

# Das Verhältniss einiger Salzlösungen gegen eine alkalische Lösung des Antimontrioxyds.

Von

M. C. HARDING.

Setzt man eine alkalische Lösung des Antimontrioxyds zu verschiedenen Salzlösungen, so erhält man Niederschläge, deren Natur ich untersucht habe. Eine Lösung von Antimontrioxyd in einer verdünnten Lösung des Kaliumhydroxyds wurde angewandt.

Wird eine verdünnte Lösung des Wasserstoffplatinchlorids zu einer im Überschufs vorhandenen alkalischen Lösung des Antimontrioxyds gesetzt, so erhält man eine braune Flüssigkeit, die bald einen schwarzbraunen Niederschlag ausscheidet. Dieser wurde abfiltriert, ausgesüßt, getrocknet und darauf auf folgende Weise qualitativ analysiert.

Durch Zersetzung mit verdünnter Salzsäure erhält man einen Rest von metallischem Platin, während eine ebenso große Menge desselben Metalls in Lösung als Platinoxysalz übergeht. Ein Präparat, welches im ganzen 35.38% Pt enthielt, gab bei dieser Behandlung 17.70% Pt. Die salzsaure Lösung enthält das Antimon als Trioxyd. Übersättigt man nämlich diese Lösung mit Kaliumhydroxyd, so wird bei Zusatz von Silbernitrat der für Antimontrioxyd eigentümliche schwarze Niederschlag gewonnen. Das Präparat enthält also Platin als Platinoxydul und Antimon als Trioxyd.

Vollständig übereinstimmende Resultate ergab die quantitative Analyse von einer Reihe von Präparaten wohl nicht; in den meisten Fällen aber lag die relative Menge von Platin und Antimon in der Nähe des Verhältnisses 1 Atom Platin auf 2 Atome Antimon.

Über den schwarzen Niederschlag, welchen Goldoxydsalze mit Überschufs einer alkalischen Lösung des Antimontrioxyds hervorbringen, wird von mehreren Autoren<sup>1</sup> berichtet. Unter diesen Autoren deutet nur GMELIN-KRAUT<sup>2</sup> in einem kleinen Artikel mit dem Titel: „Antimonsaures Goldoxydul“ an, daß das Präparat neben Gold auch Antimon enthält. Ich habe die Reaktion unter verschiedenen Bedingungen untersucht, und eine Reihe von Niederschlägen qualitativ und quantitativ analysiert. Als Resultate dieser Versuche führe ich an:

Ist die Goldlösung sauer oder alkalisch, so enthält der Niederschlag Goldoxydul nebst einer höchst variablen Menge von Antimontrioxyd (ich habe von 6.55%—26.00% Sb gefunden). Ist die Goldlösung mit Kaliumhydroxyd neutralisiert worden, so enthält der Niederschlag nebst dem Goldoxydul eine nicht so variable Menge Antimontrioxyds (in 4 verschiedenen Präparaten wurden 33.49, 32.51, 31.97 und 33.50% Sb auf 51.33, 52.98, 53.28 und 53.70% Au gefunden). Die relative Menge von Gold und Antimon liegt in diesen Präparaten in der Nähe des Verhältnisses: 1 Atom Gold auf 1 Atom Antimon.

Wird Überschufs der Goldlösung angewandt, so enthält der Niederschlag im wesentlichen nur Goldoxydul.

Wird eine Lösung von Quecksilberchlorid zu einem Überschufs der alkalischen Antimontrioxydlösung gesetzt und der dabei hervorkommende Niederschlag erwärmt, so enthält dieser metallisches Quecksilber nebst geringen Spuren von Antimon. Dieselbe Reaktion kommt beim Stehen ohne Erwärmung hervor. Der Niederschlag enthält in diesem letzten Falle sofort eine variable Menge von Quecksilberoxydul, welches erst beim Stehen in freies Quecksilber verändert wird. — Gegen Mercurosalze verhält sich die Lösung in derselben Weise.

Wird bei der Reaktion mit Quecksilberchlorid Unterschufs der alkalischen Antimonlösung angewandt, so scheidet sich kein freies Quecksilber aus, der Niederschlag aber enthält Quecksilberoxydul.

Eine alkalische Lösung des Antimontrioxyds verhält sich also einer Lösung von Quecksilberchlorid gegenüber wie eine salzsaure

<sup>1</sup> ROSE, *Handb. der anal. Chem.* (6. Aufl. 1867) 1, 428; BARFOED, *Larebog i den anal. Chem.* (2. Udg. 1880) S. 254, 415.

<sup>2</sup> GMELIN-KRAUT, *Handb. d. anorg. Chem.* (6. Aufl. 1875) 3, 1039; DAMMER, *Handb. d. anorg. Chem.* (1893) 3, 773.

Lösung des Zinnoxiduls, nur mit dem Unterschiede, daß die Reaktion nicht so energisch im ersten als im letzten Falle vor sich geht.

Das Verhältniß gegen Silberlösungen ist von ROSE<sup>1</sup> und besonders von PILLITZ<sup>2</sup> näher studiert worden. PILLITZ fand, daß der schwarze Niederschlag ein Gemenge von Silber und Antimon enthält, vielleicht auch eine Verbindung zwischen diesen beiden Elementen.

Wird eine verdünnte wässrige Lösung von Kupfersulfat zum Überschuß der alkalischen Lösung des Antimonoxids gesetzt, so erhält man eine blaue Lösung, von der beim kurzen Stehen ein hellgrüner Niederschlag niederfällt.

Die qualitative Analyse zeigte, daß dieser Niederschlag aus Cupriantimonit besteht.

Die quantitative Analyse wurde in der Art ausgeführt, daß eine salzsaure Lösung des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff gesättigt wurde. Die ausgefällten Schwefelverbindungen wurden dann durch Schwefelnatrium auf die gewöhnliche Weise getrennt. Das Schwefelantimon wurde auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter bestimmt und dann — um die letzte Feuchtigkeit und den freien Schwefel zu entfernen — in einem CO<sub>2</sub>-Strome bei 200° erwärmt. Das Kupfer wurde als Cuprosulfid bestimmt, indem das Cuprisulfid mit Schwefel in einem Wasserstoffstrome erhitzt wurde.

|    | I.    | II.   | Ber. für CuSb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : |
|----|-------|-------|---|
| Cu | 17.23 | 17.01 | 17.39 %                                     |
| Sb | 65.88 | 65.98 | 65.72 „                                     |

I. Von 0.3348 g Stoff wurden 0.0722 g Cu<sub>2</sub>S und 0.3605 g Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> erhalten. Von diesem letzten verloren 0.2878 g bei Erwärmung in CO<sub>2</sub> 0.0413 g.

II. Von 0.2470 g Stoff wurden 0.0526 g Cu<sub>2</sub>S und 0.2588 g Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> erhalten. Von diesem letzten verloren 0.1910 g bei Erwärmung in CO<sub>2</sub> 0.0226 g.

Diesen Analysen zufolge besteht der Niederschlag aus Cupriantimonit von der Formel: CuSb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Ein Präparat von derselben Formel wird von BERZELIUS<sup>3</sup> erwähnt, aber er führt keine Darstellungsweise an.

<sup>1</sup> ROSE, *Handb. der anal. Chem.* (6. Aufl. 1867) 1, 429.

<sup>2</sup> PILLITZ, *Z. anal. Chem.* (1882) 21, 27, 496.

<sup>3</sup> BERZELIUS, *Lehrb. d. Chem.* (3. Aufl. 1835) 4, 581.

Cupriantimonit kann mittels einer alkalischen Lösung von Kaliumantimonyltartrat dargestellt werden. Löst man 15 Teile von diesem Stoffe in 300 Teilen 8%iger Kaliumhydroxydlösung auf und setzt zu dieser Lösung 2 Teile krystallisiertes Kupfersulfat in verdünnter wässriger Lösung, so scheidet die blaue Flüssigkeit nach kurzem Stehen einen hellgrünen Niederschlag von Cupriantimonit aus.

Cupriantimonit bildet ein hellgrünes Krystallmehl. Es verliert bei mäßiger Erwärmung im Tiegel ohne Deckel zunächst etwas Antimonoxyd, welches sich verflüchtigt; danach entzündet sich der Rest, und ein Gemenge von Antimontrioxyd und Kupferoxyd bleibt zurück. Bei Erwärmung ohne Zutritt der Luft enthält der Rest reduziertes Kupfer. Cupriantimonit ist in Salzsäure, Weinsäure und Citronensäure löslich.

Wird eine nicht zu starke Lösung von Eisenchlorid zu einer alkalischen Lösung des Antimontrioxyds gesetzt und das Ganze einen Tag hingestellt, so hat die Flüssigkeit sich meistens mehr oder weniger stark rötlich gefärbt. Eine erkennbare Menge von Eisen hat sich gelöst. Wird eine Lösung von Antimonoxyd in Kaliumhydroxyd angewandt, so ist die Fähigkeit des Eisens, in Lösung zu gehen, eine größere, als wenn eine Lösung in Natriumhydroxyd benutzt wird. Es ist doch keine beständige Lösung. Mit Carbonaten des Calciums, Baryums, Strontiums, Magniums und Bleis geschüttelt, entfärbt sie sich bald. Bei Erwärmung fällt ein gelbbrauner Niederschlag nieder, der Eisen als Oxyd und Antimon als Trioxyd enthält. Das Verhältnis zwischen Eisen und Antimon in diesen Niederschlägen ist stark variabel. — Von stark rötlich gefärbten Lösungen wurden Präparate erhalten, in welchen 35—40% Eisen und 23—28% Antimon vorhanden waren.

Über das Verhältnis einer Lösung von Kaliumpermanganat gegen eine alkalische Lösung von Antimontrioxyd ist von REYNOSO<sup>1</sup> berichtet worden; er führt jedoch bloß an, daß eine Reduktion des Kaliumpermanganats stattfindet. Hierzu kann bemerkt werden, daß der Niederschlag bedeutende Mengen von Antimon enthalten kann. Das Mangan ist als Peroxyd und das Antimon als Trioxyd zugegen, aber die Menge von diesen beiden Elementen ist stark

<sup>1</sup> REYNOSO, *Chem. Centralbl.* 1851, 528.

variabel. Ich habe in verschiedenen Präparaten 21—31% Mangan und 23—28% Antimon gefunden.

Die alkalische Antimonlösung reduziert gelöste Chromate, so daß sich Chromoxydverbindungen bilden.

Wird endlich eine Lösung von Stannochlorid zum Überschuss der alkalischen AntimonoxydLösung gesetzt, so daß das ausgefällte Stannohydroxyd sich wieder löst, so erhält man bei Erwärmung einen grauschwarzen Niederschlag, der nebst einer geringen Menge von Zinn nur freies Antimon enthält. Bei passender Konzentration und Erwärmung setzt sich das Antimon als ein Metallspiegel auf der Seite des Glases ab. Während in den oben angeführten Reaktionen die alkalische AntimonoxydLösung oxydiert wird, ist hier das Verhältnis umgekehrt; hier wird die Antimonverbindung reduziert.

*Kopenhagen, Chem. Laboratorium der Universität, Februar 1899.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Februar 1899.