Zur Bestimmung und Scheidung von Antimon und Zinn;

von Dr. A. Weller,

Assistent am chemischen Laboratorium zu Heidelberg.

(Eingelaufen den 6. Mai 1882.)

Antimonsäure und Antimonoxyd, resp. Antimonpentachlorid und Antimontrichlorid lassen sich bekanntlich am leichtesten durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Jodkalium unterscheiden. Die Eigenschaft der ersteren, in salzsaurer Lösung für je 1 At. Antimon 2 At. Jod aus Jodkalium abzuscheiden, kann zu einer quantitativen Bestimmung des Antimons benutzt werden.

Das zu den folgenden Versuchen verwendete Antimon war aus metantimonsaurem Natron durch Reduction mit Terpentinölrufs in einem mit Rufs ausgefütterten Porcellantiegel dargestellt und mehrmals unter Zusatz von reinem Antimonoxyd umgeschmolzen.

Zur Prüfung der Methode wurden abgewogene Mengen des fein gepulverten Antimons in einem Kölbchen mit Hülfe von chlórsaurem Kali und concentrirter Salzsäure bei gelinder Wärme oxydirt und das überschüssige Chlor durch starkes Erhitzen vollständig verjagt, selbst bei längerem Kochen ist hierbei kein bemerkenswerther Verlust an Antimon zu befürchten. Die Lösung des Antimonpentachlorids wurde dann mittelst salzsäurehaltigen Wassers in das Kölbchen des bekannten Bunsen'schen Chlорdestillationsapparats gebracht, ziemlich stark verdünnt und eine genügende Menge ganz reinen Jodkaliums zugefügt. Einen allzugroßen Ueberschuß von Jodkalium zuzusetzen vermeidet man zweckmäßig, obgleich die Gegenwart selbst der vierfachen nothwendigen Menge die Genauigkeit der Resultate nicht beeinträchtigt. Das ausgeschiedene Jod wurde unter sorgfältiger Beobachtung

aller Vorsichtsmafsregeln *), insbesondere guter Abkühlung der Retorte durch aufließendes Wasser, in verdünnte Jodkaliumlösung überdestillirt und nach dem völligen Erkalten mit Hülfe von sehr verdünnter schwefliger Säure und einer Jodlösung von bestimmtem Gehalt auf die bekannte Weise titirt. Das Destillirkölbchen hatte meistens eine Capacität von etwa 120 ccm. Die Destillation erfordert je nach der Menge des ausgeschiedenen Jods etwa 5 bis 10 Minuten Zeit, da die letzten Antheile desselben von der Flüssigkeit etwas hartnäckig zurückgehalten werden. An der Entfärbung der Flüssigkeit im Kölbchen läfst sich das Ende der Operation leicht erkennen, selbst bei Anwendung gröfserer Mengen von Antimon ist die zurückbleibende Lösung nur schwachgelb gefärbt. Freies Jod läfst sich in derselben sofort nach Beendigung der Destillation nicht mehr nachweisen.

Die Bedeutung der Buchstaben in den nachfolgenden Beleganalysen ist die gewöhnliche, n bedeutet die Anzahl von Mafscylindern schwefliger Säure, welche zur Entfärbung der jodhaltigen Flüssigkeit nothwendig sind, t die Anzahl Cubikcentimeter der Jodlösung, welche ein Mafscylinder schwefliger Säure zu seiner Zerstörung bedarf, t' die Anzahl Cubikcentimeter, welche die überschüssig zugesetzte schweflige Säure zu ihrer Oxydation nöthig hat, und α den Gehalt an Jod in 1 ccm der Jodlösung in Grammen. A bezeichnet die angewandte und x die aus dem Versuche gefundene Menge Antimon, welche sich nach der Gleichung :

$$x = \frac{\text{Sb}}{\text{J}_2} \alpha (n t - t')$$

berechnet. Das Atomgewicht des Antimons wurde zu 120, das des Jods zu 126,85 angenommen.

*) Bunsen, eine volumetrische Methode von sehr allgemeiner Anwendbarkeit; diese Annalen 86, 265.

Nr. des Versuchs	n	t	t'	α	A	x
1	1	42,7	22,3	0,006069	0,0591	0,0586
2	2	42,9	22,7	0,006069	0,1612	0,1611
3	2	42,7	14,6	0,006069	0,2042	0,2032
4	1	42,7	19,0	0,006069	0,0684	0,0680
5	1	42,6	14,4	0,006069	0,0812	0,0809
6	1	42,8	21,0	0,006069	0,0619	0,0626
7	2	44,3	30,8	0,004924	0,1351	0,1347.

Die Methode läßt sich vortheilhaft zur Bestimmung des Antimons in seinen Oxydationsstufen und in den Verbindungen derselben, z. B. in antimonsauren Salzen, sowie insbesondere zur Bestimmung von Antimonsäure neben Antimonoxyd anwenden, da letzteres aus Jodkalium kein Jod abscheidet.

Man wiegt zu diesem Zweck die betreffende Substanz in das Destillirkölbchen ab, setzt Jodkalium und Salzsäure zu und destillirt das ausgeschiedene Jod über. Aus der Gleichung :

$$x = \frac{\text{Sb}_2\text{O}_5}{\text{J}_4} \alpha (n t - t')$$

erhält man als x die in der untersuchten Substanz enthaltene Menge Antimonsäure, während man die Gesamtmenge des Antimons nach vorhergegangener Oxydation mittelst Salzsäure und chloresauren Kalis entweder durch Gewichtsanalyse oder ebenfalls nach obiger Methode volumetrisch bestimmen kann. In den beiden folgenden Versuchen bedeutet A die angewandte Menge Antimonoxyd, B die angewandte und x die gefundene Menge Antimonsäure.

Nr. des Versuchs	n	t	t'	α	A	B	x
8	1	39,1	29,2	0,005262	0,2896	0,0221	0,0329
9	1	35,9	17,5	0,005315	0,0584	0,0660	0,0650.

Da es sehr schwer ist, ein constant zusammengesetztes Hydrat der Antimonsäure zu erhalten und da die Antimonsäure bei der Temperatur, bei der sie ihr Wasser völlig verliert, schon anfängt einen Theil ihres Sauerstoffs abzugeben *),

*) Die darauf bezüglichen Angaben Conrad's (Chem. News 40, 197) kann ich in ihrem ganzen Umfange bestätigen.

so wurde zu den obigen Versuchen reines Antimon abgewogen, durch Salzsäure und chloresigsaures Kali oxydirt, und die aus dem verwendeten Metall berechneten Mengen Sb_2O_3 unter B angeführt.

Will man ein schwefelhaltiges Antimonerz, welches natürlich keine anderen aus Jodkalium Jod abscheidenden Stoffe enthalten darf, nach dieser Methode analysiren, so oxydirt man dasselbe, fällt die gebildete Schwefelsäure durch Chlorbaryum und bestimmt im Filtrat das Antimon auf die angegebene Weise. Für 0,1093 g eines reinen natürlichen Schwefelantimons ergaben sich $n = 1$, $t = 41,8$, $t' = 14,9$, $\alpha = 0,006069$ und daraus 0,0772 oder 70,63 pC. Antimon. Gewichtsanalytisch wurden für 0,1809 verwendetes Schwefelantimon 0,2153 Sb_2S_3 erhalten, was 0,1291 oder 71,37 pC. Antimon entspricht, während die aus der Formel berechnete Menge 71,44 pC. beträgt.

Von besonderem Interesse ist die Thatsache, daß Zinnsäure resp. Zinnchlorid in saurer Lösung auf Jodkalium nicht zersetzend einwirkt, wovon ich mich durch qualitative und quantitative Versuche überzeugt habe. Durch dieses Verhalten wird es möglich, das Antimon neben Zinn, z. B. in Legirungen der beiden Metalle, nach obiger Methode leicht und genau quantitativ zu bestimmen. Die Menge des Zinns ergibt sich aus der Differenz *).

Das zu den Versuchen dienende Zinn wurde aus einer salzsauren Lösung von reinem zinnsaurem Natron electrolytisch abgeschieden. Der kleine Zersetzungsapparat bestand

*) Vor kurzem hat F. A. Herroun (Chem. News 45, 101) dieselbe Methode zur Bestimmung von Antimon neben Zinn in Anwendung gebracht, ohne jedoch Beleganalysen anzuführen. Ich bemerke daher, daß sämtliche obigen Versuche schon in den Jahren 1879 und 1880 ausgeführt worden sind.

aus einer Platinschale, welche als negative Electrode diente, einer Thonzelle und einem Kohlestäbchen als positiver Electrode. Die Platinschale war mit der Lösung des zinnsauren Natrons, die Thonzelle mit concentrirter Salzsäure gefüllt, das Zinn schied sich in glänzenden, silberweißen Blättern und Nadeln ab.

In den folgenden Analysen ist unter A das Gewicht des verwendeten Zinns angeführt, um das Mengenverhältniß erkennen zu lassen, in welchem beide Metalle sich befanden, B bedeutet die Menge des angewandten Antimons und x die nach der schon angegebenen Gleichung gefundene Menge des letzteren :

Nr. des Versuchs	n	t	t'	α	A	B	x
11	1	34,9	7,2	0,004966	0,0696	0,0658	0,0651
12	2	35,0	10,2	0,004966	0,1113	0,1421	0,1405
13	2	33,7	22,8	0,004966	0,1411	0,1047	0,1047
14	1	32,6	24,5	0,004966	0,1620	0,0201	0,0190
15	2	32,4	16,3	0,004966	0,1750	0,1165	0,1140
16	1	33,5	29,7	0,004966	0,1629	0,0089	0,0089.

Gegenüber der Schwierigkeit einer exacten Trennung von Antimon und Zinn erscheinen die nach dieser Methode erhaltenen Resultate hinlänglich genau, jedenfalls hat diese Art der Bestimmung vor den meisten anderen den Vorzug größerer Einfachheit. Selbstverständlich muß die Gegenwart anderer aus Jodkalium Jod abscheidenden Körper, wie Arsensäure oder Eisenoxyd, völlig ausgeschlossen sein.

Da man bei der Ausführung complicirterer Analysen Antimon und Zinn gewöhnlich in der Form ihrer Sulfide erhält, so würde man diese zunächst oxydiren und nach Abscheidung der Schwefelsäure das Antimon auf obige Weise bestimmen. Die Menge des Zinns würde sich aus dem gesammten bei der Analyse eingetretenen Verluste ergeben müssen, da es leider nicht möglich zu sein scheint, das Zinn gemeinsam mit dem Antimon als Persulfid zu wägen. Das Zinnsulfid hält mit der größten Hartnäckigkeit Wasser zurück und