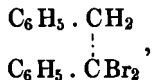


bromid zunächst durch das Aluminiumchlorid oder Aluminiumbromid in ein isomeres Bromid von der Formel:



umgewandelt wird, aus dem dann erst das Tetraphenyläthan entsteht.

Die experimentelle Prüfung der zuletzt entwickelten Ansicht, sowie das Studium der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Stilbenchloride und Tolanchloride habe ich in Gemeinschaft mit Herrn J. Klein bereits begonnen.

Bonn, den 14. August.

432. F. W. Clarke und Charles Seth Evans: Untersuchungen über die weinsteinsäuren Antimonsalze.

(Eingegangen am 30. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ogleich einige der doppelt weinsteinsäuren Antimonsalze, wie z. B. der Brechweinstein, mit vielem Fleiss studirt worden sind, so ist die Kenntniss der einfach sauren Antimonsalze bis jetzt seltener Weise ungenau und unbestimmt gewesen. Nach Bergmann¹⁾ krystallisirt eine Lösung des Antimonoxyds in Weinsteinsäure sehr unregelmässig, während sie nach Dulk¹⁾ gar nicht krystallisirt. Berzelius²⁾ und Peligot³⁾ erhielten grosse Krystalle, welchen sie jedoch verschiedene Formeln gaben und zwar Berzelius ohne Analyse, Peligot nach vorgenommener Analyse. Peligot muss indessen seine Formel auf der Basis von Sb = 129, Berzelius alter Angabe, berechnet haben. Seine nach dem neuen Werthe von Sb = 120 berechnete Analyse führt zu keinem deutlichen Symbol. Der durch Alkohol in Auflösungen des krystallisirten weinsteinsäuren Salzes gebildete Niederschlag wurde ebenfalls von Berzelius und Peligot untersucht und nach unvollständigen Analysen wiederum durch verschiedene Formeln festgesetzt. Kurz, weder Berzelius noch Peligot erforschten diese Verbindungen auf eine gründliche Weise, so dass der fragliche Gegenstand bis zur Zeit, wo unsere Experimente begannen, noch sehr unklar war. Schlussfolgerungen waren zahlreicher

¹⁾ Siehe Gmelin's Handbook, edition of the Cavendish Society vol. X, p. 297.

²⁾ Lehrbuch. 5. Aufl. 3. 1124.

³⁾ Annales de Chim. et de Phys. 3. série. 20. 289.

vertreten als Thatsachen und bedurften die letzteren einer gewissenhaften Bestätigung.

Wir glauben, dass es uns gelungen ist, einiges Licht auf die Beschaffenheit der fraglichen Substanzen zu werfen und dass die erlangten Resultate eine günstige Basis zu weiteren Forschungen bilden werden.

Antimontrioxyd löst sich, wie wohl bekannt ist, leicht in wässriger Weinsteinsäure auf. Die Eigenschaften der Lösung hängen jedoch von den relativen Verhältnissen ihrer Bestandtheile ab. Wenn das Oxyd, um die Sättigung zu vervollständigen, in der Säure aufgelöst wird, so liefert die Lösung keine Krystalle, sondern trocknet nach Verdampfung zu einer gummigen, amorphen Masse ein. Mit weniger Oxyd und einem Ueberfluss von Säure wird Krystallisation möglich und erhält man in diesem Falle Nadelrosetten. Ist die Säure in geringem Ueberschuss vorhanden, so findet die Krystallisation schwierig statt; denn je kleiner das Verhältniss des Oxyds, desto leichter die Krystallbildung. In allen Fällen, in welchen die Krystallisation stattfindet, ist indessen die Mutterlauge ausserordentlich klebrig und schwer zu entfernen, so dass es keineswegs leicht ist, reine Produkte zur Untersuchung zu gewinnen. Ausserdem zeigen die Krystalle eine wechselnde Zusammensetzung, wie die folgende Zusammenstellung der darin gefundenen Procente Antimon zeigen wird.

1) 40 g Sb_2O_3 wurden mit 60 g Weinsteinsäure gekocht. Die Lösung war unvollständig. Die filtrirte, bis zur Trockenheit verdampfte Flüssigkeit gab ein Produkt, welches 27.53 pCt. Antimon enthielt.

2) 35 g Sb_2O_3 mit 60 g Säure ergab undeutliche Krystalle, welche für die Zwecke der Analyse nicht genügend gereinigt werden konnten.

3) 30 g Sb_2O_3 mit 60 g Säure. Die Krystalle wurden gewaschen und zweimal umkrystallisirt. Procent von Sb 18.92.

4) 20 g Sb_2O_3 mit 60 g Säure. Das Produkt wurde umkrystallisirt.

Es wurden verschiedene Krystallisationen untersucht und dabei die folgenden Antimonmengen gefunden:

A	13.35	—	—	pCt.
B	15.90	—	—	»
C	16.48	16.64	—	»
D	16.18	16.21	17.16	»
E	17.88	18.10	—	»

Das letzte Produkt wurde mit äusserster Sorgfalt getrocknet und weiter untersucht. Die Resultate dieser Untersuchung sollen später mitgetheilt werden.

5) 15 g Sb_2O_3 mit 60 g Säure. Das Produkt wurde umkrystallisiert. Procent von Sb 5.37. Wahrscheinlich ein Gemisch.

6) 12 g Sb_2O_3 mit 60 g Säure. Antimon in den Krystallen 3.69 bis 3.82 pCt. Wahrscheinlich ein Gemisch.

Das Antimon wurde in jedem der genannten Fälle als Schwefelmetall gewogen. Aus den dabei gewonnenen Resultaten erhellt: erstens, die Schwierigkeit, bestimmte Produkte zu erhalten und zweitens, die mögliche Existenz einer Reihe von Salzen. Zwei der letzteren wurden analysirt wie folgt:

Erstens. Die mit III bezeichneten Krystalle sowie die Krystallisation 4 E der vorhergehenden Tabelle hatten alle Kennzeichen bestimmter Verbindungen. Sie erwiesen sich als identisch. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

	III.	Gefunden		Berechnet
		VI. E		
Sb	18.92	17.88	18.10	18.78 pCt.
C	22.59	22.98	23.19	22.53 »
H	3.78	3.39	3.78	3.60 »
Wasser bei 120°	11.05		10.98	11.27 »

Kurz, dieses weinsteinsäure Salz, welches man wohl Antimontriweinsteinsäure nennen könnte, besteht aus drei Molekülen Weinstein-säure, in welchen drei Atome Wasserstoff durch ein Atom des trivalenten Antimons ersetzt sind. Es krystallisiert in Rosetten von weissen Nadeln und ist in Wasser leicht löslich. Mit kohlen-sauren Salzen braust es sehr stark auf und verhält sich wie eine schwache Säure. Seine Reaktionen werden weiter unten erläutert werden. Mit Alkohol giebt diese Lösung einen reichlichen weissen Niederschlag, welcher, nachdem er mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure tüchtig getrocknet ist, sich als ein neutrales, weinsteinsaures Antimon ergab: $\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

	Gefunden		Berechnet
Sb	30.58	30.76	30.30 pCt.
C		18.14	18.18 »
H		3.01	3.03 »
Wasser bei 160°		13.86	13.63 »

Dieses Salz ist in Wasser leicht löslich. In einer kalten Lösung desselben bringt kohlen-saures Natrium keine Trübung hervor, erzeugt aber beim Erhitzen einen reichlichen weissen Niederschlag. Diesen haben wir nicht weiter untersucht, doch ist es wohl nicht zweifelhaft, dass er aus einem Gemisch basischer Antimonsalze der Weinstein-säure resp. aus Antimonoxyd besteht, je nachdem längere oder kürzere

Zeit mit einer grösseren oder geringeren Menge von Natriumcarbonat gekocht wird.

Die Versuche, aus Antimon-triweinsäure bestimmte Salze zu bereiten, blieben ohne Erfolg. Das kohlen saure Baryum löst sich in einer Lösung der Säure unter starkem Aufbrausen, aber aus der Flüssigkeit setzen sich nach längerer Zeit Krystalle des gewöhnlichen weinsteinsäuren Baryums ab. Das Antimon bleibt in diesem Falle ohne Zweifel als normales triweinsäures Salz aufgelöst. Bei einem anderen Versuch wurde eine Lösung der Säure mit kohlen saurem Baryum rasch neutralisirt und hierauf durch Alkohol gefällt. Der reichliche weisse Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen, an der Luft getrocknet und analysirt. Die dabei erhaltenen Zahlen stimmen mit der Formel $\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot 4\text{BaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ überein. Der Niederschlag besteht jedoch wahrscheinlich aus einem Gemisch.

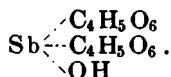
	Gefunden		Berechnet
Sb	12.47	—	12.77 pCt.
Ba	28.27	29.06	29.17 »
Wasser bei 150°	2.45	—	2.87 »

Zweitens. Es ist schon erwähnt worden, dass eine gesättigte Auflösung von Antimonoxyd in Weinsäure nicht krystallisirt. Eine solche Lösung (mit 1 in der vorhergehenden Tabelle bezeichnet) wurde bis zur Trockne verdampft und das Produkt analysirt.

Die Resultate waren die folgenden:

Sb	27.53 pCt.
C	18.31 »
H	2.96 »
H ₂ O bei 105°	10.92 »

Ob in der fraglichen Substanz eine bestimmte chemische Verbindung vorliegt, ist zweifelhaft. Die gefundenen Zahlen stimmen annähernd zu der Formel $\text{Sb}(\text{OH})\text{H}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$, welche auch, wie folgt, geschrieben werden kann:



Zu derselben Formel passt auch Peligot's Analyse des »hyperweinsteinsäuren Antimons«, sie ist indessen auch in diesem Falle nicht klar bewiesen. Sie wird jedoch durch die folgende Reaktion weiter angedeutet.

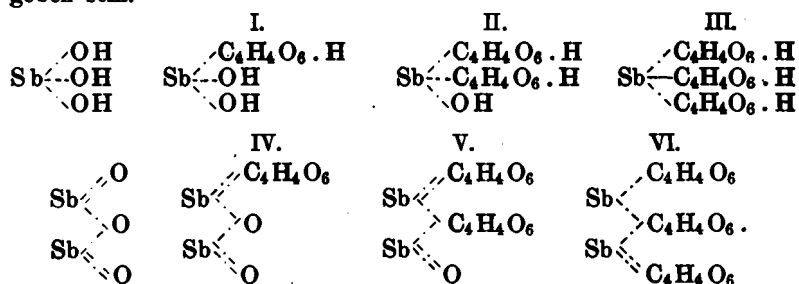
Eine Lösung, welche das vorhergehende Salz enthielt, wurde mit Alkohol gemischt. Der gewöhnliche weisse Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen und an der Luft über Schwefelsäure getrocknet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

	Gefunden			Berechnet
Sb	36.88	36.22	36.58	36.37 pCt.
C	13.56	13.90	13.56	14.54 >
H	2.65	2.72	2.47	3.03 >
H ₂ O bei 155°	16.31	—	—	16.36 >

Ein Theil des Niederschlags wurde nochmals in Wasser aufgelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es bildeten sich dabei keine Krystalle, sondern die Flüssigkeit trocknete zu einer gelben, schuppigen Masse ein, welche 16.39 pCt. Wasser enthielt. Augenscheinlich hatte keine Veränderung in der Mischung stattgefunden. Bis zu 170° erhitzt, verlor das Salz ein anderes Molekül Wasser und hinterliess zwei Moleküle von $Sb \equiv C_4H_5O_6$.

Wirklicher Verlust bei 170°, 19.28 pCt. Berechnet 19.09 pCt. Ein ähnlicher Niederschlag wurde auch von Peligot untersucht, welcher sein Produkt bei 160° trocknete, jedoch nur den Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmte. Aus den dabei erhaltenen Resultaten wurde sowohl die Formel $SbC_4H_5O_6$, als die Existenz eines Salzes, $SbC_4H_5O_7$ ¹⁾, gefolgert. Die letztere Verbindung ist in Wirklichkeit von Peligot niemals erhalten worden und die Bildung und Eigenschaften derselben sind vor ungefähr vier Jahren in einer aus dem²⁾ hiesigen Laboratorium hervorgegangenen Mittheilung veröffentlicht worden.

Die erhaltenen Resultate deuten auf die Existenz zweier Reihen von weinsteinsäuren Antimonsalzen hin. Die erstere ist von der Orthoantimonsäure, $Sb(OH)_3$, und die zweite von Antimontrioxyd, Sb_2O_3 , abgeleitet. Die Zusammensetzung der dabei in Frage kommenden Verbindungen würden durch die folgenden Formeln wiederzugeben sein.



Von diesen Verbindungen werden nur III., V. und VI. in einem bestimmten Zustand erhalten, während wir II. nur als wahrscheinlich gezeigt haben. Die letztere steht zu dem neutralen doppelt-

¹⁾ Gewöhnlich $C_4H_4H(SbO)O_6$ geschrieben.

²⁾ Clarke und Stallo, American. Chem. Journ. 2, 319.

weinsteinsäuren Salze in derselben Beziehung, wie Antimon-triweinsäure zu dem dreifach weinsteinsäuren Salz, und kann der Name Antimondiweinsäure dafür passend angewandt werden. Durch Fällen mit Alkohol wird daraus ein neutrales doppeltweinsteinsäures Salz in gleicher Weise erhalten wie III. durch eine ähnliche Reaktion VI. ergibt. Die verdoppelte Formel, mit fünf Molekülen Krystallwasser ist in vielen chemischen Werken für das überweinsteinsäure Antimon von Peligot angegeben.

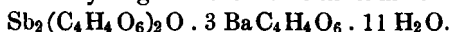
Die mit No. 1 bezeichnete hypothetische Verbindung in der obigen Zusammenstellung haben wir nicht erhalten. Auch Versuche, das nach der Formel 4 zusammengesetzte einfach weinsäure Antimon zu erhalten, waren nur theilweise von Erfolg. Wenn man wässrige Weinsäurelösung mit Antimonhydroxyd sättigt und mit Alkohol fällt, so erhält man einen in Wasser unlöslichen Niederschlag von folgender Zusammensetzung:

	Gefunden		Berechnet für $\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
Sb	53.62	53.84	52.63 pCt.
C	6.43	5.38	10.52 »
H	1.65	1.51	1.75 »
H_2O bei 160°		7.79	7.89 »

Man sieht alsbald, dass die Ergebnisse der Analyse nur annähernd zu der gesuchten Verbindung stimmen. Der von Berzelius untersuchte weisse Niederschlag hatte ähnliche Eigenschaften, und die von Berzelius dafür aufgestellte Formel stimmt, in die jetzige Schreibweise übersetzt, mit der unsrigen überein.

Die Antimonweinsäure verhält sich ähnlich wie die entsprechende Triverbindung. Sie ist stark sauer, braust mit kohleensäuren Salzen auf und wird in der Kälte nicht durch Alkali gefällt. Ihre Lösung, mit kohleensäurem Baryum gesättigt und mit Alkohol gefällt, verhielt sich genau wie die der dreifachen Säure; doch hatte der gewonnene weisse Niederschlag eine verschiedene Zusammensetzung.

Die bei der Analyse gefundenen Zahlen stimmen zu der Formel



	Gefunden		Berechnet
Sb	15.33	—	14.94 pCt.
Ba	26.06	26.63	25.58 »
H_2O bei 150°	12.66	—	12.32 »

Wahrscheinlich liegt auch in diesem Falle eine Mischung verschiedener weinsaurer Salze vor. Um die Natur der zusammengesetzten Säuren weiter zu ergründen, neutralisirten wir eine Lösung der zweifachen Säure mit kohleensäurem Natrium. Die Flüssigkeit, welche vollständig klar blieb, wurde mit Alkohol vermischt. Zuerst wurde sie trübe und später trennte sie sich in zwei flüssige Schichten,

welche beide klar waren und Antimon enthielten. Die untere Schicht war syrupartig und enthielt den grössten Theil des Natriums. Sie wurde daher für sich bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verdunstet. Sie trocknete langsam zu einer amorphen, gummiartigen Masse ein, welche ein gelbliches Pulver gab. Dieses Produkt wurde analysirt. Seine Zusammensetzung entspricht annähernd der empirischen Formel $2 \text{Sb}(\text{OH})_3 \cdot 3 \text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

	Gefunden		Berechnet
Sb	24.66	25.00	24.54 pCt.
Na	13.48	—	14.11 »
C	15.64	15.77	14.72 »
H	2.62	—	2.45 »
H ₂ O bei 150°	11.66	—	11.04 »

Die fragliche Substanz ist jedenfalls eine bestimmte chemische Verbindung. Sie ist in Wasser leicht löslich und reagirt auf Lackmuspapier wie eine schwache Säure. Ihre Lösung trübt sich durch Kochen nicht, wird aber, wenn heiss, durch alkalische, kohlen saure Salze niedergeschlagen.

Ein anderer Theil der Lösung der Antimondiweinsäure wurde durch kohlen saures Natrium neutralisirt und gekocht. Es bildete sich dabei ein schwerer Niederschlag, welchen wir sammelten und über Schwefelsäure trockneten.

Das Filtrat wurde nochmals mit kohlen saurem Natrium versetzt und gekocht, wobei sich ein zweiter Niederschlag bildete. Beide Niederschläge 1 und 2 wurden analysirt.

	I.		II.
Sb	47.87	47.28	84.25 pCt.
C	3.96	4.24	— »
H	3.44	3.21	— »
H ₂ O bei 155°	22.30	—	4.80 »

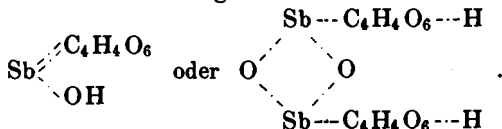
Das zweite Produkt ist augenscheinlich Antimonoxyd, Sb_2O_3 , mit ein wenig Hydrat vermischt. Das reine Oxyd enthält 83.33 pCt. Metall. Der erste Niederschlag nähert sich in der Zusammensetzung einem weinsauren Salze, welches die Formel $\text{Sb}_4\text{O}_5(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ hat, ähnlich dem schwefelsauren Salze $\text{Sb}_4\text{O}_5(\text{SO}_4)$, der Chlorverbindung $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ u. s. w. Ohne Zweifel existirt ein solches weinsaures Salz, welches durch geeignete Vorsichtsmassregeln voraussichtlich im chemisch reinen Zustande bereitet werden kann. Es würde 51.95 pCt. Sb, 5.20 pCt. Kohlenstoff, 3.03 pCt. Wasserstoff, 23.37 pCt. Wasser enthalten. Unsere Resultate deuten indess nur die Möglichkeit der Existenz eines derartig zusammengesetzten weinsauren Salzes an.

Mit dem neutralen¹⁾, zweifach weinsteinsäuren Antimon haben wir noch einen anderen Versuch ausgeführt. Seine Lösung wurde vorsichtig mit schwacher Schwefelsäure bis zu beginnender Trübung versetzt und dann unmittelbar durch Alkohol gefällt. Der Niederschlag, welcher weiss war, enthielt Schwefel und Weinsäure, Antimon und Wasser.

	Gefunden	
Sb	33.56	— pCt.
SO ₄	25.48	25.52 »
H ₂ O bei 110°	12.31	— »

Eine Verbindung von der Formel $\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ würde 33.99 pCt. Sb, 27.19 pCt. SO₄ und 17.84 pCt. H₂O erfordern. Ein Verlust von 5H₂O würde sich auf 12.75 pCt. belaufen. Indessen weisen unsere Zahlen auch in diesem Falle nur mit einiger Wahrscheinlichkeit auf die fragliche Formel hin. Dagegen erscheint es uns kaum zweifelhaft, dass gemischte Antimonsalze existiren und dass Doppelsalze von schwefelsaurem und weinsteinsäurem Antimon durch systematisch geleitete Versuche im reinen Zustande erhalten werden können. Mangel an Zeit hielt uns ab, in dieser Richtung weiter zu arbeiten.

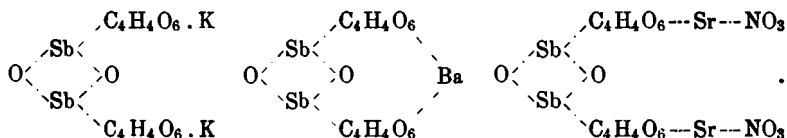
Fasst man die von uns gewonnenen Resultate zusammen, so erhellt daraus zunächst, dass das Antimon im Gegensatz zu Peligot's Ansichten vollkommen normale weinsäure Salze bildet, in welchen es wie jedes andere trivalente Metall wirkt und in welchen die Annahme eines Antimonylradikals (Sb O) gänzlich unzulässig ist. Es giebt natürlich auch weinsäure Antimonsalze, in welchen sich die Atome Sb und O in Uebereinstimmung mit Peligot's Hypothese vereinigt finden. Dies ist zumal beim Brechweinstein der Fall, aber auch bei dieser Verbindung ist man keineswegs zur Annahme einer Antimonylgruppe gezwungen. Man kann den Brechweinstein von einer tartrantimonigen Säure von einer der beiden folgenden Formeln ableiten:



Die erste Formel wurde in einer früheren Mittheilung aus diesem Laboratorium angenommen. Die letztere ist deswegen wahrscheinlich, weil der Brechweinstein bei Annahme der ersteren Formel nur ein halbes Molekül Krystallwasser enthalten würde. Mit Hilfe dieser Formel kann man sich auch die Zusammensetzung des Baryumbrech-

¹⁾ Das Wort »neutral« ist ungenau, dient aber vorläufig, um jene weinsäuren Antimonsalze zu bezeichnen, welche keinen ersetzbaren Wasserstoff enthalten.

weinsteins sowie des von Kessler dargestellten Doppelsalzes aus Strontiumbrechweinstein und Strontiumnitrat leicht anschaulich vorstellen:



Von den in diese Reihe gehörigen Verbindungen haben wir noch die folgenden untersucht: Silberbrechweinstein wurde in kochendem Wasser aufgelöst und durch Hinzufügen von Amyljodid das Silber ausgefällt. Aus der vom Jodsilber abfiltrirten Lösung schieden sich beim Erkalten weisse, glänzende Krystalle ab. Dieselben waren in Wasser unlöslich, aber zu klein, um ihre Krystallform bestimmen zu können.

Die Analyse ergab Resultate, welche am besten zu der empirischen Formel $2\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)\text{O}_2 \cdot \text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ stimmen.

	Gefunden		Berechnet
Sb	37.37	38.54	38.15 pCt.
Ag		17.19	17.17 »
C	11.21	11.26	11.45 »
H	1.15	1.21	1.42 »
H ₂ O bei 150°		3.43	4.29 »

Obgleich die gefundenen und berechneten Werthe sehr nahe übereinstimmen und verschiedene Darstellungen allem Anschein nach ein gleichförmiges und gut charakterisirtes Produkt lieferten, so kann die Formel doch nicht als sicher angenommen werden. Wir folgern dies zumal daraus, dass ein analoger Versuch mit Aethyljodid ein Salz von gleichem Ansehen aber verschiedener Zusammensetzung lieferte.

Sb	33.37 pCt.
Ag	21.61 »
C	11.86 »
H	1.16 »
H ₂ O	4.44 »

Es ist möglich, dass die auf die zuletzt angegebene Weise erhaltene Substanz, welche wir nur einmal dargestellt haben, unveränderten Silberbrechweinstein enthalten hat, jedenfalls sind weitere Versuche zur Bestätigung der obigen Formel erforderlich.