Beiträge zur Kenntnis des Antimondioxyds.

Von

Julius v. Szilágyi.

dipl. Chem.-Ingenieur.

Mitteilung aus der kön. ung. chemischen Untersuchungsstation zu Kolozsvár,

Leiter: Prof. Dr. Ladislaus von Széll.)

Wenn Antimonpentoxyd auf nicht höhere Temperatur als Hellrotglut erhitzt wird, so verwandelt sich die ganze Masse nach genügender Zeit durch Sauerstoffverlust in Antimondioxyd. Bei höherer Temperatur zersetzt sich auch dieses zu Trioxyd.¹⁾ Bei der Zersetzung des Pentoxyds können wir annehmen, dass in seinem Molekül die zwei Antimonatome verbindende Sauerstoffatombindung lockerer als die anderen Sauerstoffbindungen sind, so dass bei dem Erhitzen das Molekül leicht zerstört wird, und Sauerstoffabgabe erfolgt:

Das entstandene Dioxyd ist schon viel beständiger und braucht viel stärkere Erhitzung, um aus zwei Molekülen ein Atom Sauerstoff abzugeben, wodurch sich das Trioxyd bilden soll:

Das Dioxyd wird als Antimonylsalz der Metaantimonsäure aufgefasst:²⁾

Dagegen spricht der Einwand, dass sich in diesem Falle die Zersetzung des Pentoxyds nach der Gleichung:

und die des Dioxyds nach der Gleichung:

¹⁾ Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie. 3. B. III. S. 610.

²⁾ Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. III. Aufl. I. S. 197.

abspielen sollte, also von den vier seitwärts angelagerten O-Atomen des Pentoxydmoleküls wäre je eins anliegend an das Sb-Atom, mit diesem stärker gebunden, als diejenigen, welche mit ihnen in symmetrischer Lage sind, und gerade dieser Fall ist wegen des vollkommen symmetrischen Aufbaues des Moleküls nicht möglich.

Gegen die Ansicht der Dioxydformel spricht, dass wir in ihr ein vierwertiges Antimon annehmen, dem entgegen müssen wir aber die Tatsache in Betracht ziehen, dass das Antimontetrachlorid aus äquimolekularen Lösungen des Penta- und Trichlorids herstellbar ist, und seine mit Alkalichloriden (Cs Cl, Rb Cl etc.) gebildeten komplexen Salze von der allgemeinen Formel M_2SbCl_6 ¹⁾ bekannt sind. Schliesslich haben wir keinen Grund, eine andere als die empirische Antimondioxydformel anzuwenden, denn das Molekulargewicht dieser Verbindung ist zurzeit nicht bestimmbar. —

Bei der Erhitzung des Pentoxyds und der Trioxydbildung entsteht als Zwischenprodukt das sehr beständige Antimondioxyd — in reduzierendem Medium dagegen, bei Anwesenheit von konzentrierter Salzsäure und Kaliumjodid — wandelt sich das fünfwertige Antimon fast momentan zu dreiwertigem um, den Grund hierfür können wir nach folgenden Gleichungen nur in der ausserordentlichen Labilität des $SbCl_5$ -Moleküls suchen:

Es ist wahrscheinlich, dass das Antimontetrachlorid bei Gegenwart von Jodwasserstoffsäure gar nicht existenzfähig ist, sondern sich im Moment der Entstehung sogleich zersetzt. Dagegen scheidet das Antimondioxyd bei Zimmertemperatur in Lösungen von konzentrierter Salzsäure und Kaliumjodid sehr langsam Jod ab. Ursache dieser Tatsache ist die sehr schwere Löslichkeit des Antimondioxyds in konzentrierter Salzsäure. Wir können also beobachten, dass die Reaktionsfähigkeit des Oxyds und Chlorids des vierwertigen Antimons analog dem Silizium sehr verschieden ist. Das stark geglühte Siliziumdioxyd wird von Säuren nicht, durch konzentrierte Laugen nur sehr unvollkommen angegriffen, seine Verbindungen können wir nur durch Aufschliessen herstellen. Der Fall, dass wir die Verbindung auch nur durch Zusammenschmelzen mit

1) M = einwertiges Metallatom. Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie. III. 3. S. 609.

Alkalien oder Alkalikarbonaten zu leicht löslichen Verbindungen umwandeln können, kommt auch bei dem Antimondioxyd vor. Dann bilden sich die in heissem Wasser leicht löslichen Hypoantimonite von der Formel $M_2Sb_2O_5$.¹⁾ Dem Antimontetrachlorid entspricht beim Silizium die relativ viel grössere Reaktionsfähigkeit des Siliziumtetrachlorids im Gegensatze zum Siliziumdioxyd. Die Tatsache, dass sich aus Kaliumjodid und konzentrierter Salzsäure bei Gegenwart von Antimondioxyd Jod abscheidet, habe ich in der Literatur nur an einer Stelle als qualitative Eigenschaft erwähnt²⁾ gefunden. Durch Versuche habe ich mich überzeugt, dass bei der Destillation des Dioxyds mit der genannten Lösung, die Reaktion nach folgender Gleichung:

quantitativ verläuft.

Das Antimondioxyd wurde durch Oxydation chemisch reinen Antimons (Präparat von Merck) mit konzentrierter Salpetersäure (D. 1,4) dargestellt. Das Produkt wurde filtriert, mit heisser 2%iger Salpetersäure ausgewaschen und bei schwacher Rotglut bis zur Gewichtskonstanz erhitzt.

Die Destillation wurde in dem für die jodometrische Bestimmung der Peroxyde gebräuchlichen Schützeschen Apparat ausgeführt. Nachdem das Material aus dem Pulvergläschen in die Retorte eingewogen war, gab ich je nach der Menge desselben 70—100 *ccm* konzentrierte Salzsäure (D. 1,12), 5—7 *ccm* 10%ige Kaliumjodidlösung und einige Stückchen Bimsstein hinzu, worauf das bei der Erhitzung allmählich ausgeschiedene Jod in einer 10 *ccm* 10%ige Kaliumjodidlösung und etwa 200 *ccm* Wasser enthaltenden, von aussen mit Wasser gekühlten Vorlage aufgefangen wurde. Obgleich die letzten Spuren Jod verhältnismässig schwierig überdestillierbar sind³⁾, nimmt die Destillation vom Anfang des Siedens bis zur vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit, je nach der Menge des angewandten Antimondioxyds, nicht mehr als 15—20 Minuten in Anspruch. Das Antimondioxyd löst sich jedenfalls vollständig auf, und in der Retortenflüssigkeit sind nach der beendigten Destillation Jodspuren kaum nachzuweisen. Es ist zu bemerken, dass bei diesen Versuchen nicht mehr als 0,2 *g* Sb O_2 angewendet wurden

1) M = Metallatom einwertig.

2) Erdmann, Lehrbuch der anorg. Chemie. III. Aufl. S. 376.

3) Annalen der Chemie und Pharmazie 364. 213.

und ein zu grosser Überschuss an Jodkalium vermieden wurde, um den aus der zufälligen Zersetzung des Kaliumjodids eventuell entstehenden Fehler womöglich eliminieren zu können.¹⁾

Zur Auflösung grösserer Mengen Antimondioxyds ist mehr Kaliumjodid notwendig, und die Destillation dauert längere Zeit; das Material löst sich auch in diesem Falle immer auf, aber die Menge des überdestillierten Jods ist wegen der Zersetzung des Kaliumjodids stets grösser als die theoretische.

Das in der Vorlage aufgefangene Jod wurde mit Stärke als Indikator mit $\frac{n}{20} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert. Da in obiger Gleichung zwei Atome Antimon, also $2 \times 120,2 \text{ g}$, zwei Atomen Jod $= 2 \times 126,97 \text{ g}$ entsprechen, entspricht 1 ccm $\frac{n}{20} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, die $\frac{0,1269}{20} \text{ g}$ Jod äquivalente Menge, $\frac{0,1202}{20} = 0,00601 \text{ g}$ Antimon.

Die Übereinstimmung des aus der Menge des gewogenen Antimondioxyds und der bei der Titrierung berechneten Werte für das Antimon beweist, dass sich die Reaktion nach der angegebenen Gleichung quantitativ abspielt. Die Analysen sind in folgender Tabelle aufgeführt:

Gewogen Sb O ₂ g	Bei der Titrierung verbrauchte ccm $\frac{n}{20} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Sb berechnet aus Sb O ₂ g	Sb gefunden durch Titrierung g
0,0118	1,66	0,0093	0,0099
0,0838	11,08	0,0661	0,0665
0,0855	11,10	0,0675	0,0667
0,1236	16,06	0,0976	0,0965
0,1251	16,60	0,0988	0,0997
0,1462	19,16	0,1154	0,1151
0,1613	21,26	0,1273	0,1277
0,2289	29,80	0,1807	0,1791

* * *

Da nun im allgemeinen die Trennung des Antimons von Zinn zu den schwierigeren und langwierigen Operationen zu zählen ist, und da obige Reaktion durch die Gegenwart des Zinns nicht beeinflusst

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmazie 364, 213.

wird¹⁾, wurden Versuche ausgeführt, ob man dieses Verhalten des Antimondioxyds zur quantitativen Bestimmung desselben neben Zinnoxid benutzen könnte. Dieses Verfahren könnte sich dann bei blei-, kupfer-, zink-, eisen-, zinn- und antimonhaltigen Legierungen, nach Abscheidung des Antimons und Zinns durch konzentrierte Salpetersäure zweckmäßig anwenden lassen. Bei Kenntnis der Menge des Antimondioxyds im Oxydgemisch kann man die des Zinnoxids, bezw. Zinns leicht ausrechnen, und die Dauer der Analyse wäre wesentlich verkürzt, denn statt der langweiligen Trennung, müsste man nur einen aliquoten Teil des Oxydgemisches auf obige Weise destillieren und das aufgefangene Jod titrieren.

Diejenigen Legierungen (Lagermetalle), bei welchen man diese Methode mit Vorteil anwenden könnte, enthalten aber auch Kupfer. Leider macht letzteres Metall die Methode praktisch unbrauchbar, weil bei der Oxydierung der Legierung mit konzentrierter Salpetersäure immer ein wenig Kupfer in das Gemisch von Antimondioxyd und Zinnoxid gelangt, und deswegen ist es gleichgültig, was für ein Verfahren wir zur Oxydation anwenden,²⁾ die Farbe des ausgeglühten Niederschlags immer ein wenig grün, bei grösseren Mengen Kupfer grünlich-schwarz. Der Niederschlag enthält am wenigsten Kupfer, wenn er nach Busse³⁾ hergestellt wird, aber auch diese kleine Verunreinigung genügt, um bei der Titrierung des Antimons und Berechnung des Zinns ganz unbrauchbare Resultate zu bekommen. Das Kupferoxyd vermehrt einerseits die Menge des Niederschlages, andererseits geht es bei der Destillation als Kupferchlorid in Lösung, und letzteres gibt mit Kaliumjodid nach der Gleichung:

Jod, und so erhält man bei der Titrierung immer höhere Werte für Antimon, als wirklich vorhanden war.

Von meinen Analysen halte ich es für hinreichend, folgende mitzuteilen:

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmazie 364, 213.

²⁾ Lunge-Berl, chemisch-technische Untersuchungsmethoden, IV. Aufl. II. Bd. Seite 652; dann Nikolardot und Krell, Analyse der Antimonlegierungen. Chem. Zentrbl. 1909, II, S. 150 und Methode zur schnellen Analyse von Bronze und Messing. Chem. Zentrbl. 1914, II, S. 506.

³⁾ Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, III. Aufl., II. Seite 155.

1 g Zn, 2,4 g Cu, 10,6 g Sb, 33 g Pb und 53 g Sn (alle Präparate von Merck) mit der Signatur: «purum», wurden unter einer Sodadecke zu Lagermetall zusammengeschmolzen, davon wurden nach der Methode Nissenson und Siedler¹⁾ Durchschnittsproben genommen und diese auf den Zinn- und Antimongehalt nach der Clarkeschen Weinsäuremethode analysiert. Resultate waren: 10,52 und 10,64, also im Mittelwerte 10,58 % Sb, und 47,36 und 47,40, im Mittel 47,38 % Sn.

Die Legierung wurde nach dem Verfahren Busse gelöst, der auf gehärtetem Filter gesammelte, mit 2 % iger HNO_3 gut ausgewaschene Niederschlag, um bei dem Glühen die Anwesenheit reduzierender Substanzen zu vermeiden, mit heissem Wasser in eine Porzellanschale gewaschen, nach Eindampfen im Porzellantiegel gesammelt und nach Zugabe von wenig Ammoniumnitrat im elektrischen Ofen bei schwacher Rotglut bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Die Resultate waren folgende:

Gewicht der Substanz	Gewicht des $\text{Sn O}_2 + \text{Sb O}_2$	Titrierte Menge $\text{Sn O}_2 + \text{Sb O}_2$	Bei der Titrierung verbrauchte Anzahl <i>ccm</i> $\text{n}/_{10} \text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$	Gefunden Sb Nach der Methode Clarkes	Durch Titrierung	Gefunden Sn Nach der Methode Clarkes	Durch Titrierung
g	g	g	g	g	g	g	g
0,4157	0,3116	0,3088	7,82	0,0439	0,0474	0,1969	0,1982
0,5496	0,4142	0,4100	10,40	0,0581	0,0631	0,2604	0,2635

Im ersten Falle waren die Resultate 11,40 % Sb und 47,69 % Sn, im zweiten 11,11 % Sb und 47,94 % Sn anstatt 10,58 % und 47,38 % und so ist die Methode auch für technische Zwecke ganz unbrauchbar.

Beitrag zur Phosphorsäurebestimmung. Eine Abänderung des Zitratverfahrens.

Mitteilung aus dem chemischen Untersuchungsamte Recklinghausen.

Von

Dr. J. Grossfeld.

Bei Phosphorsäurebestimmungen, sei es in Aschen tierischer oder pflanzlicher Stoffe, sei es in Düngemitteln oder Bodenauszügen, wirken häufig die Verbindungen der zweiwertigen Erdalkalien, besonders des

¹⁾ Chem. Zentrbl. 1903. II. Seite 868.