

Ueber das Pyroantimonoxydhydrat;

von

C. Serono.

Ein Pyroantimonigsäurehydrat wurde von Fresenius in folgender Weise dargestellt. Man kocht Antimontrisulfidhydrat mit Kalilauge, dekantirt die Flüssigkeit von dem entstandenen Kermes, erhitzt sie zum Kochen und fügt so lange eine concentrirte Lösung von Kupfersulfat hinzu, bis eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit, mit Essigsäure versetzt, keinen gelben, sondern einen weissen Niederschlag giebt. Nach dem Filtriren versetzt man das Filtrat so lange mit Essigsäure, bis ein Niederschlag entsteht, filtrirt und wäscht aus. Der so erhaltene Körper wurde von Schaffner¹⁾ als Pyroantimonigsäurehydrat charakterisirt, und ihm die Formel $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_6$ zugeschrieben.

Ich habe diesen Versuch nach den oben angeführten Angaben wiederholt; das Antimontrisulfid wurde auf nassem Wege dargestellt und dann bei 100° getrocknet; die angewendete Kalilauge war von der Concentration 25 %. Die erhaltene Verbindung ist aber kein Hydrat des Antimontrioxydes, da dieselbe im Röhrchen erhitzt, weder schmilzt noch sublimirt; sie ist im Gegentheil ein Hydrat des Antimonsäureanhydrids, da sie, mit Jodkalium und Salzsäure behandelt, freies Jod liefert (Bunsen).

Dies ergibt sich aus folgenden Analysen, welche, nachdem die Substanz an der Luft bis zum Constantgewicht getrocknet war, ausgeführt wurden; zum vollständigen Trocknen ist circa ein Monat im Sommer und beinahe die doppelte Zeit im Winter nöthig. Das Antimon wurde als Tetroxyd bestimmt, dann als Antimonsäureanhydrid berechnet; um mich von der Abwesenheit von Trioxyd zu überzeugen, habe ich Analyse 1 nach einfachem Glühen der Substanz, Analyse 2 nach Behandeln der Substanz mit Salpetersäure und durch darauffolgendes Glühen ausgeführt. Das Wasser wurde aus der Differenz berechnet.

¹⁾ Ann. Chem. (1844) 51, 182.

98 Serono: Ueber das Pyroantimonoxydhydrat.

1. 0,6004 Grm. Substanz gaben durch Glühen 0,4794 Grm. Sb_2O_3 , entsprechend 0,5046 Grm. Sb_2O_3 .

2. 0,7142 Grm. Substanz gaben durch Behandlung mit Salpetersäure und nachfolgendes Glühen 0,5714 Grm. Sb_2O_3 , entsprechend 0,6015 Grm. Sb_2O_3 .

Gefunden:

	1.	2.
Sb_2O_3	84,05	84,23 %
H_2O	15,95	15,77 „.

Da beide Analysen, welche, wie oben angegeben, in verschiedener Weise ausgeführt wurden, übereinstimmen, so folgt zuerst, dass die untersuchte Substanz kein Antimontrioxyd enthalten kann, da letzteres durch Glühen ohne Salpetersäure theilweise sublimirt wäre, einen Verlust veranlassend. Ferner führen die oben angegebenen Zahlen zur Formel der Orthoantimonsäure, H_3SbO_4 , welche

Sb_2O_3	85,54 % ¹⁾
H_2O	14,46 „

verlangt.

Zwar ist die gefundene Wassermenge ca. 1,5 % höher, als die von der Formel H_3SbO_4 verlangte: es sei aber bemerkt, dass dieselbe sich innerhalb bestimmter Grenzen in den aus verschiedenen Darstellungen erhaltenen Produkten ändert; in der That enthielt die von einer anderen Darstellung herführende Antimonsäure 14,38 %, und diejenige aus einer dritten Darstellung 16,68 % Wasser. Uebrigens haben die verschiedenen Chemiker, welche Orthoantimonsäure untersuchten, Fremy²⁾, Geuther³⁾, Daubrawa⁴⁾ und Conrad⁵⁾, veränderliche Mengen Wasser in der an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Säure gefunden.

Um die Bildung von Antimonsäure zu erklären, muss man annehmen, dass eine Oxydation stattfindet. In der That ist das in der alkalischen Flüssigkeit, welche durch Einwirkung von Kalihydrat auf Antimontrisulfid entsteht, enthaltene Antimon als Antimonoxydverbindung vorhanden, d. h. als Kali-

¹⁾ Atomgewicht des Antimons = 119,6.

²⁾ Ann. chim. phys. (1848) [3] 23, 404.

³⁾ Dies. Journ. [2] 4, (1871) 438.

⁴⁾ Ann. Chem. 186, (1877) 110.

⁵⁾ Chem. News 40, (1879) 197.

Antimonit und Sulf-Antimonit; ich habe mich sogar durch die Analyse überzeugt, dass Schwefelsäure aus dieser Lösung reines Antimontrisulfid fällt.

	Berechnet:	Gefunden:
S	28,57	28,79 %.

Die oxydirende Wirkung des Sauerstoffs der Luft soll ausgeschlossen sein, da ich bei einem in Wasserstoffatmosphäre ausgeführten Versuch auch Antimonsäure erhalten habe. Die Oxydation muss daher durch das Kupferoxyd bewirkt werden, welches in Kupferoxydul übergeht.

Um das zu beweisen, sammelte ich auf einem Filter den schwarzen Niederschlag, welcher durch Einwirkung von Kupfersulfat auf die alkalische Lösung von Kali-Antimonit und Sulf-Antimonit sich gebildet hatte, wusch denselben zuerst mit reinem Wasser, dann mit salzsäurehaltigem Wasser, um jede Spur Kupferoxyd wegzunehmen, und behandelte ihn endlich in der Kälte mit einer Mischung von 1 Vol rauchender Salzsäure und 3 Vol Wasser: Schwefelkupfer blieb so ungelöst zurück, und die filtrirte farblose Flüssigkeit gab beim Zersatz von Natronlauge einen reichlichen Niederschlag von Kupferoxydulhydrat, welches mit einem Ammoniaküberschuss behandelt, eine farblose Lösung lieferte, die beim Stehen an der Luft in Blau überging.

Aus dem Obenangeführten ergibt sich, dass das Hydrat $\text{Sb}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ nicht existirt, und dass, wenn man in der oben angegebenen Weise arbeitet, das Kupferoxyd, das Kali-Antimonit und das Kalisulf-Antimonit oxydirt und letzteres entschweifelt, so dass endlich in der Lösung antimonsaures Kalium vorhanden ist, aus welchem Essigsäure Ortho-Antimonsäure fällt.

Turin, Universitätslaboratorium.