

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1904. Heft 32.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annonenexpedition von August Scherl G.m.b.H.  
Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Düsseldorf**, Schadowstr. 59. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 68. **Hamburg**, Neuer Wall 60. **Hanover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Königstr. 38 (bei Ernst Keil G.m.b.H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184. I. **München**, Kauferstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstr. 1. Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden 1000 Stück mit 8.— M. für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung

## INHALT:

- A. Gutbier und G. Brunner: Vergleichende Untersuchungen über die gewichtsanalytische Bestimmung d. Antimons als Trisulfid und als Tetroxyd 1187.  
B. Moritz: Über Antimondoppellaktate 1143.  
A. Bauer: Pyridinbasen im Braunkohlenteer; — Th. Rosenthal: Bemerkung dazu 1148.

### Sitzungsberichte:

Russische physikalisch-chemische Gesellschaft zu St. Petersburg 1148.

### Referate:

Chemie der Nahrungs- und Genussmittel; — Apparate und Maschinen 1149; — Metallurgie und Hüttenfach 1150; — Brennstoffe, feste und gasförmige 1152; — Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie 1155; — Gewerbe 1156; — Mineralöle; — Teerdestillation; organische Halbfabrikate und Präparate 1159.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:  
Tagesgeschichtliche und Handels-Rundschau; Bericht über technische Arbeiten auf dem Gebiete der Bransteuerbefreiungs-Ordnung 1160; — Baku; — Wien 1161; — Stockholm; — Handels-Notizen 1162; — Personal-1163; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 1164; — Patentlisten 1166.

## Vergleichende Untersuchungen über die gewichtsanalytische Bestimmung des Antimons als Trisulfid und als Tetroxyd.

Von A. GUTBIER und G. BRUNNER.

(Eingeg. d. 11.3. 1904.)

Eine im Jahre 1901 von den Herren O. Petriccioli und Max Reuter<sup>1)</sup> publizierte Abhandlung: „Über die volumetrische Bestimmung des Antimons in salzsaurer Lösung mit Permanganat und die Anwendung dieser Methode auf alle in der Praxis vorkommenden Fälle hat uns die Veranlassung geboten, eine vergleichende Untersuchung über die gewichtsanalytische Bestimmung des Antimons als Trisulfid und als Tetroxyd anzustellen.

Während nämlich der eine von uns<sup>2)</sup> gelegentlich der Ausarbeitung einer neuen Methode für die quantitative Trennung von Tellur und Antimon mit der Bestimmung des Antimons als Trisulfid sehr zufriedenstellende Resultate erhalten hat, kommen die genannten Autoren zu dem Schluß, daß diese Bestimmungsmethode „trotz zahlreicher eingehender Versuche zu keinen befriedigenden Ergebnissen führt!“

Und während O. Brunck<sup>3)</sup> die zuerst von Bunsen<sup>4)</sup> vorgeschlagene Methode, das Antimon als Tetroxyd zu wägen, so vervollkommen hat, daß er dies Verfahren mit Recht als vorzüglich bezeichnet, und während auch P. Jannasch und andere Forscher mit O. Brunck gleicher

Meinung sind, kommen die oben genannten Autoren zu dem Schluß, daß diese Bestimmungsart „unter gar keinen Umständen empfehlen“ sei, und daß sie „gar keiner verlässigen Resultate“ gäbe!

Eine derartige absprechende Beurteilung dieser beiden in Frage stehenden Methoden mußte uns zu einer sorgfältigen Prüfung der einschlägigen Verhältnisse zwingen, wir wollen nicht zögern, die Ergebnisse unserer Untersuchung, welche im schroffsten Gegensatz zu den Behauptungen der Herren O. Petriccioli und Max Reuter stehen, an dieser Stelle zu teilen.

### I. Die Bestimmung des Antimons als Trisulfid.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung einer antimonhaltigen Substanz liegt das Antimon, natürlich abgesehen von den elektrischen Abscheidungsmethoden zuletzt immer als Trisulfidniederschlag vor, und zwar, da sich bei Bestimmungen dieser Art Oxydationen größten Teiles nicht vermeiden lassen, in Form des sogenannten Pentasulfids, das, kanntlich seiner chemischen Zusammensetzung nach keine einheitliche Substanz darstellt, sondern eine Mischung von Antimonpentasulfid und Schwefel ist, deren Mengenverhältnisse bei den einzelnen Analysen verschieden.

Wie Klenker<sup>5)</sup> einwandsfrei nachgewiesen hat, nimmt mit der Zunahme der freien Salzsäure der Gehalt des Niederschlags an Antimonpentasulfid zu, bis bei Anwesenheit von 12% freier Salzsäure und darüber der Gehalt an Trisulfid wieder steigt.

<sup>1)</sup> Diese Z. 14, 1179.

<sup>2)</sup> A. Gutbier, Z. anorg. Chem. 32, 260.

<sup>3)</sup> Z. anal. Chem. 34, 171.

<sup>4)</sup> Liebigs Ann. 106, 3.

<sup>5)</sup> J. prakt. Chem. 59, 431.

Um also einen derartigen Niederschlag als Wägungsform benutzen zu können, muß man ihn in reines, wägbares Antimontrisulfid überführen.

Zu diesem Zwecke sind verschiedene Methoden ausgearbeitet worden, welche alle auf dem Prinzip beruhen, durch das Erhitzen des Sulfidniederschlages im Kohlensäurestrom das Pentasulfid in Trisulfid und Schwefel zu spalten, und den Schwefel durch Sublimation zu entfernen<sup>6)</sup>.

Wir haben zu unserer Untersuchung folgenden Weg eingeschlagen:

Als Ausgangsmaterial benutzten wir das reine Antimontrioxyd von C. A. F. Kahlbaum, welches mehreren sorgfältigst ausgeführten qualitativen Untersuchungen unterzogen wurde. Es zeigte sich, daß dieses Handelsprodukt nur mit einem, allerdings ziemlich beträchtlichen Gehalte an Arsen verunreinigt war, welches sich im Marshschen Apparate mit größter Leichtigkeit nachweisen ließ.

Nachdem somit festgestellt war, daß das Antimontrioxyd außer Arsen keine anderen Verunreinigungen enthielt, konnten wir zu einer quantitativen Bestimmung seines Gehaltes an reinem Antimontrioxyd auf dem Wege der quantitativen Trennung von Antimon und Arsen schreiten. Hierzu wurde die von E. Fischer angegebene, von O. Piloyt und A. Stock<sup>7)</sup> modifizierte Methode gewählt, welche sich bei einiger Übung leicht ausführen läßt und, wie einige von uns mit reinsten Materialien ausgeführte Kontrollbestimmungen zeigten, zu äußerst zufriedenstellenden Resultaten führt!

Dieses Verfahren gründet sich bekanntlich darauf, daß Arsentrichlorid im heißen Chlorwasserstoffstrom leicht, Antimontrichlorid dagegen nicht flüchtig ist, und daß etwa in höherer Oxydationsstufe vorliegendes Arsen im Destillationsapparate selbst durch Schwefelwasserstoff reduziert wird.

Eine für eine größere Anzahl von Analysen ausreichende Menge des Ausgangsmaterials wurde in einem vorher bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Wägegläschen mit eingeschliffenem Glasstöpsel im Luftbade zunächst zwei Stunden lang in einer von Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff freien Atmosphäre<sup>8)</sup> bei 105° im Luftbade getrocknet und nach dem Erkalten gewogen; nach abermals erfolgtem, halbstündigem Erhitzen unter den gleichen Bedingungen zeigte es sich, daß Gewichtskonstanz vorhanden war.

Von diesem so getrockneten und in dem verschlossenen Wägegläschen in einem mit Phosphorpenoxyd beschickten Exsikkator aufbewahrten Materiale wurden 0,1—0,2 g abgewogen,

<sup>6)</sup> Vergl. hierzu die Arbeiten von Fresenius, Lehrbuch, 5. Aufl. 295; Paul, Z. anal. Chem., 31, 539; Jannasch, Praktischer Leitfaden usw., A. Gutbier, l. c. u. a. m.

<sup>7)</sup> Berl. Berichte 1897, 1649.

<sup>8)</sup> Diese Vorsichtsmaßregel erwies sich als unbedingt notwendig, da sich sonst schon nach kurzer Zeit die obere Schicht des Materials deutlich gelb gefärbt zeigte.

in einen etwa 500 ccm fassenden Rundkolben gebracht und in etwa 100 ccm konzentrierter, arsenfreier Salzsäure gelöst. Durch den doppelt durchbohrten Stopfen, mit welchem der Kolben verschlossen wurde, reichte ein Glasrohr bis kurz auf den Boden des Korbens und war oben durch ein T-Rohr mit einem Chlorwasserstoff- und Schwefelwasserstoffentwicklungsapparat verbunden<sup>9)</sup>. Durch die zweite Bohrung ging eine kürzere Destillationsröhre, welche den Kolben mit einem als Vorlage dienenden ca. 600 ccm fassenden Erlenmeyerkolben verband, der mit 250 ccm der verdünnten arsenfreien Salzsäure beschickt war und während der ganzen Operation durch Eis gekühlt wurde.

Nachdem durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas, welches selbstverständlich ebenfalls aus der uns zur Verfügung stehenden arsenfreien Salzsäure gewonnen wurde, die im Kolben befindliche Flüssigkeit mit dem Gase gesättigt war, wurde zum Sieden erhitzt und dann in langsamem Strom Schwefelwasserstoffgas eingeleitet; durch ausgeschiedenen Schwefel entstand eine schwache Trübung der Flüssigkeit, die aber im Verlaufe der Destillation regelmäßig wieder verschwand. Das Arsentrichlorid destillierte nun in die Vorlage über, wo es in der schwachsäuren Flüssigkeit von dem mitgeführten Schwefelwasserstoffgas als Sulfid ausgefällt wurde. Nachdem nun so der Kolbeninhalt bis auf ca. 10 bis 15 ccm abdestilliert worden war, wurde die Zuleitung des Schwefelwasserstoffgases abgesperrt und die Flüssigkeit zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffgases noch einige Zeit unter fortgesetztem Durchleiten von Chlorwasserstoff gekocht; dann wurde die Verbindung des Korbens mit dem Gasleitungsrohr und der Vorlage aufgehoben und schließlich die Flamme entfernt.

Das Arsensulfid wurde in der von O. Piloyt und A. Stock<sup>10)</sup> angegebenen Weise filtriert, mitsamt den an dem Destillationsrohre und in der Vorlage zurückgebliebenen Sulfidresten in möglichst wenig verdünnter Kalilauge in einen ca. 500 ccm fassenden Rundkolben hineingelöst und mit Bromwasser zu Arsensäure oxydiert; dann wurde die Flüssigkeit mit der arsenfreien Salzsäure angesäuert und im schiefgestellten Kolben durch Kochen von dem überschüssigen Brom befreit.

Die klare salzaure Lösung wurde hierauf in einen Erlenmeyerkolben von ca. 500 ccm Inhalt hineingespült und drei Stunden lang bei einer Temperatur von 70° mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, welches auch bis zu dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit eingeleitet wurde; nach zwölfständigem Stehen wurde der Niederschlag in einen bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Neubauer-Tiegel aus Platin abfiltriert, mit Wasser, absolutem Alkohol, reinstem Schwefelkohlenstoff, dann wieder mit absolutem Alkohol und schließlich mit wasserfreiem Äther gewaschen und

<sup>9)</sup> Genau nach der Vorschrift von O. Piloyt und A. Stock, l. c.

bei der oben angegebenen Temperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Von den auf diese Weise ausgeführten Analysen seien folgende angeführt:

1. 0,2034 g Substanz ergaben 0,0056 g  $\text{As}_2\text{S}_5$ ,  
= 1,75%  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

2. 0,2580 g Substanz ergaben 0,0078 g  $\text{As}_2\text{S}_5$ ,  
= 1,92%  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

Das Antimontrioxyd war also mit durchschnittlich 1,84 Arsentrioxyd unreinigt und mußte demgemäß ca. 98,16% reines Antimontrioxyd enthalten.

In der Tat zeigen die folgenden maßanalytischen Bestimmungen, welche mit dem von Arsen nach der oben beschriebenen Methode befreiten Präparate ausgeführt wurden, daß die Arsenbestimmungen der Wahrheit sehr nahe kamen:

In Anwendung genommen wurden 1,5492 g des Ausgangsmaterials; der bei der Destillation zurückbleibende Rest wurde genau auf 100 ccm verdünnt. Von dieser Lösung wurden je 10 ccm mit geeichten Pipetten abgezogen und in der bekannten Weise mit Jodlösung — 1 ccm = 0,012685 g J — titriert<sup>11)</sup>.

Als Mittel von fünf gut übereinstimmenden Analysen wurde gefunden, daß 10 ccm der Antimonlösung 21,10 ccm der Jodlösung entsprachen.

Hieraus berechnet sich der Antimontrioxydgehalt zu 0,1519 g in 10 ccm oder zu 1,5190 g in 100 ccm.

Es wurde also konstatiert, daß das Ausgangsmaterial tatsächlich 98,05% reines Antimontrioxyd enthielt!

Nachdem wir uns so von der Beschaffenheit unseres Ausgangsmaterials überzeugthatten, gingen wir zu einer sorgfältigen Prüfung der Frage über, ob die Bestimmung des Antimons als Trisulfid exakte Resultate liefere oder nicht.

Es wurden somit genau abgewogene Mengen des Ausgangsmaterials in der oben beschriebenen Weise vom Arsen befreit: nach dem Abkühlen wurde die im Destillationskolben befindliche, nun ausschließlich das gesamte Antimon enthaltende Flüssigkeit mit verdünnter reinster Salzsäure in einen geräumigen Erlenmeyerkolben übergespült und bei Wasserbadtemperatur mit gasförmigem Schwefelwasserstoff gesättigt; nach 20 Minuten wurde der Flüssigkeit nach und nach das gleiche Volumen heißen Wassers zugegeben, worauf der ausgeschiedene Niederschlag sich in Flocken zu Boden setzte, ohne im geringsten an der Glaswand festzuhaften. Schließlich wurde das Reaktionsgemisch noch bis zum lebhaften Sieden erhitzt; die weitere Behandlung des Niederschlages und das Auswaschen wurde in der bekannten Art und Weise bewerkstelligt.

Das Sulfidgemenge wurde in die von dem einen von uns bereits beschriebenen Filterröhren<sup>12)</sup> filtriert; diese Filterröhren haben

im ganzen eine Länge von 11 cm, von denen 6 cm auf das mit 3 mm weiter Öffnung versenkte Ablauftrohr kommen; die Weite des zur Aufnahme einer kleinen, mehrfach durchlöcherten Porzellanplatte dienenden eigentlichen Filterrohres beträgt 2 cm, so daß man bequem aus einem Becherglase direkt in das Röhrchen hineinfiltrieren kann, während man bei Filterröhren anderer Konstruktion die Flüssigkeit durch einen Trichter in das Rohr eingleßen muß<sup>13)</sup>; auf die durchlöcherte Porzellanplatte saugt man eine angemessene — und zwar möglichst geringe — Schicht feinen, ausgekochten Asbestes fest, welche gerade genügt, um den Niederschlag zurückzuhalten.

Diese Röhrchen haben auch noch den großen, garnicht zu unterschätzenden Vorteil, daß man während des Filtrierens kaum eine Saugpumpe benötigt, da die Flüssigkeit bei richtig ausgeführter Beschickung des Filterröhrehens ziemlich glatt durchläuft!

Ein so beschicktes Röhrchen wurde also im Luftbade getrocknet und dann gewogen; Gewichtskonstanz war stets in sehr kurzer Zeit erreicht, wenn bei dem Trocknen eine Temperatur von 160—180° zur Anwendung gelangte. In vielen Fällen war nur eine zweimalige Wägung nötig.

Zur Filtration wurde das so behandelte Filtrierröhren in den durchbohrten Gummistopfen einer Saugflasche gesteckt und zuerst mit der Flüssigkeit und dann bei schwach arbeitender Saugpumpe mit dem Niederschlage angefüllt, der bei der oben geschilderten Behandlung niemals am Glase festhaftete; hierbei wurde besonders darauf geachtet, daß das Filtrierröhren niemals mehr als bis zu  $\frac{3}{4}$  seiner Höhe mit der Flüssigkeit benetzt wurde.

Diese letztgenannte Vorsichtsmaßregel, welche sich bei allen in solcher Weise ausgeführten Analysen ganz vortrefflich bewährt hat, darf nicht unbeachtet bleiben, denn sonst kann es leicht vorkommen, daß kleine Teilchen des Niederschlages an den oberen Wandungen des Röhrchens hängen bleiben und selbst durch fortgesetztes Abspritzen nicht vollständig zu der Hauptmasse des Niederschlages gebracht werden können; andererseits ziehen sich auch erfahrungsgemäß stets derartige kleine Teilchen des Niederschlages mit der Flüssigkeit in die Höhe. Es ist für jeden Analytiker klar, daß bei dem nun folgenden Erhitzen im Kohlensäurestrom feine an den Wandungen der Rohre verteilte Niederschlagsteilchen durch den sublimierenden Schwefel mit fortgerissen werden und so zu den unangenehmsten analytischen Fehlern Veranlassung geben können.

Nachdem der Niederschlag vollständig in das Filtrierrohr übergeführt und in der üblichen Weise ausgewaschen worden war, wurde der Niederschlag festgesaugt. Dann wurde das Röhrchen auf ein einfaches, zu diesen Zwecken konstruiertes Glasgestell gelegt und im Luft-

<sup>10)</sup> l. c.

<sup>11)</sup> Vgl. v. Miller und Kiliani, 4. Aufl. 253.

<sup>12)</sup> A. Gutbier, Studien über das Tellur, 80 (Leipzig 1901) und Z. anorg. Chem. 32, 260.

<sup>13)</sup> Diese Filterröhren werden genau nach meiner Angabe in der Universitäts-Glasbläserei von C. Hildenbrand in Erlangen hergestellt.

bade nach und nach auf eine Temperatur von  $105^{\circ}$  erhitzt, bis der Niederschlag mit dem Asbeste vollkommen trocken geworden war; hierzu sind — je nach der Menge des Asbestes und des Sulfidniederschlag — 1 bis 2 Stunden nötig.

Um nun den Niederschlag in die wägbare Form, d. h. in Trisulfid überzuführen, wurde das getrocknete Röhrchen in geneigter Stellung mit dem Ablaufrohre in einen von einer Stativklammer gehaltenen durchschnittenen Korkstopfen eingeführt, worauf die Porzellanplatte mit einem dicken Platindrahte im Röhrchen gelockert und vorsichtig etwas nach vorn geschoben wurde; auch diese Vorsichtsmaßregel darf keinesfalls unterlassen werden, da sonst ein Zerspringen des Filterröhrtchens infolge der ungleichen Ausdehnung von Glas und Porzellan in der Hitze unausbleiblich ist!

Jetzt wurde das Röhrchen mit einem nicht zu kurzen Gummischlauch mit der Waschflasche eines Kohlensäureentwicklungsapparates verbunden und mit Kohlensäure gefüllt; dann wurde es unter fortgesetztem Durchleiten des Gases mit der kleinen Flamme eines Bunsenbrenners, und zwar in der Richtung des Gasstromes erhitzt.

Hierbei nimmt der Niederschlag sehr bald eine grauschwarze Farbe an, sinternt etwas zusammen, und aus der Masse sublimiert Schwefel an die oberen Wandungen des Röhrchens, von wo er sich durch fächelndes Erhitzen mit der Flamme leicht weiter treiben läßt, bis er an der Mündung des Filterrohres — besonders bei Beginn der Operation — mit der charakteristischen Flamme verbrennt.

Sobald nach einiger Zeit ein Entweichen von sublimierendem Schwefel nicht mehr zu bemerken war, wurde die Flamme ein wenig vergrößert, und außerdem wurde dafür gesorgt, daß sämtliche Teile der Glaswandung erhitzt wurden. Dies läßt sich bequem dadurch erreichen, daß man das Filterröhrtchen an dem unteren Ende, an welchem es mit dem Gummischlauch in Verbindung steht, faßt und in dem mit entsprechend weiter Bohrung versehenen durchschnittenen Kocke mehrmals um seine Achse dreht.

Hierauf läßt man im Kohlensäurestrom, der natürlich während der ganzen Operation niemals abgestellt wurde, erkalten, verdrängt die Kohlensäure durch gereinigte und getrocknete atmosphärische Luft und bewahrt das nach dem Austreiben der Kohlensäure oben mit einem Gummistopfen und unten mit einer Gummikappe verschlossene Glasröhrtchen bis zur Wägung in liegender Stellung in dem mit Schwefelsäure beschickten Exsikkator auf<sup>14)</sup>.

<sup>14)</sup> Bei einigen Analysen versuchten wir auch, Röhrchen mit eingeschliffenem Glasstöpsel zu verwenden, um das Herausnehmen des Gummistopfens vor den Wägungen zu umgehen, oder zu erleichtern, da diese Gummistopfen sich manchmal nur ziemlich schwer entfernen ließen. Derartige Glasröhrtchen zeigten sich jedoch als sehr unpraktisch, da sie fast jedesmal während des Erhitzen an der geschliffenen Stelle zersprangen.

Nach der ersten Wägung wurde bis zur Gewichtskonstanz im Kohlensäurestrom weiter in der angegebenen Weise erhitzt und das Röhrchen mit Luft gefüllt wieder gewogen.

Wie aus den folgenden Analysen hervorgeht, zeigten die nach dieser Methode gewonnenen Resultate sofort eine sehr große Übereinstimmung, als es uns gelungen war, alle etwa auftretenden Fehlerquellen durch sorgfältige Arbeit zu vermeiden.

Wir erhielten folgende Resultate:

1. 0,1088 g Substanz ergaben 0,1246 g  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  = 0,1067 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  = 98,13%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .
2. 0,2082 g Substanz ergaben 0,2384 g  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  = 0,2042 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  = 98,09%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .
3. 0,2500 g Substanz ergaben 0,2862 g  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  = 0,2452 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  = 98,07%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .
4. 0,2207 g Substanz ergaben 0,2528 g  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  = 0,2164 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  = 98,12%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Der im Mittel sich zu 98,10% reinen Antimontrioxyds ergebende Gehalt des Ausgangsmaterials beweist unserer Ansicht nach im Vergleiche zu dem bei der Arsenbestimmung mit 98,16% und bei der maßanalytischen Bestimmung mit 98,05% Antimontrioxyd ermittelten Gehalte die Vorzüglichkeit der Bestimmung des Antimons in der Form des Trisulfids derart, daß wir über diese Methode kein Wort weiter zu verlieren brauchen!

Wir möchten nur noch auf folgende Punkte aufmerksam machen.

Der Grund für ein Mißlingen einer auf die beschriebene Weise ausgeführten Analyse liegt — vorausgesetzt natürlich, daß Substanzverlust durch Spritzen oder Undichtigkeit des Asbestfilters nicht eingetreten ist — in einem zu hoch getriebenen Erhitzen des Sulfidniederschlag bei nicht vollständig abgesperrter atmosphärischer Luft. Da nämlich die bereits erwähnte Lockerung der Filterplatte eine geneigte Stellung des Röhrchens während des Erhitzen bedingt, wird in dem Filterröhrtchen ein Raum geschaffen, welcher von atmosphärischer Luft nicht absolut frei sein kann, da die spezifisch schwerere Kohlensäure vorzugsweise an der tiefsten Stelle der Rohrmündung abfließen wird. Hat man nun noch bei dem Filtern das Röhrchen zu hoch gefüllt, so werden einzelne Partikel des Niederschlag nahe der Mündung am Glase haften und dort in einer teilweise nicht mehr aus reiner Kohlensäure bestehenden Atmosphäre erhitzt werden müssen. Wir konnten feststellen, daß sich dabei leicht Antimonoxyd bildet, welches bei dem Erhitzen im Kohlensäurestrom sublimiert. Manchmal bemerkte man auch bei starkem Erhitzen an dem oberen Teile der Filterröhrtchen einen rötlichen Anflug: dieser stellt das sogen. Antimonglas dar, welches sich bildet, wenn das Antimontrioxyd an eine Stelle sublimiert, die noch mit Sulfidpartikelchen bedeckt ist, und wenn dieses Gemenge zusammen erhitzt wird. Eine Versuchsreihe, die wir zur Untersuchung dieses rötlichen Anfluges anstellten, zeigte, daß dieser das gleiche Produkt bildet, wie dasjenige, welches man durch Er-

hitzen eines Gemenges von Antimontrioxid und -sulfid erhält, und welches, je nach dem höheren Gehalte an Oxyd oder Sulfid eine hellrotgelbe bis dunkelrote Farbe besitzt.

Man versäume daher niemals, das Filterrohr während des Erhitzens mehrmals um seine Achse zu drehen, um es so vollständig als möglich mit Kohlendioxyd in Berührung zu bringen.

## II. Die Bestimmung des Antimons als Tetroxyd.

Nachdem wir uns somit davon überzeugt hatten, daß die Bestimmung des Antimons in der Form des Trisulfids ganz vorzügliche Resultate liefert und tatsächlich trotz der gegenseitigen Behauptungen von O. Petriccioli und Max Reuter<sup>15)</sup> höchst empfehlenswert ist, gingen wir zu einer sorgfältigen Untersuchung der Frage über, ob auch das Verfahren, Antimon in Gestalt seines Tetroxyds<sup>16)</sup> zu wägen, zu zufriedenstellenden Ergebnissen führe oder nicht.

Allerdings sind über die Genauigkeit der Bestimmung des Antimons in dieser Form von verschiedenen Forschern die widersprechendsten Angaben gemacht worden.

R. W. Bunsen,<sup>17)</sup> welcher zuerst die Methode empfohlen hatte, das Schwefelantimon vorsichtig mit rauchender Salpetersäure zu oxydieren, die überschüssige Salpetersäure und die durch Oxydation gebildete Schwefelsäure zu verjagen und dann den erhaltenen Rückstand bis zum konstanten Gewichte zu glühen, ist später<sup>18)</sup> selbst wieder von diesem Verfahren abgegangen, weil die Temperatur, bei welcher die Antimonsäure sich in das Antimontetroxyd verwandelt, sehr nahe bei derjenigen liegt, bei welcher das Tetroxyd schon wieder in Sauerstoff und Antimontrioxid zerfallen, und weil bei anhaltendem Glühen Gewichtsverluste nicht allein durch Sauerstoffabgabe, sondern auch durch Verflüchtigung des Trioxys entstehen könnten.

Bei einer sorgfältigen Prüfung dieser Methode fand dagegen O. Brunck<sup>19)</sup>, daß ein Gewichtsverlust bei dem Glühen des Tetroxyds ausschließlich auf die reduzierende Wirkung der Flammengase zurückzuführen ist, und daß diese letztere nur schwer vermieden werden kann, wenn man den Niederschlag in einem bedeckten Tiegel glüht. Die Flammengase fangen sich unter dem vorspringenden Rande des Tiegeldeckels, verdrängen im Inneren des Tiegels die Luft und üben dann ihre reduzierenden Wirkungen aus, so daß man die Innenseite des Deckels mit den charakteristischen Nadeln des Trioxys bedeckt findet. Die Operation so zu leiten, daß nur der Boden des Tiegels zum Glühen kommt, ist deshalb nicht angängig, weil bei den vorhergehenden Operationen des Eindampfens der Rückstand zum Teil an den Wandungen des Tiegels hängen bleibt. Wurde

dagegen im offenen Tiegel geglüht, oder verhinderte man die Flammengase, in das Innere des bedeckten Tiegels einzutreten dadurch, daß man den Rand des Tiegels mit einer Scheibe von Asbestpappe umgab, so war selbst nach stundenlang fortgesetztem Glühen bei heller Rotglut nicht die geringste Gewichtsabnahme zu konstatieren!

Zur Ausführung dieser Untersuchung stellten wir uns der Einfachheit halber eine Antimonslösung von bestimmtem Gehalte auf folgende Weise dar:

Von dem unter den oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln getrockneten Material wurden genau 25,0 g in einen 1000 ccm fassenden Rundkolben abgewogen, in 200 ccm konzentrierter arsenfreier Salzsäure gelöst und ebenso wie bei den oben beschriebenen Analysen nach dem Verfahren von O. Piloty und A. Stock der Destillation unterworfen.

Nachdem das gesamte Arsen abgetrieben war, wurde der erkaltete Inhalt des Destillationskolbens in einen Meßkolben übergeführt und mit mäßig verdünnter Salzsäure auf 1000 ccm verdünnt<sup>20)</sup>.

Von der so hergestellten Lösung wurden mit geeichten Pipetten und jedesmal genau unter denselben Bedingungen 10 ccm — in einigen Fällen auch 5 ccm — abgezogen, die nach den festgestellten Gehaltszahlen 0,2452 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  enthalten müßten.

Die nach der unter I. beschriebenen Methode ausgeführten Gehaltsbestimmungen ergaben folgende Resultate:

1. 10 ccm der Lösung ergaben: 0,2854 gr  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  = 0,2448 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , d. h. — 0,0004 g,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .
2. 10 ccm der Lösung ergaben: 0,2860 gr  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  = 0,2450 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , d. h. — 0,0002 g,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .
3. 5 ccm der Lösung ergaben: 0,1430 gr  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  = 0,1225 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , d. h. — 0,0001 g,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .
4. 5 ccm der Lösung ergaben: 0,1434 gr  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  = 0,1228 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , d. h. + 0,0002 g,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Nach diesen Analysen enthielt also die von uns angewandte Antimonslösung in 10 ccm durchschnittlich 0,2451 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Zur Kontrolle wurde auch noch eine Reihe von maßanalytischen Bestimmungen ausgeführt, welche zeigten, daß 10 ccm der Lösung im Mittel von 5 Bestimmungen 34,0 ccm Jodlösung — 1 ccm = 0,012 685 g J — verbrauchten, somit 0,2448 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  enthielten.

Wir verfuhren nun folgendermaßen:

In einem geräumigen Erlenmeyerkolben wurde die mit einer geeichten Pipette in allen

<sup>20)</sup> Es empfiehlt sich, eine solche Lösung stark sauer zu halten, damit ein Ausfallen von basischen Produkten auch bei längerer Aufbewahrung vermieden werden kann; ein Gehalt an freier Salzsäure, der das Ausfallen gerade für den Augenblick verhindert, genügt nicht, denn unter solchen Verhältnissen erfolgt nach einigen Tagen die Bildung eines kristallinen Niederschlags, dessen Lösung sehr langsam und erst nach mehrstündigem Erwärmen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade geschieht.

<sup>15)</sup> l. c.

<sup>16)</sup> Vergl. hierzu: A. Classen, Ausgewählte Methoden usw. 1, 143.

<sup>17)</sup> Liebigs Ann. 106, 3.

<sup>18)</sup> Liebigs Ann. 192, 316.

<sup>19)</sup> l. c.

Fällen genau gleich abgezogene Menge mit wenig Wasser verdünnt und in der gleichen Weise, wie wir es oben ausführlich beschrieben haben, mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der Niederschlag wurde auf ein quantitatives Filter filtriert, in der üblichen Weise vollständig ausgewaschen, mit absolutem Alkohol, dann mit reinstem Schwefelkohlenstoff<sup>21)</sup>, dann abermals mit absolutem Alkohol, schließlich mit wasserfreiem Äther gewaschen und nun bei 100° getrocknet.

Die Überführung des getrockneten Niederschlages aus dem Filter in den bis zur Gewichtskonstanz gebrühten Porzellantiegel bereitete uns anfangs nicht geringe Schwierigkeiten.

Nach vielen mühsamen Versuchen wandten wir das folgende Mittel an:

Aus dem getrockneten Filter wurde die Hauptmenge des Niederschlages durch vorsichtiges Drücken in ein gereinigtes vollkommen trockenes Porzellanschälchen gebracht, das mit einem Uhrglase bedeckt, dann vorläufig in einem Exsikkator aufgehoben wurde. Das Filter, an welchem der Rest des Niederschlages nur noch als roter, staubiger Beschlag zu bemerken war, wurde vorsichtig aufgerollt und ebenso vorsichtig mit einigen wenigen Tropfen warmen Wassers auf die konkave Seite eines entsprechend großen Uhrglases, und zwar so aufgeklebt, daß es überall genügend befeuchtet war und möglichst glatt anschloß. Das Uhrglas wurde jetzt auf einen gut vorgewärmten Asbestteller gelegt, worauf die in Betracht kommenden Stellen des Filters sogleich mit frisch bereitem, warmem Schwefelammonium sparsam übergossen wurden. Hierbei trat sofort vollständige Lösung des Sulfids ein. Die auf dem Uhrglase stehende Flüssigkeit wurde nun in den vorher bis zur Gewichtskonstanz gebrühten Porzellantiegel gegeben, während das Filter mit heißem Wasser nachgespült wurde. Nach zweimal erfolgtem Behandeln des Filters mit Schwefelammonium war auch nicht die geringste Spur von Antimonsulfid nachweisbar!

Benutzt wurde ein Berliner Porzellantiegel von 40 ccm Inhalt, der bei dieser Behandlung knapp zur Hälfte gefüllt war; später gelang es uns, die Operation in einem nur 22 ccm fassenden Tiegel auszuführen; aber nur bei vorausgegangener Behandlung mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff ließ sich das Filter mit

<sup>21)</sup> Thiele — Liebigs Ann. 263, 372 — schlägt vor, nach dem Waschen mit Alkohol zuerst ein Gemisch von Alkohol und Schwefelkohlenstoff anzuwenden, um das oft auftretende Umherschwimmen von Teilen des Niederschlages zu verhindern, welche dann von dem Schwefelkohlenstoff allein nicht genügend durchdrungen werden. Durch verschiedene Versuche haben wir uns davon überzeugt, daß diese Erscheinung nur dann auftritt, wenn nicht genügend mit Alkohol gewaschen. d. h. also das Wasser nicht vollständig entfernt war, und daß diese Erscheinung in einem solchen Falle auch bei Verwendung des Alkohol-Schwefelkohlenstoffgemisches zu beobachten ist.

einer so geringen Flüssigkeit vollständig von den Resten des Niederschlages befreien.

Der Inhalt des Tiegels wurde hierauf auf dem Wasserbade vorsichtig eingedunstet und nach Zugabe von 1—2 Tropfen gewöhnlicher Salpetersäure mit einigen Tropfen roter rauchender Salpetersäure oxydiert. Nachdem auch die zu dieser Operation notwendige Flüssigkeitsmenge auf dem Wasserbade vorsichtig abgedampft war, wurde der in der Porzellanschale aufgehobene Hauptteil des Niederschlages mit Hilfe eines reinen Pinsels in den Tiegel übergeführt.

Um eine vollständige Oxydation des Niederschlages zu erzielen und jeglichen, denkbaren Verlust nach Möglichkeit auszuschließen, wurde der gefüllte Tiegel nach dem Vorschlage von P. Jannasch<sup>22)</sup> unter eine Glasglocke gebracht, in der sich auf einem Glasdreiecke ein Schälchen mit ca 25 ccm roter rauchender Salpetersäure befand, während darüber in ein zweites Glasdreieck der Tiegel eingestellt wurde.

Nach kurzer Zeit schon begann die Oxydation, denn einzelne Teilchen des Niederschlages nahmen eine weiße Farbe an, und zwar besonders dann, wenn dieser Apparat dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt war; nach 6 bis 10 stündigem Einwirken der Salpetersäuredämpfe war der ganze Niederschlag in weißes feuchtes Tetroxyd verwandelt, und der Schwefel war zu Schwefelsäure oxydiert.

Hierauf wurde der Tiegel herausgenommen, auf ein angewärmtes Wasserbad gestellt und tropfenweise mit geringen Mengen roter rauchender Salpetersäure, die aus einer Kapillarpipette zugegeben wurden, angefüllt, wobei dafür Sorge getragen wurde, daß auch die innere Wand des Tiegels mit der Säure in Berührung kam.

Nach drei- bis viermaliger Behandlung mit der starken Säure und jedesmal erfolgtem Ein dampfen war die Oxydation beendet.

Die hauptsächlichste Bedingung für das Gelingen einer derartigen Bestimmung ist die, daß auf einmal nicht zuviel, im ganzen aber auch nicht zu wenig Salpetersäure angewendet wird, damit die Oxydation des Schwefels vollständig erfolgt.

Der Tiegel mit dem fertig gebildeten Tetroxyd wurde nun, um eine Einwirkung der reduzierenden Flammengase auszuschalten, nach der Angabe des Herrn O. Brunck<sup>23)</sup> in eine durchbohrte Asbestplatte eingehängt, so daß sein oberer Rand gerade nur einige Millimeter hervorragte; dann wurde der Tiegel von unten zuerst mit fächernder Flamme angewärmt, später gelinde und schließlich mit der vollen Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt.

Sofort fand eine reichliche Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen statt, welche sich an dem verhältnismäßig kühlen Rande des Tiegels kondensierten. Jetzt trat eine neue Schwierigkeit auf: Die Schwefelsäure ließ sich mit einem Bunsenbrenner nicht vollständig entfernen, und

<sup>22)</sup> Liebigs Ann. 263, 146.

<sup>23)</sup> l. c.

ebenso wenig gelang dies uns bei Anwendung des Gebläses, da der obere Rand des Tiegels durch die viel Wärme absorbierende Asbestplatte quasi geschützt war und nicht zur Rotglut gebracht werden konnte; da andererseits eine noch tiefere Versenkung des Tiegels in die Asbestplatte nicht angängig war, — hierbei hätten leicht Asbestfasern von dem niemals ganz glatt herzustellenden Schnittrande der Platte in den Tiegel gelangen können! — so wurde schließlich eine Platte aus schwarzem Eisenbleche verwendet, deren Öffnung sich mit größter Leichtigkeit so bemessen ließ, daß der Tiegel gerade bis zum Rande in der Platte hing und doch vor dem Durchgleiten geschützt war. Der Rand der ausgestanzten Öffnung wurde zuerst vor heftigem Gebläsefeuer ausgeglüht und dann von dem gebildeten Oxyd durch Hämmern befreit. Unter Anwendung dieser Platte ließ sich auch der Rand des Tiegels leicht in Rotglut bringen und somit leicht von der Schwefelsäure vollkommen befreien.

Die mit dieser Methode gewonnenen Analysenzahlen zeigen eine sehr schöne Übereinstimmung unter sich, wie auch mit den berechneten und auf den anderen Weg gefundene Werten; nur war es, um zu den Werten zu gelangen und das Tetroxyd in rein weißem Zustande zu gewinnen, nötig, den Tiegel ca. 1½ bis 2 Stunden — ev. vor dem Gebläse — zu glühen; denn erst nach dieser Zeit trat Gewichtskonstanz ein.

Erhalten wurden folgende Resultate:

1. 10 ccm der Lösung ergaben: 0,2592 g  $\text{Sb}_2\text{O}_4$   
= 0,2456 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .
2. 10 ccm der Lösung ergaben: 0,2588 g  $\text{Sb}_2\text{O}_4$   
= 0,2454 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .
3. 5 ccm der Lösung ergaben: 0,1296 g  $\text{Sb}_2\text{O}_4$   
= 0,1228 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .
4. 5 ccm der Lösung ergaben: 0,1294 g  $\text{Sb}_2\text{O}_4$   
= 0,1226 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .
5. 5 ccm der Lösung ergaben: 0,1290 g  $\text{Sb}_2\text{O}_4$   
= 0,1223 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Der im Mittel zu 0,2453 g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  bestimmte Gehalt von 10 ccm der Antimonslösung, welcher mit den nach den anderen Methoden erhaltenen Zahlen in vorzüglichster Übereinstimmung steht, zeigt, daß auch dieses Verfahren der Antimonsbestimmung äußerst empfehlenswert und der Sulfidmethode ebenbürtig an die Seite zu stellen ist.

Überblicken wir am Ende unserer Arbeit die Ergebnisse der Untersuchungen, so kommen wir zu folgendem Schluß:

1. Die Bestimmung des Antimons als Trisulfid ist leicht, bequem und mit den einfachsten Hilfsmitteln auszuführen und liefert auch dem ungeübten Analytiker<sup>24)</sup> vorzügliche Resultate!

2. Ebenso gute Ergebnisse kann man mit der von R. W. Bunsen ersonnenen Methode, das Antimon in Form seines Tetroxyds zur Wägung zu bringen, erhalten, wenn man im

engsten Anschlusse an die von O. Brunck gegebenen Vorschriften arbeitet!

Nach unseren Erfahrungen, die wir im reichsten Maße haben sammeln können, bleibt uns das absprechende Urteil der Herren O. Petriccioli und Max Reuter über die beiden Methoden einfach unverständlich<sup>25)</sup>.

Erlangen, September 1903.

Chemisches Laboratorium der Kgl. Universität.

## Über Antimondoppellaktate.

Von B. MORITZ.

(Eingeg. d. 13./5. 1904.)

Da sich um die Antimondoppellaktate neuerdings eine Reihe praktischer und wissenschaftlicher Fragen gruppiert hat, die ein allgemeineres Interesse verdient, so möchte ich im folgenden eine objektive Darstellung der Sachlage erbringen und damit auch den durch persönliche Momente getrübten Ausführungen von anderer Seite<sup>1)</sup> entgegentreten.

Ich wende mich zunächst der historischen Seite der Angelegenheit zu.

In der amerikanischen Patentschrift von Whaite Nr. 341294 vom Jahre 1886 wurde zum ersten Male ein Weg zur Herstellung einer Milchsäure und Antimon enthaltenden Beize angegeben. Whaite läßt Milchsäure, Salpetersäure und metallisches Antimon aufeinander in einem Reaktionsgemisch einwirken. Nach beendeter Umsetzung neutralisiert er das Produkt mit Soda und bemerkt dazu: „Diese (die Soda) neutralisiert  $\frac{2}{3}$  der Milchsäure, schlägt aber das Antimon nicht nieder.“ Im englischen Originaltext lautet die Stelle, Zeile 31: „This neutralizes two thirds of the lactic acid, but does not precipitate the antimony.“

Jeder, mit den Anschauungen jener Zeit vertraute wird in dem letzten Teile dieser Bemerkung einen Hinweis auf das Eintreten von Komplex- oder Doppelsalzbildung erblicken<sup>2)</sup>.

Im Jahre 1895 „entdeckte“ nun E. Jordis<sup>3)</sup> diese Doppellaktate. Seine damals nicht publizierte Beobachtung führte 1895 zum D. R. P. Nr. 98939, welches im Gegensatz zu Whaite „frisch gefälltes“ Antimonoxyd, Milchsäure und Alkali- oder Erdalkalilaktatlösungen als Ausgangsmaterial zur Doppellaktatdarstellung angibt.

Andererseits war seit Jahrzehnten eine empirische Darstellungsmethode des Brechweinsteins bekannt, welche direkte Antimonpulver, Luftsauer-

<sup>24)</sup> Mit Vergnügen konstatiere ich, daß Herr F. Henz — Z. anorg. Chem. 37, 1—58 — in einer gleichzeitig und unabhängig von uns ausgeführten Arbeit — Herr G. Brunner hat die vorliegende Untersuchung im August v. J. als Relation bei dem Kgl. Kultusministerium in München eingereicht! — zu genau denselben Resultaten gekommen ist, wie wir. A. Gutbier.

<sup>25)</sup> Diese Z. 11, 330—334.

<sup>2)</sup> Der obige Passus wird von E. Jordis nirgends zitiert, obwohl er, diese Z. 1904, 332, selbst angibt, daß das Ausbleiben einer Fällung unter solchen Umständen Kriterium der Komplexbildung sei.

<sup>3)</sup> Diese Z. 1902, 907.

<sup>24)</sup> Ich habe mich im Praktikum verschiedentlich davon überzeugt.