

diesem metallischen Nebenproducte wesentlich um ein eisenhaltiges Aluminium mit eingeschlossenem Silicium und Titan und beigemengtem Aluminiumcarbid (für dessen Vorhandensein die theilweise Zersetzbarkheit mit Wasser spricht) handelt, in welchem der Gehalt an Natrium, Calcium und wohl auch ein Theil des Siliciums wahrscheinlich den anhaftenden, mechanisch nicht völlig zu trennenden Resten von schlackiger Masse angehören dürfte. Das Auftreten dieser Metallmassen, deren Kupfergehalt wohl nur auf eine mehr zufällige Verunreinigung durch in die Schmelze gelangte Theilchen des Leitungskabels zurückzuführen sein dürfte, spricht für den Vollzug eines in der Schmelze unter gewissen Bedingungen verlaufenden weitergehenden Reductionsprocesses, dem endlich auch die Thonerde selbst anheimfällt und der sich wahrscheinlich nur an den Stellen, wo die höchste Temperatur geherrscht hat, in unmittelbarer Berührung mit der Anodenkohle vollzieht.

Als sehr interessant möchte ich schliesslich noch erwähnen, dass ich in Hohlräumen einzelner Blöcke mehrfach, oft ganz isolirt, kleine (hanfkorn- bis pfefferkorngrosse) Kugelchen von theils prächtig rubinrother, theils schön blauer Farbe vorfand, welche sich bei näherer Untersuchung als Körnchen der zuletzt besprochenen spröden krystallinischen Metallmasse erwiesen, die mit einer äusserst dünnen durchsichtigen, mikrokristallinisch erscheinenden, rubinrot oder saphirblau, theilweise auch grün (Mischfarbe aus dem Blau der aufgelagerten Schichte und dem Gelb der unterliegenden Metallmasse) gefärbten Schichte umhüllt waren, welche, soweit die Untersuchung dieser, von der Metallmasse nur schwer zu trennenden Schichte schliessen lässt, vornehmlich aus Thonerde besteht.

Ich hoffe gelegentlich grössere Mengen dieser überkrusteten Metallkugelchen sammeln zu können und dann auch in der Lage zu sein, eine genaue Untersuchung der gefärbten Umhüllungsschichten derselben vornehmen zu können.

Prag, Laboratorium für allg. u. analyt. Chemie.

Ueber die  
volumetrische Bestimmung des Antimons in  
salzsaurer Lösung mit Permanganat und  
die Anwendung dieser Methode auf alle in  
der Praxis vorkommenden Fälle.

Von O. Petriccioli u. Dr. Max Reuter.

Die Methode von Kessler<sup>1)</sup> zur maassanalytischen Bestimmung des Antimon in

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. XCV, 204; ebenda CXVIII, 17.

salzsaurer Lösung mittels Permanganat, so weit sie vom Autor beschrieben und von Fresenius<sup>2)</sup> wiedergegeben wird, enthält nicht jene Cautelen, welche dieselbe zu einer ebenso sicheren wie raschen, mit einem Wort „technischen“ Methode machen können. Um die richtige, hüttenmännische Verarbeitung des Minerals des Bergwerkes Rosia bei Siena (Toscana) feststellen zu können, hatten wir Gelegenheit, eine ausserordentlich grosse Zahl von Antimonbestimmungen auszuführen, und konnten wir uns dabei überzeugen, dass einige Abänderungen in der Arbeitsweise diese Methode ausserordentlich brauchbar machen.

Die Methoden zur gravimetrischen Bestimmung des Antimon, mit einziger Ausnahme der „elektrolytischen“ Abscheidung, schliessen, abgesehen davon, dass sie sehr zeitraubend sind, eine grosse Anzahl von Fehlerquellen in sich, so dass man in der Praxis, wo auf möglichst rasche und doch gleichzeitig genaue Bestimmung ein Hauptgewicht zu legen ist, dieselben unter keinen Umständen anwenden kann.

Bevor wir auf die genannte volumetrische Bestimmungsmethode genauer eingehen, wollen wir zuerst die wichtigsten bekannten Methoden einer kritischen Betrachtung unterziehen.

1. Fällung und Wägung des Antimon als Sulfid ( $Sb_2S_3$ ), Fresenius, Sharples, Rose<sup>3)</sup>.

Abgesehen davon, dass diese Bestimmungsmethode sehr viel Zeit in Anspruch nimmt, leidet sie an dem bekannten Übel, dass das  $Sb_2S_3$  einerseits bei gewöhnlichem Trocknen sehr leicht Wasser zurückhält, falls es als rothes  $Sb_2S_3$  gewogen wird, und dass andererseits, wenn man es in die schwarze Modification überführt, sehr leicht und geradezu unvermeidlich Verluste an Sb durch Sublimation im  $CO_2$ -Strom eintreten<sup>4)</sup>. Auch jene Abänderung der Methode, das gefällte  $Sb_2S_3$  durch einen Gooch'schen Tiegel zu filtriren und dann denselben in einem eigens construirten Apparat bei  $240^\circ$  im  $CO_2$ -Strom zu trocknen, um das  $Sb_2S_3$  in die schwarze Modification überzuführen, hat trotz zahlreicher eingehender Versuche zu keinen befriedigenden Resultaten geführt<sup>5)</sup>.

<sup>2)</sup> Fresenius, Z. f. analyt. Chemie VIII, 15; Analyse quantitative (Edition française 1900), S. 300—303.

<sup>3)</sup> Fresenius, quant. Analyse 1900, S. 298; Z. f. analyt. Chemie X, 348.

<sup>4)</sup> Vergl. hierzu Fresenius, quant. Analyse (frz. Ausg. 1900) § 125, 1 u. S. 1277; wo Fehler bis in die Einheiten der Procente auftreten.

<sup>5)</sup> Soweit uns bekannt, wurde diese Abänderung zuerst von Prof. Treadwell, Zürich, in Vorschlag gebracht.

Eine andere Art und Weise, das Sb nach dieser Methode zu bestimmen, besteht darin, den Schwefel (Gesamnit-S) im Niederschlag auf irgend eine Art zu ermitteln, um durch geeignete Umrechnung Sb in Procenten zu erhalten.

a) Ein Theil des getrockneten, gewogenen  $Sb_2S_3$  (roth) wird mittels  $HNO_3$  und  $KClO_3$  (das einzige Oxydationsmittel, welches keine S-Abscheidung verursacht) oxydiert und die entstehende Schwefelsäure als  $Na_2SO_4$  gewogen; oder

b) ein aliquoter Theil desselben Sulfids wird mit  $HCl$  behandelt und der entweichende Schwefelwasserstoff bestimmt, sei es durch Einleiten in eine Jodlösung<sup>6)</sup> oder durch Auffangen in ammoniakalischer  $AgNO_3$ -Lösung, Wägen des ausfallenden  $Ag_2S$  oder Trocknen desselben, Kupelliren und Wägen des Ag.

Diese beiden unter a) und b) angeführten Methoden sind ihrer Genauigkeit halber sehr zu empfehlen; wir haben dieselben stets im Anfang zu Controlbestimmungen angewandt und wirklich sehr genaue Zahlen erhalten.

Man verfährt nach a) ungefähr wie folgt: Das aus der schwach salzauren Lösung mit  $SH_2$  ausgefällte  $Sb_2S_3$  wird durch ein bei  $100-110^\circ$  getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt; man wäscht mit  $SH_2$ -haltigem Wasser nach, breitet das Filter mit dem Niederschlag gut auf einer Porzellanschale aus und trocknet bei  $100-110^\circ$  (zum Schluss in einem Wägegläschchen) bis zur Gewichtsconstanz. So viel man nun vom Niederschlag fortnehmen kann, ohne Papierfasern loszulösen, bringt man in eine kleine Porzellanschale, setzt etwa eine Messerspitze  $KClO_3$ , wenig Wasser und hierauf ca. 10 ccm conc.  $HNO_3$  hinzu<sup>7)</sup>. Die Oxydation ist momentan vollendet; man dampft auf dem Wasserbade zur Trockne und wiederholt das Abdampfen 2-3 mal auf Zusatz von conc.  $HCl$ , bis kein Chlorgeruch mehr auftritt. Den Rückstand befeuchtet man mit conc.  $HCl$ , nimmt mit Wasser auf und filtrirt; stets findet man Antimon in Lösung. Man kann nun sofort nach Zusatz von Weinsäure<sup>8)</sup> kochend mit  $BaCl_2$  fällen, oder aber besser, man fällt zuerst mit  $Na_2CO_3$ -Lösung kochend, filtrirt und scheidet dann erst auf Zusatz von Weinsäure die Schwefelsäure als  $Na_2SO_4$

<sup>6)</sup> Schneider, Pogg. Ann. 110, 634.

<sup>7)</sup> Wendet man das in „Lunge's Taschenbuch für Soda-industrie“ S. 140 für Pyrite angegebene Gemisch von  $HCl$ ,  $HNO_3$  an, so ist die S-Abscheidung bedeutend und der Schwefel lässt sich nur äusserst langsam durch  $KClO_3$  oxydiren.

<sup>8)</sup> Der Zusatz von Weinsäure scheint die Abscheidung von  $Na_2SO_4$  zu verzögern, so dass man gut thut, mindestens 24 Std. zu warten.

ab. Den hieraus ermittelten Schwefel rechnet man auf den Gesamtniederschlag um, subtrahirt von demselben und erhält so direct die Menge Antimon.

Hier führen wir zwei Beleganalysen an: Abgewogen in beiden Fällen 0,5 g Handelssulfid ( $Sb_2S_3$ )<sup>9)</sup>, gelöst und mit  $SH_2$  gefällt, ergab:

	I.	II.
$Sb_2S_3 + S$ . . . . .	0,4979 g	0,4999 g
Davon zur Bestimmung angewandt . . . . .	0,4852 -	0,4904 -
$Na_2SO_4$ entsprechend Gesammt-S . . . . .	1,0396 -	1,0594 -
S entsprechend $Na_2SO_4$ . . . . .	0,14277 -	0,1454 -
S - Gesamtmenge von $Sb_2S_3 + S$ . . . . .	0,1465 -	0,1483 -
Daraus berechnet sich Sb . . . . .	0,3514 -	0,3516 -
entsprechend Procenten	70,28 Proc.	70,32 Proc.
	und $Sb_2S_3$	98,44 Proc. 98,50 Proc.

Falls man nach b) arbeitet, bedarf es keiner weiteren Beschreibung und führen wir für den Fall der Anwendung ammoniakalischer  $AgNO_3$ -Lösung zwei Beleganalysen an:

	I.	II.
Ang. 0,5 g Substanz, gelöst, gefällt mit $SH_2$ , filtrirt, gewaschen, getrocknet und gewogen als $Sb_2S_3 + S$ . . . . .	0,5020 g	0,4987 g
Davon genommen . . . . .	0,4863 -	0,4802 -
Ergab $Ag_2S$ gewogen . . . . .	1,0533 -	1,0471 -
$Ag_2$ gewogen . . . . .	0,9170 -	0,9117 -
S berechnet aus $Ag_2S$ . . . . .	0,1364 -	0,1357 -
S - $Ag_2$ . . . . .	(0,1362 -)	(0,1354 -)
S - für Gesammt-		
$Sb_2S_3$ . . . . .	0,1408 -	0,1409 -
Giebt Sb . . . . .	0,3513 -	0,3516 -
Also in Procenten Sb . . . . .	70,26 Proc.	70,32 Proc.
Oder in Procenten $Sb_2S_3$	98,40 Proc.	98,50 Proc.

2. Die Methode von Bunsen<sup>10)</sup>, Bestimmung des Antimon in Form von  $Sb_2O_4$  ( $SbO_2$ ) durch Oxydation des Sulfids mit  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ , können wir unter gar keinen Umständen empfehlen; dieselbe giebt, wie bereits vom Autor<sup>11)</sup> selbst angeführt wurde, gar keine zuverlässigen Resultate<sup>12)</sup>.

3. Die Methode, das Antimon mittels Wasserstoffgas metallisch auszufällen, ergab keine zuverlässigen Zahlen, ebenso wenig

4. Die Methode von Carnot<sup>13)</sup>, das Antimon in salzsaurer Lösung mittels Zink,

<sup>9)</sup> Gefunden wurden 0,80 Proc.  $Fe_2O_3$  und 0,72 Proc.  $SiO_2$ .

<sup>10)</sup> Liebig's Annalen d. Chemie 192, 305.

<sup>11)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, 267; siehe auch speciell Fresenius: quant. Analyse (Edition française 1900), S. 1039.

<sup>12)</sup> Dies scheint noch nicht allgemein bekannt, denn wir finden diese Methode noch angeführt von O. Pufahl in Lung's chemisch-technischen Untersuchungsmethoden, Bd. II, S. 304.

<sup>13)</sup> Wir fanden diese Methode in einer Broschüre von G. B. Traverso „L'Antimonio“ 1897 angeführt

Eisen oder Zinn in Form von Metall niederschlagen.

5. Die Methode von Tamm<sup>14)</sup>. Es wird das Antimon in Form von Tannat ( $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9$ ?) gefällt; dieselbe ist keineswegs empfehlenswerth, da nicht vollständig quantitativ und außerdem die Zusammensetzung des Tannats schwankt.

6. Von allen gravimetrischen Methoden erübrigtd nur noch die elektrolytische<sup>15)</sup> als entschieden die genaueste anzuführen. Wir haben dieselbe seiner Zeit auch ausprobirt, können sie aber nicht anwenden, weil uns bis heute noch die nöthigen Einrichtungen fehlen und anderntheils unsere volumetrische Methode in vielen Fällen bedeutend rascher zum Ziele führt.

Hiermit sind wohl mehr oder weniger alle bekannten gewichtsanalytischen Methoden erschöpft und gehen wir zu den volumetrischen über.

1. Die Methode von Weil<sup>16)</sup>. Über diese Methode können wir uns kein Urtheil erlauben, da sie nicht von uns ausprobirt worden ist. Für eine „technische“ Methode schien sie uns auf den ersten Blick zu zeitraubend und umständlich.

2. Die Methode von Kessler<sup>17)</sup>, Titration mittels  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung, hat alle jene Nachtheile der Weil'schen, beansprucht außerdem 4 Normallösungen und ist der Endpunkt der Titration keineswegs genau; auch birgt die Methode in sich alle jene Nachtheile der Titration von Zink und Kupfer mit  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

3. Die Methode von Mohr<sup>18)</sup>, bestehend in der Bestimmung des Antimon in Lösung, welche Weinsäure und  $\text{NaHCO}_3$  enthält, ist zweifellos die genaueste der maassanalytischen Bestimmungsmethoden.

Nachtheile dieser Methode sind: a) Jedesmal stets die gleiche Menge von Weinsäure und  $\text{NaHCO}_3$  anwenden zu müssen. b) Die Unbeständigkeit des Titers der Jodlösung,

und obwohl dieses Heftchen gewiss nicht den Anspruch auf Vollständigkeit macht, verwundert es uns doch, dass dem Autor im Jahre 1897 keine andere empfehlenswertere Methode bekannt war. Auf die Unzulänglichkeiten und auch Unrichtigkeiten, welche diese Abhandlung, den technischen Theil betreffend, enthält, behalten wir uns vor, in einer späteren Veröffentlichung zu antworten.

<sup>14)</sup> Chem. News 24, 207, 221; Z. f. analyt. Chem. 14, 351.

<sup>15)</sup> Parodi und Mascazzini, Z. f. analyt. Chemie XVIII, 587; Luckow, Z. f. analyt. Chemie XIX, 13; Classen, B. B. XIV, 1629; Quant. Analyse auf elektrolyt. Wege, S. 15 u. 42; Fresenius (s. o.), S. 1041.

<sup>16)</sup> Fresenius (s. o.), S. 1040.

<sup>17)</sup> Pogg. Annalen XCV, 204; CXVIII, 17.

<sup>18)</sup> Traité d'analyse pour liqueurs titrées Trad. Forthomme, S. 376; Fresenius (s. o.), S. 300.

die sich speciell bei uns in Italien bei der herrschenden Temperatur sehr merklich fühlbar machte, so dass es täglich vor jeder Serie von Antimonbestimmungen nothwendig war, den Titer mit  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lösung<sup>19)</sup> zu controliren<sup>20)</sup>. c) Die Producte der Sublimation, wie  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , müssen auf Zusatz von Weinsäure gelöst werden, was in der Regel, speciell bei vorwiegendem  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , mehrere (3) Stunden in Anspruch nimmt; dieser Umstand allein machte die Methode für unsere Zwecke unbrauchbar.

Wir haben die Methode von Mohr, ihrer grossen Genauigkeit wegen, stets zu Controlbestimmungen verwandt und die beste Übereinstimmung mit der von uns abgeänderten Kessler'schen Methode gefunden.

Es wären hiermit nun auch die maassanalytischen Methoden erschöpft und gehen wir über zu unserem eigentlichen Thema.

Wir verfahren folgendermaassen:  $\frac{1}{2}$ —1 g (bis 5 g, je nach dem Antimongehalt) der fein gepulverten und gebeutelten Substanz werden in einem Becherglas mit 50 ccm heissem Wasser und 50 ccm reiner conc. Salzsäure übergossen. Man achte darauf, zuerst das Wasser und dann die Säure zugeben, wodurch die Auflösung bedeutend beschleunigt wird. Man erwärmt in einem Sandbade auf ca. 70°, bis alles Antimon in Lösung gegangen ist, was je nach der Menge  $\frac{1}{2}$ —1 Std. dauert. Man filtrirt in ein geräumiges Becherglas oder in einen Erlenmeyer, wäscht Anfangs mit HCl-haltigem, später mit reinem Wasser nach, verdünnt das Filtrat auf Zusatz von etwas Weinsäure auf ca.  $\frac{3}{4}$  Liter, erwärmt auf 60—70° und fällt das Antimon als Sulfid. Letzteres sammelt man auf einem Filter, wäscht mit  $\text{SH}_2$ -haltigem Wasser nach und spült dann den ganzen Niederschlag in das ursprüngliche Fällungsgefäß mit heissem Wasser zurück, löst das Sulfid in ca. 50 ccm conc. HCl und erwärmt (Kochen zu vermeiden) so lange, bis kein  $\text{SH}_2$  mehr entweicht, was leicht daran zu erkennen ist, dass auf Zusatz von kaltem Wasser bei Anwesenheit von  $\text{SH}_2$  sofort der charakteristische Niederschlag von  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  orangeroth entsteht, während sonst die milchig-weisse Trübung von basischem Chlorid zu

<sup>19)</sup> Es sei uns an dieser Stelle gestattet zu bemerken, dass wir bei Herstellung der  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lösung nicht mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung kochen, wie es in Lunge's Taschenbuch, S. 276, angegeben ist; es bildet sich hierbei unbedingt  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , das seinerseits J absorbiert. Man löst besser  $\text{As}_2\text{O}_3$  in conc. NaOH (wenig) unter Erwärmen auf, neutralisiert mit HCl tropfenweise auf Zusatz von Phenolphthalein und fügt dann eine kalte Lösung, ca. 20 g  $\text{NaHCO}_3$ , hinzu und verdünnt auf den Liter.

<sup>20)</sup> Fresenius (s. o.), S. 412.

erkennen ist. In letzterem Falle verdünnt man so lange mit Wasser, bis die bekannte Trübung auftritt, bringt dieselbe auf tropfenweisen Zusatz von verdünnter HCl eben in Lösung und titriert mit KMnO<sub>4</sub>.

Der Titer der KMnO<sub>4</sub>-Lösung ist ein ganz beliebiger<sup>21)</sup> und lässt der Endpunkt der Reaction nichts an Schärfe zu wünschen übrig. Die Berechnung geschieht nach folgender Gleichung<sup>22)</sup>:



Sehr empfehlenswerth ist hierbei eine Lösung von 5,27 g KMnO<sub>4</sub> chem. rein im Liter, von welcher je 1 ccm, bei Anwendung von 1 g Substanz, genau 1 Proc. Sb angiebt.

Diese Methode wende man auf folgende Art in den einzelnen Fällen der Praxis an:

1. Erze. Das Antimon findet sich in der Natur als Sulfid Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Grauspissglanz), als Oxyd Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Valentinit und Smarmontit) oder Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Cervantit), als Oxysulfid Sb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O (Kermesit) und nur äusserst selten als Metall. Das Sulfid löst sich leicht und vollständig in verdünnter HCl unter Entwicklung von SH<sub>2</sub> auf; man filtrirt auf Zusatz von Weinsäure und wäscht Anfangs mit HCl-haltigem, später mit reinem Wasser nach.

Das Filtrat, auf etwa 60—70° erwärmt, wird mit SH<sub>2</sub> gefällt; man filtrirt und löst das Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> auf die oben beschriebene Art in conc. HCl und titriert nach dem Verdünnen mit KMnO<sub>4</sub>. Man sieht also, dass die Methode ohne Weiteres hier anwendbar ist; dasselbe gilt auch, wenn das Sb in den Erzen als Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorhanden ist. Etwas Anderes ist es, wenn das Sb sich in den Erzen in Form von Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> befindet; dieses Oxyd ist vollständig unlöslich in Weinsäure, Salzsäure etc. Hier bleibt kein anderer Weg übrig, als mit dem bekannten Gemisch von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und S zu schmelzen; die Schmelze löst man in heissem Wasser auf, filtrirt von etwa ausgeschiedenem FeS ab und fällt aus der Lösung der sulfosauren Salze das Antimon als Sulfid auf Zusatz einer Säure. Am besten wendet man Essigsäure an, da hierdurch jede Möglichkeit ausgeschlossen ist, dass Antimon in Lösung geht und ferner fällt Essigsäure das Sulfid und den stets vorhandenen Schwefel in viel feinerer Form aus, als es etwa durch ver-

dünnte HCl geschehen würde. Hat sich der Niederschlag von Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und S gut abgesetzt, so decantirt man durch ein entsprechend grosses Filter und behandelt den Rückstand auf folgende Weise. Das Antimonsulfid und der Schwefel werden mit etwas heissem Wasser übergossen und darin wenig KClO<sub>3</sub> gelöst; jetzt erst setzt man conc. HCl unter lebhaftem Umschütteln hinzu; man halte hierbei strenge die Reihenfolge der Reagentien ein, sonst wird es nie gelingen, den Schwefel rein gelb zu bekommen. Sollte bei oben beschriebener Decantation etwas vom Niederschlag auf das Filter gerathen, so setzt man den Trichter sammt Filter auf den Erlenmeyer, in dem man die Lösung mit KClO<sub>3</sub> und HCl vornimmt, durchbohrt das Filter und lässt dadurch das Chlor auch auf die Masse am Filter einwirken (Cl. Winkler?). Nach etwa 1/4 Std. spült man das Filter gut mit Wasser nach und ist so sicher, alles Antimon in Lösung zu bekommen. Diese Lösung wird nun mit SH<sub>2</sub> gefällt und die Bestimmung des Sb auf die beschriebene Art angewendet.

Die Producte der Sublimation, wie man sie aus den Oxydations- oder Röstöfen erhält, enthalten das Antimon in Form von Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; das letztere in um so grösserer Menge, je näher die Condensationskammern den Öfen gelegen sind und je länger man eine solche Kammer geschlossen gehalten hat.

Zur Bestimmung des Antimons in Form von Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wägt man ca. 1/2 g Substanz ab, löst in verdünnter HCl (1:1) ca. 100 ccm, lässt etwa 1/2 Std. in der Wärme stehen, verdünnt auf die bekannte Art mit Wasser und titriert direct ohne jede weitere Filtration. In einer anderen Probe von 1/2 g bestimmt man das Gesammt-Antimon auf die oben beschriebene Art durch Schmelzen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, S; die Differenz der beiden Analysen giebt Sb als Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

In den Schlacken, welche das Antimon meist, speciell bei reichen Antimonerzen, in allen drei Formen: Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> enthalten, bleibt wohl nur der Weg der Bestimmung des Antimon durch Schmelzen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und S übrig.

Hier, in Rosia, haben wir es mit einem Antimonerz (8—10 Proc. Sb) zu thun, das nur äusserst geringe Spuren von Fe enthält; wir haben ferner festgestellt, dass im Mittel von zahlreichen Analysen sich höchstens 0,1 Proc. Sb als Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> vorfindet und so können wir, was speciell zur Controle der Öfen in kürzester Zeit zu erreichen nothwendig ist, die Antimonbestimmung in den Schlacken bedeutend abkürzen.

<sup>21)</sup> S. o., Kessler.

<sup>22)</sup> Bei allen unseren Berechnungen haben wir uns an die neue Atomgewichtstabelle O = 16 gehalten; siehe Lunge, Taschenbuch für Soda-industrie 1900, S. 2 und Lunge, chem.-techn. Untersuchungsmethoden, Bd. I, S. 179. Das Atomgewicht des Antimons wurde angenommen als 120 und nicht, wie Fresenius (quant. Analysen, Edition française 1900, 1041 u. 1287) angiebt, zu 122.

1—5 g Schlacke (fein gepulvert) werden in 100 ccm HCl (1:1) gelöst; man lässt ca.  $\frac{1}{2}$  Std. auf dem Sandbade stehen, verdünnt mit kaltem Wasser auf ca. 1 Liter und titriert direct; auf diese Art können bis zu 10 Antimonbestimmungen in einer Stunde ausgeführt werden.

Einige von unseren zahlreichen Beleganalysen seien angeführt:

1. a) gravimetrisch bestimmt, Gesammt-Antimon: **83,09** Proc.

b) volumetrisch bestimmt:

Sb als  $Sb_2O_3$  80,71 Proc.

Sb -  $Sb_2O_4$  2,34 - **83,05** Proc.

2. In einem anderen Handelsproduct:

a) gravimetrisch erhalten: **80,69** Proc. Sb,

b) volumetrisch erhalten durch 4 Bestimmungen: (0,5 g Subst.) 40,90 ccm, 40,80 ccm, 40,85 ccm, 40,90 ccm; im Mittel  $40,86 \times 2 \times 0,987$  (Coefficient der  $KMnO_4$ -Lösung) = **80,66** Proc.

Rosia (Prov. Siena), Toscana, Italien.

### Zur Frage der Aichung der Normal-Aräometer.

Gelegentlich der letzten Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Dresden wurde in der Debatte über Einführung der Aichung für Schwefelsäure-Aräometer die Grossherzogliche Prüfungsanstalt für Glasinstrumente zu Ilmenau erwähnt, welche seit Jahren Aräometer mit Eintheilung nach specifischem Gewicht und nach Graden der rationellen Baumé-Skala prüft.

Herr Dr. Lange bemerkte hierzu: „Es ist hier gesagt worden, dass bereits eine solche Prüfungscommission bestehe, und dass 30 Proc. der Aräometer geprüft werden. Dann hat sich schon jetzt die Notwendigkeit einer Aichung herausgestellt, und eine von der Reichsbehörde ausgeführte Aichung besitzt doch einen ganz anderen Werth, als die Prüfungscommission Thüringer Fabrikanten“.

Hierzu sei bemerkt, dass die Prüfungsanstalt für Glasinstrumente eine Staatsanstalt ist und ganz unabhängig steht von den Thüringer Glasinstrumenten-Fabriken. Das Personal der Anstalt, welcher Herr Professor A. Böttcher als Director vorsteht, besteht aus technisch gut geschulten Beamten. Verbunden mit dieser Prüfungsanstalt ist ein staatliches Aichamt, welches die zur Aichung zugelassenen Aräometer und chemischen Messgeräthe prüft und aicht. Werden also die Aräometer für Schwefelsäure zur Aichung zugelassen, so würde voraussichtlich auch die Grossherzogliche Prüfungsanstalt zu Ilmenau mit der Prüfung und Aichung solcher Aräometer beschäftigt werden.

Nachfolgendes Formular zeigt einen Prüfungschein, welcher zur Bescheinigung der Prüfung der nach der Baumé-Skala getheilten Aräometer benutzt wird. Es findet sich hier die Umrechnungsformel für specifisches Gewicht hinzugefügt. Vielleicht könnte man noch eine darnach berechnete kurze Tabelle beigegeben.

#### Prüfungsschein

des

Aräometers nach Baumé für .....

No. ....

Die Angaben des Aräometers, welches an der nach ..... Graden der Skale nach Baumé fortschreitenden Eintheilung bei der Temperatur 15 Grad der hundertheiligen Skala das Gewicht von ..... anzeigt, sind in der Nähe von Gewicht von

... Grad um ... Grad zu hoch, zu niedrig, fehlerfrei  
... Grad um ... Grad zu hoch, zu niedrig, fehlerfrei  
... Grad um ... Grad zu hoch, zu niedrig, fehlerfrei  
... Grad um ... Grad zu hoch, zu niedrig, fehlerfrei

Bei dieser Prüfung wurde von unten an der Schnittlinie, welche der Flüssigkeitsspiegel mit dem Aräometer bildet, abgelesen.

Die vorstehenden Prüfungsergebnisse sind auf ..... Grade abgerundet.

Auf dem unteren Glaskörper befinden sich aufgeäzt der Amtsstempel der Prüfungsanstalt, die oben angegebene Nummer und das Gewicht des Instrumentes: ..... Milligramm.

Ilmenau, den ..... 190 ....

Grossherzogl. Sächs. Prüfungsanstalt  
für Glasinstrumente.

### Referate.

#### Physikalische Chemie.

H. Biltz, Dissociation der Schwefelmoleküle  $S_8$ .  
(Berichte 34, 2490.)

Dumas und Mitscherlich haben bekanntlich auf Grund ihrer Dampfdichtebestimmungen dem Schwefel die Molecularformel  $S_6$  ertheilt, ein Resultat, welches, wie erst neuerdings bekannt geworden ist, mit Liebig's Versuchen nicht übereinstimmt. Für Temperaturen über 860° wiesen Deville und Troost die Zweiatomigkeit der Schwefelmoleküle nach. Die früheren Ver-

suche des Verf. zeigten, dass nach Dumas' Methode bei Temperaturen unterhalb 800° angestellte Bestimmungen zwar Werthe ergeben, welche complicirteren Moleküle als  $S_2$  entsprechen; die erhaltenen Zahlen erwiesen sich aber als von der Temperatur abhängig, entsprachen bei 468° annähernd dem Moleculargewicht  $S_7$ , nahmen bei höherer Temperatur ständig ab und liessen keinen Schluss auf eine bestimmte Moleculargrösse, also auch nicht auf die Existenz der Moleköl  $S_6$  zu.

Nachdem nun in neuerer Zeit auf kryoskopischem und ebullioskopischem Wege erwiesen war,