnte Brechweinsteinverfahren aus seiner langjährigen Abgeschlossenheit und es wurde gleichzeitig erwiesen, daß für eine ganze Klasse organischer Antimonverbindungen⁶⁾ analoge einfache Darstellungsverfahren mit Hilfe des atmosphärischen Sauerstoffs möglich sind. Damit war die Rückkehr zum Whaiteschen ursprünglichen Gedanken eines einzigen Reaktionsgemisches gegeben.

Wissenschaftliche Großtaten sind, wie aus allem Angeführten folgt, in der Geschichte der Antimondoppellaktatpatente nicht zu verzeichnen, wohl aber jener langsame Fortschritt, der die Lebensfähigkeit technischer Ideen kennzeichnet.

E. Jordis hat nun neuerdings⁷⁾ in einer an meine und meines früheren Mitarbeiters Adresse gerichteten „Antwort“ diese schlichten Tatsachen sensationell beleuchtet. Zunächst sei hier bemerkt, daß Herr C. Schneider wesentlich nur am experimentellen Teil unserer früheren gemeinsamen Arbeit⁸⁾ beteiligt war, seit Jahr und Tag in anderer Stellung ist und aus diesem Grunde aus der Diskussion ausscheidet. Was mich also anlangt, so soll ich nach E. Jordis vor allem durch Aufpolieren alter Tatsachen meine Wissenschaft zur Erlangung patentrechtlicher Vorteile mißbraucht haben. Bedenkt man, daß die von mir vertretene Firma, in einem jahrelangen Prozeßverfahren, die Ansprüche des D. R. P. 136135 nebst Zusatzpatent auch gegenüber Gutachten von Autoritäten bei einer Behörde wie das kaiserliche Patent-

amt legal vertreten hat, so kennzeichnet sich der Widersinn solcher Behauptungen von selbst. Ein weiterer Hinweis auf den Umstand, daß E. Jordis, die für seine „Entdeckung“ der Doppellaktatrecht wesentliche Stelle der Whaiteschen Patentschrift, die hier erstmalig erwähnt wurde, nirgends selbst zitiert, genügt, um ein Verweilen bei dieser Polemik unnötig zu machen. Die sachlichen Ausführungen von E. Jordis werden im folgenden soweit erforderlich berücksichtigt werden.

Welches sind aber die wissenschaftlichen Fragen die sich an die Antimondoppellaktatpatente anknüpfen, und was ist bisher zu ihrer Beantwortung und Klärung getan?

Hier ist zunächst über eine neuere Arbeit G. Bodländers⁹⁾ zu referieren, welche für die exakte Behandlung der Aufgabe sehr wesentliche Handhaben bietet, da sie auch allgemein von komplexen Metallverbindungen handelt.

Ich zitiere zur Begrenzung des Themas wörtlich: „Wenn und insoweit komplexe Verbindungen nur im festen Zustande existieren, was vielfach angenommen wird, und in manchen Fällen wahrscheinlich ist, kann es zur Zeit nicht als die Aufgabe der Chemie betrachtet werden, chemische Gründe für ihre Existenz aufzusuchen, da über die zweifellos bestehenden Beziehungen zwischen chemischen und kristallographischen Kräften selbst eine hypothetische Vorstellung fehlt. Bestehen aber diese Verbindungen oder ein Teil von ihnen auch im gasförmigen oder gelösten Zustande, so kann keine Theorie der Valenz als befriedigend angesehen werden, die nicht auch ihre Existenz erklärt. Solche Verbindungen, die als selbständige Moleküle nachgewiesen sind, unterscheiden sich in keinem wesentlichen Punkte von den einfachen Verbindungen.“ Zu ihrer Charakterisierung ist zunächst erforderlich, die empirischen Formeln der für sich in einer Lösung existenzfähigen Komplexe zu bestimmen. Zur Ermittlung dieser erschienen G. Bodländer Löslichkeitsbestimmungen in Verbindung mit Messungen an einer neuen Art Konzentrationsketten¹⁰⁾ besonders geeignet. Ist ein derartiger Komplex bestimmt, so unterscheidet er sich nur durch den Grad seiner Beständigkeit von sonstigen chemischen Verbindungen. Die Beständigkeit ist aber um so größer, je weniger von dem Komplex in die Einzelbestandteile respektive Einzelionen zerfallen ist. Wendet man z. B. nun auf den Zerfall der komplexen Ionen $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{'''}$ die Reaktionsisotherme an, so wird:

$$\frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{'''}]}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3]_2} = 0,98 \times 10^{13}$$

hier bedeuten die in Klammern stehenden Symbole Konzentrationen. Die auf diese Weise definierte Konstante ist aber der gesuchte Ausdruck für die Beständigkeit des Komplexes. Beim Vergleiche dieser „Beständigkeitskonstante“ ist zu bemerken, daß die ersten Potenzen, der Ausdrücke für einwertige Metalle mit den Quadrat, resp. den Kubikwurzeln derselben Größen für zwei-

⁴⁾ Desgl. 2, 34–37.

⁵⁾ Z. physikal. Chem. 41, 129–138; Chem.-Ztg. 37.

⁶⁾ Chem.-Ztg. 37.

⁷⁾ Diese Z. 1904, 330–334.

⁸⁾ Z. physikal. Chem. 41, 130–138.

⁹⁾ Berl. Berichte 1903, 3933.

¹⁰⁾ Berl. Berichte, Festschrift für Dedekind, Braunschweig 1901, 153.

resp. dreiwertige Metalle in Beziehung zu setzen sind.

Auf Grund der eben definierten „Beständigkeitskonstanten“ behandelt G. Bodländer z. B. Aufgaben wie die Löslichkeit des Jodsilbers in Thiosulfatlösungen rechnerisch in exakter Weise.

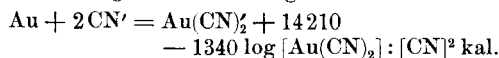
Weitere Schlüsse knüpft er dann an die nachfolgenden Überlegungen. Die freie Energie ist ein Maßstab für die Richtung einer Reaktion da ja nur solche Umsetzungen stattfinden können, bei denen dieselbe abnimmt. Allerdings müssen dieselben nicht immer in absehbarer Zeit eintreten. Die Gleichgewichte z. B. bei Salz- und Komplexbildung werden jedoch meist sehr schnell erreicht; es gibt dann in solchen Fällen die Änderung der freien Energie an, welcher Vorgang wirklich eintritt. Nach van't Hoff¹¹⁾ ist aber die freie Energie A, oder die maximale Arbeit mit der Gleichgewichtskonstante K, der elektrischen Arbeit $n_e F \pi$, (n_e = Anzahl der elektrochemischen Einheiten der Elektrizitätsmenge, F = 96540 Coulomb, π = elektromotorische Kraft in Volt), R = der Gaskonstante, T = der absoluten Temperatur, $C'_1 C'_2 \dots C_1 C_2 \dots$ = den Konzentrationen, $n'_1 n'_2 \dots n_1 n_2 \dots$ = der Anzahl der reagierenden Moleküle, durch die Beziehung verbunden

$$A = n_e F \pi = RT \left(\ln K - \ln \frac{C'_1 n'_1 C'_2 n'_2 \dots}{C_1 n_1 C_2 n_2 \dots} \right).$$

G. Bodländer zeigt nun, wie sich auf Grund dieser Beziehung „ergochemische“ Umsetzungsgleichungen ableiten lassen, durch welche die exakte Bestimmung der Richtung und der Grenze chemischer Reaktionen innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Gesetze für verdünnte Lösungen, und insoweit dieselben in absehbarer Zeit ihr Ende erreichen, möglich wird.

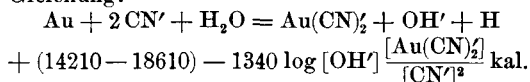
Aus der angegebenen van't Hoff'schen Formel folgt ohne weiteres, daß die freie Energie der Vorgänge sowohl aus elektrischen Daten wie aus den Gleichgewichten (resp. Beständigkeitsdaten) experimentell ermittelt werden kann.

Als Anwendungsbeispiel dieser praktisch wie theoretisch gleich wertvollen Schlußweise sei hier nach G. Bodländer¹²⁾ die Auflösung des Goldes in Cyankaliumlösungen behandelt. Nach seinen Angaben werden bei der Bildung komplexer Goldcyanionen aus dem Metall und Cyanionen an freier Energie in Kalorien gewonnen:



Auf Grund dieser „ergochemischen“ Gleichung läßt sich dann weiter das Problem der Goldextraktion durch sauerstofffreie Cyankaliumlösung unter Wasserstoffentwicklung behandeln. Es heißt hierüber im Texte der Bodländerschen Arbeit S. 3944: „Die Abscheidung des Wasserstoffs aus einer für OH' -Ionen normalen Lösung erfordert 18610 kal.; aus einer $[\text{OH}']$ -normalen Lösung also $18610 + 1340 \log [\text{OH}']$ kal. Auflösung des Goldes in sauerstofffreier Cyankaliumlösung erfolgt

also unter Wasserstoffentwicklung nach der Gleichung:



Die Umsetzung wird ihr Ende erreichen, wenn die freie Energie kalt wird; Gleichgewicht tritt also ein, wenn:

$$\frac{[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot [\text{OH}']}{[\text{CN}]^2} = 0,00052.$$

Nach der Gleichung entsteht, wenn wir von der Hydrolyse des Cyankaliums der Einfachheit wegen zunächst absehen, für jedes gebildete Ion $\text{Au}(\text{CN})_2$ ein OH' -Ion. Es ist also $[\text{Au}(\text{CN})_2] = [\text{OH}']$ und somit:

$$[\text{Au}(\text{CN})_2] : [\text{CN}] = \sqrt{0,00052} = 0,0228.$$

Ist die Lösung also für freies Cyankalium 0,1-n. so lösen sich ohne Luftzutritt nur 0,00228 gr Atome Gold im Liter. Ist sie, wie bei der technischen Extraktion zuweilen, nur 0,01-n. für Cyankalium, so lösen sich nur 0,000228 gr Atome, also 0,057 gr Gold im Liter.

Die Auflösung des Goldes unter Wasserstoffentwicklung wird noch, abgesehen von der alkalischen Reaktion der Lösungen, durch die Vorbehandlung, durch die Hydrolyse in leicht berechenbarer Weise verhindert, da durch sie die Konzentration der Hydroxylionen noch mehr vergrößert wird. Es wird also hier durch das Resultat meiner (G. Bodländers) früheren experimentellen Arbeit (Diese Z. 1896, 583) über den Cyanidprozeß der Goldextraktion bestätigt, daß nur sehr kleine Mengen Gold sich bei Ausschluß des Sauerstoffs in Cyankaliumlösung lösen.“

Die weitgehende Analogie des eben exakt dargestellten Vorganges mit dem der Auflösung metallischen Antimons in den Säuren $\text{R} = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$

unter Mitwirkung des Sauerstoffs ließ es wünschenswert und möglich erscheinen, durch ein eingehenderes Referat über die wertvolle Arbeit G. Bodländers die Fragestellung in bezug auf jene Prozesse zu klären. Man wird zugeben, daß nach Beschaffung der analogen Daten für die fraglichen Lösungsvorgänge des Antimons diese Reaktionen vollständig und exakt beschrieben werden könnten. Es soll nicht verkannt werden, daß hierbei experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden wären; aus diesem Grunde scheint es auch mehr Aufgabe von Fachgelehrten, das betreffende Zahlenmaterial zu beschaffen; der Praktiker wird aber in Zukunft diese exakten Hilfsmittel nicht entbehren können.

Im Vergleiche mit der nun besprochenen Behandlungsweise haben die bisherigen Arbeiten über die fraglichen Antimonverbindungen mehr eine qualitative Fragestellung gezeitigt. Es sei zunächst untersucht, welche Einsicht zur Zeit in den Vorgang der Auflösung metallischen Antimons unter Mitwirkung von Sauerstoff auf Grund des Erreichten gewonnen werden kann.

Die Auflösung¹³⁾ eines Metalles in Säuren unter Wasserstoffentwicklung erfolgt, wenn:

$$\sqrt[n]{\frac{C_m}{c_m}} > \sqrt{\frac{C_h}{c_h}}$$

¹³⁾ Nernst, Theor. Chem. 3. Aufl. 679.

¹¹⁾ Konf. Le Blanc, Elektrochemie S. 214. Die verschiedenen Energiemengen sind natürlich nach Bedarf in kalorischem, elektrischem usw. Maße auszudrücken.

¹²⁾ Berl. Berichte 16, 3944.

ist. Hier bezeichnen, n die Wertigkeit, C_m und C_h die elektrolytischen Lösungstensionen von Metall und Wasserstoff, c_m und c_h deren Ionenkonzentrationen. Es ist also nicht allein die Stellung eines Metalles in der „Spannungsreihe“¹⁴⁾, oder der Wert seiner elektrolytischen Lösungstension, welche die Erscheinung bedingt, sondern die Ionenkonzentrationen des Metalles und des Wasserstoffs sind auch von wesentlichem Einflusse¹⁵⁾.

Geringe Konzentration¹⁶⁾ der Hg-Ionen und hohe der H-Ionen erklärt z. B. die Tatsache, daß sich Quecksilber in konzentrierter Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung löst. Zunahmen der Zu- und Abnahme der H-Ionen bedingt das Aufhören der Wasserstoffentwicklung aus Säuren durch Zink. Noch auffallender ist die Entwicklung v. Wasserstoff durch Gold und Kupfer aus Cyankaliumlösungen trotz der alkalischen Reaktion derselben. Hier ist es die weitgehende Addition der Au^- , resp. Cu^- -Ionen durch Komplexbildung, welche die erwähnte Bedingungsgleichung in Erfüllung gehen läßt.

Aus dem Verhalten von Salzsäure gegen Antimon darf daher noch kein Schluß¹⁷⁾ auf die Erscheinungen bei der Einwirkung von komplexbildenden Säuren und sauren Salzen wie z. B. sauren Laktatlösungen auf das Metall gezogen werden. C. Schneiders und meine Untersuchungen¹⁸⁾ zeigten, daß saure Laktatlösungen bei möglichst vermindertem Luftzutritte nur sehr geringe Mengen von Antimon lösten und andererseits, innerhalb der Versuchsfehler, bei abgeänderter Anordnung, auf je zwei Verbindungsgewichte gelöstes Metall drei Verbindungsgewichte Sauerstoff aus der Luft absorbiert wurden. Ein Blick auf die Bodländersche Gleichung für Goldextraktion lehrt aber, daß auch hier erst die früher bemerkten quantitativen Daten der Methode Aufklärung über die Reaktion erbringen werden, da die unter Wasserstoffentwicklung gelösten Metallmengen offenbar sehr gering sind. Zur Zeit ist es somit ungewiß, ob die „gekoppelte“ Reaktion zwischen Antimon Sauerstoff und Oxy-säurelösungen usw., eine im früheren Sinne Ostwalds¹⁹⁾ gegen die Affinität des beeinflussten Vorganges stattfindende ist, oder aber der Art beschaffen ist, daß dieser Vorgang auch an und für sich mit einer geringen Abnahme der freien Energie verbunden ist und daher von selbst erfolgen kann. Es ist angebracht, hier darauf hinzuweisen, wie R. Luther und N. Schilow in der zitierten Arbeit es tun, daß die Grenze zwischen diesen beiden Arten gekoppelter Reaktionen keine scharfe ist.

Es fragt sich ferner, welche Beweise qualitativer Natur für den komplexen Charakter der Antimonverbindungen der Säuren $R = C \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ bisher erbracht sind.

Nach früherem ist die Existenz fester Doppellaktate, Tartrate, Oxalate usw. nicht beweisend für das Vorhandensein derartiger Komplexe in Lösungen. Gewisse Löslichkeitsbestimmungen erbrachten jedoch wohl einige Aufklärung über diese Verhältnisse. Das Antimonoxyd hat jedenfalls den Charakter einer sehr schwachen Base; seine Salze sind daher in verdünnten Lösungen weitgehend hydrolysiert. Über den Dissoziationsgrad derselben wissen wir ebenso wenig etwas Bestimmtes wie über eventuell auftretende Anionenkomplexe. Lösen aber verdünnte Säuren gleicher Affinität in äquivalenten Lösungen, Mengen von Antimonoxyd²⁰⁾, die im Verhältnisse von 1 zu 10^2 bis 10^3 stehen, so liegt es nahe, die vermehrte Antimonaufnahme durch Bildung komplexer Anionen zu erklären. Der exakte Nachweis derselben ist aber, wie früher erörtert, zu führen.

Die bei der Einwirkung äquivalenter Säurelösungen auf Antimonoxyd total gelösten Mengen desselben hängen außer von eventueller Komplexbildung oder stufenweiser Dissoziation von der Verdünnung und dem Dissoziationsgrade des Salzes ab; ceteris paribus wird ferner zunehmende Affinität der Säuren den Vorgang in dem Sinne beeinflussen, daß die höhere Wasserstoffionenkonzentration die Hydrolyse zurückdrängt, und also Säuren größerer Affinität mehr Antimonoxyd unter diesen Umständen in Lösung bringen.

In homologen Säurereihen lassen sich am ehesten analoge Dissoziationsverhältnisse der Salze erwarten; es ist daher nur als Bestätigung aufzufassen, wenn E. Jordis²¹⁾ besonders betont, daß in homologen Reihen die Löslichkeit mit der Dissoziationskonstante wächst.

Verwendet man zu den Lösungsversuchen nicht konzentrierte Säuren oder gar Säureanhydride, die ja durchaus andere Lösungsmittel wie Wasser darstellen und ein getrenntes Interesse in bezug auf ihre Lösungsvermögen darbieten, so ist die Größenordnung der von den Säuren

$R = C \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ ²²⁾ gelösten Mengen Antimonoxyd der Art verschieden von derjenigen, welche die Versuchsdaten für alle anderen Säuren aufweisen, daß die von C. Schneider und mir gezogenen Schlüsse²³⁾ vollkommen berechtigt erscheinen. Als wesentlichster derselben ist die Behauptung zu betrachten, daß der Umfang der vorliegenden Reaktion eben nicht von der Affinität der Säuren, sondern von der Anwesenheit der Gruppe $R = C \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ abhängt.

Im vorhergehenden habe ich wesentlich die statische Seite der fraglichen Reaktionen berührt und exakte Methoden zur Beschreibung der Gleichgewichte erwähnt.

Eine Reihe weiterer Fragen wie z. B. diejenige der Beziehung zwischen Konstitution der Säuren und der Komplexbildung kann erst nach

¹⁴⁾ Le Blanc, Elektrochemie 203.

¹⁵⁾ Konf. die unrichtigen Bemerkungen von E. Jordis, Diese Z. 1904, 171, Spalte 1, Zeile 27—37 u. 332, Spalte 1, Zeile 1—8.

¹⁶⁾ Nernst, ibidem.

¹⁷⁾ E. Jordis, diese Z. 1904, 332, Zeile 1—8.

¹⁸⁾ Z. physikal. Chem. 1902, 129—138.

¹⁹⁾ R. Luther u. N. Schilow 1903, 777—817.

²⁰⁾ Z. physikal. Chem. 1902, 129—138. B. Moritz und C. Schneider.

²¹⁾ Diese Z. 1904, 333.

²²⁾ Es ist hier wie in früheren Arbeiten nur von aliphatischen, ausschließlich aus C, H und O aufgebauten Säuren die Rede.

²³⁾ Z. physikal. Chem. 1902, 135.

Beschaffung der exakten, früher erwähnten Daten der Beständigkeitskonstanten usw., diskutiert werden.

Nicht unerwähnt soll aber die kinetische Seite der Vorgänge bleiben, da neuere Arbeiten von W. Nernst und E. Brunner²⁴⁾ das Interesse und Verständnis für Reaktionskinetik heterogener Systeme gefördert haben.

Ein mir vorliegendes größeres Material ist noch nicht genügend gesichtet, um im Zusammenhange darstellbar zu sein. Es sollen hier aber einige Ziffern mäßige Daten bezüglich der Sauerstoffabsorptionsgeschwindigkeit niedergelegt werden, die den differenten Reaktionsverlauf bei Anwendung der Säuren $R = C \begin{smallmatrix} OH \\ \diagdown \\ COOH \end{smallmatrix}$ illustrieren.

Der Versuchsapparat bestand aus einem beschwerten gläsernen Kolben von rund 1000 ccm Inhalt der nach Einführung des Reaktionsgemisches durch einen Schlauch von engem Lumen mit einem Manometer verbunden wurde. Der Kolben wurde maschinell ca. 60 Mal in der Minute gehoben und auf ein seitlich angebrachtes Kissen fallen gelassen. Der Vorgang spielte sich in einem Wasserbade von der konstanten Temperatur 18° ab.

Wurden ca. 500 ccm Luft mit ca. 500 ccm der weiterhin genannten normalen Säuren und 30 gr Antimonpulver in diesem Apparat in Reaktion gebracht, so ließ sich bei Verwendung von normaler Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure nach zehn Stunden keine Absorption nachweisen. Die Fehlergrenze der Versuche betrug etwa ± 5 mm Quecksilbersäule von der beobachteten Druckänderung. Normale Schwefelsäure bewirkte unter gleichen Verhältnissen in einer Stunde eine Druckabnahme von 15 mm Hg; der Druck änderte sich dann während achtstündiger Schüttelung nicht weiter.

Ganz andere Erscheinungen werden bei Verwendung von Oxalsäure, Milchsäure und Weinsäure beobachtet. Zunächst sei erwähnt, daß diese Versuche in folgender Weise kontrolliert wurden. Erstens wurde unter sonst gleichen Umständen die zugegebene Menge Antimonpulver variiert. Eine Erhöhung derselben von 30 auf 60 g bewirkt keine Änderung des Reaktionsverlaufes; ferner wurde nach Beendigung der Absorption mit derselben Lösung ein zweiter Versuch nach Erneuerung der eingeschlossenen Luft vorgenommen und fast das gleiche Resultat erzielt. Damit ist erwiesen, daß die erhaltenen Geschwindigkeitsdaten nahezu unabhängig von der verwendeten Antimonmenge und dem in Lösung gegangenen Anteile desselben waren.

Der zeitliche Verlauf der Absorption ließ sich nun durch den folgenden Ausdruck darstellen:

$$\text{Konstanz} = \frac{2,302}{t} \log \left(\frac{P}{P-A} \right) = K.$$

t bezeichnet die Zeit, die in Minuten gemessen wurde, P den totalen Partialdruck des Sauerstoffs in der Luft gleichgesetzt 150 mm Hg, und A stellt die bis zur Zeit t erfolgte totale Druckabnahme dar; $P-A$ ist also gleich p, dem zur

Zeit t herrschenden Partialdrucke des Sauerstoffs.

Die Ableitung dieses Ausdruckes erfolgte auf Grund der Annahme, daß die Druckabnahme mit der Zeit, d. h. $\frac{dp}{dt}$, proportional dem jeweilig herrschenden Partialdrucke p sei; also:

$$\frac{dp}{dt} = -kp$$

das ergibt:

$$\int \frac{dp}{p} = -k \int dt$$

oder ausgeführt:

$$[\ln p] = -Kt + \text{Konstans}$$

zur Zeit t = 0 ist p = P; folglich die Integrationskonstante = $\ln P$; unter Berücksichtigung, daß $p = P - A$ ist, erhält man die angegebene Beziehung:

$$K = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{P}{P-A} \right) = \frac{2,302}{t} \log \left(\frac{P}{P-A} \right).$$

Es zeigte sich nun, daß in dem beschriebenen Apparate bei Verwendung von ca. 500 ccm Luft und je 500 ccm der normalen Lösungen von Oxalsäure, Weinsäure oder Milchsäure, sowie 30 gr Antimonpulver, die Konstante K für alle drei Säuren den gleichen Wert $K = 0,08 \pm 0,005$ hatte; die Zeit wurde in Minuten gezählt. Die Fehlergrenze $\pm 0,005$ ist nicht genügend enge, um eventuelle kleinere Unterschiede im Reaktionsverlaufe bei den drei Säuren wahrzunehmen.

Die Genauigkeit, mit welcher sich die Werte von K innerhalb einer Versuchsreihe der Formel anpassen, zeigt ein, wie eben angeführt, vorgenommener Versuch mit Oxalsäurelösung. Die Indizes bei K bedeuten die Zeitpunkte der benutzten Daten:

$$\begin{aligned} K_4 &= 0,081 \\ K_{10} &= 0,073 \\ K_{20} &= 0,082 \\ K_{30} &= 0,076 \\ K_{40} &= 0,077 \end{aligned}$$

Ändert sich sich das Verhältnis von Luftvolumen und Volumen der Säurelösung, so ändert sich auch der Wert von K²⁵⁾; nicht geändert wird aber die Art der Beziehung von p und t. Beispielsweise ergaben Oxalsäurelösungen unter sonst gleichen Umständen, falls das Verhältnis

$$\frac{\text{Säurevolumen}}{\text{Luftvolumen}} = V$$

folgende Werte hatte, die beistehenden Werte für K.

V	K	Fehlergrenze
6,1	0,4	$\pm 0,04$
2,3	0,26	$\pm 0,03$
0,8	0,07	$\pm 0,005$

Da alle mit dem Apparate erlangten Resultate nicht direkt mit den Angaben ähnlicher Vorrichtungen quantitativ vergleichbar sind, so sollte hier nur die qualitative Notiz über den gleichen Absorptionsverlauf bei den genannten drei Säuren und die Angabe über die funktionelle Beziehung zwischen p und t gebracht werden.

²⁵⁾ K variiert zwischen 0° und 20° nur um einige Prozente; es kommen hier also wohl in erster Reihe Diffusions- nicht Reaktionsvorgänge in Betracht.

²⁴⁾ W. Nernst, Z. physikal. Chem. 1904, 52—56. E. Brunner, ibidem 56—103.

Weiteren Forschungen bleibt es vorbehalten, die von mir hier zusammengefaßten, statischen und kinetischen Momente des Reaktionsverlaufes der besprochenen Vorgänge zu einem exakten Bilde derselben zu ergänzen.

Pyridinbasen im Braunkohlenteer¹⁾.

Von A. Bauer, Rostock.

Ich finde in meiner Nachschrift des Kollegs über chemische Technologie von Prof. Engler an der technischen Hochschule Karlsruhe im Wintersemester 1884/85, daß im Teerwasser (Schweelwasser) Ammoniak, Ammoniumbasen²⁾, Pikolin und Lutidin nachgewiesen seien. Herr Direktor Krey im Jahre 1887 muß also einen Vorgänger gehabt haben.

Zu vorstehender Notiz des Herrn A. Bauer in Rostock bemerke ich, daß sich Herr Geheimrat Engler bei seinen damaligen Vorträgen über die Chemie des Braunkohlenteers vermutlich auf die Arbeit Grotowskys in seiner Abhandlung: Über den derzeitigen Stand der Paraffin- und Mineralölgewinnung in der Provinz Sachsen³⁾ gestützt hat.

Grotowsky hat nun die Angaben darüber

¹⁾ Diese Z. 1904, 624.

²⁾ Wohl verschrieben für „Aminbasen“.

³⁾ Z. Berg. Hütt. Sal. 24, 6.

z. T. dem „Lehrbuch der Chemischen Technologie“ von Friedr. Knapp entnommen. Knapp berücksichtigt aber bei der Aufzählung der Produkte des Schweelprozesses augenscheinlich nicht das Ausgangsmaterial, woraus der Teer gewonnen wird. Das geht z. B. aus der Zusammenstellung der Bestandteile des Schweelwassers hervor, wo er ausdrücklich Torf und Holz als Schweelmaterial nennt; aber auch beim Teer selbst unterscheidet er keineswegs zwischen Braun- und Steinkohlenteer, Holz-, Torfteer usw.

Nun war aber von vornherein gar nicht sicher anzunehmen, daß alle Teere qualitativ gleich zusammengesetzt seien. Das ist bis heute sogar nur teilweise erwiesen. Da sich nun andere Literaturangaben bezüglich der Pyridinbasen im Braunkohlenteer nicht finden, so kommt zweifellos Krey das Verdienst zu, diese nachgewiesen und ihre einzelnen Glieder vom Pikolin bis zum Parvolin wenigstens technisch rein dargestellt zu haben.

Gleichzeitig wurde in der Fabrik Gerstewitz auf Veranlassung Werneckes über diese Basen gearbeitet; doch ist darüber keine Veröffentlichung erfolgt.

Die von mir neuerdings veranlaßte Untersuchung der Pyridinbasen des Braunkohlenteers verfolgte nur wissenschaftliche Ziele, da Kreys Arbeiten über manche Fragen keinen oder nicht genügenden Aufschluß gegeben hatten.

Dr. Rosenthal.

Sitzungsberichte.

Russische physikalisch-chemische Gesellschaft zu St. Petersburg.

Sitzung, den 29./4. u. 12./5. 1904.

W. Ipatieff beschreibt den von ihm konstruierten Autoklaven, der für Drucke bis 400 Atm. und Temperaturen bis 625° bestimmt ist, und berichtet über die katalytische Zersetzung der Alkohole bei hohen Temperaturen unter hohem Druck. In Gegenwart von Eisen als Katalysator bilden sich hauptsächlich Grenzkohlenwasserstoffe; dabei liefern die primären Alkohole zuerst Wasserstoff und Aldehyd, dann zerfällt der letztere in Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff. Die Geschwindigkeit der Reaktion konnte durch Messungen vom Druck verfolgt werden; die Versuche zeigten, daß für verschiedene Temperaturen und alle primären Alkohole, die Gleichung

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\max} \cdot T = \text{Konst.} = R,$$

wo P der Druck und T die Zeit, nach welcher P das Maximum erreicht ist, gilt. Wird als Katalysator Aluminiumoxyd genommen, so zersetzen sich Alkohole unter Bildung von Wasser und Äthylenkohlenwasserstoffen; je höher der Druck ist, desto höher liegt auch die Zersetzungstemperatur. Bei hohem Drucke entstehen, bevor die Bildungstemperatur der Äthylenkohlenwasserstoffe erreicht ist, Äther; diese Reaktion ist reversibel, da aus Äthern unter denselben Bedingungen sich Alkohole bilden. Die Konstante R (siehe oben) ist bei Aluminiumoxyd zweimal kleiner, als beim Eisen. — A. Ssa-poschniskoff berichtet über Dampftension, spez.

Gewichte und Leitfähigkeit der Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure. — D. Gardner und D. Gerassimoff haben die Leitfähigkeit der Lösungen von BaCO₃ und BaSO₄ studiert. Für die gesättigte Lösung von Baryumcarbonat fand Kohlrausch $K_{18} = 25,5 \times 10^{-6}$. Diese Zahl ist zu hoch, da die Hydrolyse des Salzes nicht berücksichtigt wurde. Um diese Fehlerquelle zu beseitigen, bestimmten die Verf. die Leitfähigkeit in Gegenwart von Alkali; so wurde die Zahl $K_{18} = 6,0 \times 10^{-6}$ festgestellt. Baryumsulfat ergab dieselben Resultate in neutraler und alkalischer Lösung, da bei diesem Salze die Hydrolyse sehr gering sein muß. — Von B. Brauner ist eine Mitteilung über einige Salze der komplexen Ceriumschwefelsäure eingesandt. — P. Walden spricht über die Aktivität von Naphtaprodukten und erinnert, daß noch vor Tschugaeff¹⁾ auf die Wichtigkeit des Drehungsvermögens des Erdöls, das von Biot und auch Soltsien konstatiert wurde, für das Problem der Bildung der Naphta hingewiesen hat. Der Verf. meint, daß diese Aktivität endgültig den organischen Ursprung von Naphta beweist. — M. Rakusin studierte das Drehungsvermögen von mineralischen, vegetabilischen und animalischen Ölen. Alle vegetabilischen Öle drehen links, außer Rizinusöl (+ 8° des Saccharimeters), Crotonöl (+ 14,5°) und Sesamöl (+ 2,2°); die animalischen Öle (wie Fisch-

¹⁾ Diese Z. 1904, 892f. (Protokoll der vorigen Sitzung).