

Zeitschrift für angewandte Chemie.

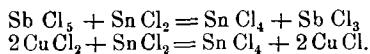
1888. Heft 6.

Über die maassanalytische Bestimmung der Antimonsäure.

Von
G. v. Knorre.

Anschliessend an die in Gemeinschaft mit P. Olschewsky veröffentlichten „Beiträge zur Kenntniß der antimonsauren Salze“ (Ber. deutsch. G. 18 S. 2353; 20 S. 3043) habe ich die verschiedenen bisher bekannten Methoden zur maassanalytischen Bestimmung der Antimonsäure auf ihre Verwendbarkeit und Genauigkeit geprüft.

Die von Fr. Weil (Zeitschr. anal. 17 S. 438) beschriebene Methode beruht darauf, dass man zu der Kupferchlorid und Antimonsäure enthaltenden Lösung, welche mit Salzsäure stark angesäuert und zum Sieden erhitzt ist, so lange titrirt Zinnchlorürlösung fliessen lässt, bis die grüne Flüssigkeit vollkommen entfärbt ist. Dadurch wird das Kupferchlorid zu Chlorür und das Antimonpentachlorid zu Trichlorid reducirt:



Von dem verbrauchten Volum der Zinnchlorürlösung zieht man das der zugesetzten Lösung von Kupferchlorid (bez. Sulfat) entsprechende, in einem Vorversuch zu ermittelnde Volum Zinnchlorürlösung ab und berechnet daraus den Gehalt an Antimonsäure (126,4 Cu entsprechen 160 Sb_2O_5).

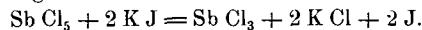
Die vielen von mir angestellten Versuche, nach dieser Methode die Antimonsäure in antimonsauren Salzen zu bestimmen, will ich nicht im Einzelnen beschreiben, sondern nur als Endergebniss mittheilen, dass man nach der Weil'schen Methode den Antimonsäuregehalt zwar rasch ermitteln kann, dass aber die erlangten Resultate nicht so scharf sind, um allen Anforderungen genügen zu können. Kommt es indessen nur auf eine annähernde, schnelle Bestimmung des Antimongehaltes an, so leistet dieses Verfahren gute Dienste.

Es ist nicht ganz leicht die Endreaction, das Verschwinden der grünen Färbung, scharf zu beobachten.

Bei der Titerstellung der Zinnchlorürlösung mittels einer Kupfersulfatlösung von

bekanntem Gehalt entsprachen z. B. 25 cc der letzteren (0,09583 g Cu enthaltend) 12,80 bis 13,25 cc Zinnchlorürlösung; bei dem letzten Versuch (mit 13,25 cc Zinnchlorürlösung) konnte ein Überschuss des Reductionsmittels durch Quecksilberchlorid nicht nachgewiesen werden. Das nicht ganz leichte Erkennen der Endreaction bedingt die nur annähernden Resultate.

Die Methode von A. Weller¹⁾ ergab mir sehr gut übereinstimmende Resultate; dieselbe beruht auf der von Bunsen beschriebenen Eigenschaft des Antimonpentachlorids, in salzsaurer Lösung mit Jodkalium erwärmt Jod abzuscheiden und in das Trichlorid überzugehen:



Man bringt die Antimonsäure bez. das antimonsaure Salz in das Destillirkölbchen des bekannten Bunsen'schen Chlordestillations-Apparates, setzt Salzsäure und Jodkalium in genügender Menge hinzu und destillirt das ausgeschiedene Jod unter Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln, insbesondere guter Abkühlung der Vorlage, in verdünnte Jodkaliumlösung über. Nach 5 bis 10 Minuten ist alles Jod übergetrieben und die Flüssigkeit im Kolben nur noch schwach gelblich gefärbt. Darauf titriert man das Jod mittels Natriumthiosulfat und berechnet daraus den Gehalt an Antimonsäure (4 J entsprechen Sb_2O_5). Selbstverständlich dürfen keine anderen, Jod aus Jodkalium ausscheidenden Stoffe zugegen sein, wie Arsensäure oder Eisenoxyd.

In 50 cc einer Lösung von antimonsaurem Kalium, enthaltend 0,0965 g Sb_2O_5 , wurden z. B. nach der Methode von Weller 0,0966 und 0,0968 g Sb_2O_5 gefunden.

Kurze Zeit vor der Arbeit von Weller veröffentlichte E. F. Herroun (Chem. N. 45 S. 101) eine Methode zur maassanalytischen Bestimmung der Antimonsäure, welche auf demselben Princip wie die vorige beruht. Um im Britanniametall das Antimon zu bestimmen, löst Herroun die feinvertheilte Legirung in concentrirter Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali, kocht, bis der Chlorgeschmack verschwunden ist, setzt nach dem Abkühlen Jodkalium im geringen Über-

¹⁾ Liebig's Annal. 213, S. 364; Zeitschr. anal. 22, S. 253.

schuss hinzu und titrirt das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat.

Zur Prüfung dieser Methode wurden abgemessene Mengen einer Lösung von antimonsaurem Kalium von bekanntem Gehalt mit Salzsäure im Überschuss versetzt, erwärmt, bis das ausgeschiedene Antimonsäurehydrat sich klar gelöst hatte und nach dem Abkühlen mit Jodkalium versetzt.

Versucht man nun das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung zu titriren, indem man die letztere hinzufüessen lässt, bis Entfärbung eingetreten ist, so zeigt sich, dass nach einigen Augenblicken die zuerst farblose Flüssigkeit in Folge der Ausscheidung von Jod wieder gelb gefärbt ist; die Gelbfärbung verschwindet zwar auf erneuten Zusatz von Natriumthiosulfat, kehrt aber bald wieder, und diese Erscheinung wiederholt sich ziemlich oft, so dass es kaum möglich ist, den Endpunkt der Reaction scharf zu fassen. Es ergibt sich daraus, dass in der Kälte die Umsetzung zwischen Antimonpentachlorid und Jodkalium keine vollständige ist, oder wenigstens nur langsam erfolgt.

Versucht man von vornherein einen geringen Überschuss von Natriumthiosulfat hinzuzugeben und denselben nach Zusatz von Stärkekleister mit Jodlösung²⁾ zurückzutitrieren, so erhält man ebenfalls keine scharfen Zahlen, sondern meistens ergibt sich der Antimongehalt etwas zu gering.

Ferner versuchte ich die mit Salzsäure angesäuerte, antimonsäurehaltige Flüssigkeit mit Jodkalium zu versetzen, das ausgeschiedene Jod wegzukochen und darauf nach dem Übersättigen mit Natriumbicarbonat das gebildete Antimontrichlorid wie gewöhnlich mit Jodlösung zu titriren; indessen ergab sich der Antimongehalt auf diese Weise fast immer zu niedrig; wenn auch einige Versuche gut stimmende Zahlen lieferten, so gelang es mir bis jetzt noch nicht, die Methode so abzuändern, dass das Ergebniss derselben stets befriedigend ausfiel.

Anscheinend liegen in der Literatur bis jetzt darüber keine oder nur vereinzelte Angaben vor, ob sich Antimonsäure durch Schwefligsäure bequem zu Antimonoxyd reduciren lässt; ich fand nur eine diesbezügliche Angabe von E. Fleischer. Derselbe sagt in seinem Lehrbuch der Titrermethode (II. Aufl. 1876, S. 306) bei der Analyse von Letternmetall: „Man erwärmt die durch

Salpetersäure und Weinsäure erhaltene Auflösung, fügt einige Stückchen schwefligsaures Natron hinzu und erhitzt so lange in einer Abdampfschale, bis der Geruch nach schwefliger Säure vollständig verschwunden ist“. Darauf entfernt man das Blei durch Schwefelsäure und titrirt im Filtrat das Antimon (nach Übersättigung mit Natriumbicarbonat) mit Jodlösung.

Zur Prüfung der Reduction mittels Schwefligsäure wurden 50 cc einer Lösung von antimonsaurem Kalium, enthaltend 0,2392 g Sb_2O_5 , in einer Porzellanschale mit Salzsäure stark angesäuert, ein beträchtlicher Überschuss von Natriumsulfit hinzugefügt und auf dem Wasserbade eingedampft, bis der Geruch nach Schwefligsäure nicht mehr wahrgenommen werden konnte. Nach dem Übersättigen mit Natriumbicarbonat wurden durch Titration mittels Jodlösung nur 0,1649 g Sb_2O_5 und bei einem zweiten ebenso ausgeführten Versuche 0,2291 g Sb_2O_5 gefunden. — Man sieht demnach, dass auf diese Weise nur schwerlich, oder wenigstens nie mit Sicherheit eine vollständige Reduction der Antimonsäure durch Schwefligsäure zu erlangen sein dürfte.

Bei weiteren Versuchen wurden 100 cc einer Kaliumantimonatlösung (enthaltend 0,1450 g Antimon) in eine Stöpselflasche von etwa 200 cc Inhalt gebracht, mit überschüssiger concentrirter Natriumsulfitlösung versetzt und mit Salzsäure stark angesäuert. Nach dem Zubinden des Glasstöpsels mit Bindfaden wurde die Flasche $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Wasserbade auf 100° erwärmt, darauf die erkaltete Flüssigkeit in eine Porzellanschale gespült und eingedampft, bis der Geruch nach Schwefligsäure nicht mehr wahrnehmbar war; alsdann wurde mit Natriumbicarbonat übersättigt und mit Jodlösung titriert. Verbraucht wurden 26,65 cc Jodlösung (1 cc = 0,005491 g Sb), entsprechend 0,1463 g Antimon (statt 0,1450 g). Bei einem zweiten ebenso ausgeführten Versuch wurden 26,70 cc Jodlösung verbraucht (entsprechend 0,1466 g Antimon).

Wie ich mich später überzeugte, erzielt man auch eine vollständige Reduction, wenn man zu der mit Salzsäure stark angesäuerten Lösung, welche sich im geräumigen Erlenmeyer'schen Kolben befindet, allmählich in kleinen Portionen eine concentrirte Natriumsulfitlösung hinzugibt und darauf stark kocht, bis alle Schwefligsäure entfernt ist; nach dem Erkalten wird mit Natriumbicarbonat übersättigt und mit Jodlösung titriert. — Da beim Übersättigen mit Natriumbicarbonat leicht Verluste durch Verspritzen eintreten, so verfährt man zweck-

²⁾ Man braucht dabei nicht zu befürchten, dass das in Lösung befindliche Antimonoxyd durch Einwirkung der Jodlösung zu Antimonsäure oxydiert wird, denn letztere würde sich gleich wieder mit Jodkalium umsetzen.

mässig in folgender Weise: Zur sauren Flüssigkeit fügt man einen Tropfen Phenolphthaleinlösung, darauf Kalilauge bis zur Rothfärbung, schliesslich Weinsäurelösung, bis die Flüssigkeit farblos geworden und übersättigt dann erst mit Natriumbicarbonatlösung. — Bei einem Versuche mit 50 cc Kaliumantimonatlösung (enthaltend 0,2390 g Antimon) wurden 43,7 cc Jodlösung (1 cc = 0,005491 g Antimon) verbraucht, entsprechend 0,2399 g Antimon, bei einem zweiten 43,6 cc oder 0,2394 g Antimon.

Als die besten Methoden zur maasanalytischen Bestimmung der Antimonsäure möchte ich schliesslich die oben beschriebene von A. Weller und die zuletzt beschriebene (Reduction der Antimonsäure durch Schwefligsäure zu Antimonoxyd und Titration mit Jodlösung) bezeichnen.

Berlin, anorganisches Laboratorium der
Kgl. technischen Hochschule.

Über Siebenbürger Golderz und Rohtellur.

Von

Franz Maximilian Horn,

Assistent an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Die lehrreiche Broschüre „Die Edelmetallbergbaue Faczébaja und Allerheiligen in der Umgebung von Zalathna, von Friedrich Ritter v. Stach“ erweckte in mir den Wunsch, ein gold-, silber- und tellurhaltiges Erz, wie es in der Umgebung von Zalathna gebaut und verarbeitet wird, zu untersuchen. Herr Baurath v. Stach hatte die besondere Freundlichkeit, mir die gewünschten Proben und auch die Angaben über die Darstellung des Rohtellurs zur Verfügung zu stellen¹⁾.

Was die geognostischen, historischen Verhältnisse und statistischen Angaben der Edelmetallbergbaue in der Umgebung von Zalathna anbelangt, die um so interessanter sind, als Faczébaja bis zur jüngsten Zeit der einzige bekannte Fundort des gediegenen Tellurs war, so verweise ich auf die bereits genannte Schrift und entnehme derselben die nun folgende bergmännische Gewinnung der Edelmetalle aus dem Allerheiligen-Bergbau, als auch die Beschreibung der Aufbereitungsarbeiten.

¹⁾ Ich erachte es deshalb als meine Pflicht, dem Herrn Baurath v. Stach und dem Vorstande des k. ung. chem. analyt. Amtes, Herrn Alexander Maly, den besten Dank für ihre wohlwollenden Bemühungen auszusprechen.

Die Ausförderung der Erze aus den Gängen oder Klüften, wie sie bei den Siebenbürger Bergleuten genannt werden, wird bereits von den Betriebsörtern in drei Gattungen geschieden: a) taube Berge, die, wo thunlich, in der Grube versetzt werden, b) Scheidgang und c) Pochgang. Die ausgeforderten tauben Berge werden über die Halde gestürzt.

Die Scheidgänge werden zu Tage grob zerkleinert und das Erz von den minderhaltigen Partien des Ganggestein durch Klaubarbeit geschieden. Das dabei abfallende Scheidklein wird auf Hand-Setzsiebe gesetzt und gibt Setzgraupen von Erz und minderhältiges Scheidklein (sog. Setzabhübe), welche ebenso wie die Abschläge des Scheiderzes zum Pochgange gestürzt werden. Scheiderz und Setzgraupen werden sodann trocken fein gepocht und kommen in diesem Zustande bei der in Zalathna befindlichen königlichen Hütte zur Einlösung.

Der Pochgang wird zu Tage grob zerkleinert und sodann auf dem Nasspochwerke gepocht. Dasselbe liefert 1. Satz, den im Pochtroge verbleibenden schlich- und goldreicher Theil des Pochganges; 2. Mehl, welches in Mehlsümpfen aufgefangen wird und 3. Schmunde, die leichteren erdigen Bestandtheile des Pochganges, welche in die wilde Fluth abfliessen. Das Mehl aus den Sümpfen wird in zwei Theile getheilt, das schlich- und goldreichere Vordermehl, das sich den Austragsöffnungen des Pochwerkes benachbart absetzt und das ärmere Aftermehl, das sich in den entfernteren Partien des Mehlsumpfes niederschlägt.

Der Satz wird auf einem Kehr- und Planenherd, wie sie in Siebenbürgen gebräuchlich, geschlämmt und liefert Satz-Goldschlich und After, hauptsächlich aus nicht genügend zerkleinerten Gangtheilchen bestehend. Der letztere wird wieder am Pochwerke aufgegeben, der Satz-Goldschlich am Scheidetroge behandelt. Hierbei erhält man Crudogold in mehr weniger grossen Körnern und Blättchen und einen grossentheils entgoldeten Schlich, der zur Hütteinlösung gebracht wird. Dem gleichen Schlämmprocesse wird das Vordermehl aus den Mehlsümpfen unterzogen; hiebei erhält man Mehl, Goldschlich und After. Der letztere wird zu den Aftermehlen gestürzt, der Mehl-Goldschlich ebenfalls am Scheidetrog behandelt, wobei der grösste Theil der in demselben enthaltenen Goldkörnchen als Mehlgold gewonnen wird, während der abgehende Schlich ebenso wie der Satzschlich zur Hütteinlösung gelangt. Das aus dem Satz- und Mehl schlich gewonnene Crudogold wird mit