

noch nichts gegen die Kohlehydratnatur eines Körpers folgern kann. Die Formose giebt sonst ein vorzügliches Nährmittel für die Pflanzen<sup>1)</sup> ab, besonders Schimmelpilze gedeihen ganz aussergewöhnlich gut damit, und diese Pilze bilden daraus ässer Eiweiss und Fett doch auch ein Kohlehydrat — ihre Cellulose! Möchten Tollens und seine Schüler recht gut von Formaldehyd und ameisensaurem Kalk gereinigte Formose gründlich in pflanzenchemischer Hinsicht prüfen, sie werden dann überraschende Resultate beobachten!

Schliesslich sei noch auf einen recht charakteristischen Umstand hingewiesen. In jenem Artikel (S. 2616) wird eine lange Reihe von Kohlehydraten angeführt, welche alle von Tollens und seinen Schülern auf die Fähigkeit, Lävulinsäure zu geben, geprüft wurden, eine Reihe, welche bei genauer Betrachtung sich eben doch nur auf drei reducirt. Denn Derjenige, der weiss, dass Dextrose mit Salzsäure zersetzt Lävulinsäure giebt und ferner, dass Stärkemehl, Dextrin oder Maltose mit Salzsäure leicht in Dextrose übergehen — der wird auch logisch folgern können, dass Maltose, Stärkemehl und Dextrin Lävulinsäure geben müssen und er wird sowohl ein specielles Experiment, als auch specielle Aufzählung unter den Lävulinsäure liefernden Kohlehydraten für überflüssig halten. Diess mein letztes Wort in dieser Sache!

München, Pflanzenphysiologisches Institut.

#### 620. G. v. Knorre und P. Olschewsky: Beiträge zur Kenntniß der antimonsauren Salze.

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In unserer früheren Arbeit<sup>2)</sup> über den gleichen Gegenstand hatten wir die Verbindungen der Antimonsäure mit Kalium und Natrium einer eingehenden Untersuchung unterworfen und dabei speciell die Art der Bindung des in den antimonsauren Salzen enthaltenen Wassers zu ermitteln gesucht. Wir fanden übereinstimmend mit den älteren Angaben bei dem gummiartigen antimonsauren Kali das Verhältniss von Antimon zu Kalium wie 1:1, konnten aber die Frage, ob und wie viel Wasser chemisch gebunden ist, durch Bestimmung des Wasser gehaltes bei verschiedenen Temperaturen nicht mit Sicherheit beant-

<sup>1)</sup> In dem betreffenden Artikel wird »Nichtstärkebildung« schlechthin mit »Nichtaufnahme« identifiziert!

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2353.

worten. Dasselbe Resultat bezüglich der Wasserbindung ergab sich auch beim sauren antimonsauren Kali, in welchem wir in Uebereinstimmung mit Hefster das Verhältniss von Kalium zum Antimon wie 2 : 3 fanden. Dagegen führten die Ergebnisse der Trockenversuche beim Natriumsalz dazu, dasselbe als ein saures Salz der Pyroantimonsäure (nämlich als  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$  resp. als  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$  im lufttrockenen Zustande) aufzufassen.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit haben wir uns zunächst mit dem Studium des von Frémy beschriebenen körnigen antimonsauren Kalis befasst. — Die Darstellung des Salzes erfolgte nach den Angaben von Frémy<sup>1)</sup>, Brunner<sup>2)</sup> und Reynoso<sup>3)</sup>.

Frémy gibt zwei Methoden an. Nach der ersten schmilzt man in einem Silbertiegel Antimonsäure oder gummiartiges antimonsaures Kali mit dem dreifachen Gewicht Aetzkali und setzt das Glühen so lange fort, bis sich die Masse in Wasser auflöst. Beim Eindampfen dieser Lösung entstehen warzige Krystalle eines zerfliesslichen Salzes, welchem nach Frémy die Formel  $\text{K}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$  zukommt. Behandelt man dasselbe mit kaltem Wasser, so soll sich unter Abscheidung von Kali körniges antimonsaures Kali von der Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 + 7\text{H}_2\text{O}$  bilden.

Unsere zahlreichen Versuche, nach dieser Methode körniges Salz darzustellen, waren erfolglos. Die beim Eindampfen der alkalischen Lösung erhaltene zerfliessliche Masse löste sich beim Bebandeln mit kaltem Wasser bis auf einen geringen, wesentlich aus antimonsaurem Silber<sup>4)</sup> bestehenden Rückstand auf. Letzterer bildete kleine seiden glänzende Flitterchen, welche unter dem Mikroskop deutlich die Form von Oktaëdern zeigten. — Die alkalische Lösung ergab mit Natriumacetat versetzt flockige Niederschläge; kochte man dieselbe aber vorher auf und setzte nach dem Erkalten Natriumacetat hinzu, so zeigte der Niederschlag krystallinische Beschaffenheit. Da ein Gemisch von gummiartigem antimonsaurem Kali und Aetzkali auf Zusatz von Natriumacetat keinen flockigen, sondern sofort den bekannten krystallinischen Niederschlag erzeugte, so lag die Vermuthung nahe, dass in der ursprünglichen alkalischen Flüssigkeit eine andere Modification des antimonsauren Kalis vorhanden sei. Um dieses näher zu prüfen, wurde die erwähnte alkalische Lösung zur Entfernung des Silberantimonats durch Glaswolle und Asbest filtrirt und darauf mit  $\frac{1}{2}$  Volumen starken Alkohols versetzt. Die sofort milchig getrübte Flüssigkeit schied zunächst an den Wandungen des Gefäßes kleine

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 34, 290 und 45, 209.

<sup>2)</sup> Dingl. polyt. Journ. CLIX, 356.

<sup>3)</sup> Compt. rend. XXXII, 644; Ann. Chem. Pharm. 80, 272.

<sup>4)</sup> Der Silbertiegel wird bei der Ausführung der Schmelze etwas angegriffen.

glänzende Kugelchen aus, welche sich später zu einer harzigen, zusammenhängenden Masse vereinigten. Durch mehrmaliges Auswaschen mit Alkohol wurde dieselbe weiss und undurchsichtig und nach längerem Trocknen im Exsiccator fest und leicht pulverisirbar. In kaltem Wasser löste sich das Product langsam aber reichlich auf. Eine im Verhältniss von 1:10 bei gewöhnlicher Temperatur hergestellte Lösung giebt mit geringen Mengen Natriumacetat versetzt eine wieder verschwindende Trübung, durch grössere Mengen jedoch fallen Flocken aus, die in vielem Wasser löslich sind. Kocht man die Lösung, so fällt das krystallinische Natriumsalz aus. — Eine verdünnte Lösung (1:100) zeigt mit Natriumacetat versetzt eine schwache Opalescenz; kocht man vorher auf, so entsteht nach dem Abkühlen der krystallinische Niederschlag. Auch schon durch 24 stündiges Stehen der verdünnten Lösung in der Kälte ist eine Zersetzung eingetreten, denn nun entsteht der krystallinische Niederschlag sofort, während die concentrirte Lösung (1:10) nach dieser Zeit in ihrem Verhalten gegen Natriumsalz keine merkliche Veränderung zeigt.

Die Analyse des durch Fällen mit Alkohol erhaltenen Productes ergab:

$K_2O$	18.83 pCt.
$Sb_2O_5$	61.56 »
$H_2O$	19.61 »
	100.00 pCt.

Das Verhältniss von  $K_2O : Sb_2O_5$  ist gleich 1:0.96. Die Wasserabgabe des Salzes durch Trocknen bei höherer Temperatur siehe weiter unten in der Tabelle sub V. — Das gummiartige Salz enthält bei  $100^{\circ}$  getrocknet 3 Moleküle Wasser; der Glühverlust des soeben beschriebenen Salzes beträgt nach dem Trocknen bei dieser Temperatur 10.82 pCt., somit etwas weniger als 3 Molekülen (11.54 pCt.) Wasser entsprechen<sup>1)</sup>.

Nach unseren Versuchen bezweifeln wir die Existenz des zerfliesslichen Salzes  $K_4Sb_2O_7$ , vielmehr dürfte dasselbe als ein Gemenge von Kaliumantimoniat mit freiem Kali aufzufassen sein; es gelang uns wenigstens nie, auf die von Frémy angegebene Art aus der zerfliesslichen Masse ein von Aetzkali freies Product zu erhalten, welchem die Formel  $K_4Sb_2O_7$  zukäme. Es lässt sich auch von vornherein annehmen, dass sich allein durch Trocknen zwischen Fliesspapier der Ueberschuss von Kali nicht entfernen lässt.

<sup>1)</sup> Eine Untersuchung des flockigen Natriumniederschages ergab ein von dem früher beschriebenen krystallinischen Natriumsalz verschiedenes Verhalten. Die Trockenversuche verwiesen auf eine Analogie mit dem gummiartigen Kalisalz; das Verhältniss von Base zu Säure war genau 1:1. In einer späteren Veröffentlichung soll darüber Näheres berichtet werden.

Eine Bestätigung für die Nichtexistenz des Salzes  $K_4Sb_2O_7$  ergibt sich auch aus folgendem Versuch:

Nach Rieckher<sup>1)</sup> bildet sich antimonsaures Kali, wenn man Antimonpentasulfid mit Aetzkali kocht und die entstehende Lösung von antimonsaurem und sulfantimonsaurem Kali unter fortwährendem Kochen so lange mit Kupferhydroxyd versetzt, bis aller Schwefel entfernt ist. Bei der Ausführung dieser Methode wurde bemerkt, dass sich im Filtrat von Schwefelkupfer nach einigem Stehen antimonsaures Kupfer ausschied. Beim Eindampfen der filtrirten Lösung schied sich dann eine warzige, weisse Masse aus; die Mutterlauge<sup>2)</sup> wurde abgegossen und der Rückstand dreimal mit wenig kaltem Wasser behandelt, wobei er sich fast ganz auflöste. Der zurückbleibende Rest, auf verglühtes Porzellan gebracht, zerfloss an der Luft, wurde darauf fest und bildete schliesslich eine durchscheinende, gummiartige, zersprungene Masse.

Die Analyse ergab:

$K_2O$	18.28 pCt.
$Sb_2O_5$	61.02 »
$H_2O$	20.70 »
	100.00 pCt.

Das Verhältniss von  $K_2O : Sb_2O_5$  ist 1:1.01. Es kann somit auch hieraus geschlossen werden, dass die Existenz des Salzes  $K_4Sb_2O_7$  zu bezweifeln ist.

Die zweite, später von Frémy veröffentlichte Methode besteht darin, dass man eine wässrige Lösung von gummiartigem Salz unter Zusatz einiger Stückchen Aetzkali bis zur Krystallbildung verdampft, erkalten lässt und dann die alkalische Lösung von dem in reichlicher Menge ausgeschiedenen Salz abgiesst. Letzteres wird auf verglühten Porzellanplatten getrocknet und danach zur Entfernung des überschüssigen Kalis mit kaltem Wasser wiederholt gewaschen. (Bei der ersten Methode giebt Frémy an, dass erst durch die Behandlung mit kaltem Wasser die Bildung des körnigen Salzes erfolgt).

4 g gummiartiges antimonsaures Kali wurden bei Siedehitze in Wasser gelöst und mit 4 g Aetzkali in oben beschriebener Weise eingedampft; der Rückstand, auf verglühtem Porzellan getrocknet, erschien als weisses Pulver. Beim Auswaschen mit kaltem Wasser ging der grösste Theil in Lösung. Das zurückbleibende Salz wurde Trockenver-

<sup>1)</sup> Dingl. polyt. Journ. 145, 313.

<sup>2)</sup> Dieselbe gab mit Natriumacetat einen flockigen Niederschlag und zeigte im übrigen dasselbe Verhalten wie die nach der ersten Frémy'schen Methode erhaltenen alkalische Lösung.

suchen unterworfen und ergab bei graphischer Darstellung der Resultate eine Curve, welche derjenigen des gummiartigen Salzes vollkommen entspricht. Das bei 100° getrocknete Präparat enthält noch 11.11 pCt. Wasser, also annähernd 3 Moleküle, wie dies auch beim gummiartigen Salz der Fall ist<sup>1)</sup>.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Ergebnisse:

$K_2O$	19.79	pCt.
$Sb_2O_5$	69.10	"
$H_2O$	11.11	"
100.00 pCt.		

Das Verhältniss von  $K_2O : Sb_2O_5$  ist 1 : 1.03.

Nach dem Verfahren von Brunner trägt man in einen glühenden Tiegel nach und nach ein Gemenge aus gleichen Theilen Brechweinstein und Salpeter, erhält nach dem Verbrennen die Masse noch etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde bei mässiger Glühhitze in Fluss und laugt die erkaltete Schmelze mit warmem Wasser aus. Hierbei setzt sich ein schweres weisses Pulver ab; die Flüssigkeit wird decantirt, stark eingedampft und die daraus sich abscheidende teigartige Masse mit kaltem Wasser behandelt, wobei wiederum ein feinkörniges Pulver zu Boden fällt, welches mit dem zuerst erhaltenen vereinigt nach sorgfältigem Auswaschen mit heissem Wasser das körnige Salz liefern soll. — Bei Anwendung dieser Methode liessen sich alle von Brunner erwähnten Erscheinungen wahrnehmen; indessen enthielten die erhaltenen Producte stets mehr Antimonsäure als dem Verhältniss von Base zu Säure wie 1 : 1 entspricht.

Drei von uns auf diese Weise dargestellte Salze zeigten folgende Zusammensetzung:

	I.		II.		III.	
	a.	b.	a.	b.	a.	b.
$K_2O$	18.60	18.41	18.78	18.86	15.84	16.01 pCt.
$Sb_2O_5$	69.84	70.36	69.70	69.71	72.03	71.24 "
$H_2O$	11.56	11.23	11.52	11.43	12.13	12.75 "
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00 pCt.

I.  $K_2O : Sb_2O_5 = 1 : 1.11$  (a) resp. 1 : 1.12 (b) (enthielt geringe Mengen an Silber).

II.  $K_2O : Sb_2O_5 = 1 : 1.09$  (a und b) (zeigte einen geringen Kohlensäuregehalt).

III.  $K_2O : Sb_2O_5 = 1 : 1.34$  (a) resp. 1 : 1.31 (b).

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2354.

Die Analysen wurden nach der Rose'schen Methode durch Glühen mit Chlorammonium ausgeführt. Ein vorheriges Abdampfen mit Salzsäure, wie beim gummiartigen Salz (vergl. die frühere Abhandlung), war nicht erforderlich. Die Differenzen im Wassergehalte bei ein und demselben Salze röhren davon her, dass die Analysen nicht zu gleicher Zeit ausgeführt wurden und die Substanzen beim Liegen an der Luft ihren Wassergehalt leicht ändern.

Aus den mitgetheilten analytischen Resultaten ergibt sich, dass die Salze keine einheitlichen Producte, sondern wahrscheinlich Gemenge von antimonsaurem Kali mit mehr oder weniger saurem antimonsauren Kali sind; jedenfalls geht hieraus hervor, dass nach der Brunner'schen Methode nur schwierig reines, körniges antimonsaures Kali sich herstellen lassen dürfte.

Da in den bezüglichen litterarischen Angaben die Art des Tiegels nicht näher bezeichnet ist, so führten wir Versuche nicht nur im Silbertiegel, sondern auch im Porzellantiegel aus. Im ersten Falle fanden sich stets grössere oder geringere Mengen Silber, im letzteren Falle nicht unbedeutende Anteile Kieselsäure in der Schmelze, was allerdings die Reaction auf Natrium nicht beeinträchtigt, aber immerhin die Herstellung eines reinen Präparates nicht zulässt.

Trockenversuche wurden mit diesen Salzen wegen ihrer Unreinheit nicht angestellt.

Reynoso empfiehlt zur Darstellung des körnigen Salzes eine Lösung von Antimonoxyd in Kalilauge mit Kaliumpermanganat zu oxydiren.

Es wurden 10 g Antimonoxyd in Salzsäure gelöst, diese Lösung in mässig warme, concentrirte Kalilauge eingetragen und zu der auf 70 bis 80° erwärmt Flüssigkeit so lange Kaliumpermanganatlösung gegeben, bis die über dem sich bildenden Niederschlage von Mangan-superhydroxyd stehende Flüssigkeit grün gefärbt erschien. Durch tropfenweisen Zusatz von zurückbehaltener alkalischer Antimonoxydlösung wurde die Flüssigkeit entfärbt und darauf filtrirt. Nach starkem Eindampfen auf dem Wasserbade und 24ständigem Stehen entfernte man die Mutterlauge und reinigte das ausgeschiedene weisse Salz durch wiederholtes Auswaschen mit Wasser. Das lufttrockene Salz hatte folgende Zusammensetzung:

K <sub>2</sub> O . . . . .	18.97 pCt.
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	63.46 >
H <sub>2</sub> O . . . . .	17.57 >
	100.00 pCt.

Das Verhältniss von K<sub>2</sub>O : Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist gleich 1 : 0.98. Die Trockenversuche siehe in der Tabelle sub IV.

Das Verhalten des so erhaltenen Productes stimmte mit einem Salze überein, welches aus zwei zu verschiedener Zeit von Schering<sup>1)</sup> käuflich bezogenen Präparaten hergestellt worden war und im Nachstehenden beschrieben ist. Die käuflichen Salze enthielten beträchtliche Mengen von Salpeter sowie Kaliumcarbonat beigemengt und wurden deshalb mehrmals mit kaltem Wasser ausgewaschen. Der dabei verbleibende Rückstand bildete ein weisses, körniges Salz, welches sich in seinen Eigenschaften als durchaus verschieden vom gummiartigen erwies.

Das erhaltene Product ist in kaltem Wasser schwer löslich; 100 Theile Wasser lösen bei 20° 2.81 Theile (auf wasserfreies Salz berechnet). Das spec. Gewicht der gesättigten Lösung beträgt bei 18° 1.0263. Versetzt man die Lösung des Salzes gleich viel ob verdünnt oder concentrirt mit Natriumacetat, so entsteht immer sogleich der krystallinische Niederschlag.

Die Analyse der Salze lieferte folgende Resultate:

	Präp. I.		Präp. II.		
K <sub>2</sub> O	18.95	18.90	18.82	18.80	pCt.
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	64.01	64.30	64.32	64.36	»
H <sub>2</sub> O	17.04	16.80	16.86	16.84	»
	100.00	100.00	100.00	100.00	pCt.

Das Verhältniss des Kalis zur Antimonsäure ist bei allen Analysen fast genau 1 : 1.

Das lufttrockene Präparat entspricht in seiner Zusammensetzung annähernd der Formel K<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + 5H<sub>2</sub>O<sup>2)</sup>, welche 17.86 pCt. Wasser erfordert; das nach der Methode von Reynoso hergestellte Salz enthielt 17.57 pCt., bei den übrigen Salzen wurde in Folge längeren Liegens etwas weniger (16.8—17.0 pCt.) gefunden.

Die bei 100° getrockneten verschiedenen antimonsauren Salze<sup>3)</sup> ergaben bei weiterem Trocknen die in folgender Tabelle zusammengestellten Gewichtsabnahmen:

<sup>1)</sup> Auf eine schriftliche Anfrage theilte uns die chemische Fabrik von Schering mit, dass die Präparate von Trommsdorff in Erfurt bezogen seien.

<sup>2)</sup> Frémy giebt K<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + 7H<sub>2</sub>O an.

<sup>3)</sup> I. und II. sind die aus den Schering'schen Präparaten dargestellten Salze,

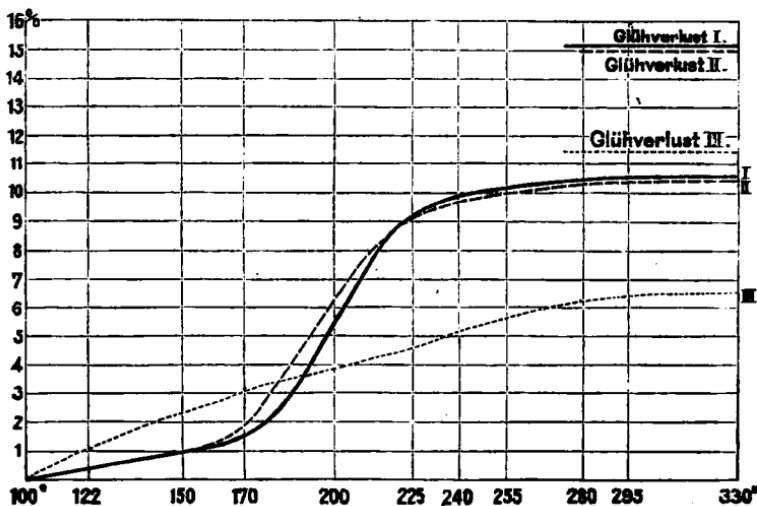
III. das aus I. erhaltene gummiartige Salz,

IV. das nach der Methode von Reynoso erhaltene Präparat und

V. endlich der bei der ersten Frémy'schen Darstellungsweise durch Fällen mit Alkohol erhaltene Körper.

Temperatur	I.	II.	III.	IV.	V.
122°	0.47	0.44	1.07	—	—
135°	—	—	—	0.41	1.71
150°	1.04	1.02	2.30	0.65	2.31
170°	1.64	1.80	3.03	1.55	3.63
200°	5.23	6.30	3.91	6.56	4.35
225°	9.26	9.12	4.62	—	—
240°	9.89	9.68	5.19	—	—
255°	10.09	9.91	5.59	—	—
280°	10.51	10.31	6.14	10.52	6.35
295°	10.66	10.49	6.38	—	—
330°	10.70	10.51	6.48	11.02	7.37
geglüht	15.18	15.02	11.43	—	10.82

Die Ergebnisse dieser Trockenversuche werden für die Salze I., II. und III. durch die nachstehenden Curven graphisch dargestellt:



Bei der Temperatur von 330° enthalten die Salze I. und II. noch 5.02 resp. 5.04 pCt. Wasser, also etwas mehr als einem Molekül Wasser entspricht (für  $K_2Sb_2O_6 + H_2O$  berechnen sich 4.17 pCt.) während Frémy irrthümlicherweise angiebt, dass schon bei 200° nur ein Molekül vorhanden ist.

Man kann also annehmen, dass ein Molekül Wasser in diesen Salzen chemisch gebunden ist; dieselben wären dann von der Pyroantimonsäure  $H_4Sb_2O_7$  abzuleiten und würden dem Natriumpyro

antimonsiat (vergl. diese Berichte XVIII, 2359) vollkommen entsprechen. Das lufttrockene Präparat wäre demnach aufzufassen als  $K_2H_2Sb_2O_7 + 4 H_2O$ .

Bei  $100^{\circ}$  getrocknet enthalten diese Salze genau 4 Moleküle Wasser, wie sich aus den folgenden Zahlen ergiebt:

	I.	II.
$K_2O$	19.53	19.24 pCt.
$Sb_2O_5$	65.29	65.74 »
$H_2O$	15.18	15.02 »
	100.00	100.00 pCt.

Das Verhältniss von  $K_2O : Sb_2O_5 : H_2O$  ist in beiden Fällen  $1 : 1 : 4.06$ .

Für  $K_2H_2Sb_2O_7 + 3 H_2O$  berechnen sich 14.82 pCt. Wasser (das gummiartige Salz enthält bei  $100^{\circ}$  getrocknet bekanntlich nur 3 Moleküle).

Über Schwefelsäure im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet enthielt Präparat I. 15.78 und Präparat II. 15.64 pCt. Wasser (4.31 resp. 4.27 Mol.  $H_2O$ ). Glüht man die Salze mit Chlorammonium, so erfolgt alsbald constantes Gewicht, während das gummiartige antimonsaure Kali auch nach sehr oft wiederholtem (zwanzigmaligen) Glühen keine Gewichtsconstanz zeigte.

In heißer wässriger Lösung scheint das Salz nicht beständig zu sein, denn dampft man eine heissgesättigte Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne, so bleibt gummiartiges Salz (III.) zurück. Letzteres hatte folgende Zusammensetzung:

$K_2O$	16.40 pCt.
$Sb_2O_5$	57.66 »
$H_2O$	25.94 »
	100.00 pCt.

Das Verhältniss von  $K_2O : Sb_2O_5$  ist  $1 : 1.03$ . Die Gewichtsabnahmen dieses Salzes beim Trocknen sind in der Tabelle sub III. angeführt (vergl. auch die Curve III.). Das bei  $100^{\circ}$  getrocknete Salz hatte die Zusammensetzung:

$K_2O$	20.20 pCt.
$Sb_2O_5$	68.37 »
$H_2O$	11.43 »
	100.00 pCt.

Das Verhältniss von  $K_2O : Sb_2O_5 : H_2O$  ist  $1 : 1 : 2.96$ ; es kommt also dem Salze bei  $100^{\circ}$  (wie dem gummiartigen) die Formel  $K_2Sb_2O_6 + 3 H_2O$  zu. Es ergab bei der Analyse auch nach 14 maligem Glühen mit Chlorammonium kein constantes Gewicht, was aber sofort nach

dem Eindampfen mit Salzsäure erfolgte. Ueber Schwefelsäure im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet, enthielt die Verbindung noch 12.3 pCt. Wasser (3.21 Mol.). Es entsteht also beim Behandeln von Kaliumpyroantimoniat mit heissem Wasser ohne Zweifel das gummiartige Salz.

Durch Eindampfen einer in der Kälte bereiteten Lösung von  $K_2H_2Sb_2O_7 + 4H_2O$  im Vacuum wurde eine weisse Krystallmasse erhalten, welche sich nur träge in Wasser löste und mit Natriumacetat sofort einen krystallinischen Niederschlag lieferte.

Die Analyse ergab:

$K_2O$	18.36 pCt.
$Sb_2O_5$	62.45 ,
$H_2O$	19.19 ,
	100.00 pCt.

Das Verhältniss von  $K_2O : Sb_2O_5$  ist genau 1:1.

Das feingepulverte Salz wurde im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und enthielt dann noch 17.6 pCt. Wasser ( $K_2Sb_2O_6 + 5H_2O$  verlangt 17.85 pCt.).

Bei einem Theil dieser Arbeit haben wir uns der unsichtigen Beihilfe des Hrn. stud. R. Heise zu erfreuen gehabt, welchem wir hiermit unseren besten Dank aussprechen.

In der Folge gedenken wir uns mit anderen antimonsauren Salzen zu beschäftigen.

Berlin. Anorganisches Laboratorium der technischen Hochschule.

#### 621. M. Conrad und W. Epstein: Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Acetessigester und dessen Derivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]  
(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der durch Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigester sich bildende Paraamidoacetessigester,  $C_6H_{11}NO_2$ , ist bereits mehrfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen, die eine Entscheidung über seine Constitution herbeiführen sollten. Nach den von Collie<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 226, 320.