

Reines Antimon.

Von E. GROSCHUFF.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit 2 Figuren im Text.

Inhalt.

I. Einleitung S. 164. — II. Die präparative Reinigung des Antimons
 1. Die technische Raffination des metallischen Antimons S. 167. —
 2. Die elektrolytische Reinigung des Antimons S. 167. — 3. Die Kristallisation
 des metallischen Antimons S. 168. — 4. Die Fällung und Reinigung des Antimons
 als Sulfid S. 170. — 5. Die Fällung des Antimons als basisches Antimonchlorür,
 Antimontrioxyd und Antimonsäure S. 171. — 6. Die Kristallisation des Anti-
 mons als Brechweinstein S. 171. — 7. Die Fällung des Antimons als Natrium-
 pyroantimonat S. 172. — 8. Die Reinigung des Antimons als Halogenid S. 172.
 — 9. Die Kristallisation des Antimons als Chlorantimonsäure und die Dar-
 stellung von Antimonmetall aus Chlorantimonsäure S. 174. — III. Die ana-
 lytische Untersuchung des Antimons. S. 177. a) Qualitativer Teil. 1. Quali-
 tatives Verhalten von Antimonmetall S. 178. — 2. Qualitative Prüfung von
 metallischem Antimon auf Verunreinigungen S. 179. — 3. Verhalten von Antimon-
 säure S. 179. — b) Quantitative Analyse von nominell reinem Antimon. 1. All-
 gemeines S. 180. — 2. Aufschließen und Auflösen des Metalls. (Auflösen in
 Salzsäure unter Einleiten von Chlor; Auflösen in Königswasser; Aufschluß im
 Chlorstrom; Aufschließen mit Salpetersäure; Auflösen in roter rauchender
 Salpetersäure.) S. 181. — 3. Kristallisation von Chlorantimonsäure und An-
 reicherung der Verunreinigungen in der Mutterlauge S. 183. — 4. Analyse
 der unreinen salzsauren Mutterlauge bzw. des wässrigen Auszuges vom
 Aufschluß mit Salpetersäure S. 185. — IV. Analytische und physika-
 lische Charakterisierung von nominell reinem Antimon S. 186. —
 V. Zusammenfassung S. 187.

I. Einleitung.

In früheren Mitteilungen ist eine Reihe von Metallen, welche für physikalische Messungen häufiger verwendet werden, hinsichtlich ihrer Reinheit und Reindarstellung näher untersucht worden. Dabei hat sich ergeben, daß folgende Metalle in großer Reinheit (bis zur vierten Reinigungsstufe, welche einer maximalen Verunreinigung von 1 auf 10^4 entspricht) technisch lieferbar sind: Blei, Zinn, Kadmium, Zink¹, Gold², Platin³, Wismut⁴, ferner Quecksilber, Silber, Kupfer⁵. Am Beispiel des Wismut konnte besonders eingehend gezeigt werden, daß durch geringe Verunreinigungen, wie sie in nominell reinen Präparaten des Handels vorkommen, physikalische und physikalisch-chemische Messungen in ihren Ergebnissen stark beeinflußt werden können. Aber auch bei chemischen Versuchen wird man auf möglichste Reinheit vielfach Gewicht legen.

¹ MYLIUS, *Z. anorg. Chem.* **74** (1912), 407.

² MYLIUS, *Z. anorg. Chem.* **70** (1911), 203.

³ MYLIUS und FOERSTER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **25** (1892), 665; MYLIUS und MAZZUCHELLI, *Z. anorg. Chem.* **89** (1914), 1.

⁴ MYLIUS und GROSCHUFF, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **96** (1916), 237; WERNER, *Physik. Zeitschr.* **17** (1916), 346.

⁵ Vgl. Tätigkeitsber. der Phys.-Techn. Reichsanstalt, *Zeitschr. f. Instrumentenkunde* **35** (1915), 183.

Von besonderer Wichtigkeit sind die Metalle, welche als Grundlage der thermodynamischen Temperaturskala¹ dienen. In folgender Tabelle seien sie mit ihren Schmelzpunkten aufgeführt; die für die Definition der Skala „notwendigen“ sind dabei mit einem * bezeichnet:

Quecksilber, Schmelzpunkt	— 38.89°
Zinn	+ 231.84°
*Kadmium	320.9°
Zink	419.4°
*Antimon	630°
Silber	960.5°
*Gold	1063°
Kupfer	1083°

Von diesen sind die ersten vier und die letzten drei hinsichtlich der Reinheit und Reindarstellung genügend charakterisiert. Es fehlt nun nur noch bezüglich des Antimons eine ausreichende Orientierung. Diese ist um so wichtiger als das Antimon gerade zu den drei für die Definition der Temperaturskala „notwendigen“ Metallen gehört. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich deshalb in gleichem Sinne, wie es bereits bei den anderen Metallen geschehen ist, mit dem Antimon.

Als häufige Verunreinigung des im Handel erhältlichen Antimons kommen in Betracht Blei, Eisen, Kupfer, Arsen, Schwefel, vereinzelt auch Wismut, Nickel, Kobalt, seltener Zinn und Silber. Für die Bestimmung geringer Mengen dieser Verunreinigungen, wie sie in nominell reinem Antimon vorkommen können, reichen nach unseren Erfahrungen die üblichen Methoden nicht aus.

PÜFAHL² empfiehlt die Fällung der Verunreinigungen in der mit Ammoniak übersättigten weinsäurehaltigen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von verdünntem Schwefelwasserstoffwasser nach der Methode von FINKENER. Unsere Versuche³ ergaben, daß auf diesem Wege keine quantitative Bestimmung sehr geringer Verunreinigungen des Antimons, sondern nur ein qualitativer Nachweis möglich ist, der noch dazu unvollständig bleibt. Der Sulfidniederschlag ist stets stark antimonhaltig, während die Verunreinigungen teils, wie Eisen, Blei, Kupfer unvollständig, teils, wie Zinn und Arsen, überhaupt nicht gefällt wurden. Gleiches gilt auch für die von KEDESZY und BÖTTCHER⁴ für Handelsantimon empfohlene Modifikation dieses Verfahrens.

Sonst verwendet man zur Trennung des Antimons von seinen Verunreinigungen (außer Gold, Platin, Arsen und Zinn) allgemein die Methode des Digerierens der Sulfide mit Ammonium- oder besser Natriumsulfidlösungen. Von ALLEN⁵ ist diese Methode in der Weise modifiziert worden, daß das beim Aufschließen des Antimonmetalls mit Salpetersäure sich bildende unreine Antimonoxyd zuerst mit verdünnter Salpetersäure, darauf mit gelber Natriumsulfidlösung ausgezogen wird. Die Verunreinigungen (außer Gold, Arsen Zinn) sollen sich dann teils in dem

¹ Vgl. HOLBORN, *Zeitschr. f. Elektrochemie* 21 (1915), 559; SCHEEL, „Naturwissenschaften“ 4 (1916), 165; WARBURG, Bekanntmachung, *Ann. d. Phys.* [4] 48, (1915) 1034; *Ber. der deutsch. chem. Ges.* 48 (1916), 474.

² Vgl. LUNGE, *Chem.-Techn. Untersuchungsmethoden* (5. Aufl. 1905) II, 312.

³ Über die Mängel der Methode vergleiche ferner: WÖBLING, „Bestimmungsmethoden des Arsens, Antimons und Zinns“ (Bd. XVII—XVIII der Sammlung „Die chemische Analyse“, Stuttgart 1914) 211, 283 u. 363.

⁴ Vgl. HINRICHSSEN, *Das Materialprüfungswesen* (Stuttgart 1912) 134.

⁵ ALLEN, vgl. DAY, SOSMAN, ALLEN, *Amer. Journ. Sc.* 29 (1910), 158.

Salpetersäureauszug, teils in dem Rückstand befinden, während die Hauptmasse des Antimons (außerdem eventuell Gold, Arsen, Zinn und gelegentlich auch Platin) sich in der Natriumsulfidlösung vorfindet. Da nun die in Natriumsulfidlösung gewöhnlich als unlöslich angesehenen Sulfide in dieser nicht vollkommen unlöslich sind¹ und zur Auflösung der Antimonoxyde verhältnismäßig große Mengen erforderlich sind, auch durch die Gegenwart von viel Antimonpentasulfid die Löslichkeit mancher schwerlöslicher Sulfide vermehrt wird, so kann ein Teil der Verunreinigungen der Bestimmung entgehen. Der hierdurch entstehende Fehler ist relativ um so größer, je reiner das zu untersuchende Antimon ist. Sind ferner Arsen, Zinn, Gold und Platin als Verunreinigungen vorhanden, so bereitet ihre Trennung von der großen Antimonmasse erhebliche Schwierigkeiten.

Auch die von CLASSEN² zur Prüfung von Antimon empfohlene elektrolytische Abscheidung des Antimons aus Sulfidlösung besitzt verschiedene Mängel³, so daß sie für die Untersuchung nominell reiner Präparate nicht in Betracht kommt. Das elektrolytische Verfahren ist bisher lediglich zur Scheidung des Antimons von Zinn und Arsen genau durchgearbeitet³ und findet nur in Verbindung mit der vorerwähnten chemischen Methode des Digerierens der Sulfide mit Natriumsulfidlösung Verwendung.

Wenn das Bedürfnis nach einer Vorschrift zur Ermittlung sehr geringer Verunreinigungen befriedigt werden soll, so sind, falls man nicht rein physikalische Trennungsmethoden (Extraktion mit Äther, Destillation, Sublimation) vorzieht, zweckmäßig nicht die Verunreinigungen aus einer Lösung des zu prüfenden Metalls zu fällen, sondern es ist zunächst das Antimon selbst in Form einer festen Verbindung abzusondern, so daß die Verunreinigungen vollständig im Filtrat gelöst verbleiben und hier angereichert und bestimmt werden können. Die quantitative Analyse von nominell reinem Antimon zerfällt also zweckmäßig in zwei Teile: 1. Beseitigung der bei der Analyse störenden großen Antimonmasse und Anreicherung der Verunreinigungen im Filtrat, 2. quantitative Bestimmung der im Filtrat angereicherten Verunreinigungen. Hat man den größten Teil des Antimons fortgeschafft, so ist es schon viel leichter die im Filtrat angereicherten Verunreinigungen nach den üblichen analytischen Methoden zu trennen und zu bestimmen.

Für analytische Zwecke sind bisher zur Fällung des Antimons nur die Sulfide desselben und das Natriumpyroantimoniat empfohlen worden, welche bekanntlich keine Scheidung von sämtlichen Verunreinigungen erlauben. Verzichtet man darauf, das Antimon sogleich quantitativ abzuscheiden, so kommen noch verschiedene andere Verbindungen in Frage. Die hier vorliegende Aufgabe ist die gleiche wie bei der präparativen Reinigung, nur mit dem Unterschied, daß man die unreine Mutterlauge bei dieser verwirft und bei jener gerade besonders berücksichtigt; in beiden Fällen legt man Wert darauf, daß die Verbindung frei von Verunreinigungen zur Abscheidung gelangt. Es ist deshalb zunächst die präparative Reinigung des Antimons zu untersuchen und dann ihre Verwendung für analytische Zwecke zu diskutieren.

¹ ROSE, Handbuch der analytischen Chemie, 6. Aufl. von FINKENER, Bd. I (1867), 248, 271, 311; Bd. II (1871), 307.

² CLASSEN, Quantitative Analyse durch Elektrolyse (5. Aufl. 1908), 321.

³ Näheres vgl. A. FISCHER, Elektroanalytische Schnellmethoden (Sammlung „Die chemische Analyse“ Bd. IV—V, Stuttgart 1908), 134, 230; ferner WÖLBLING, Bestimmungsmethoden des Arsens, Antimons und Zinns (Ebenda, Bd. XVII—XVIII, Stuttgart 1914), 181, 182, 192.

II. Die präparative Reinigung des Antimons.

1. Die technische Raffination des metallischen Antimons.

In der Technik¹ schmilzt man das durch Reduktion aus den Erzen gewonnene rohe Antimonmetall, das gewöhnlich der ersten Reinigungsstufe entspricht (maximale Verunreinigung 1:10), zur Reinigung einige Male mit verschiedenen Zusätzen um, wobei die Verunreinigungen in die Schlacke gehen. Meist wird es einmal mit reinem Schwefelantimon und ein zweites eventuell drittes Mal mit basischen Zuschlägen, wie Potasche, Soda, Natriumsulfat mit Kohle, unter gleichzeitigem Zusatz von Antimonoxyden oder Antimonsulfiden geschmolzen, bis das Metall beim Erkalten unter der Schlackendecke „sternt“, d. h. ein aus der Metalloberfläche infolge von Schwindung hervortretendes farrenkrautähnliches Kristallgerippe zeigt. Das auf diese Weise raffinierte Antimon ist schon sehr rein. Es entspricht meist der zweiten Reinigungsstufe (maximale Verunreinigung 1:10²), gelegentlich sogar der dritten (maximale Verunreinigung 1:10³). Eine höhere Reinigungsstufe dürfte nach diesem Verfahren nicht erreichbar sein. Nach LIEBIG² läßt sich auf diesem Wege das Blei nicht entfernen, da Bleioxyd durch metallisches Antimon reduziert wird. In der Tat findet man in dem technisch reinen Antimon stets etwas Blei.

2. Die elektrolytische Reinigung des Antimons.

Elektrolytische Methoden zur Gewinnung von Antimon haben sich in größerem Umfang nicht einführen lassen. Von den vorgeschlagenen Verfahren haben die mit schwefelsauren und salzsauren Elektrolyten am wenigsten Eingang gefunden, da sie, ganz abgesehen vom Kostenpunkt, kein technisch brauchbares Metall ergeben.³ Gewöhnlich benutzt man zur Elektrolyse des Antimons sulfidische Lösungen. Bezüglich der Reinheit steht das auf diesem Wege gewonnene technische Antimon dem nach dem Raffinationsverfahren erhältlichen gewöhnlichen technischen Produkt nach; das Elektrolytantimon läßt sich sogar durch die gewöhnliche chemisch-technische Raffination noch weiter reinigen und dadurch von der zweiten auf die dritte Reinigungsstufe bringen. Folgende von ENGELHARDT⁴ mitgeteilte Analysen mögen dies erhärten:

	Elektrolytantimon Patent Siemens u. Halske	Raffiniertes Elektrolyt- antimon	Raffiniertes Schachtofen- antimon
Arsen	—	—	Spur
Schwefel	0.238%	0.0001%	0.1000%
Eisen	0.008%	0.0046%	0.0100%
Blei + Kupfer	Spur	0.0084%	0.0303%
Natrium	0.014%	—	—
Antimon	99.690%	99.9869%	99.8587%

Auch das bei der Elektroanalyse aus sulfidischer Lösung erhältliche Antimon ist nicht als rein zu bezeichnen. Als Hauptverunreinigungen sind Sauerstoff, ferner Schwefel und Alkalien (Elektrolyteinschlüsse)

¹ Näheres vgl. die Handbücher der chemischen Technologie z. B. DAMMER II (1895), S. 350; FISCHER I (4. Aufl. 1900), S. 313.

² LIEBIG, *Ann. d. Pharm.* 22 (1837), 58.

³ BORCHERS, *Elektrometallurgie* (2. Aufl., 1896), S. 332 u. 342.

⁴ *Zeitschr. f. Elektrochemie* 2 (1895/96), 524.

nachgewiesen worden.¹ Die Elektrolyse des Antimons ist also als ausschließliche präparative Reinigungsmethode ebensowenig zu empfehlen wie die Elektrolyse des Zinks², Zinns³ oder Wismuts⁴ und anderer Metalle (Au, Ag, Cu, Cd), wenn besonders große Reinheit gefordert wird.

3. Die Kristallisation des metallischen Antimons.

Eine weitergehende Reinigung läßt sich dagegen durch die Kristallisation des Metalles in ähnlicher Weise, wie es beim Wismut⁵ ausführlich gezeigt worden ist, erzielen. Für die Reinigung auf diesem Wege sind zwei Punkte von besonderer Bedeutung: 1. die Lage des eutektischen Punktes im Zustandsdiagramm des Metalles mit dem betreffenden Fremdstoff; 2. die Bildung von Mischkristallen mit dem Fremdstoff. In der folgenden Tabelle 1 sind für Antimon die betreffenden Angaben nach der Literatur zusammengestellt.

Man sieht ohne weiteres ein, daß das Antimon von einem Fremdstoff, der in größerer Menge vorhanden ist, als der Konzentration des Eutektikums entspricht, durch Kristallisation des Metalles nicht gereinigt werden kann. Ein solcher Fall wird bei nominell reinem Antimon nur da eintreten können, wo die eutektische Konzentration des Fremdstoffes ziemlich klein ist und die eutektische Temperatur der Schmelztemperatur des Antimons sehr nahe liegt. Wie die Tabelle zeigt, ist die eutektische Konzentration verhältnismäßig groß (größer als 1%) bei Thallium, Blei, Natrium, Kadmium, Gold, Silber, Zink, Calcium, Palladium, Mangan, Magnesium, Aluminium, Nickel, Kobalt, Chrom, Eisen, Tellur, Selen, Schwefel, Jod, während die eutektische Erstarrungstemperatur 4 bis 435° unter der Schmelztemperatur des Antimons liegt. Alle diese Fremdstoffe sind daher verhältnismäßig leicht durch Kristallisation des Antimons entfernbar. Der Reinigungseffekt ist dagegen beschränkter bei Gegenwart von Wismut, Arsen, Tellur, Zinn, Kupfer infolge der Bildung von Mischkristallen mit dem Antimon. Unsicher ist der Reinigungseffekt bei Gegenwart von Silicium und Platin, welche in der eutektischen Schmelze in so kleiner Menge enthalten sind, daß eine Schmelzpunktveränderung nicht gefunden wurde.

Die Löslichkeit von Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff in metallischem Antimon ist wahrscheinlich sehr gering. An der Luft und in Wasserstoff geschmolzenes Antimon gab nach DEXTER⁶ keine merklich verschiedenen Werte für das Atomgewicht desselben. Nach GOERENS und PAQUET⁷ enthält Antimon geringe Spuren nicht näher definierter Gase eingeschlossen oder gelöst. In gewöhnlichem Antimon fanden sie etwa 0.005%, in Antimon „Kahlbaum“ 0.0005% Gase. Größere Mengen Sauerstoff finden sich nur in Elektrolytantimon.⁸ Bei der Elektrolyse des Antimons in halogenwasserstoffsäuren Lösungen treten regelmäßige Halogene als Verunrei-

¹ Vgl. WÖLBLING, „Bestimmungsmethoden des Arsens, Antimons und Zinns“ (Bd. XVII/XVIII der Sammlung „Die chemische Analyse“, Stuttgart 1914), S. 198.

² MYLIUS, *Z. anorg. Chem.* 74 (1912), 414.

³ *Ebenda*, S. 420.

⁴ MYLIUS und GROSCHUFF, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 96 (1916), 260 u. 264; WERNER, *Physik. Zeitschr.* 17 (1916), 346.

⁵ MYLIUS und GROSCHUFF, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 96 (1916), 247.

⁶ DEXTER, *Pogg. Ann.* 100 (1857), 566.

⁷ GOERENS und PAQUET, *Ferrum* 12 (1915), 61.

⁸ Vgl. WÖLBLING, l. c.,

Tabelle 1. Verhalten von unreinem metallischem Antimon bei der Kristallisation.

Fremdstoff	Eutektischer Punkt			Schmelzpunkt des verwendeten Antimonmetalls	Beobachter
	Feste Phasen des Eutektikums	Prozente Fremdstoff in d. eutekt. Schmelze	Eutektische Temperatur		
I. Unbeschränkte Mischkristallbildung zwischen Antimon und Fremdstoff:					
Wismut (der Schmelzpunkt des Antimons wird erniedrigt; Minimum beim Schmelzpunkt des Wismuts)	—	—	—	631°	HÜTTNER und TAMMANN 1905
Arsen (Minimum bei 615° und 17.5% As)	—	—	—	631°	PARRAVANO und DE CESARIS 1912
Tellur (unbeschränkte Mischkristallbildung nur zwischen Sb und Sb ₂ Te; Minimum bei 547° und ca. 30% Te)	—	—	—	624°	FAY und ASHLEY 1902
II. Beschränkte Mischkristallbildung zwischen Antimon und Fremdstoff:					
Zinn (gesättigter Sb-Mischkristall enthält ca. 10% Sn)	Sb-Mischkristalle + SnSb-Mischkristalle	50	420°	630°	KONSTANTINOW und SMIRNOW 1911 BAIKOW 1904.
Kupfer (Gehalt der Sb-Mischkristalle < 0.5% Cu)	Sb-Mischkristalle + Cu ₂ Sb	24	524.5°	631°	
III. Mischkristallbildg. des Fremdstoffes mit Antimon nicht sicher nachweisbar:					
1. Der Schmelzpunkt des Antimons wird merklich erniedrigt:					
Thallium	Sb + α-Tl	80	195°	630°	WILLIAMS 1906
Blei	Sb + Pb	87	245°	631°	LOEBE 1911
Natrium	Sb + NaSb	11,7	400°	630.6°	MATHEWSON 1906
Kadmium	Sb + CdSb	40	445°	632°	KURNAKOW u. KONSTANTINOW 1908
Gold	Sb + AuSb ₃	45	460°	631°	VOGEL 1906 [TINOW 1908]
Silber	Sb + Ag ₃ Sb	55	483°	630.6°	PETRENKO 1906
Zink	Sb + ZnSb	22	505°	631°	CURRY 1909
Calcium	Sb + unbek. Verbindg.	8	585°	631°	DOŃSKI 1908
Palladium	Sb + PdSb ₂	9.5	586°	630°	SANDER 1912
Mangan	Sb + Mn ₂ Sb ₂ -Mischkristalle	9	577°	630°	WILLIAMS 1907
Magnesium	Sb + Mg ₃ Sb ₂	5	594°	630°	GRUBE 1906
Aluminium (in flüss. Zustand mit Antimon schwermischbar) [Al ₃ Sb ₃ bildet sich langsam]	S + Al	> 3.1?	604°	632°	{ TAMMANN 1906 CAMP-BELL u. MATHEWS 1902, GAUTIER 1896
Nickel	Sb + Al ₃ Sb ₃	< 3.1?	630°	632°	
Chrom	Sb + Ni ₄ Sb ₃	2.7	611°	630°	LOSSEW 1906
Kobalt	Sb + CrSb ₂	2	620°	630°	WILLIAMS 1907
Eisen	Sb + CoSb ₂	1.5	617°	630.6°	LEWKONJA 1908
	Sb + FeSb ₂	1.5	628°	632°	KURNAKOW und KONSTANTINOW 1908
2. Der Schmelzpunkt des Antimons wird nicht merklich erniedrigt:					
Silicium	Sb + Si	< 0.5	630°	630°	WILLIAMS 1907
Platin	Sb + PtSb ₄	—	631°	631°	FRIEDRICH und LEROUX 1909
IV. Fremdstoff und Antimon sind im flüss. Zustand beschränkt mischbar:					
Selen (Mischungslücke 11—35% Se bei 571°)	Sb + Sb ₂ Se ₃	40	530°	630°	PARRAVANO 1913
Schwefel (Mischungslücke 1.3—24.8% S bei 615°)	Sb + Sb ₂ S ₃	24.8	519°	632°	JAEGER 1912
Jod (Mischungslücke 29.5—76% J bei 169°)	Sb + SbJ ₂	Schichtenbildung	169°	632°	DOORNBOSCH 1912

nigungen auf.¹ Sie veranlassen auch die Bildung des sogenannten explosiven Antimons. Chlor und Brom schließen sich in der Wirkung auf den Schmelzpunkt des Antimons wahrscheinlich dem (in der Tabelle aufgeführten) Jod an, welches sich durch Umschmelzen des Metalles leicht entfernen läßt. Über die Löslichkeit von Bor, Kohlenstoff, Phosphor und der seltenen Elemente ist nichts genaues bekannt. Die beiden erstgenannten gelten als unlöslich, ähnlich wie das Silicium. Manche der Verunreinigungen lassen sich anstatt durch Kristallisation des Antimonmetalles zweckmäßiger durch vorhergehendes Oxydieren oder durch verschlackende Zusätze entfernen.

Im allgemeinen kann man sagen, daß die Reinigung des Antimons nach dem Verfahren der Kristallisation des Metalles aus dem Schmelzfluß — zumal da der Fall, daß der Zusatz eines Fremdstoffes den Schmelzpunkt merklich erhöht, beim Antimon überhaupt nicht vorkommt — günstiger als beim Wismut erscheint, wenn auch die praktische Ausführung wegen der höheren Kristallisationstemperatur etwas schwieriger als beim Wismut ist. Versuche, bei welchen man in Porzellantiegeln geschmolzenes Antimon langsam unter einer Decke von Cyankalium erstarren ließ und die entstandenen Kristalle, ähnlich wie beim Wismut eingehend beschrieben², mit einem Löffel aus schwerschmelzbarem Glase herausfischte, ergaben die Ausführbarkeit des Kristallisationsverfahrens auch beim Antimon. Statt Cyankalium kann man auch ein Gemisch von Kochsalz mit Natrium- und Kaliumkarbonat oder anderen leichter schmelzenden Salzen als Schutzdecke nehmen. Zur Erzeugung von Antimonkristallen für Sammlungen usw. läßt man das geschmolzene Metall gewöhnlich in Tiegeln ohne umzurühren, langsam abkühlen und gießt den noch flüssigen Teil von den an den Wänden haftenden großen Kristallen ab. Zuletzt sei noch auf einen Unterschied in der Kristallisation von Wismut und Antimon aufmerksam gemacht; das Wismut erstarrt unter Volumzunahme, wobei die unreine Mutterlauge in Form von Wülsten über die Oberfläche hinausgedrängt wird, während das Antimon unter merklicher Schwindung erstarrt. Es kann daher beim Wismut durch Abbrechen der Wülste eine Reinigung erzielt werden; das Antimon bietet diesen Vorteil nicht.

4. Die Fällung und Reinigung des Antimons als Sulfid.

Die Reinigung des Antimons als Sulfid begegnet verschiedenen Schwierigkeiten. Nicht nur werden bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung andere Stoffe, wie Quecksilber, Blei, Kupfer, Cadmium, Wismut, Arsen, Zinn, Gold, Platin ebenfalls quantitativ gefällt, sondern die Sulfide absorbieren aus der Fällungsflüssigkeit infolge ihrer Gelstruktur leicht noch andere Lösungsbestandteile (besonders Salzsäure, ferner auch Spuren Zink, Nickel, Eisen), die ihnen durch Auswaschen nicht völlig entzogen werden können.³

Zur weiteren Reinigung kann man die Antimonsulfidfällung, ebenso wie bei der Analyse, mit Ammonium- oder Natriumsulfidlösung behandeln. Dabei gehen außer Antimon im wesentlichen noch Arsen, Zinn, Gold, Platin, Wolfram, Molybdän usw., ferner bei Gegenwart von Polysulfid Nickel, bei Abwesenheit von Ammonium Quecksilber in Lösung. Die zurückbleibenden Sulfide sind nicht ganz unlöslich⁴; besonders zeigen

¹ Vgl. GMELIN-KRAUT-FRIEDHEIM, Handbuch III, 2, S. 657.

² MYLIUS und GROSCHUFF, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **96** (1916), 251.

³ Vgl. WÖBLING, Bestimmungsmethoden des Arsens, Antimons, Zinns, S. 155, 167.

⁴ ROSE-FINKENER, Handbuch der analytischen Chemie I, 248, 271, 311; II, 307.

Kupfer und Nickel merkliche Löslichkeit in Ammonium- und Natriumsulfid, sowie Quecksilber auch in Ammoniumsulfid.¹ Nickel und Eisen geben leicht kolloide Lösungen oder Suspensionen, die durch das Filter gehen.²

Ferner kann man das Antimonsulfid durch Kristallisation als sulfantimonsaures Natrium (SCHLIPPESches Salz) reinigen. Meist pflegt man diese Reinigungsmethode nur für die Darstellung von reinem Antimonpentasulfid und seinen Derivaten anzuwenden, da die Herstellung des SCHLIPPESchen Salzes wenig einfach ist. Im übrigen kristallisiert es sehr gut. Etwa vorhandenes Arsen bleibt als leicht lösliches Natriumsulfarsenat in Lösung.³ Von UNGER⁴ wurde dieses Salz zur Bestimmung des Atomgewichts von Antimon verwendet.

5. Die Fällung des Antimons als basisches Antimonchlorür, Antimontrioxyd und Antimonsäure.

Zur Darstellung des Trioxyds und des basischen Chlorürs geht man gewöhnlich vom Schwefelantimon aus, löst es in konzentrierter Salzsäure, wobei vorhandenes Antimonpentasulfid unter Schwefelabspaltung ebenfalls zu Antimontrichlorid gelöst wird, dampft den entstandenen Schwefelwasserstoff und die überschüssige Salzsäure weg und fällt mit Wasser bzw. Alkali oder Ammoniak. Das basische Antimonchlorür (Antimonychlorid, Algarothpulver), sowie das Antimontrioxyd scheidet sich zunächst stets in amorpher Form ab und reißt aus der Fällungsflüssigkeit zahlreiche Verunreinigungen (besonders Blei, Eisen) mit. Unter den gleichen Bedingungen fallen auch Oxyde des Arsens und Zinns und basische Salze des Wismuts. Bei der Bestimmung des Atomgewichts von Antimon benutzte KESSLER⁵ als Reinigungsmethode die Fällung von Trioxyd auf nassem Wege, wobei als Ausgangsmaterial nominell reines Algarothpulver des Handels diente; das erhaltene Trioxyd enthielt noch Blei, sowie Alkali und Salzsäure. Zur weiteren Reinigung sublimierte KESSLER das Trioxyd im Kohlensäurestrom; die Darstellung größerer Mengen von reinem Trioxyd auf diesem Wege bereitete jedoch Schwierigkeiten.

Die präparative Darstellung von Antimonsäure ist zwar weniger verständlich als die des Trioxyd, aber sie absorbiert noch leichter verschiedene Verunreinigungen (nach unseren Versuchen⁶ besonders Kupfer, Blei, Eisen, Nickel), ganz abgesehen davon, daß Arsen, Zinn, Wismut ebenfalls gefällt oder absorbiert werden können.

6. Die Kristallisation des Antimons als Brechweinstein.

Als eins der am besten kristallisierbaren Salze des Antimons gilt der Brechweinstein (Kaliumantimonyltartrat). Von KESSLER⁷, sowie von FRIEND und SMITH⁸ wurde diese Verbindung zu Atomgewichtsbestimmungen verwendet und zur Reinigung durch Umkristallisieren benutzt.

¹ NOYES und BRAYE, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 29 (1907), 137.

² WÖBLING, *Bestimmungsmethoden*, S. 282.

³ Vgl. HAGER, FISCHER, HARTWIG, *Kommentar zum Arzneibuch* (3. Ausgabe 1891) II, 575, 577.

⁴ UNGER, *Archiv d. Pharm.* 197 (1871), 193.

⁵ KESSLER, *Pogg. Ann.* 95 (1855), 220; 100 (1857), 220; 113 (1860), 148.

⁶ Vgl. auch WÖBLING, *Bestimmungsmethoden des Arsens, Antimons und Zinns*, S. 337.

⁷ KESSLER, *Pogg. Ann.* 95 (1855), 220; 113 (1860), 134.

⁸ FRIEND und SMITH, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 23 (1901), 502.

Sowohl die Darstellung aus anderen Verbindungsformen als auch die Überführung in andere Verbindungen ist relativ umständlich. Zur Darstellung digeriert man Antimontrioxyd, welches seinerseits, wenn nötig, auf dem Wege über das Sulfid gewonnen wird, mit reinem Weinstein und Wasser in der Wärme. Von manchen Verunreinigungen, wie Eisen, Kupfer, Nickel, läßt es sich nach unseren Versuchen leicht durch Umkristallisieren reinigen, nicht dagegen von Arsen¹ und Blei.

Die Präparate des Handels enthalten meist Eisen und Blei. Namentlich der Bleigehalt kann gelegentlich verhältnismäßig hoch sein. So fand HENZ² in Brechweinstein 0.08% Blei. Durch Umkristallisieren konnte er diese Verunreinigung ebenfalls nicht entfernen. Große Kristalle des Brechweinsteins sind nach MARTIUS³ zuweilen arsenhaltig. Als allgemein anwendbare Reinigungsmethode ist die Kristallisation von Brechweinstein kaum zu empfehlen.

7. Die Fällung des Antimons als Natriumpyroantimonat.

Dieses schwerlösliche Salz wird entweder durch Fällen einer Kaliumantimonatlösung mit einem Natriumsalz oder durch Oxydation einer Lösung von Antimontrioxyd oder -trisulfid in Natronlauge dargestellt. Man benutzt es meist nur zur Trennung von Arsen und Zinn, welche in Lösung bleiben. Zur Scheidung des Antimons von anderen Metallen ist diese Fällung nicht brauchbar, da diese zum Teil noch schwerer lösliche Antimonate geben (besonders Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Ni, Co, Cu, Hg, Pb, Mn).⁴ Bei der Herstellung von Antimon zur Bestimmung des Atomgewichts desselben benutzte DEXTER⁵ als Reinigungsmethode die Fällung von Kaliumantimonatlösung mit Kochsalz in Verbindung mit einer vorhergehenden Reinigung durch Kristallisation als Brechweinstein

8. Die Reinigung des Antimons als Halogenid.

Das Antimon läßt sich durch fraktionierte Destillation als (wasserfreies) Tri- bzw. Pentachlorid von vielen Fremdstoffen weitgehend reinigen, wie sich aus der Zusammenstellung der Siedepunkte einiger Chloride in umstehender Tabelle 2 ergibt. Besonders leicht erfolgt die Trennung von Platin, Gold, Silber, Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer und bei vorsichtigem Erhitzen auch von Blei, Wismut, Zink.⁶ Alle diese Metalle bleiben bei der Destillation der Antimonchloride zurück; auch ihre Dampftension (als Chloride) ist bei 250° noch gering. Gleiches gilt auch für Kadmiumchlorid und Thalliumchlorid, während Aluminiumchlorid ganz in den Vorlauf geht.

Etwas schwieriger ist die Trennung von Arsen und Zinn. Wie ein Blick auf Tabelle 2 zeigt, gehen bei der Destillation Arsentrichlorid und Zinntetrachlorid in den Vorlauf, während Zinndichlorid zurückbleibt. Antimonpentachlorid destilliert unzersetzt nur unter vermindertem Druck, bei welchem es leichter flüchtig als Antimontrichlorid ist. Oberhalb 140°

¹ Vgl. HAGER, FISCHER, HARTWICH, Kommentar zum Arzneibuch (Dritte Ausgabe 1891) II, 617.

² HENZ, *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 2.

³ MARTIUS, vgl. GMBELIN-KRAUT-FRIEDHEIM III, 2, S. 650.

⁴ SENDERENS, *Bull. soc. chim. Paris* [3] **21** (1899), 58.

⁵ DEXTER, *Pogg. Ann.* **100** (1857), 563.

⁶ Vgl. auch ROSE, Handbuch der analytischen Chemie, 6. Aufl. von FINKNER (1871), II, 308; WÖLBLING, die Bestimmungsmethoden des Arsens, Antimons und Zinns (Sammlung „Die chemische Analyse“, Bd. XVII—XVIII, Stuttgart 1914), 113, 283, 336.

Tabelle 2.

Siedepunkte einiger wasserfreier Chloride bei gewöhnlichem Druck.

Chlorid	Siedepunkt bei Atmo- sphären- druck	Beobachter	Ergänzende Bemerkungen
Zinnchlorid SnCl_4 . . .	114°	WALDEN 1903 und 1910	
Zinnchlorür SnCl_2 . . .	606°	BILTZ und V. MEYER 1888	
Arsenrichlorid AsCl_3 . . .	130°	THORPE 1876	
Aluminiumchlorid AlCl_3 . . .	182.7°	FRIEDEL u. CRAFTS 1887	
Antimontrichlorid SbCl_3 . . .	223.5°	THORPE 1876	
Antimonpentachlorid SbCl_5	—	—	Zersetzt sich merklich bei 140°; im Vakuum unterhalb 140° unzer- setzt destillierbar { Sublimiert merklich schon unter 100°
Eisenchlorid FeCl_3 . . .	280—285° oberhalb Rotglut	FRIEDEL u. CRAFTS 1888	
Eisenchlorür FeCl_2 . . .	—	—	
Quecksilberchlorid HgCl_2	302.5°	JOHNSON 1911 [1911]	Merklich bereits un- terhalb 200° flüchtig
Quecksilberchlorür Hg_2Cl_2	383.2°	SMITH u. MENZIES 1910 u.	
Wismutchlorid BiCl_3 . . .	447°	V. MEYER u. FREYER 1892	
Thalliumchlorid TlCl . . .	zwischen 719 u. 731°	CARNELLEY u. CARLETON- WILLIAMS 1878	
Zinkchlorid ZnCl_2 . . .		730°	V. MEYER u. FREYER 1892
Bleichlorid PbCl_2 . . .	956°	WEBER 1899	
Kadmiumchlorid CdCl_2 . . .	964°		
Kupferchlorid CuCl_2 . . .	zwischen 954 u. 1032°	CARNELLEY u. CARLETON- WILLIAMS 1880	
Nickelchlorid	un- bekannt	—	Die Chloride destil- lieren erst bei höhe- ren Temperaturen, teilweise unter Zer- setzung
Kobaltchlorid			
Manganchlorid			
Silberchlorid			
Goldchlorid			
Platinchlorid			

zersetzt sich das Pentachlorid merklich, so daß unter gewöhnlichem Druck (bei 223°) im wesentlichen Trichlorid und Chlor übergehen. Verwendet man bei der Destillation salzsaure Lösungen, so geht Arsenrichlorid schon unterhalb 110° über. Mit der Salzsäure kann auch Antimon überdestillieren, wenn die Konzentration des letzteren groß ist oder die Destillationstemperatur über 110° steigt.¹ Will man daher von einer der bekannten Destillationsmethoden zur Bestimmung des Arsens in Antimonpräparaten Gebrauch machen, so ist mindestens noch eine zweite Destillation erforderlich. Bei Abwesenheit komplexbildender Stoffe² geht auch Zinntetrachlorid mit der Salzsäure über; bei Gegenwart solcher bleibt es dagegen zurück. Das Antimon kann dann nach dem Verfahren von PLATO³ als Trichlorid bei 160—180° abdestilliert und so von Zinn getrennt werden.

Eine Trennung des Antimons vom Eisen durch Destillation als Chlorid ist nur möglich, wenn das Eisen als Chlorür vorliegt. Ist das Eisen als Ferrichlorid vorhanden, so gehen mit dem Antimon erhebliche Mengen Eisen über, da das Ferrichlorid schon bei 100° merklich flüchtig ist, obwohl der Siedepunkt desselben höher als der des Antimontrichlorids liegt. In Übereinstimmung hiermit wurde in technischem Tri- und Pentachlorid meist eine Spur Eisen gefunden.

¹ Vgl. WÖBLING, Ebenda, S. 210, ferner auch S. 90, 161, 209, 239.

² PLATO, Z. anorg. Chem. 68 (1910), 30.

³ Ebenda, S. 33.

Auch eine Trennung von Quecksilber ist nicht möglich, da sowohl Quecksilberchlorür als auch -chlorid merklich mit Antimontrichlorid flüchtig sind. Die Siedepunkte der Quecksilberchloride sind ebenfalls (vgl. Tabelle 2) höher als der des Antimontrichlorids.

Ähnliches wie für die Chloride des Antimons gilt auch für die Bromide und Jodide desselben. Die Destillation von Trichlorid bzw. Tribromid und Trijodid wurde bei der Bestimmung des Atomgewichts des Antimons von DUMAS¹, sowie COOKE² als Reinigungsmethode verwendet. COOKE kristallisierte die Trihalogenide zur weiteren Reinigung noch aus Schwefelkohlenstoff (bei den ersten Versuchen mit Antimontrichlorid auch aus dem Schmelzfluß) um. Welche Verunreinigungen sich dabei entfernen lassen, ist nicht bekannt. Eine große Zahl anorganischer Chloride ist jedenfalls in Schwefelkohlenstoff nicht oder nur wenig löslich.

Bei der Reinigung, sowie bei der Analyse des Eisens und Goldes hat die Extraktion mit Äther erfolgreich Anwendung gefunden. Nach MYLIUS und HÜTTNER³ läßt sich das Antimon leicht als Pentachlorid aus salzsaurer Lösung, die 20% HCl und mehr enthält, mit Äther extrahieren, doch gehen auch bei großem Überschuß an Antimon mit diesem leicht Gold, Eisen und Arsen in Lösung. Da Eisen und Arsen regelmäßige Begleiter des Antimons sind, so läßt sich das Ätherverfahren zur präparativen Reinigung des Antimons nicht verwerten.

9. Die Kristallisation des Antimons als Chlorantimonsäure.

Überblickt man die bisher besprochenen Reinigungsmethoden, so ergibt sich, daß sie sämtlich nur beschränkt brauchbar sind. Um eine vollständige Reinigung zu erzielen, ist es notwendig mehrere von ihnen miteinander zu kombinieren. Meist befriedigen sie auch nicht hinsichtlich der Einfachheit und Bequemlichkeit in der Ausführung, sowie hinsichtlich der allgemeinen Verwendbarkeit. Auf der Suche nach einer leicht darstellbaren kristallisierten Verbindung des Antimons, welche für Reinigungszwecke brauchbar ist, wurde schließlich eine solche in der Chlorantimonsäure $SbCl_5 \cdot H_2O$ gefunden. Die analoge Brom- und die Jodantimonsäure sind weniger geeignet, da sie sich leicht unter Halogenabspaltung zersetzen.

Die Chlorantimonsäure ist zuerst von WEINLAND und SCHMID⁴ als kristallisiertes Hydrat isoliert worden. Sie zeichnet sich trotz großer Löslichkeit durch gute Kristallisationsfähigkeit aus und läßt sich leicht aus anderen Präparaten erhalten und auch leicht wieder in andere Verbindungen überführen. Für präparative Zwecke geht man am besten vom Antimonpentachlorid aus. Das Pentachlorid enthält von fremden Metallen in der Regel nur noch eine Spur Eisen; besonders ist es angenehm, daß es, im Gegensatz zu anderen Präparaten des Handels, in der Regel merklich frei von Blei ist. Anderenfalls muß es zur Reinigung nochmals destilliert werden. Als Lösungsmittel benutzt man konzentrierte rauchende Salzsäure (Dichte 1.19).

Von Antimonpentachlorid trägt man 100 g in kleinen Mengen, unter guter Kühlung mit kaltem Wasser behufs Milderung der heftigen Reaktion, allmählich in 70 ccm konzentrierte Salzsäure ein. Um ein gleichmäßiges, von Oxychloriden freies Produkt zu erhalten, bringt man, nachdem die Eintragung beendet, durch mäßiges Erwärmen (auf 45–50°) auf dem Wasserbade zunächst alles in Lösung und kühlt dann auf Zimmertempe-

¹ DUMAS, *Ann. chim. phys.* [3] 55 (1859), 175.

² COOKE, *Proc. Amer.* 13 (1877), 1; 15 (1880), 251; 17 (1881) 1; *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 13 (1880), 951.

³ MYLIUS und HÜTTNER, *Ber. der deutsch. chem. Ges.* 44 (1911), 1315, 1324.

⁴ WEINLAND und SCHMID, *Z. anorg. Chem.* 44 (1905), 43.

ratur ab, wobei man zweckmäßig die Kristallisation durch Impfen einleitet. Eine Impfpfrobe kann man sich in der Regel durch Abkühlen einer kleinen Probe der Lösung in Eis herstellen. Während der Kristallisation schüttelt man öfter um, um die Bildung fester Krusten zu vermeiden. Der abgeschiedene Kristallbrei wird ohne Filter auf einem BÜCHNERSCHEN Trichter (oder einem Glastrichter mit Porzellansiebplatte) abfiltriert und abgesaugt oder in einer Porzellankorbzentrifuge abgeschleudert und mit eiskalter konzentrierter Salzsäure einige Male ausgewaschen. Aus dem Filtrat gewinnt man eine zweite Fraktion durch Abkühlen in einer Kältemischung unter Einleiten von Salzsäuregas bis zur Sättigung. Das Filtrat von der zweiten Fraktion konzentriert man auf dem Wasserbade auf etwa $\frac{1}{4}$ des Volumens und gewinnt in der gleichen Weise eine weitere Kristallfraktion. Die einzelnen Fraktionen kristallisiert man solange aus konz. Salzsäure um, bis man weder in den Kristallen noch im Filtrat irgendeine Verunreinigung mehr nachweisen kann.

Geht man vom Antimontrichlorid aus, so löst man die dem Pentachlorid äquivalente Menge in konz. Salzsäure (100 g in 92 ccm) und leitet Chlor bis zur Sättigung in die Lösung ein. Im übrigen verfährt man wie vorher.

Die auf diese Weise erhaltene reine Chlorantimonsäure besitzt alle von WEINLAND und SCHMID¹ angegebenen Eigenschaften. Sie bildet dicke kurze Prismen, welche ebenso wie die Lösungen schwach grünlichgelb gefärbt sind; die Farbe erinnert an diejenige des Chlors. Die Kristalle sind stark hygroskopisch und verwittern allmählich über konz. Schwefelsäure. In wenig Wasser ist die Säure klar löslich; mit viel Wasser scheidet sich Antimonsäure ab. In Alkohol, Äther, Azeton, Eisessig, 10% iger Salzsäure ist sie leicht und klar löslich; auch bei längerem Stehen und beim Erwärmen bleibt die Lösung klar. In Schwefelkohlenstoff ist sie unlöslich.

Nach WEINLAND und SCHMID² soll die Chlorantimonsäure, welche sie aus Antimontrioxyd durch Oxydation mit Chlor in salzsaurer Lösung herstellten, die Formel $\text{SbCl}_6\text{H} \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ besitzen. Von ENGEL³ ist aus Antimonpentachloridhydrat, $\text{SbCl}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ein Produkt der Zusammensetzung $\text{SbCl}_5 \cdot 5\text{HCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ erhalten worden, welches von WEINLAND und SCHMID nicht wieder dargestellt werden konnte. Unser Präparat besaß nach der Analyse die Zusammensetzung $\text{SbCl}_6\text{H} \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, wie das Präparat von WEINLAND und SCHMID:

0.3954 g	Substanz gaben	0.8180 g	AgCl = 51.18% Cl
0.6374 g	„	1.3212 g	AgCl = 51.32% Cl
0.2835 g	Substanz gaben	0.1040 g	Sb_2O_4 = 28.97% Sb
0.4061 g	„	0.1495 g	Sb_2O_4 = 29.07% Sb

Berechnet für $\text{SbCl}_6\text{H} \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 51.22% Cl und 28.94% Sb

Zur Analyse sind größere, über Schwefelsäure völlig getrocknete, noch nicht verwitterte Kristalle verwendet worden. Mit etwa 10 g der gleichen Substanz wurde auch der Schmelzpunkt bestimmt. Das Präparat schmolz konstant bei 44°. Durch Wasser, Salzsäure usw. wird der Schmelzpunkt erniedrigt.

Wie zahlreiche Versuche zeigten, die in ähnlicher Weise, wie beim Wismut eingehend beschrieben⁴, durchgeführt wurden, ist die Chlorantimonsäure zur Reinigung des Antimons gut geeignet. Dieser Reinigungsmethode kommt besonders zu statten, daß Chlorosäuren von analoger

¹ l. c.

² l. c.

³ ENGEL, *Compt. rend.* 106, 1799; *Jahresbericht* 1888, 640.

⁴ MYLIUS und GROSCHUFF, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 96 (1916), 242.

Zusammensetzung und Kristallform bei den anderen Elementen nicht vorhanden sind. Namentlich sind von Zinn und Wismut, welche vielfach ein dem Antimon ähnliches Verhalten zeigen, weder in Lösung noch in Form von Salzen, Säuren dieser Zusammensetzung bekannt. Beim Arsen besitzt eine Chlorarsensäure nur eine sehr hypothetische Existenz in salzsauren Lösungen. Auch eine Neigung zur Bildung von Mischkristallen ist nicht nachweisbar. Stets wurde beobachtet, daß diese Stoffe (Sn, As, Bi) beim Umkristallisieren der Chlorantimonsäure in die Mutterlauge gehen. Hierzu kommt weiter, daß auch keine schwerlöslichen Salze der Chlorantimonsäure bzw. Doppelsalze des Antimonpentachlorids bekannt sind. Schwierigkeiten bestehen jedoch, wenn Blei und Silber mehr als in Spuren zugegen sind. Bei der präparativen Reinigung des Antimons ist es notwendig, diese Stoffe zunächst zu entfernen, was leicht durch Destillation des Antimons als Chlorid geschehen kann. Ebenso würden auch Aluminium und Nickel störend sein, da auch diese als Chloride durch Salzsäure fällbar sind. Aluminium ist bisher in technischem Antimon nicht aufgefunden worden, und Nickel kommt in der Regel nur in so geringer Menge vor, daß sie bei der Kristallisation von Chlorantimonsäure in der Lösung bleibt. Alle anderen Verunreinigungen, auch wenn sie in größerer Menge vorhanden sind, — nur die seltenen Elemente wurden nicht untersucht — blieben bei der Kristallisation der Chlorantimonsäure nachweislich in Lösung. Dies gilt besonders auch von den häufiger vorkommenden Verunreinigungen des Antimons, wie Eisen und Kupfer. Ferner sei noch erwähnt, daß Antimontrichlorid ebenfalls in der Mutterlauge zurückbleibt und dieser, ähnlich wie Eisen, eine bräunlichgelbe Färbung verleiht. Daß auch von Blei- und Silberchlorid etwa noch vorhandene Spuren in salzsaurer Chlorantimonsäurelösung löslich sind, davon kann man sich leicht überzeugen, indem man zu einer Lösung von Chlorantimonsäure in konz. Salzsäure tropfenweise eine Lösung von Blei- oder Silbernitrat gibt; die anfangs entstehenden Chloridniederschläge gehen bald wieder in Lösung, während bei größeren Zusätzen der Niederschlag nicht mehr verschwindet.

Die Chlorantimonsäure läßt sich, wie bereits angegeben, leicht auch in andere Verbindungen überführen. Für die vorliegende Arbeit interessiert besonders die Herstellung von metallischem Antimon. Zu diesem Zweck löst man die gereinigte Chlorantimonsäure zunächst in ein wenig kaltem Wasser, fällt den größten Teil des Antimons als Antimonsäure durch Zusatz weiterer Mengen Wasser (etwa 100 ccm auf 100 g Chlorantimonsäure), vervollständigt die Fällung, indem man die Säure teilweise mit Ammoniak abstumpft, bis weitere Ammoniakzusätze keine nennenswerten Niederschläge mehr hervorrufen, und erwärmt auf dem Wasserbade, bis der Niederschlag sich leicht absetzt. Die abgeschiedene Antimonsäure wäscht man einige Male durch Dekantieren mit Wasser, saugt auf einer Nutsche mit Papierfilter ab, trocknet sie gut durch Erhitzen in einer flachen Schale auf dem Wasserbade und reduziert zu Metall.

Kleine Mengen Antimonsäure lassen sich leicht durch Erhitzen im Wasserstoffstrom¹ zu Metall reduzieren. Die Reduktion findet meist etwas langsam statt, und das reduzierte Metall fließt schlecht zu größeren Massen zusammen. Durch das Antimontrioxyd, welches sich zunächst bildet, wird auch schwerschmelzbares Glas ziemlich stark, Porzellan etwas weniger angegriffen, während das metallische Antimon praktisch weder auf Porzellan noch auf Glas einwirkt. Für größere Mengen geeig-

¹ POPPER; *Lieb. Ann.* 233 (1886), 154.

netter und auch sauberer ist die bereits von ROSE, sowie von BRUNK vorgeschlagene Reduktion mit Zyankalium.¹ Man mischt gleiche Mengen Antimonsäure und Zyankalium in Pulverform und erhitzt in einem Porzellantiegel zum Schmelzen; zuletzt steigert man die Hitze soweit, bis alles Antimon zu einem Regulus zusammengeflossen ist. Nach dem Erkalten wird der Regulus mit Wasser gereinigt und zur eventuellen Entfernung von Zyankaliumeinschlüssen und Schlackenteilchen umgeschmolzen.

In ähnlicher Weise lassen sich auch andere organische Stoffe, z. B. Weinstein (Cremor tartari)², Kaliumoxalat, Kaliumformiat, ferner Puderzucker³, Zuckerkohle, Lampenruß, Kohlepulver⁴ usw. als Reduktionsmittel verwenden. Stets hat man, besonders bei der Reduktion mit Kohle, für die Anwesenheit einer ausreichenden Menge einer leichtflüssigen Salzschnmelze (z. B. eutektische Gemische von $MgCl_2$, $CaCl_2$ oder K_2CO_3 mit Kochsalz) zu sorgen, da das reduzierte Metall sonst nicht zu einem Regulus zusammenfließt. In manchen Fällen ist bei der Verwendung von Alkalisalzen, z. B. Weinstein, die Bildung von alkalihaltigem Antimon⁵ beobachtet worden. Vorhandenes Antimonoxyd wird von basischen Schmelzen aufgelöst.

Im allgemeinen scheint nach den vorliegenden Versuchen das Zyankalium für Antimon das beste Reduktionsmittel zu sein. Hat man genügend Metall zur Verfügung, so kann man schließlich noch durch Kristallisation des Antimons als Metall aus dem Schmelzfluß eine weitere Reinigung erzielen. Als Schutzdecke bei der Kristallisation benutzt man Zyankalium oder eine der oben erwähnten Salzschnmelzen. Zuletzt schmilzt man das kristallisierte Metall an der Luft zusammen und saugt es in evakuierten Glasröhrchen auf.

Die Herstellung von reinem Antimon kann also mittels folgender Operationen ausgeführt werden:

1. Destillation als Tri- oder Pentachlorid.
2. Kristallisation als Chlorantimonsäure
3. Überführen in Oxyd.
4. Reduktion zu Metall.
5. Kristallisation des Metalls aus dem Schmelzfluß.
6. Aufsaugen in evakuierten Glasröhrchen.

III. Die analytische Untersuchung des Antimons.

Zur Untersuchung von stark verunreinigtem Antimon reichen im allgemeinen die in den analytischen Handbüchern angegebenen Untersuchungsmethoden aus, und es genügen oft wenige Gramm Material. Für die Prüfung nominell reinen Metalls bedarf es dagegen beträchtlicher Mengen Substanz (100 g und mehr) und langwierigerer Verfahren, wenn die Verunreinigungen genau ermittelt werden sollen. Es ist deshalb notwendig, sich zuvor durch qualitative Proben zu vergewissern, ob das vorliegende Präparat als stark verunreinigt oder als nominell rein anzusehen ist. Je nach dem Ausfall dieser Prüfung und dem beabsichtigten Genauigkeitsgrad der quantitativen Analyse wird man eine schnellere, aber gröbere oder eine langsamere, aber feinere Analysenmethode wählen.

¹ ROSE, *Pogg. Ann.* **90** (1853), 201; BRUNK, *Zeitschr. f. analyt. Chem.* **34** (1895), 171.

² WÖHLER, *Ann. d. Pharm.* **5** (1833), 22; V. MEYER, *Ann. d. Chem. u. Pharm.* **66** (1848), 238.

³ LEFORT, *Journ. Pharm. Chem.* [3] **28** (1855), 95.

⁴ DEXTER, *Pogg. Ann.* **100** (1857), 565; WITTESTEIN, *Ann. d. Chem. u. Pharm.* **60** (1846), 216; ARTUS, *Journ. pr. Chem.* **8** (1836), 127.

⁵ WÖHLER, sowie V. MEYER, l. c.

a) Qualitativer Teil.

1. Qualitatives Verhalten von Antimonmetall.

Reines Antimon soll in Berührung mit reinem Wasser oder an feuchter Luft bei Zimmertemperatur nicht anlaufen, beim Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoffstrom ohne Bildung von Kohlensäure oder anderen fremden Oxyden (Schlacken) verbrennen, beim Erhitzen im Wasserstoffstrom weder ein Sublimat (außer etwa metallisches Antimon), noch Schwefelwasserstoff oder Wasser geben, im trockenen Chlorstrom sich ohne Hinterlassen eines Rückstandes verflüchtigen, mit Salzsäure keine Gasentwicklung geben, in Königswasser, in eiskalter roter rauchender Salpetersäure, sowie in einem Gemisch von Weinsäure und gewöhnlicher Salpetersäure völlig löslich sein.

Besonderes Interesse verdient das Verhalten des Antimonmetalls gegen rote rauchende Salpetersäure. Merkwürdigerweise finden sich in den bekannten großen Handbüchern keine Angaben darüber.¹ Von der eiskalten Säure wird das reine Antimon glatt, ohne Gasentwicklung und unter verhältnismäßig geringer Wärmeentwicklung gelöst; bei dem „handelsreinen Metall“ bleiben meistens nur geringe Spuren eines unlöslichen Rückstandes, enthaltend Schlackenbestandteile, kohlige Stoffe und dergl. zurück. Unterbricht man die Auflösung vorzeitig, so macht man die Beobachtung, daß andere Verunreinigungen des Antimons, besonders Eisen, bei dem noch ungelöst gebliebenen Antimon angereichert sind. Man kann von diesem Verhalten gelegentlich zur Erleichterung der qualitativen Prüfung des Antimons Gebrauch machen. Man gießt dann die überstehende Lösung ab und behandelt den Rückstand mit Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser und prüft die Lösung wie üblich.

Die Lösung des Antimons in roter rauchender Salpetersäure ist gegen Temperaturerhöhung, Feuchtigkeit, Zusatz von Wasser sehr empfindlich; es scheidet sich ein weißer nitrihaltiger Niederschlag von basischem Antimonionitrat wechselnder Zusammensetzung aus, der in roter rauchender Salpetersäure nicht wieder in Lösung zu bringen ist. Über den Zustand, in welchem sich das Antimon in der Lösung befindet, ist nichts sicheres bekannt. Es kann die Bildung von normalem Antimonionitrat, $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$, von Antimonionitrit, $\text{Sb}(\text{O} \cdot \text{NO})_3$, ferner von Nitroantimon, z. B. $\text{Sb}(\text{NO}_2)_3$, in Frage kommen. Für die Bildung eines Nitrometalles spricht die leichte Reaktionsfähigkeit des Metalls mit der roten rauchenden Salpetersäure (bekanntlich eine Lösung von NO_2 in fast wasserfreier Salpetersäure) bei fehlender Gasentwicklung, und die geringe Reaktionsfähigkeit mit konz. Salpetersäure bei 0° , sowie die Empfindlichkeit der Lösung gegen Wasser; dagegen spricht, daß SABATIER und SENDERENS² aus NO_2 und reduziertem Antimon kein Nitrometall, sondern Antimontrioxyd erhielten. Ein Versuch, den in der roten rauchenden Salpetersäure gelösten Stoff durch Eindunsten im Vakuum bei 0° zu isolieren, scheiterte insofern, als sich dabei eine in der roten rauchenden Salpetersäure nicht mehr lösliche Substanz abschied, die mit der durch Feuchtigkeit fällbaren anscheinend identisch war.

Vermischt man die Lösung des Antimons in der rauchenden Salpetersäure mit Wasser, so findet ebenso wie beim Vermischen des reinen Lösungsmittels mit Wasser, eine lebhafte Reaktion unter starker Er-

¹ Eine Lösung von Antimon in rauchender Salpetersäure ist von PÉLIGOT, *Ann. chim. phys.* [3] 20 (1847), 283; *Ann. der Chemie u. Pharm.* 64 (1847), 281, durch Auflösen von Antimontrioxyd in kalter rauchender Salpetersäure hergestellt worden.

² SABATIER und SENDERENS, *Bull. soc. chim., Paris* [3] 7 (1892) 504.

wärmung und heftiger Entwicklung nitroser Gase statt. Das dabei gefällte basische Antimonionitrat enthält, auch bei längerem Auswaschen mit Wasser, merkliche Mengen Nitrit.

Mit Rücksicht auf den kolorimetrischen Nachweis von Eisen, Kupfer, Nickel usw. nach HÜTTNER¹ ist ferner die Eigenfärbung der Lösungen von Antimon in konz. Salzsäure wichtig. Reine konzentrierte Lösung von Pentachlorid sind schwach grünlichgelb gefärbt. Bei Gegenwart von Trichlorid neben Pentachlorid nimmt die Lösung einen lebhaft bräunlichgelben Farbenton an. Eine gelbe Färbung darf daher nur dann auf Eisen usw. gedeutet werden, wenn sie auch beim Einleiten von Chlor nicht verschwindet und dunkler ist als die Eigenfärbung einer reinen Pentachloridlösung.

2. Qualitative Prüfung von metallischem Antimon auf Verunreinigungen.

Die qualitative Prüfung von Handelsantimon läßt sich in sehr verschiedener Weise ausführen.² Für den hier vorliegenden Zweck genügt es, festzustellen, ob ein gröber verunreinigtes Präparat vorliegt oder nicht, und ob Blei in merklicher Menge vorhanden ist. Zweckmäßig verfährt man folgendermaßen: Man löst etwa 1 g gepulvertes Antimon in 7.5 ccm konz. Salzsäure unter allmählichem Zusatz von 1 ccm konz. Salpetersäure (unter Kühlung, nachdem die Reaktion durch mäßiges Erwärmen eingeleitet) und teilt die Lösung in zwei Teile. Den einen Teil prüft man in Anlehnung an die von KEDESZY und BÖTTCHER³ beschriebene Abänderung des FINKENERSCHEN Verfahrens zur Untersuchung von Handelsantimon: Man setzt erst 8 ccm einer 50%igen Weinsäurelösung, dann Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion zu, fügt verdünnte Natriumsulfidlösung (0.1—0.2%) in kleineren Mengen hinzu, solange noch Fällung oder Dunkelfärbung erfolgt, und erwärmt unter stetem Umrühren auf dem Wasserbade auf etwa 60°. Erhält man nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit geringe Mengen eines schwarzbraunen Niederschlages oder nur eine Dunkelfärbung, so ist das Präparat als nominell rein zu betrachten und nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren zu untersuchen. Bilden sich dagegen reichliche Niederschläge (Sulfide von Blei, Kupfer, Eisen), so ist es als unreines Handelsantimon anzusehen und nach den üblichen Verfahren quantitativ zu untersuchen. Auch das reinste Antimon des Handels, das Antimon „Kahlbaum“ gab sogleich eine braune Färbung und nach einiger Zeit eine schwarzbraune Fällung.

Den anderen Teil der Lösung sättigt man mit Salzsäuregas und setzt Alkohol dazu. Eine kristallinische Fällung deutet auf Bleichlorid.

3. Verhalten von Antimonsäure.

Beim Auflösen in Königswasser unter Zusatz ungenügender Mengen HCl, beim Abdampfen salzsaurer Lösungen, beim Fällen mit heißem Wasser erhielt man die Antimonsäure häufig in einer sehr schwer löslichen Form, welche in gewisser Hinsicht an die Metazinnssäure erinnerte. Die Schwerlöslichkeit nahm bei längerem Stehen, besonders in der Wärme zu. Solche Antimonsäure läßt sich erst nach mehrstündiger, oft auch mehrtägiger Behandlung mit heißer konz. rauchender HCl wieder in

¹ HÜTTNER, *Z. anorg. Chem.* 86 (1914), 341.

² Vgl. besonders MUSPRATTS Handbuch I, 1085; GMELIN-KRAUT-FRIEDHEIM, Handbuch III, 2, S. 651; FEHLINGS Handwörterbuch I, 661.

³ Vgl. HINRICHSSEN, *Das Materialprüfungswesen*, S. 134.

Lösung bringen. Auch in Schwefelalkalilösungen ist diese Antimonsäure praktisch unlöslich. Ähnliche Beobachtungen hat auch HENZ¹ gemacht. Trotz der analytischen Wichtigkeit findet sich dieses Verhalten in den analytischen Handbüchern nirgends erwähnt. Von anderen Handbüchern enthält GMELIN-KRAUTS Handbuch keine Angaben darüber und DAMMERS Handbuch der anorganischen Chemie² nur den Hinweis, daß die aus Antimon und Salpetersäure erhaltene Antimonsäure langsam in Salzsäure löslich ist.

b) Quantitative Analyse von nominell reinem Antimon.

1. Allgemeines.

Während (gemäß Seite 177) bezüglich der Analyse von unreinem metallischem Antimon auf die analytischen Werke verwiesen werden kann, beeinträchtigt bei der Prüfung von sehr reinem Antimon nach den üblichen Methoden das große Übergewicht des Antimons gegenüber den zu bestimmenden Verunreinigungen die Genauigkeit der Analyse so erheblich, daß ein analytischer Vergleich verschiedener nominell reiner Präparate auf diesem Wege nicht mehr möglich ist. Wie bereits in der Einleitung ausgeführt, ist es in diesem Fall notwendig, zunächst den störenden großen Überschuß des Hauptmetalles durch ein ähnliches Verfahren wie bei der präparativen Reinigung fortzuschaffen, um dann die im Rückstand angereicherten Verunreinigungen zu bestimmen. Bei der Besprechung der präparativen Reinigungsmethoden ergab sich als beste Reinigungsmethode für das Antimon die Kristallisation als Chlorantimonsäure. Wegen ihrer verhältnismäßig bequemen Handhabung ist sie auch die einzige, welche für analytische Zwecke, wenn es sich um die Beseitigung des großen Antimonüberschusses handelt, in Betracht kommt. Immerhin stellen sich ihrem analytischen Gebrauch noch einige Schwierigkeiten entgegen, deren Überwindung nicht ganz leicht ist. Nachteilig ist zunächst schon, daß die Chlorantimonsäure auch bei niedriger Temperatur ziemlich leicht löslich ist, so daß in der letzten Mutterlauge noch immer sehr viel Antimon zurückbleibt. Infolgedessen machen sich die Vorteile dieser Methode erst geltend, wenn man (bei geringer Verunreinigung) größere Mengen Antimon (50—100 g und mehr) in Arbeit nimmt. Ferner ist die strenge Forderung, sämtliche Verunreinigungen in der letzten Mutterlauge anzureichern, nicht zu erfüllen, wenn Silber, Blei und Alkalien, deren Chloride in konz. Salzsäure schwer löslich sind, in merklicher Menge vorhanden sind. Alkalimetalle³ und Silber sollen gelegentlich in metallischem Antimon vorkommen, wurden aber von uns in den reineren Sorten des Handels bisher nicht aufgefunden. Dagegen ist stets Blei in solcher Menge zugegen, daß es nicht gelingt, die gesamte Menge desselben in der letzten Mutterlauge zu konzentrieren. Manchmal enthält schon die erste Fraktion der Chlorantimonsäure Spuren von Blei. Bei den bleihaltigen Handelssorten muß daher das Blei vor Anwendung der Methode nach Möglichkeit entfernt werden. Stets sind die einzelnen Kristallfraktionen auf Blei (mit Alkohol und Schwefelsäure zu prüfen); sobald sich das Blei wieder bemerkbar macht, muß die Kristallisation unterbrochen und das Blei abermals entfernt werden.

¹ HENZ, *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 4.

² DAMMERS Handbuch II, 1, S. 201.

³ WÖHLER, *Pogg. Ann.* **27** (1832), 628; *Ann. d. Pharm.* **5** (1833), 22; V. MEYER, *Ann. d. Chem. u. Pharm.* **66** (1848), 238.

2. Aufschließen und Auflösen des Metalls.

Für die quantitative Analyse des metallischen Antimons kommen folgende Aufschließungsmethoden in Betracht: a) Auflösen in Salzsäure unter Zusatz eines Oxydationsmittels (HNO_3 , Cl_2 , Br_2 , H_2O_2 , KClO_3); b) Aufschluß im Chlorstrom; c) Oxydation mit gewöhnlicher Salpetersäure; d) Auflösen in roter rauchender Salpetersäure. Auf die Methode des Aufschließens mit einem Salpetersäure-Weinsäure-Gemisch wurde dagegen verzichtet wegen der bekannten Schwierigkeiten, die die Gegenwart der Weinsäure bei der analytischen Trennung mancher Stoffe bietet.

a) Auflösen in Salzsäure unter Zusatz eines Oxydationsmittels. Die bequemste Aufschließungsmethode ist für das Antimon die von HENZ¹ empfohlene Aufschließung mit Salzsäure unter Zusatz von Brom. Da für die spätere Kristallisation der Chlorantimonsäure die Gegenwart von Bromwasserstoff nicht wünschenswert ist, so muß von dieser Methode abgesehen werden. Als einfachste Methoden erscheinen danach die Auflösung in Salzsäure unter Einleiten von Chlor oder unter Zusatz von Salpetersäure, denen gegenüber andere oxydierende Zusätze keine wesentlichen Vorteile bieten.

a) Auflösen in Salzsäure unter Einleiten von Chlor. Man übergießt 100 g gepulvertes Antimon mit etwa 180 ccm konz. Salzsäure und leitet unter Kühlung Chlor ein. Nach beendeter Auflösung des Antimons fährt man mit dem Chloreinleiten noch weiter fort, bis die zunächst dunkelbraungelb gefärbte Flüssigkeit hellgrünlichgelb geworden ist und kein Chlor mehr aufnimmt.

β) Auflösung in Königswasser. Man übergießt 100 g gepulvertes Antimon mit 120 ccm konz. Salzsäure, setzt zunächst 10 ccm konz. Salpetersäure zu, leitet die Reaktion durch Erwärmen auf etwa 30° ein und fährt mit dem Zusetzen der Salpetersäure in kleinen Portionen (1–2 ccm) unter Umschütteln und Kühlen in Eiswasser fort. Sobald sich (amorphe) basische Antimonsalze auszuschcheiden beginnen, unterbricht man die Zusätze von Salpetersäure und leitet unter Kühlung Salzsäuregas bis zur völligen Auflösung des Niederschlages ein, wonach man mit den Salpetersäurezusätzen fortfährt, bis im ganzen etwa 70–80 ccm konz. Salpetersäure eingetragen sind. Zuletzt, wenn die Reaktion nachläßt, erwärmt man auf dem Wasserbade, bis die Reaktion beendet ist, wobei sich keine Antimonsäure ausscheiden soll.²

Bei Gegenwart von Blei und anderen Stoffen, die in Salzsäure schwerlösliche Chloride bilden, bereitet die analytische Verarbeitung der nach a) und β) erhaltenen salzsauren Lösungen gewisse Schwierigkeiten, die eine andere Methode sehr erwünscht erscheinen lassen.

b) Aufschluß im Chlorstrom. Theoretisch scheint der bei der Analyse der Fahlerze vielfach angewendete Aufschluß im Chlorstrom besonders gut geeignet, die bei der Einführung der Kristallisation von Chlorantimonsäure in die Analyse von Antimonmetall vorhandenen Schwierigkeiten zu beheben, in ähnlicher Weise, wie es bei der präparativen Reinigung durch die Wahl der Antimonchloride als Ausgangsmaterial geschehen ist. Die Analyse würde eine ziemliche Vereinfachung erfahren können, wenn das Destillat bzw. Sublimat außer Antimon nur Schwefel, Arsen, Zinn und einen Teil des Eisens enthält und der Rückstand frei von Arsen und Zinn ist. Dabei wäre nicht einmal erforderlich, das Antimon quantitativ mit

¹ HENZ, *Z. anorg. Chem.* 37 (1903), 3.

² Etwaige Ausscheidungen bringt man sofort durch Einleiten von Salzsäuregas wieder in Lösung.

Chlor abzudestillieren. Das Destillat ist in Salzsäure zu lösen, und zur Gewinnung des vorhandenen Eisens, Arsens, Zinns die Hauptmenge des Antimons als Chlorantimonsäure zu entfernen, während der Rückstand direkt nach den üblichen analytischen Methoden untersucht werden kann. Allein praktisch stellt sich die Sache infolge der hohen Reaktionstemperatur zwischen Chlor und Antimon (das Antimon erglüht) ganz anders. In dem Sublimat (Destillat) findet sich außer Arsen, Zinn, Antimon, Schwefel und dem größeren Teil des Eisens meist auch etwas Blei und Kupfer. Bei genaueren Versuchen wäre also die Destillation noch einmal zu wiederholen. Besonders unangenehm erscheint, daß der geringe bei dem Chloraufschluß zurückbleibende Rückstand teilweise an den Wänden des Reaktionsgefäßes festgeschmolzen und meist nicht völlig in Auflösung zu bringen ist. Mit Rücksicht auf diese praktischen Schwierigkeiten werden von uns die anderen Aufschlußmethoden im allgemeinen vorgezogen. Doch kann der Chloraufschluß in manchen Fällen, besonders bei einem hohen Gehalt des Antimons an Blei, Silber usw., vorteilhaft sein. Auch kann sie oft mit Nutzen zur qualitativen Ermittlung geringer Spuren von Verunreinigungen verwendet werden.

c) Aufschließen mit Salpetersäure. 100 g feingepulvertes Antimon behandelt man auf dem Wasserbade mit 300 ccm verdünnter (25%iger) Salpetersäure, dampft zur Trockene, kocht mit 200 ccm 25%iger HNO_3 auf, filtriert, wäscht mit salpetersaurem Wasser gut aus, löst den Oxydrückstand in etwa 180 ccm konz. Salzsäure, vollendet die Oxydation durch Einleiten von Chlor oder Zusatz von HNO_3 und stellt zur Kristallisation als Chlorantimonsäure behufs Ansammlung der in dem Salpetersäureniederschlag noch enthaltenen Verunreinigungen zurück. Das Filtrat von dem Oxydrückstand dampft man ein, nimmt den Trockenrückstand mit verdünnter Salzsäure auf und vereinigt ihn mit der zuvor mit Wasser ausgefallten, bei der Chlorantimonsäurekristallisation erhaltenen letzten Mutterlauge, falls man nicht vorzieht, ihn getrennt davon zu behandeln.

d) Auflösen in roter rauchender Salpetersäure. Man trägt 100 g fein gepulvertes Antimon allmählich in 600 ccm eiskalter roter rauchender Salpetersäure unter Umschütteln, guter Kühlung und möglichstem Fernhalten von Feuchtigkeit ein. Sobald die Auflösung sich stark verlangsamt oder sich basisches Salz auszuscheiden beginnt, gießt man die überstehende Lösung von dem Rückstande ab und fügt von neuem etwa 200 ccm eiskalter roter rauchender Salpetersäure zu. Dies wiederholt man solange, bis nur noch wenig ungelöst geblieben ist. Den letzten Rest des Rückstandes kann man bei Zimmertemperatur behandeln. Meist sind zur Auflösung von 100 g Antimon insgesamt 1000—1200 ccm Säure notwendig. Die Lösung verdünnt man unter Kühlung allmählich mit soviel Wasser, bis keine Fällung mehr erfolgt; dann dekantiert man und wäscht mit heißem Wasser aus. Niederschlag und Filtrat werden weiter wie bei c) behandelt.

Welches dieser Aufschlußverfahren man wählen will, bleibt der Entscheidung von Fall zu Fall überlassen, da jedes dieser Verfahren seine besonderen Vorzüge und Nachteile hat. In der Regel wird man Methode c) (Aufschließen mit Salpetersäure) wählen, da sie die Entfernung einzelner störender Verunreinigungen (Blei usw.) vor der Überführung des Antimons in Chlorantimonsäure erlaubt. Methode d) ist der letzteren ähnlich aber umständlicher; sie kommt nur in Betracht, falls man einen in roter rauchender Salpetersäure unlöslichen Rückstand zu bestimmen wünscht. Methode a) ist bei bleifreiem Antimon, das bisher aber nicht in den Handel gekommen ist, wegen ihrer weit größeren Einfachheit vorzuziehen.

3. Kristallisation von Chlorantimonsäure und Anreicherung der Verunreinigungen in der Mutterlauge.

Während man für präparative Zwecke möglichst bis zur völligen Reinheit umzukristallisieren strebt und die unreinen Mutterlauge ver-

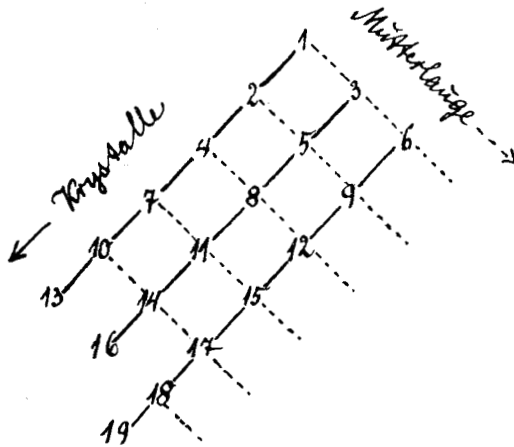


Fig. 1. Präparatives Kristallisationsschema.

(Die Zahlen bezeichnen die Kristallfraktionen und ihre Lösungen.)

wirft, legt man für den analytischen Zweck auf die Mutterlauge gerade besonderen Wert und beschränkt sich darauf, nur soweit umzukristalli-

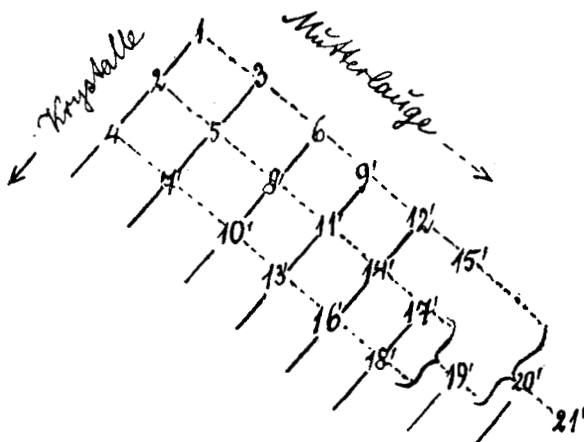


Fig. 2. Kristallisationsschema für die Analyse.

(Die Zahlen bezeichnen die einzelnen Lösungen und Mutterlauge.)

sieren, bis die Menge der zurückgebliebenen Verunreinigungen analytisch nicht mehr ins Gewicht fällt. Für letzteren Zweck genügt oft 2—3 maliges Umkristallisieren. Stellt man die präparative Kristallisation nach BAXTER

und HARTMANN¹ durch das Schema in Fig. 1 dar, so kann man die Kristallisation für die Analyse durch das Schema in Fig. 2 kennzeichnen.

Die ausgezogenen Linien geben den Weg, den die Kristalle nehmen, an, die gestrichelten den, welchen die Mutterlaugen passieren. Die Zahlen bezeichnen in Fig. 1 die Kristallfraktionen und ihre Lösungen, in Fig. 2 die einzelnen Lösungen und die Mutterlaugen. Von 1—6 sind die beiden Schemata gleich. Die einzelnen Kristallfraktionen sind bei 1, 2, 4 (in Fig. 1 und 2), 7, 10 (in Fig. 1) in reinem Lösungsmittel, bei den übrigen Lösungen dagegen in der zur vorhergehenden Kristallfraktion gehörigen Mutterlauge gelöst; so ist z. B. die Kristallfraktion aus 2 mit frischer Salzsäure zu 4 gelöst, während die Kristallfraktion aus 3 mit der aus 2 entfallenden Mutterlauge die Lösung 5 gibt. Die bei 6, 9, 12, 15, 17, 18 (in Fig. 1) entfallenden Mutterlaugen werden bei präparativer Arbeit verworfen, ebenso die bei 4, 7', 10', 13', 16', 18', 19', 20 (in Fig. 2) entfallenden Kristalle bei analytischer Arbeit. 13, 16, 18, 19 (in Fig. 1) bezeichnen die reinen Kristalle, 21' (in Fig. 2) die unreine Endmutterlauge. In der Praxis ergeben sich infolge zu geringer Menge einzelner Fraktionen durch Zusammenlegen manche Vereinfachungen und Abkürzungen; bei 19' und 20' sind solche angedeutet. Bei der Analyse kommt man meist mit sehr viel weniger Fraktionen (etwa 10) aus.

Die bei dem Aufschließen des Antimonmetalls nach einem der oben beschriebenen Verfahren erhaltene salzsaure Lösung wird von einem eventuellen unlöslichen Rückstand (kohlige Bestandteile, Schlacke, Kieselsäure, Platinmetalle, schwerlösliche Chloride usw.) abgegossen oder (durch Asbest, Glaswolle) filtriert, mit Salzsäuregas gesättigt und annähernd nach dem Schema in Fig. 2 kristallisieren gelassen, wobei die einzelnen Kristallfraktionen mit möglichst wenig eiskalter rauchender Salzsäure nachgewaschen werden. Auf gute Abkühlung (in Kältemischung), vollständige Sättigung mit Salzsäuregas und vollständige Überführung des Antimons in Pentachlorid ist, besonders bei den letzten Mutterlaugen, Wert zu legen, um das Antimon möglichst weitgehend aus der Lösung herauszuschaffen zu können. Zeigen die letzten Lösungen eine gelbbraune Färbung, so sättigt man sie zweckmäßig nochmals mit Chlor, da, wie bereits erwähnt, eine solche Färbung auch von Trichlorid hervorgerufen sein kann und Trichlorid in Salzsäure weit leichter als Pentachlorid löslich ist.

Die ausgeschiedenen Kristalle² saugt man am besten auf einem Glas-

¹ BAXTER und HARTMANN, *Z. anorg. Chem.* **92** (1915), 60.

² Sobald sich in den ausgeschiedenen Kristallen (durch Auflösen derselben in Alkohol) Blei nachweisen läßt oder beim Eindampfen der Mutterlaugen Bleichlorid auskristallisiert, ist zunächst das Blei zu entfernen, bevor man die Kristallisation nach Fig. 2 fortsetzt. Dies kann durch Fällen von Antimonsäure mit Wasser (mindestens 25faches Volumen) geschehen. Die Antimonsäure löst man nach dem Auswaschen mit Wasser wieder in konzentrierter Salzsäure, worauf man mit der Kristallisation fortfährt. Da dieses Verfahren der Extraktion von Blei ziemlich umständlich ist, wird man es möglichst zu vermeiden suchen. Bei der Aufschließung mit verdünnter oder roter rauchender Salpetersäure trat bei den bisherigen Versuchen eine Störung bei der Kristallisation von Chlorantimonsäure durch Blei nicht auf, da der größte Teil des Bleis aus den bei der Aufschließung erhaltenen Antimonoxiden mit Wasser ausgezogen wird. Ebenso wenig war das Blei in dem aus dem Metall durch Destillation im Chlorstrom gewonnenen Antimonpentachlorid störend. Weniger empfehlenswert ist die Trennung des Bleis (von der Lösung oder den Kristallen) durch Fällen des Chlorides mit Alkohol. Doch kann dieses Verfahren als Notbehelf gelegentlich in Frage kommen.

trichter mit lose eingesetzter Siebplatte (aus Glas oder Porzellan) ohne Filter ab. Den Durchmesser der Siebplatte wählt man möglichst klein, um mehr mit Waschflüssigkeit (kalter rauchender Salzsäure) sparen zu können. Die für präparative Arbeiten besonders vorteilhafte Porzellankorb-, sowie die Trichterzentrifuge¹ empfehlen sich für analytische Zwecke weniger, da bei ihnen das vollständige, saubere und sparsame Ansammeln der Filtrate nicht hinreichend gewährleistet ist.

Nach dem Aufschließen des Antimons und der Entfernung des großen Antimonüberschusses als Chlorantimonsäure hat man also zur Analyse drei verschiedene Teile: a) den beim Aufschließen verbliebenen unlöslichen Rückstand *A*; b) die letzte bei der Kristallisation der Chlorantimonsäure zurückgebliebene unreine salzsaure Mutterlauge *B*; c) den wässerigen Auszug *C*, der beim Aufschluß mit Salpetersäure (bzw. bei der Fällung der Antimonsäure aus der salzsauren Lösung durch Wasser) erhalten wird. Bei den bisher von uns untersuchten Antimonproben war der unlösliche Rückstand *A* beim Auflösen von 50—100 g Antimonmetall in Königswasser oder in rauchender Salpetersäure bzw. beim Aufschließen mit verdünnter Salpetersäure und nachfolgendem Auflösen der Antimonoxyde in konz. Salzsäure stets so gering, daß seine Menge innerhalb der Wägungsfehler blieb. Wo der Rückstand *A* größer ist, wird die Untersuchung nach den üblichen Methoden leicht zu ermöglichen sein.

4. Analyse der unreinen salzsauren Mutterlauge, bzw. des wässerigen salpetersauren Auszuges.

a) Die unreine Mutterlauge *B* und den wässerigen Auszug *C* behandelt man zunächst getrennt, da ihre Zusammensetzung quantitativ sehr verschieden ist: der größte Teil der Verunreinigungen befindet sich neben ein wenig Antimon in dem wässerigen Auszug *C*, während die Mutterlauge *B* neben einem geringen Rest der Verunreinigungen sehr viel Antimon enthält. Man fällt die Mutterlauge *B* mit Wasser aus und vereinigt den dabei erhaltenen salzsauren wässerigen Auszug *D* mit dem früher erhaltenen salpetersauren wässerigen Auszug *C*, falls man es nicht vorzieht, ihn getrennt davon in derselben Weise zu behandeln.

Den noch unreinen Antimonsäureniederschlag löst man in heißer konzentrierter Salzsäure, leitet in der Wärme Schwefelwasserstoff ein und prüft den ausgeschiedenen Schwefelniederschlag (herrührend von der Reduktion des Antimonpentachlorids zu Trichlorid) nach Oxydation mit Salpetersäure mittels Magnesiummischung auf Arsen. Das Filtrat vom Schwefel fällt man, nach Verdünnen mit Schwefelwasserstoffwasser, völlig mit Schwefelwasserstoff aus und behandelt den Sulfidniederschlag *F* in bekannter Weise mit einer Lösung von Natriumsulfid und ein wenig Polysulfid. Den unlöslichen Sulfidrückstand *E*² und das Filtrat *G* vom Sulfidniederschlag *F* vereinigt man mit den entsprechenden Fraktionen der wässerigen Auszüge *C* und *D*. Aus der alkalischen Sulfidlösung endlich fällt man mit Wasserstoffsperoxyd alles Antimon als Natriumpyroantimonat und prüft das Filtrat auf Zinn; die Fällung des Pyroantimonats ist bei sehr genauen Analysen nochmals zu wiederholen.

¹ Vgl. STÄHLERs Handbuch I (1913). 704.

² Gewöhnlich enthält der Sulfidrückstand *E* auch noch mehr oder weniger schwerlösliche Antimonsäure, die bei dem Verdünnen mit Wasser abgeschieden wurde. In diesem Fall löst man den Rückstand *E* in warmer konzentrierter Salzsäure (unter Zusatz von Salpetersäure) und wiederholt Fällung und Extraktion bei dieser Lösung.

b) Die vereinigten wässerigen Auszüge *C* und *D* konzentriert man auf dem Wasserbade, dampft eventuell zur Entfernung der Salpetersäure mit Salzsäure ab und löst den Trockenrückstand in konzentrierter Salzsäure. Die Lösung fällt man völlig mit Schwefelwasserstoff aus, extrahiert den Niederschlag mit gelber Natriumsulfidlösung und prüft den unlöslichen Rückstand, welchem man den entsprechenden Rückstand *E* hinzufügt auf Silber, Blei, Kupfer, Wismut, Kadmium usw., die alkalische Sulfidlösung auf Arsen und Zinn (sowie Platin, Tellur, Wolfram usw.) Das Filtrat von dem Schwefelwasserstoffniederschlag vereinigt man mit dem entsprechenden Filtrat *G* und prüft in bekannter Weise auf die übrigen Verunreinigungen (Fe, Mn, Ni, Co, Zn usw.).

IV. Analytische und physikalische Charakterisierung von nominell reinem Antimon.

1. Chemische Analysen.

In der nachstehenden Tabelle 3 sind die Resultate einiger Nährungsanalysen mitgeteilt im Vergleich mit Angaben anderer Autoren über die Zusammensetzung verschiedener Antimonproben aus dem Handel.

Tabelle 3. Antimon-Analysen.

Bezeichnung des Metalls	Analytiker	Verunreinigung des Metalls in Prozenten									Regulst
		Pb	Cu	Fe	Ni	As	Sn	S	Na	Summe	
Antimon käuflich, bezog. von Kahlbaum	GROSCHUFF 1914	0.22	0.03	0.02	0.08(?)	Spur	Spur	?	—	0.35	I
	HEYND BAUER 1915	0.12	0.09	<0.01	—	<0.01	—	0.08	—	0.31	I
Handelsantimon	ENGELHARDT 1895	0.0303		0.0100	—	Spur	—	0.1000	—	0.14	I
	„ 1895	Spur		0.008	—	—	—	0.288	0.014	0.31	I
Elektrolytantimon v. Siemens & Halske desgl., raffiniert	„ 1895	0.0034		0.0040	—	—	—	0.0001	—	0.0131	I
	HENZ 1903	0.003	0.004	0.012	—	—	—	—	—	0.019	I
Antimon „Kahlbaum“	DORMAAR 1907	—	—	—	—	—	—	—	—	0.02	I
	DAY, SOBMANN und ALLEN 1910	Spur?	0.004	0.007	—	—	0.02(?)	Spur?	—	0.031	I
	GROSCHUFF 1914	0.052	0.0025	0.008	0.0007	—	0.01(?)	Spur?	—	0.073	I
Reines Antimon a.d.Phys.-Techn. Reichs-Anst. 1916	„ 1916	—	—	—	—	—	—	—	—	—	{

Es ergibt sich daraus, daß das nominell reine Antimon „Kahlbaum“ (vom Jahre 1914) der dritten Reinigungsstufe entspricht, während andere Handelssorten der zweiten, nach Analysen von ENGELHARDT zum Teil ebenfalls der dritten Reinigungsstufe entsprechen.

Bei der qualitativen Prüfung nach der FINKENERSCHEN Methode gab das Antimon „Kahlbaum“ mit verdünnter Natriumsulfidlösung sogleich eine dunkelbraune Färbung und beim Erwärmen nach einiger Zeit eine geringe schwarzbraune Fällung. Bei dem Antimon

„käflich“ von KAHLBAUM erhielt man eine tiefschwarze Lösung, die bald kleine Mengen eines schwarzbraunen Niederschlages absetzte. In beiden Präparaten ließ sich in der salzsauren Lösung mit Alkohol Blei nachweisen.

Als Beweis dafür, daß die Reinigung des Antimonmetall leicht weitergeführt werden kann, wurde in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt für physikalische Versuche mehr als 1 kg reines Antimon aus technischem Antimonpentachlorid nach dem oben beschriebenen Kristallisationsverfahren hergestellt. In diesem konnten qualitativ keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden; es dürfte somit einer viel höheren Reinigungsstufe als das Antimon „Kahlbaum“ angehören, und man ist zu der Annahme berechtigt, daß diese Methode in der Technik zur Herstellung von Antimonmetall der vierten Reinigungsstufe geeignet ist.

2. Physikalische Eigenschaften.

Das in der Reichsanstalt hergestellte reine Antimon zeigt die bekannten äußeren Merkmale des käflichen Metalles: es ist ein sehr sprödes zinn- bis silberweißes, lebhaft glänzendes Metall, welches sich leicht zu einem Pulver von dunkelgrauem Aussehen zerstoßen läßt und einen kristallinen Bruch besitzt, der je nach der Erstarrungsgeschwindigkeit eine mehr blättrige oder mehr körnige Struktur zeigt. Beim Erstarren unter einer Salzsäure bildet sich an der Oberfläche der bekannte „Stern“ als Zeichen des grobkristallinen Gefüges.

Über den Schmelzpunkt teilt uns Herr Direktor Dr. HOLBORN folgendes mit:

„Im chemischen Laboratorium der Reichsanstalt gereinigtes Antimon wurde in bezug auf seinen Erstarrungspunkt mit dem KAHLBAUMSchen Metall verglichen, dessen Erstarrungspunkt bisher als Fixpunkt gedient hatte. Die Messung wurde mit dem Platinwiderstandsthermometer ausgeführt und auf diese Weise der Fixpunkt gleichzeitig in der Platinskala festgelegt. Innerhalb der Genauigkeitsgrenze, die 0.1° betrug, konnte kein Unterschied wahrgenommen werden. Übereinstimmend ergab sich nach der Bestimmung mit drei Thermometern der Erstarrungspunkt der beiden Metallsorten zu 630.3° . Auch zeigten die Schmelzpunkte, die etwas weniger scharf als die Erstarrungspunkte zu messen sind, keinen Unterschied.“

V. Zusammenfassung.

1. Die präparative Reinigung des Antimons geschieht am vollständigsten über das Antimonchlorid (Destillation) und die Chlorantimonensäure (Kristallisation), der sich eventuell noch eine Kristallisation des Metalls aus dem Schmelzfluß anschließen kann.

2. Schmelzen mit Zyankalium eignet sich zur Reduktion der Antimonoxyde besser als Erhitzen im Wasserstoffstrom.

3. Die chemischen Methoden der Reindarstellung sind auch beim Antimon den elektrolytischen überlegen. Schon die technische Raffinationsmethode führt zu reinerem Antimon als die technische Elektrolyse allein.

4. Reines Antimon ist glatt und ohne Gasentwicklung in kalter roter rauchender Salpetersäure löslich. Gleichzeitig vorhandenes Eisen bleibt dabei zunächst zurück, wird aber zuletzt ebenfalls aufgelöst.

5. Die Angaben von HENZ über die Existenz einer schwerlöslichen Modifikation der Antimonsäure wurden bestätigt.

6. Bei der analytischen Bestimmung kleiner Mengen von Verunreinigungen ist die Entfernung des großen Antimonüberschusses durch Kristallisation von Chlorantimonsäure vorteilhaft; ein Analysengang für die Untersuchung nominell reinen Antimons wird beschrieben.

7. Der Schmelzpunkt von reinem Antimon hat sich zu 630.3° ergeben.

Charlottenburg, den 29. Dezember 1917.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Januar 1918.
