

	I.	II.	III.	IV.	Durchschnitt
S	21.67	—	—	—	21.67 pCt.
Sb	—	24.57	24.86	—	24.72 -
Cu	—	33.68	—	33.38	33.53 -
Pb	—	15.73	16.72	—	16.23 -
Ag	1.78	—	—	1.82	1.80 -
Fe	—	—	—	0.56	0.56 -
					98.51 pCt.

Eine Spur von Arsen und ebenso eine sehr geringe Quantität von Gangart, welche man nicht vollkommen ausscheiden konnte, wurden nicht bestimmt.

Eine andere Analyse wurde von Herrn H. B. Wilson angefangen, aber nicht beendet. Ihre Resultate gingen leider verloren, und wir können nur darüber sagen, dass ihre Schwefelbestimmung genau den obigen Werth bestätigt.

Man ersieht sofort, dass dies Material mit keiner bisher beschriebenen Species übereinstimmt. Sein spezifisches Gewicht und seine Atomverhältnisse bestimmen es aber klar als Tetrahedrit, in welchem ein Theil des Kupfers durch Blei ersetzt worden ist. Der hohe Prozentsatz des letzteren Metalls könnte einer Beimischung von Bleiglanz zugeschrieben werden, hätte das Mineral nicht das niedrige spezifische Gewicht. Man darf es vielleicht als eine unabhängige Species betrachten, in welchem Falle seine Ansprüche auf Anerkennung denen des Freibergit und Spaniolit analog wären.

434. F. W. Clarke und Helena Stallo: Die Constitution der Antimontartrate.

(Eingegangen am 1. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während vieler Jahre wurden die sogenannten tartersauren Antimonsalze allgemein als Verbindungen angesehen, in welchen sich die besondere, einwerthige Gruppe SbO als Base vorfand. Der Umstand, dass alle eine grössere Quantität Sauerstoff enthalten als die, welche der Tartersäure eigen ist — gewöhnlich im Verhältniss von einem Atom auf jedes Atom Antimon, — war die Hauptbegründung zu dieser Ansicht; eine Ansicht, welche bisher fast als unabweisbar erschien. Im Folgenden werden wir zu beweisen haben, dass die Annahme einer solchen Ansicht in diesen Verbindungen gänzlich überflüssig ist; dass sie alle, oder fast alle, weit leichter verständlich werden, wenn man sie direkt von trivalentem Antimon ableitet, und dass einige davon eine neue Säure darstellen, von welcher das obige Metall ein Bestandtheil ist.

Der experimentelle Theil unserer Untersuchung gründet sich auf eine Thatsache, welche schon lange bekannt ist, nämlich dass, wenn man Brechweinstein Lösungen von gewissen Metallsalzen beifügt, doppelte Zersetzung erfolgt und neue Verbindungen gefällt werden, in welchen die anderen Metalle das Kalium des ursprünglichen Salzes ersetzen. Z. B. ergibt Brechweinstein mit Baryumchlorid ein Doppelsalz, welches gewöhnlich durch die Formel, $C_8 H_8 Ba(SbO)_2 O_{12} \cdot 2 H_2O$, dargestellt wird. Das heisst, das einwerthige Kalium hat mit dem zweierthigen Baryum die Plätze gewechselt, während der Tarterkern und das Antimon zusammen umgesetzt worden sind, als seien sie eine Säuregruppe. Die Darstellung der complexen Säure, welche diese Gruppe vertritt, war das erste Ziel unserer Arbeit.

Eine Quantität des Baryumsalzes, welches dem Brechweinstein entspricht, wurde vorsichtig bereitet, in Wasser suspendirt und durch eine äquivalente Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Nach dem Abfiltriren des gebildeten Baryumsulfats erhielt man eine stark saure Lösung mit grossem Antimongehalt. Zuerst war das Filtrat trübe, was irrthümlicher Weise dem Durchfiltriren feinpulvrigen Baryumsulfats zugeschrieben wurde. Aber wir entdeckten bald, dass selbst die zum zweiten Male filtrirte Lösung, obwohl zuerst ganz klar, bald auch trübe wurde und dass sich ein Sediment bildete, welches Antimon enthielt. Wir hatten also eine Lösung einer Antimonverbindung, und zwar offenbar einer sehr leicht zersetzbaren. Sie stellte sich als die gesuchte Säure heraus, deren Kaliumsalz Brechweinstein ist.

Die Eigenschaften dieser Säure sind in manchen Beziehungen sehr merkwürdig. Wir haben schon oben bemerkt, dass sie nach kurzem Stehen einen weissen Niederschlag absetzt, offenbar in Folge von Zersetzung. Die Geschwindigkeit des Entstehens des Niederschlags hängt von der Temperatur und dem Grade der Verdünnung ab; am raschesten geschieht es in der Wärme und in concentrirten Lösungen. Ein Ueberschuss von Schwefelsäure bewirkt es augenblicklich, eine Thatsache, welche man bei der Bereitung der Verbindung wohl im Auge halten muss. Bei der Erhitzung gehen mit der Säure Aenderungen vor sich, welche wir für einzig in ihrer Art halten. Unter 30° bleibt die Lösung ziemlich klar, und der Niederschlag bildet sich nur sehr langsam. Aber bei Temperaturen, welche nur ein oder zwei Grade höher sind, fällt er ziemlich reichlich nieder, und nimmt ein käsiges Aussehen an. Wenn man jetzt die Lösung mit dem Niederschlage auf einem Dampfbade bis zur Trockenheit abdampft, so verschwindet die weisse, käsige Masse allmählig, und es bleibt zuletzt eine durchsichtige, harzige Substanz übrig. Diese Substanz ist vollkommen in kaltem Wasser löslich, indem es die Originalsäure wieder abgibt, welche dann wieder durch Erwärmen zersetzt und durch Abdampfen bis zur Trockenheit und Auflösen regenerirt werden kann.

Dieser merkwürdige Cyklus von Verwandlungen muss dem Forscher des chemischen Gleichgewichts einige interessante Fragen aufdrängen. In keinem Falle findet sich der ganze Antimongehalt der Lösung in dem weissen Präcipitat vor, selbst wenn das Letztere durch längeres Kochen gefällt wird. Eine veränderliche Quantität des Metalls bleibt immer gelöst. Um die Composition der Säure zu bestimmen, nahmen wir eine Reihe von Experimenten, zum Theil qualitativer und zum Theil quantitativer Art, vor. Theoretisch, nach der Art seiner Bildung zu urtheilen, müsste es Brechweinstein sein mit einem Atom Wasserstoff statt des Kaliums. Mit anderen Worten, es sollte die empirische Formel, $C_4 H_5 Sb O_7$, haben; eine Zusammensetzung, welche gewöhnlich durch das rationelle Symbol, $C_4 H_4 O_6 \left\{ \begin{matrix} H \\ Sb O \end{matrix} \right.$, dargestellt wird.

Da man die Säure wegen ihrer Unbeständigkeit nicht in einer bestimmten, wasserfreien Form erhalten konnte, musste man zu indirecten Methoden der Analyse Zuflucht nehmen. In erster Linie wurde die Lösung mit resp. kohlensaurem Kalium, Baryum, Zink, Kobalt und Strontium neutralisirt, welche sich alle sehr leicht lösten. Der Theil, welcher mit kohlensaurem Kalium gesättigt war, ergab bald Krystalle von Brechweinstein, während der, welcher mit kohlensaurem Baryum vermischt war, die charakteristischen Schuppen des Baryumsalzes ergab, von welchem die Säure selbst bereitet wird. Mit kohlensaurem Kobalt und Zink erhielt man Lösungen, welche vollkommen klar waren, so lange sie heiss blieben, welche aber beim Abkühlen in feste, wachsartige, oder gelatinartige Massen verwandelt wurden. Diese wurden durch wiederholtes Auflösen gereinigt und dann bei 100^0 getrocknet. Nach Bestimmung des Kobalt und Zink erhielten wir die folgenden Procente, welche ziemlich genau mit dem Brechweinstein analogen Salzen übereinstimmen:

		Gefunden	Theorie
Kobaltsalz.	Kobalt	9.88 pCt.	9.42 pCt.
Zinksalz.	Zink	11.10 -	10.11 -

Versuche das Antimon in diesen Salzen zu bestimmen, ergaben veränderliche Resultate, welche andeuten, dass es zur Bildung der absolut reinen Salze auf noch unbekannte Bedingungen ankommt. Die eigentümliche Tendenz der Säuren sich zu zersetzen, indem sie Antimon absetzt, führte zu grossen Schwierigkeiten bei der Bereitung anderer als der bestimmtesten und stabilsten ihrer Derivate. Wir haben wirklich starken Grund zu glauben, dass die Kohlensäure, welche durch ihre erste Wirkung auf ein kohlensaures Salz freigesetzt wird, eine grosse Aenderung in ihrer Zusammensetzung hervorbringt. Aber dieser Punkt bedarf noch der genauen Bestätigung. Der Verdacht wurde durch die sonderbare Wirkung der Säure auf kohlen-

saurer Strontium hervorgerufen. Die Lösung, welche auf diese Weise erhalten wurde, setzte mit Leichtigkeit Rosetten von Nadeln ab, welche, nachdem sie durch Drücken zwischen porösem Papier getrocknet worden waren, folgende Procentzahlen von Wasser, Strontium und Antimon ergaben. Die Analysen repräsentiren zwei verschiedene Portionen, welche zu verschiedenen Zeiten und aus verschiedenem Material bereitet wurden:

	I.	II.
Sr	18.69 pCt.	19.58 pCt.
Sb	7.20 -	6.87 -
H ₂ O	— -	21.90 - .

Man ersieht hieraus, dass statt eines Atomverhältnisses Sr : Sb₂, das Verhältniss fast Sr₄ : Sb ist. Dies stimmt mit keiner leicht zu construierenden Formel, so dass, obwohl wir einen Anhaltspunkt an die wahre Zusammensetzung des Salzes haben, wir doch vorzieher das Nähere weiterer Untersuchung zu überlassen. Vorläufig sei gesagt, dass es zweifellos eine Doppelverbindung eines tartersauren Strontiumsalses mit einem tartersauren Strontium- und Antimonsalz ist. Ob das letztere dem Brechweinstein analog ist, bleibt noch zu bestimmen. Die Bildung des Salzes erfordert offenbar eine theilweise Zersetzung der Säure, und eine Absonderung eines Theils ihres Antimons. Obwohl die obigen Resultate mit den Kalium-, Baryum-, Kobalt- und Zinksalzen ziemlich entscheidend waren, nahmen wir doch noch eine zweite Reihe von Experimenten vor, um zu bestimmen, ob im Entstehen der Säure aus dem Baryumsalz alles Antimon in das Filtrat übergeht. Wenn dies der Fall ist, dann muss die Composition der Säure diejenige sein, welche ihr theoretisch ertheilt wird; wenn nicht, dann sind die aufgeworfenen Fragen nicht zufriedenstellend beantwortet.

Eine Quantität des Baryumsalzes wurde mit der grösstmöglichen Vorsicht in absoluter Reinheit dargestellt und der Baryumgehalt dann genau bestimmt. Das Resultat stimmte vortrefflich mit der Formel des Salzes überein. Einige Gramme dieser Verbindung, welche offenbar eine bestimmte Quantität Antimon enthielt, wurden dann in Eiswasser suspendirt, und durch eine äquivalente Menge sehr verdünnter Schwefelsäure zersetzt, welche mittelst einer Bürette ausgemessen wurde. Nach kurzem Schütteln wurde die Mischung in einen mit Stöpsel versehenen Glascylinder, welcher Stücke Eis enthielt, filtrirt, und die Substanz auf dem Filter dann gründlich mit Eiswasser gewaschen. Das Filtrat, welches zuerst vollkommen klar war, aber nachher eine geringe Menge Niederschlag absetzte, wurde dann auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und in fünf gleiche Theile getheilt. In drei von diesen wurde das Antimon bestimmt. Aber das Baryumsulfat hielt ein wenig Antimon zurück; ein Umstand, welcher nicht

gänzlich vermieden werden konnte. Wenn man im Geringsten zu wenig Schwefelsäure beigefügt hätte, dann wäre ein Theil des Baryumsalzes unzersetzt auf dem Filter geblieben; wenn im Geringsten zu viel, dann wäre ein Theil der neuen Säure zerstört worden; in keinem Falle konnte man eine geringe Bildung des weissen Präcipitats vor dem Filtriren gänzlich vermeiden. Diese Reihe von Experimenten wurde zweimal wiederholt. Das erste Mal enthielt das Filtrat ungefähr sieben Achtel des ganzen Antimons. Beim zweiten Male wurde das Baryumsalz erst in einem Achatmörser in ein feines Pulver verwandelt. Die Zahlen stellen den Procentsatz des ganzen Antimons der Baryumsalze, welcher im Filtrat vorhanden war, vor:

Antimongehalt	92.62 pCt.
-	93.98 -
-	92.96 -
Durchschnitt	93.19 - .

Die Unterschiede zwischen diesen Werthen sind dem obenerwähnten Umstande zuzuschreiben, dass die Lösung im gestöpselten Cylinder eine geringe Menge des weissen Niederschlags enthielt. Dies machte es unmöglich das Filtrat in fünf absolut gleiche Theile zu theilen. Die Resultate jedoch sind so günstig wie man es nur verlangen kann. Das Filtrat enthält über neun Zehntel des ganzen Antimons, und diese Thatsache, zusammen mit der der Regeneration der Kalium- und Baryumsalze von der Säure, bestimmt die empirische Formel der letzteren als $C_4H_5SbO_7$. Da ein „saurer Antimontartrat“ mit der obigen Formel in vielen Büchern angegeben wird, so untersuchten wir, ob es mit unserer Säure identisch sei. Die genannte Verbindung wird Péligot zugeschrieben, welcher aber keine Analyse davon angebt. Indem er eine Lösung des übersauren Antimontartrats mit Alkohol vermischte, erhielt er einen weissen Niederschlag, welcher, bei 160^0 getrocknet, aus $C_4H_3SbO_6$ bestand. Dieser sollte, bei niedrigerer Temperatur getrocknet, sein Wasser behalten, und er würde dann durch die Formel $C_4H_5SbO_7$ repräsentirt werden. Aber diese Formel wurde nicht auf experimentelle Weise festgestellt. Wir bereiteten also die Substanz nach Péligot's Methode; nur trockneten wir es bei 100^0 statt bei 160^0 . Unglücklicher Weise erhielten wir nicht genug davon, um eine vollständige Analyse zu machen; aber zwei Bestimmungen des Antimons darin ergaben die folgenden Procente:

Antimon	39.27 pCt.
-	39.41 -
Durchschnitt	39.34 - .

Das Salz, $C_4H_5SbO_7$, sollte 42.10 pCt. enthalten; für $C_4H_5SbO_7 \cdot H_2O$ wäre die Zahl 39.60 pCt. Wahrscheinlich ist die letzte For-

mel die richtige, obwohl sie einer genauen Bestätigung bedarf. Auf jeden Fall ist Péligot's Salz nicht mit unserer neuen Säure identisch, da seine Lösung selbst nach längerem Sieden vollkommen beständig ist. Es ist also sehr wahrscheinlich, obwohl durchaus nicht gewiss, dass zwei isomere Verbindungen existiren, welche durch die empirische Formel, $C_4H_5SbO_7$, dargestellt werden. Nach einer Untersuchung der Zersetzung der neuen Säure durch Wärme erhielten wir höchst zufriedenstellende quantitative Resultate. Wir haben schon bemerkt, dass das weisse Präcipitat, welches durch Erwärmen abge-sondert wird, nicht das ganze Antimon enthält. Es bleibt aber keine bestimmte Quantität des letzteren in der Lösung, sondern eine ver-änderliche Menge, indem sie von noch unbestimmten Zuständen der Verdünnung und Temperatur abhängt. In der That scheint ein Theil des Niederschlags, welcher durch Kochen gefällt wurde, sich wieder beim Abkühlen aufzulösen.

Offenbar bestand jetzt die wichtige Aufgabe in der genauen Bestimmung der Composition dieses weissen Niederschlags. Es wurden also verschiedene Portionen davon bereitet, gründlich gewaschen und bei 100° getrocknet. Das Produkt war ein feines, weisses Pulver, welches sich nach qualitativer Analyse als ein sehr beständiges Hydrat von Antimon herausstellte. Sein Wasser behält es noch bei 150° und dies wird erst bei viel höheren Temperaturen ganz abgetrieben. Seine Zusammensetzung wurde in zwei verschiedenen Portionen und nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt. Die Resultate sind wie folgt:

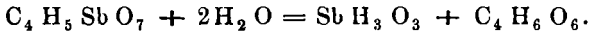
Erste Portion	70.58 pCt. als Sb_2S_3 gewogen
-	70.45 - - Sb_2O_4 -
Zweite -	70.32 - - Sb_2S_3 -
Durchschnitt	70.45 - .

Eine einzige Bestimmung des Wassers ergab eine 1.83 pCt. Wasserstoff entsprechende Menge. Nach Ermittlung des Sauerstoffgehaltes durch Subtraktion erhalten wir die folgende Composition des weissen Niederschlags, welche ihn klar als orthoantimonige Säure, $Sb(OH)_3$, bestimmt:

	Gefunden	Theorie
Sb	70.45 pCt.	70.18 pCt.
H	1.83 -	1.75 -
O	27.72 -	28.07 - .

Obwohl die orthoantimonige Säure manchmal als theoretische Substanz genannt wird, so konnten wir doch nirgends finden, dass sie je zuvor bereitet und beschrieben worden ist. Das einzige antimonige Hydrat, von welchem authentische Analysen publizirt worden sind, ist das von Schaffner erhaltene, mit der empirischen Formel $Sb_2H_2O_5$. Dies stellt unzweifelhaft ein Hydrat der metaantimonigen Säure dar,

und könnte die rationelle Formel $2(\text{SbO} \cdot \text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ erhalten. Es enthält 74.08 pCt. Antimon. Die Bildung dieser orthoantimonigen Verbindung aus unserer neuen complexen Säure, wird durch die folgende Gleichung leicht verständlich:



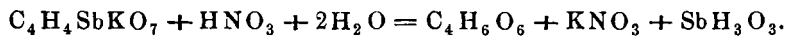
Durch Erhitzung dieser Mischung des Hydrats und der Tartersäure werden die zwei Moleküle Wasser wieder ausgetrieben, und es entsteht $\text{C}_4\text{H}_5\text{SbO}_7$. Wir haben auf diese Weise eine rationelle Erläuterung der merkwürdigen Reihe von chemischen Verwandlungen, welche vorher schon beschrieben worden ist.

Wie bekannt, fällt eine der stärkeren Säuren oder Alkalien augenblicklich ein weisses Präcipitat in Brechweinsteinlösungen. Das durch Ammoniak gefällte wird als Antimonoxydul beschrieben; eine Thatsache, welche wir bestätigt haben. Die durch Säuren gefällten Niederschläge werden gewöhnlich als „basische Verbindungen“ beschrieben, in welchen Tartersäure und das Reagens vorhanden sind. Wir konnten jedoch nicht finden, dass sie je systematisch untersucht worden sind. In dieser Richtung machten wir auch einige Versuche welche, obwohl noch lange nicht endgültig, doch zu Betrachtungen führen, welche von den herkömmlichen Ansichten bedeutend differiren. Wir fällten einen Theil Brechweinstein mit Schwefelsäure, einen zweiten mit Salpetersäure und bestimmten, nachdem die Niederschläge gewaschen und getrocknet waren, das Antimon in jedem.

Im Schwefelsäure-Präcipitat . . 69.74 pCt.

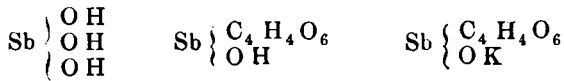
Im Salpetersäure-Präcipitat . . 71.49 .

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut mit dem theoretischen Werthe des Antimons in orthoantimoniger Säure und wir sind deswegen geneigt beide Substanzen als solche in etwas unreinem Zustande anzusehen. Jeder Niederschlag enthielt nur geringe Quantitäten der stärkeren Säure und eine Spur von organischer Materie, welche man aber leicht unvollkommenem Waschen zuschreiben kann. Wenn unsere Annahme richtig ist, dann wird die folgende Gleichung die Bildung des $\text{Sb}(\text{OH})_3$ leicht erklären.



Die Salpetersäure nimmt das Kalium und macht die neue complexe Säure frei. Die Letztere, mit Wasser reagirend, beweist augenblicklich ihre charakteristische Unbeständigkeit und zersetzt sich, indem ein Theil des Antimons wie gewöhnlich in der Tartersäure gelöst bleibt. Wir haben hier eine Erklärung der Thatsache, welche einige der früheren theoretischen Chemiker irre führte, nämlich, dass eine starke Säure, dem Brechweinstein beigemischt, nur einen Theil des Antimons fällt. Die theoretischen Resultate, welche sich aus den obigen Experimenten ergeben, liegen auf der Hand. Wir haben gefunden,

dass Brechweinstein eine Säure von bestimmter Zusammensetzung liefert, welche auf jeden Fall von dem Antimontartrat, welches von Péligot beschrieben wird, sehr verschieden ist. Diese Säure setzt ein Hydrat, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, ab; während, wenn sie die Antimonylgruppe SbO enthielte, die metaantimonige Säure liefern müsste. Zudem regenerirt die Lösung, welche den Niederschlag der orthoantimonigen Säure enthält, leicht wieder das neue Tartrat auf die vorher beschriebene Weise. Wir ändern deswegen die alte Formel des sauren Antimontartrats, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{SbO} \end{array} \right.$, in eine neue um, wonach unsere Verbindung von orthoantimoniger Säure abstammt, durch Ersetzung von zwei univalenten Hydroxylgruppen durch die bivalente Gruppe $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Auf diese Weise erhalten wir für orthoantimonige Säure unsere neue tartrantimonige Säure und Brechweinstein resp. die folgenden Formeln:

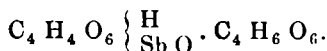


Alle anderen bekannten Tartrate des Antimons, die einfachen oder doppelten, mit vielleicht einer Ausnahme, können auf ähnliche Weise erklärt werden. Natürlich werden die übrigen tartrantimonigsauren Salze, wie wir die dem Brechweinstein analogen Salze zu nennen vorhaben, auf einer dieser wohlbekannteren Verbindung ähnlichen Weise formulirt. Das sogenannte neutrale, von Berzelius beschriebene Tartrat, wird gewöhnlich, unter Annahme seiner Neutralität, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{SbO} \\ \text{SbO} \end{array} \right.$ geschrieben, angenommen. Es kann ebenso gut, mit Antimonoxydul verglichen, auf folgende Weise geschrieben werden:

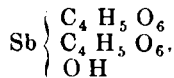


Die alte Ansicht stellt es als ein neutrales Salz dar, während die neue Formel es als stark basisch betrachtet. Das Experiment allein kann entscheiden, welche die bessere ist.

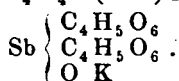
Das von Péligot beschriebene übersaure Antimontartrat wird gewöhnlich als eine Verbindung von einem Molekül des sauren Tartrats mit einem Molekül von Tartersäure betrachtet:



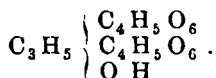
Wir setzen das Krystallisationswasser bei Seite. Es kann auch so geschrieben werden:



Für diese Formel finden wir gleich eine Berechtigung in Knapp's saurem Brechweinstein, $C_4H_4K(SbO)O_6 \cdot C_4H_6O_6$. Dies wird

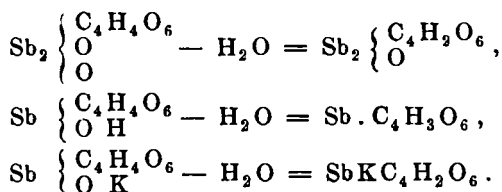


Hier haben wir also eine neue complexe Säure, von orthoantimoniger und Tartersäure abgeleitet, und auch ihr Kaliumsalz. Wenn diese Ansicht richtig ist, dann ist eine neue Richtung in der Untersuchung der Antimontartrate eröffnet, und wir dürfen eine Reihe von Verbindungen, der wohlbekannteren Glycerotartersäure analog, zu entdecken hoffen. Zum Beispiel Glyceroditartersäure kann wie folgt geschrieben werden:



Diese Säure ist aber doppelt basisch, während das entsprechende Antimonsalz dreifach basisch sein sollte. Solche Unterschiede stehen natürlich zu erwarten, da Antimon ein schwach elektronegatives Metall ist, während Glyceryl eine deutlich elektropositive Gruppe ist. Orthoantimonige Säure und Glycerin, obwohl merkwürdig vergleichbar, sind es also nur bis zu einem gewissen Grade. Die Hydroxylgruppen der einen Verbindung müssen andere Funktionen, was Basicität anbelangt, als in der anderen besitzen.

Durch Erhitzung der Antimontartrate auf eine Temperatur von ungefähr 160° erhält man Verbindungen, deren Bildung auf folgende Weise dargestellt werden kann. In keinem Falle ist die SbO Gruppe nöthig.



In zwei von diesen Salzen finden wir das Residuum $C_4H_2O_6$, dessen bester Repräsentant das vierfachbasische Bleitartrat ist, vor. Im dritten ersetzt das trivalente dreiwertige Antimon direkt drei Wasserstoffatome der Tartersäure. Die einzige Verbindung, welche wir bis jetzt noch nicht verständlich formuliren konnten, ist die, welche sich nach Knapp durch die Verbindung von einem Molekül Brechweinstein mit drei Molekülen sauren Kaliumtartrats bildet. Aber die Formel dieses Salzes bedarf der genauen Bestätigung.

Obwohl in allen wirklich bekannten Antimontartraten die SbO-Gruppe, wie wir gesagt haben, überflüssig ist, so können doch noch Salze entdeckt werden, in welchen sie bestimmt existirt. Zum Bei-

spiel haben wir gesehen, dass es zwei isomere Verbindungen mit der Formel, $C_4H_5SbO_7$, geben kann. Die eine davon, unsere tartrantimonige Säure, haben wir schon bestimmt als eine orthoantimonige Verbindung aufgestellt. Die andere müsste sich, wenn ihre Existenz bestätigt werden sollte, wahrscheinlich als ein metaantimoniges Derivat herausstellen, in welchem sich die Gruppe SbO vorfindet. Dieser Annahme gemäss existiren möglicherweise zwei isomere Serien von Antimontartraten, und es öffnet sich ein weites Feld für spätere Untersuchung. Zum Schluss ist es kaum nöthig zu sagen, dass der Gedankengang, welchen wir bei den Tartraten von Antimon angewandt haben, sich auch bei den entsprechenden Salzen von Brom, Arsen, Chrom und Eisen anwenden lässt. Jedes dieser Elemente bildet mit Tartersäure und Kalium ein Salz, dem Brechweinstein analog, welches gewöhnlich mit einer dem SbO ähnlichen Gruppe dargestellt wird. Diese Gruppen können wir jetzt verwerfen und alle solche Verbindungen als von complexen Säuren, welche auf den tartrantimonigen Plan construirt sind, abstammend formuliren.

Dass diese Formeln einfacher, klarer, und weniger hypothetisch sind als die alten, steht, wie uns scheint, ausser Frage.

435. D. Mendelejeff: Zur Geschichte des periodischen Gesetzes ¹⁾.

[Nach dem Russischen von G. Wagner.]

(Eingegangen am 10. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Als Antwort auf die Ansprüche des Hrn. Lothar Meyer (diese Berichte XIII, 259) bezüglich der Entdeckung und Entwicklung des periodischen Gesetzes (S. 265), sende ich an die Bibliothek der deutschen chemischen Gesellschaft zwei Lieferungen des Journals der russischen chemischen Gesellschaft, welche meine ersten gedruckten, das periodische Gesetz betreffenden Originalabhandlungen enthalten. Beide Lieferungen sind 1869 erschienen und enthalten: 1) auf den Seiten 60—77 meine in der am 6./18. März 1869 stattgehabten Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft verlesene Abhandlung unter dem Titel: Ueber die Beziehungen der Eigenschaften zu den Atomgewichten der Elemente, und 2) auf den Seiten 229—230 einen Abdruck des Protokolls der 2. Versammlung russischer Naturforscher in Moskau, auf der ich in der Sitzung am 23. August

¹⁾ Diese Abhandlung ist als zweite zu bezeichnen, da ich in diesen Berichten IV, 348 diesen Gegenstand schon einmal behandelt habe. Damals war das Gesetz noch nicht anerkannt. Ich werde hier das früher Angeführte nicht wiederholen.