

471. G. v. Knorre und P. Olschewsky: Beiträge zur Kenntniss der Verbindungen der Antimonsäure mit Kalium und Natrium.

(Eingegangen am 15. August.)

Mit dem Studium der antimonsauren Salze haben sich bis jetzt hauptsächlich Berzelius<sup>1)</sup>, Frémy<sup>2)</sup> und Heffter<sup>3)</sup> beschäftigt.

Berzelius schmolz Antimon mit Salpeter im Silbertiegel, laugte die Schmelze mit kaltem Wasser aus, behandelte den Rückstand mit heissem Wasser, dampfte darauf die erhaltene Lösung zur Trockne und erhielt auf diese Weise ein gummiartiges, antimonsaures Kali, bei welchem er nach dem Entwässern das Verhältniss des Sauerstoffs der Base zu dem der Säure wie 1:6 fand. Ausserdem stellte Berzelius noch einige andere Salze der Antimonsäure her, fand aber ihre Zusammensetzung so verschiedenartig, dass er selbst auf keine seiner Analysen Werth legte.

Frémy unterscheidet zwei Modificationen der Antimonsäure, wovon er die eine Antimonsäure und die andere Metaantimonsäure nennt.

Die erstere bildet nur neutrale Salze von der Formel  $\overset{I}{R}SbO_3$ , während die andere neutrale und saure Salze bilden kann, deren Formeln  $\overset{I}{R}_4Sb_2O_7$  resp.  $\overset{I}{R}_2H_2Sb_2O_7$  sind. Analog den modernen Bezeichnungen für die Phosphorsäure würde man Frémy's Antimonsäure Metaantimonsäure und seine Metaantimonsäure Pyroantimonsäure nennen.

Heffter hat bei den von ihm untersuchten zahlreichen antimonsauren Salzen das auffallende Verhältniss von Base zur Säure wie 13:12 gefunden, wofür er aber eine Erklärung nicht angeben konnte.

Schneider<sup>4)</sup> giebt an, dass wenn man das von ihm gefundene Atomgewicht des Antimons (120) bei den Heffter'schen Analysen zu Grunde legt, das einfache Verhältniss von Base zu Säure wie 1:1 sich berechnet (Heffter wandte das früher von Berzelius zu 129 festgestellte Atomgewicht an).

Da bei den antimonsauren Salzen noch manche Punkte der Aufklärung bedurften, so haben wir versucht, die Kenntniss dieser Verbindungen zu erweitern und haben dabei speciell die Art der Bindung des in den antimonsauren Salzen enthaltenen Wassers zu ermitteln gesucht.

1) Schweigger's Journ. Bd. VI, S. 144.

2) Journ. für prakt. Chem. Bd. 29, S. 86; Bd. 34, S. 290; Bd. 45, S. 209.

3) Poggendorff's Ann. Bd. 86, S. 418.

4) Poggendorff's Ann. Bd. 98, S. 293.

## 1. Antimonsaures Kali.

Zur Darstellung desselben wurde 1 Theil gepulvertes Antimon mit 4 Theilen Salpeter gemischt und im schmiedeisernen Tiegel<sup>1)</sup>, welcher von einem hessischen Tiegel umgeben war, ca. 1 Stunde starker Rothgluth ausgesetzt. Die Schmelze wurde mehrmals mit kaltem Wasser ausgelaugt, darauf längere Zeit mit siedendem Wasser behandelt, filtrirt und die eisenfreie Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockniss gedampft. Hierbei traten dieselben Erscheinungen auf, wie sie von den oben genannten Forschern bei diesem Salze beschrieben sind.

Das so erhaltene gummiartige Salz zeigte folgende Zusammensetzung:

K <sub>2</sub> O	19.89
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67.62
H <sub>2</sub> O	12.49
	100.00

Die Analyse erfolgte nach der Rose'schen Methode<sup>2)</sup> durch Glühen mit Chlorammonium. Es zeigte sich jedoch auffallender Weise dabei, dass das Salz selbst nach 20 maligem Glühen mit Chlorammonium kein constantes Gewicht ergab, während bei den später zu beschreibenden Salzen schon nach 2 bis 3 maligem Glühen Gewichtsconstanz eintrat. Die Rose'sche Methode lässt sich in diesem Falle aber dennoch mit Erfolg anwenden, wenn man das Salz vor dem Glühen mit Salzsäure übergiesst und zur Trockne eindampft. Alsdann erfolgt ebenfalls nach 2 bis 3 maligem Glühen constantes Gewicht.

In der oben angeführten Analyse ist das Verhältniss von Kali zur Antimonsäure genau 1:1. Der Wassergehalt des gummiartigen Salzes ist nicht constant und hängt wesentlich von der Art des Trocknens ab. (Heffter fand 22.40 pCt.; Frémy erhielt nach dem Trocknen unter der Luftpumpe 18.1 pCt. Wasser; zwei andere von uns dargestellte Kalisalze ergaben 21.54 resp. 16.36 pCt.) Das bei 100° getrocknete Salz enthält 11.77 pCt. Wasser und besitzt demnach die Zusammensetzung:  $2 \text{KSbO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ , für welche Formel sich theoretisch 11.61 pCt. berechnen.

Frémy giebt diese Zusammensetzung irrthümlicherweise dem bei 160° getrockneten Salze, indessen ist bei dieser Temperatur der Wassergehalt, wie aus den weiter mitgetheilten Zahlen ersichtlich, weit geringer.

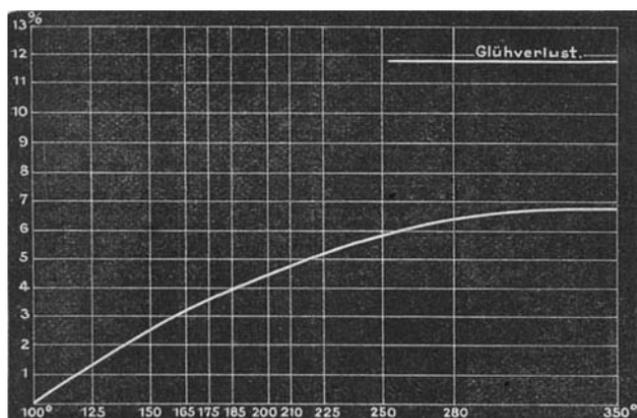
<sup>1)</sup> Bei Anwendung von hessischen oder von Porcellan-Tiegeln zeigte sich, dass erstens eine grosse Menge von Kieselsäure in die Schmelze ging, und zweitens ein Springen der Tiegel sehr leicht eintrat. Silbertiegel sind wegen der erforderlichen hohen Temperatur nur mit grosser Vorsicht anzuwenden.

<sup>2)</sup> Poggendorff's Ann. Bd. 73, S. 592.

Durch weiteres Trocknen<sup>1)</sup> erlitt das bei 100° getrocknete Salz folgende Gewichtsverluste:

bei 125° . . . . .	1.26 pCt.
› 150 . . . . .	2.46 ›
› 165 . . . . .	3.02 ›
› 175 . . . . .	3.43 ›
› 185 . . . . .	3.83 ›
› 200 . . . . .	4.29 ›
› 210 . . . . .	4.59 ›
› 225 . . . . .	5.14 ›
› 250 . . . . .	5.71 ›
› 280 . . . . .	6.39 ›
› 350 . . . . .	6.79 ›
Glühverlust . . . . .	11.77 ›

Nachfolgende Curve ist eine graphische Darstellung obiger Resultate; dabei sind die verschiedenen Temperaturen als Abscissen, die Procente als Ordinaten angenommen.



Die Frage, ob und wie viel Wasser chemisch gebunden ist, lässt sich kaum mit Sicherheit beantworten. Bei 185° sind noch 2 Moleküle Wasser im Salz vorhanden. Nimmt man an, dass diese beiden Moleküle als Constitutionswasser zu betrachten sind, so würde dem bei 100° getrockneten die Formel  $2\text{KH}_2\text{SbO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  zukommen.

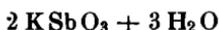
<sup>1)</sup> Das Trocknen dauerte bei allen hier beschriebenen Salzen und bei jeder Temperatur circa 7—8 Stunden und erfolgte in dem von L. Meyer (s. diese Berichte XVI, 1087) beschriebenen Luftbade.

Alsdann würde das gummiartige, antimonsaure Kali als ein saures Salz der normalen Antimonsäure,  $H_3SbO_4$ , zu betrachten sein. In dessen erscheint diese Annahme schon aus dem Grunde nicht recht wahrscheinlich, weil die Lösung des Salzes stark alkalisch reagirt. — Nimmt man aber an, dass nur 1 Molekül als Constitutionswasser zu betrachten ist (bei  $350^\circ$  enthält das Salz noch etwas über 1 Molekül Wasser), so würde die Formel des bei  $100^\circ$  getrockneten Salzes



sein, und es würde dann ein Salz der Pyroantimonsäure,  $H_4Sb_2O_7$ , vorliegen.

Nimmt man endlich an, dass das Salz gar kein Constitutionswasser enthält, so würde es von der Metaantimonsäure,  $HSbO_3$ , abzuleiten und demselben die Formel



beizulegen sein.

Das Salz löst sich bei längerer Einwirkung leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser.

Beim Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des Salzes entsteht zuerst eine Trübung und nach einiger Zeit ein starker, weisser Niederschlag. Filtrirt man denselben ab und leitet von neuem Kohlensäure ein, so entsteht wiederum ein Niederschlag. Auf diese Weise kann man nach und nach die Gesamtmenge des in Lösung befindlichen antimonsauren Kali ausscheiden. Der Niederschlag enthält, wie auch schon Heffter nachgewiesen hat, auf 2 Moleküle Kali 3 Moleküle Antimonsäure (s. sub 2). Die Annahme Heffter's, dass beim Behandeln der Schmelze mit heissem Wasser neben dem gummiartigen Salz auch dieses saure in Lösung gehe und dasselbe durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausfalle, erscheint hiernach als unwahrscheinlich, vielmehr beruht nach Obigem die Ausscheidung des sauren Salzes auf einer Zersetzung des gummiartigen durch Kohlensäure.

Wie bereits bekannt, giebt das gummiartige Salz in concentrirter Lösung einen flockigen, bald krystallinisch werdenden, in verdünnter Lösung sogleich einen krystallinischen Niederschlag mit Natriumsalzen.

Nach Heffter entwickelt das geglühte, antimonsaure Kali, mit Salzsäure befeuchtet, nicht unbedeutende Mengen von Kohlensäure. Unsere Salze lieferten dabei gar keine oder nur sehr wenig Kohlensäure und ist es wahrscheinlich, dass bei Heffter das Aufbrausen nur von dem vorhergegangenen Einleiten von Kohlensäure herrührte.

Mit der Darstellung des von Frémy beschriebenen körnigen, antimonsauren Kali ( $K_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$ ) haben wir uns bis jetzt noch nicht genügend beschäftigt und noch kein reines Product erhalten können.

Auch schon Heffter giebt an, dass dieses Salz zu schwer herzustellen sei, um es als Ausgangsproduct für andere antimonsaure Salze zu benutzen. Die von Heffter für das körnige, antimonsaure Kali mitgetheilte Analyse stimmt genau mit der seines gummiartigen Salzes überein. Es ist deshalb die Annahme nicht vollkommen ausgeschlossen, dass die beiden Salze identisch sind.

Nach Frémy löst sich das körnige, antimonsaure Kali schwer in kaltem Wasser; derselbe kann mithin nur verdünnte Lösungen für die Reactionen auf Natrium angewandt haben; verdünnte Lösungen des gummiartigen Salzes liefern aber, wenn auch nicht augenblicklich, so doch sehr bald einen sofort krystallinischen Niederschlag.

Die Existenz des zerfliesslichen, antimonsauren Kalis ( $K_4Sb_2O_7$ ) scheint uns vorläufig sehr unwahrscheinlich zu sein und dürfte die von Frémy wahrgenommene Zerfliesslichkeit wohl nur von der Anwesenheit des kohlen-sauren Kali herrühren.

## 2. Saures antimonsaures Kali.

Wie schon sub 1 erwähnt, entsteht beim Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des gummiartigen Salzes ein weisser Niederschlag, dessen Zusammensetzung, abgesehen vom Wassergehalt, wir übereinstimmend mit Heffter zu  $2K_2O \cdot 3Sb_2O_5$  ermittelt haben. Die Analyse des Salzes, nach der Rose'schen Methode, ergab folgende Zahlen:

$K_2O$	13.21 pCt.
$Sb_2O_5$	67.03 >
$H_2O$	19.76 >
	100.00 pCt.

Das Verhältniss von Kali zur Antimonsäure ist 1 : 1.496, also fast genau 2 : 3. Jedenfalls wird hierdurch in Uebereinstimmung mit Heffter widerlegt, dass das Salz, wie Berzelius, Frémy und Figuier<sup>1)</sup> annehmen, ein zweifach saures ist. Der Wassergehalt des an der Luft getrockneten Salzes ist durchaus nicht constant; wir fanden bei verschiedenen Proben, nachdem das Salz circa 1 Woche an der Luft gelegen hatte, 19.50, 19.76, 20.85, 22.52 und 24.09 pCt.

Bei 100° getrocknet enthält das Salz noch 9.80 pCt. Wasser und hat dann die Zusammensetzung



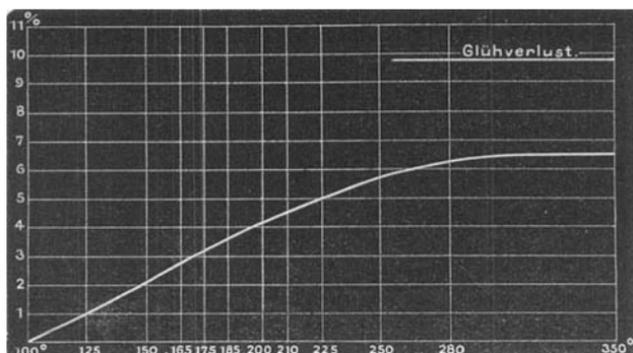
(theoretisch verlangt diese Formel 9.89 pCt. Wasser).

Das bei 100° getrocknete Salz zeigte bei weiterem Trocknen folgende Gewichtsabnahmen:

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 30, 238.

bei 125° . . . . .	1.02 pCt.
› 150 . . . . .	2.13 ›
› 165 . . . . .	2.63 ›
› 175 . . . . .	3.18 ›
› 185 . . . . .	3.57 ›
› 200 . . . . .	4.00 ›
› 210 . . . . .	4.55 ›
› 225 . . . . .	4.81 ›
› 250 . . . . .	5.46 ›
› 280 . . . . .	6.30 ›
› 350 . . . . .	6.47 ›
Glühverlust . . . . .	9.80 ›

Die folgende Curve giebt eine graphische Darstellung dieser Resultate.



Das bei 200° getrocknete Salz enthält noch 6.05 pCt. Wasser; der Formel  $2 K_2O, 3 Sb_2O_5 + 4 H_2O$  entspricht 5.90 pCt. Bei etwa 245° besitzt der Trockenrückstand die Zusammensetzung  $2 K_2O, 3 Sb_2O_5 + 3 H_2O$ .

Bei 350° enthält das Salz noch 3.56 pCt., oder etwas über 2 Moleküle Wasser (für  $2 K_2O, 3 Sb_2O_5 + 2 H_2O$  berechnen sich 3.04 pCt. Wasser).

Das Salz ist in kaltem und heissem Wasser sehr schwer löslich. Erhitzt man aber dasselbe mit Wasser längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren aus schwer schmelzbarem Glase auf circa 180°, so geht eine nicht unbeträchtliche Menge von antimonsaurem Kali in Lösung; es scheint demnach eine Zersetzung des sauren Salzes stattzufinden. Die filtrirte, neutral reagirende Lösung giebt mit Natriumsalzen sofort schön krystallinische Niederschläge.

## 3. Antimonsaures Natron.

Die zur Analyse verwandten Natriumsalze wurden in den meisten Fällen durch Umsetzung von antimonsaurem Kali mit Natriumacetat dargestellt. Ausserdem kann man dieses Salz auch noch auf andere Weise erhalten, z. B. durch Kochen von Antimonpentasulfid mit Natronlauge oder, wie wir gefunden haben, durch Behandeln der Lösungen von Antimonoxydverbindungen (Brechweinstein, Antimontrichlorid u. s. w.) resp. Antimonoxyd in heisser Natronlauge mit Oxydationsmitteln (Kaliumbichromat, Kaliumferricyanid, Wasserstoffsuperoxyd; Kaliumpermanganat liefert ein durch Mangansuperhydroxyd verunreinigtes Salz).

Es zeigte sich, dass die bei gewöhnlicher Temperatur gefällten Natriumsalze einen anderen Wassergehalt besitzen, als die bei Siedhitze dargestellten, und zwar entsprechen die ersteren der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O}, \text{Sb}_2\text{O}_5 + 7\text{H}_2\text{O}$ , die letzteren derjenigen von  $\text{Na}_2\text{O}, \text{Sb}_2\text{O}_5 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Analyse der aus kalten Lösungen hergestellten Salze:

	Berechnet		Gefunden	
	für $\text{Na}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 + 7\text{H}_2\text{O}$		I. <sup>1)</sup>	II.
$\text{Na}_2\text{O}$	12.23	12.16	12.61	12.30 pCt.
$\text{Sb}_2\text{O}_5$	62.96	63.07	62.97	63.38 >
$\text{H}_2\text{O}$	24.81	24.97	24.42	24.32 >
	100.00	100.20	100.00	100.00 pCt.

Analyse des aus siedender Lösung gefällten Salzes (IV):

	Berechnet		Gefunden	
	für $\text{Na}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$		IV.	
$\text{Na}_2\text{O}$	12.67	12.46 pCt.		
$\text{Sb}_2\text{O}_5$	65.26	65.26 >		
$\text{H}_2\text{O}$	22.07	22.28 >		
	100.00	100.00 pCt.		

Häufig erhält man Salze, welche in Bezug auf den Wassergehalt zwischen den beiden eben beschriebenen liegen, z. B. wurde bei zwei Salzen gefunden:

$\text{Na}_2\text{O}$	12.43	12.66 pCt.
$\text{Sb}_2\text{O}_5$	64.75	64.64 >
$\text{H}_2\text{O}$	22.82	22.70 >
	100.00	100.00 pCt.

<sup>1)</sup> Bei der Darstellung des Salzes I diente ein von E. Schering bezogenes antimonsaures Kali als Ausgangsproduct; die Bestimmung der Antimonsäure erfolgte dabei auf nassem Wege durch Fällung mit Schwefelwasserstoff. Die übrigen Salze wurden sämtlich nach der Rose'schen Methode analysirt.

Hierher gehören auch die von Frémy und Heffter untersuchten Salze, wie die folgenden Analysen beweisen:

Na <sub>2</sub> O	12.0	12.77	12.73	12.59	12.51 pCt.
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	64.3	63.20	63.73	63.81	63.61 »
H <sub>2</sub> O	23.7	23.71	23.54	23.60	23.88 »
	100.00	99.68	100.00	100.00	100.00 pCt.
	Frémy	Heffter			

Die lufttrockenen Salze verloren durch Erhitzen auf 100° 0—0.6 pCt. Wasser. Die bei 100° getrockneten Salze I und IV verloren durch weiteres Trocknen

	I.	IV.	
bei 125°	1.11	0.00 pCt.	Wasser.
» 150	4.96	0.39 »	»
» 165	8.42	0.87 »	»
» 175	11.82	2.66 »	»
» 185	15.28	9.13 »	»
» 200	17.94	16.29 »	»
» 210	18.71	16.72 »	»
» 225	19.01	17.20 »	»
» 250	19.76	17.70 »	»
» 280	20.09	17.95 »	»
» 350	20.64	18.69 »	»
Glühverlust <sup>1)</sup>	24.30	22.39 »	»

Die Ergebnisse dieser Trockenversuche werden durch die nachstehenden beiden Curven graphisch dargestellt und zwar gilt die punktirte Curve für das Salz I, die ausgezogene für das Salz IV.

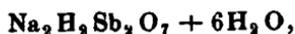
Bei der Temperatur von 350° enthalten die Salze I und IV noch genau ein Molekül Wasser, denn für die Formel Na<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>O berechnen sich 4.50 pCt. Wasser und I enthält 4.62, II 4.54 pCt. Wasser.

Frémy giebt an, dass schon dem bei 180—200° getrockneten Salze diese Zusammensetzung zukomme; dies ist nun nach unserer Untersuchung aber nicht der Fall.

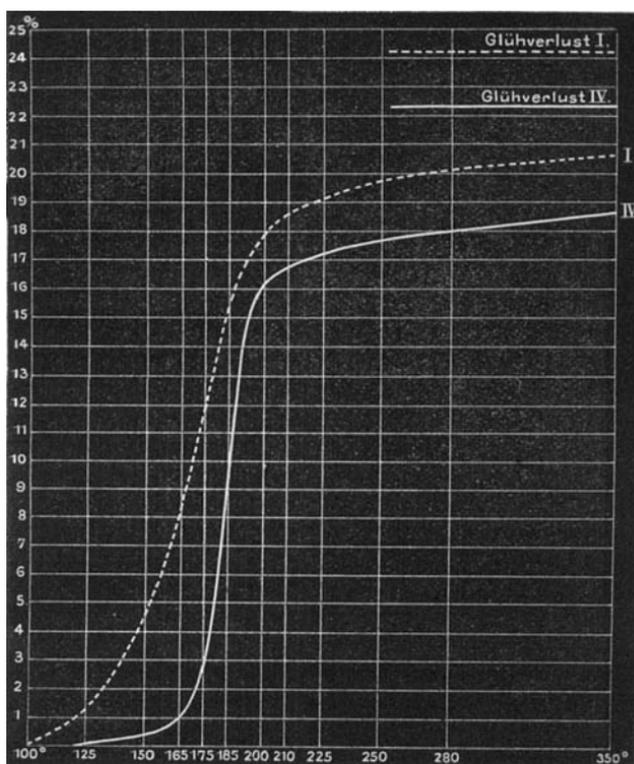
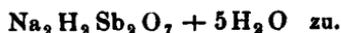
Man kann also mit Sicherheit annehmen, dass bei den Natriumsalzen 1 Molekül Wasser chemisch gebunden ist, worauf auch der Verlauf der Curven hindeutet. Die Salze wären mithin von der Pyroantimonensäure (H<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) abzuleiten

<sup>1)</sup> Das Salz I verlor durch Trocknen bis 100° 0.58 pCt. Wasser.

Dem Salz I kommt daher im lufttrockenen Zustande die Formel



dem Salz IV die Formel

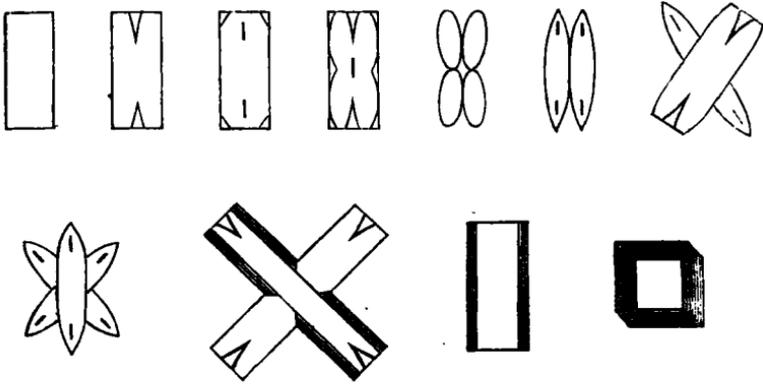


[Wenn man auch schon früher das Natriumsalz als ein saures, pyroantimonsaures auffasste, so hatte man doch noch keinen genügenden Anhalt für diese Annahme.]

Heffter giebt an, dass das geglühte, antimonsaure Natrium, wie das Kalisalz, beim Befeuchten mit Salzsäure beträchtliche Mengen von Kohlensäure entwickelt; bei den von uns untersuchten Natriumsalzen konnten wir nur Spuren von Kohlensäure wahrnehmen.

Vorbehaltlich einer späteren genauen krystallographischen Beschreibung geben wir im Folgenden einige der für dieses Salz beson-

ders charakteristischen Krystallformen in skizzenhafter Andeutung, wie sie sich unter dem Mikroskop beobachten liessen.



Bei unseren weiteren Arbeiten über diesen Gegenstand gedenken wir uns mit der Untersuchung des körnigen, antimonsauren Kalis und anderer antimonsäurer Salze eingehend zu beschäftigen.

Berlin, anorganisches Laboratorium der technischen Hochschule.

#### 472. G. v. Knorre: Zur Kenntniss der Parawolframate.

(Eingegangen am 15. August.)

Bei den zahlreichen Salzen der Wolframsäure lassen sich je nach dem Verhältniss zwischen Base und Säure folgende drei Hauptgruppen unterscheiden:

1.  $\overset{1}{R}_2O, WO_3 + x aq$  (normale Wolframate),
2.  $3 \overset{1}{R}_2O, 7 WO_3 + x aq$  } (Laurent's sogen. Parawolframate)
- oder
3.  $5 \overset{1}{R}_2O, 12 WO_3 + x aq$  }
- und
3.  $\overset{1}{R}_2O, 4 WO_3 + x aq$  (Metawolframate).

Unter den Parawolframatn lässt sich das Natriumsalz am leichtesten rein erhalten, indem man zur concentrirten, siedenden