

bei 155°. Kohlensäureabspaltung tritt viel schwerer ein als bei der Phenylparaconsäure: beim Erhitzen im Paraffinbade beginnt eine Gasentwicklung erst bei ca. 200°. Erhitzen mit Salzsäure im Rohr liefert schmierige Massen. Bei Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat liefert der Körper Paranitrobenzoësäure.

Die gleichzeitig in geringer Menge entstehende leichter lösliche (Ortho-) Säure scheidet sich aus Lösungsmitteln leicht ölförmig ab, ist schwer zu reinigen und wurde daher noch nicht näher untersucht.

Es ist nicht meine Absicht, Herrn Salomonsen das betretene Gebiet streitig zu machen, ich behalte mir jedoch vor, auch meinerseits gelegentlich auf die substituirten Phenylparaconsäuren zurückzukommen.

Halle a/S., 13. October 1885.

### 539. F. Raschig: Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Schwefelantimon.

(Eingegangen am 14. October.)

Die Mittheilung der HHrn. v. Knorre und Olschewsky<sup>1)</sup> veranlasst mich, einige Versuche zu veröffentlichen, die zum Theil schon angestellt waren, als die Arbeit von Classen und Bauer<sup>2)</sup> über die Anwendbarkeit des Wasserstoffsuperoxyds in der analytischen Chemie erschien.

In der letzteren wird gezeigt, dass gefälltes Schwefelantimon bei Behandlung mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd in der Weise verändert wird, dass der Gesamtgehalt an Schwefel in Schwefelsäure übergeht, während das Antimon theils als weisser Niederschlag erscheint, theils in Lösung geht. Eine nähere Untersuchung hat nun ergeben, dass nur ein kleiner Theil des Antimongehalts als Antimonsäure ungelöst zurückbleibt, während die Hauptmenge, sobald nur genügend Wasserstoffsuperoxyd vorhanden ist, als antimonsaures Ammoniak sich auflöst.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2353.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1061.

Man verfährt zur Ausführung der Reaction am besten folgendermaassen: 30 g Brechweinstein werden in 1 L Wasser gelöst und das Antimon durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Der Niederschlag, der leicht saures, weinsaures Kali zurückhält, wird sorgfältig mit siedendem Wasser ausgewaschen und darauf in einen geräumigen Kolben gespritzt, in den man sodann 500 ccm concentrirtes Ammoniak und 900 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (mit  $2\frac{1}{2}$  pCt. Wasserstoffsuperoxyd) giebt. Die Oxydation beginnt sofort und ist in wenigen Minuten beendet; am Boden setzt sich ein farbloser, flockiger Niederschlag ab, der geringe Mengen von Schwefelantimon mechanisch eingeschlossen enthält. Abfiltrirt und sehr gut ausgewaschen enthält er keine Spur von Ammoniak und giebt alle Reactionen der Antimonsäure; etwa der sechste Theil des Schwefelantimons geht in diese Verbindung über. Das klare Filtrat enthält nur schwefelsaures und antimonsaures Ammoniak, sowie man die oben angegebenen Verhältnisse bei der Darstellung inne gehalten hat; bei Anwendung von zu wenig Wasserstoffsuperoxyd enthält es auch antimonige Säure gelöst; in diesem Fall entwickelt eine Probe der Lösung beim Aufkochen mit dem gleichen Volumen Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.4) rothe Dämpfe.

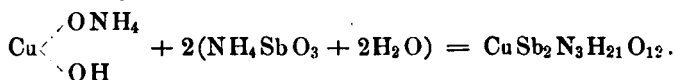
Die Lösung des antimonsauren Ammons trübt sich beim Erhitzen und liefert einen weissen Absatz, der sich beim Erkalten auch auf Ammoniakzusatz nicht wieder löst; auch in der Kälte trübt sich die Flüssigkeit oft nach einiger Zeit und giebt eine geringe Menge eines Niederschlages, der sich als antimonsaures Ammoniak erwies. Dieselbe Verbindung erhält man in grösserer Menge, wenn man die Lösung mit dem dreifachen Volum Alkohol versetzt; der nach einigen Stunden abfiltrirte und mit Alkohol ausgewaschene Körper wird bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet und zeigt dann die Zusammensetzung:  $\text{NH}_4\text{SbO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , ist also die von Frémy entdeckte und als saures metantimonsaures Ammon,  $\text{H}_2(\text{NH}_4)_2\text{Sb}_2\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$ , aufgefasste Verbindung.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
$\text{Sb}_2\text{O}_5$	66.69	66.47	66.66 pCt.
$\text{NH}_3$	6.71	7.20	7.08 »

Auch wurde constatirt, dass, obwohl in der Lösung viel mehr Ammoniak vorhanden ist, als dieser Formel entspricht, im frisch gefällten, nicht getrockneten Niederschlage, der Stickstoff zum Antimon ebenfalls das Atomverhältniss 1:1 zeigt.

Die Lösung des antimonsauren Ammons bietet ein bequemes Mittel, antimonsaure Salze der Metalle darzustellen, die durch Ammoniak nicht gefällt werden. Allerdings ist diese Lösung sehr verdünnt; etwa 2 L Flüssigkeit, welche man nach obigem Verfahren er-

hält, enthalten kaum 10 g Antimon. In Folge dessen liefert sie selbst mit ganz concentrirten Lösungen von Chlorkalium keinen Niederschlag, obwohl das antimonsaure Kali ziemlich schwer löslich ist; dagegen geben Chlornatriumlösungen — 1 : 10 sofort, 1 : 100 nach einiger Zeit — den krystallinischen Niederschlag des charakteristischen, antimonsauren Natrons; aus einer auf 1 : 1000 verdünnten Lösung haben sich nach 24 Stunden deutliche Krystalle desselben Salzes abgesetzt. In Magnesiumlösungen entsteht keine Fällung; nach einigen Tagen aber bedecken sich die Wände des Gefässes mit den hexagonalen Tafeln des von Heffter beschriebenen Magnesiumantimoniats,  $\text{Mg}(\text{SbO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ ; ebenso liefern ammoniakalische Kupferlösungen nach einiger Zeit kleine, dunkelblaue Krystalle eines Cuprammoniumantimoniats,



	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
N	7.50	7.57	7.52 pCt.
Cu	11.35	11.23	11.37 »
Sb	42.15	42.85	42.97 »

Der Verlauf der Reaction des Wasserstoffsuperoxyds mit Schwefelantimon bietet einen neuen Beweis dafür, dass eine der Orthophosphorsäure entsprechende Antimonsäure nicht existirt. Von einer solchen Verbindung würde man zu erwarten haben, dass sie bei Gegenwart eines Alkaliüberschusses entstehe und dass sie ein Analogon zu dem für Phosphor- und Arsensäure charakteristischen Magnesiumammoniumsalz, sowie zu dem phosphor- und dem arsenmolybdänsauren Ammon liefere. Aber auf keine Weise, weder beim Behandeln des Schwefelantimons mit Wasserstoffsuperoxyd und einem sehr grossen Ammoniaküberschusse, noch auch bei mehrstündigem Schmelzen von Antimonsäure mit sehr viel Aetzkali, ist es jemals möglich gewesen, eine Antimonsäure zu erhalten, welche mit Magnesiumsalzen eine antimonsaure Ammoniakmagnesia oder mit Molybdänsäure ein antimonmolybdänsaures Ammon gegeben hätte. Ja selbst wenn man Natriumsulfantimoniat,  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$ , dass doch gewiss der Orthophosphorsäure analog constituirt ist, mit ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung behandelt, so entsteht doch nur das bekannte, unlösliche antimonsaure Natron.

Berlin. Zweites chemisches Universitätslaboratorium.