

Mittheilungen.

254. F. Kessler: Ueber das Atomgewicht des Antimons.
(Eingegangen am 1. Mai; vorgetragen in d. Sitzung v. Hrn. H. Wichelhaus.)

Die Unrichtigkeit der von Berzelius für Sb gegebenen Zahl 127 wurde zuerst 1855 von mir ¹⁾ in meiner „Titrimethode für Arsen, Antimon und Eisen“ zur Sprache gebracht und dabei zugleich $Sb=123.70$ vorläufig bestimmt. Schneider ²⁾ fand 1856 durch Reduction eines natürlichen Schwefelantimons $Sb=120.3$, Dexter ³⁾ 1857 durch Ueberführung von Metall mittelst Salpetersäure und Glühen in Tetroxyd $Sb=122.33$, Dumas ⁴⁾ 1858 durch Titriren von Antimonchlorid mit Silberlösung $Sb=122$. Drei Jahre später revidirte ich ⁵⁾ nachträgliche Versuche von 1855, welche ich damals mit zwei disharmonirenden Reihen (Chlorantimon nach Chlor analysirt und oxydimetrisch titirt) abbrechen musste, und fand, dass bei Annahme eines Oxydgehalts im Chlorantimon auch diese wie die übrigen zwei Versuchsreihen sich in völlige Uebereinstimmung mit der Dexter'schen Zahl 122.29 stellen. An der Richtigkeit dieser Zahl (oder einer ihr nahen, bald darauf allgemein anerkannten) sind jedoch 1877 durch J. P. Cooke in seiner Abhandlung ⁶⁾ „Revision of the atomic weight of antimony“ wieder Zweifel erhoben worden, sofern Cooke in einigen Theilen seiner Untersuchung $Sb=120$ fand, in andern dagegen, welche $Sb=122$ ergaben, Fehler, vom Material herrührend, vermuthet, und erstere Zahl ausserdem durch die Versuche von Schneider gestützt glaubt.

Diese Wendung der Streitfrage veranlasst mich einige, von mir schon früher angestellte Ermittlungen über das von Schneider benutzte Material zugleich mit einer „Superrevision“ der Crooke'schen Arbeit der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Der Antimonglanz von Arnsberg, welchen Schneider in Wasserstoff reducirte, findet sich in mitten ausgedehnter Kalklager (Plattenskalk im „Culm“ nach v. Dechen's geognostischer Karte von Rheinland und Westfalen). Schneider giebt an, die einzige begleitende Gangart dieses Minerals sei Quarz, welchen er sorgfältig ausgesucht habe. Eine Prüfung auf Kalk erwähnt er nicht. Ich habe mich aber seit 20 Jahren vergeblich bemüht, einen Arnsberger Antimonglanz mit eingelagerten Quarzkrystallen zu Gesicht zu bekommen. Vielmehr hat

¹⁾ Pogg. Ann. XCV, 204—225.

²⁾ Pogg. Ann. XCVIII, 293—305.

³⁾ Pogg. Ann. C, 563—578.

⁴⁾ Ann. de Chim. et de Phys. (3) LV, 175.

⁵⁾ Pogg. Ann. CXIII, 134—155.

⁶⁾ Proceedings of the American Academy of arts and sciences XIII, 1—71, im Auszug Silliman (3) XV, 41—49, 107—124.

mir Gustav Rose in den sechziger Jahren auf dem königlichen Mineralien-cabinet zu Berlin das Stück Arnsberger-Antimonglanz gezeigt, von welchem er an Schneider für dessen Untersuchung abgegeben; und dieses Stück enthielt nach G. Rose's in meiner Gegenwart eigenhändig vorgenommenen Prüfung grosse, von Weitem sichtbare, eingelagerte Stücke Kalkspath. Als begleitende Mineralien werden von Buff¹⁾ 1827 und v. Dechen²⁾ 1855 nur Kalkspath, Blende, Flussspath, Schwerspath, nicht Quarz erwähnt. Der sechzehn Jahre auf der betreffenden Grube (Casparizeche) angestellte Bergbeamte, Hr. Norbert Müller, gab mir dort noch kürzlich die Versicherung, dass in seiner Zeit nur die genannten Mineralien, niemals aber Quarz vorgekommen sei. Endlich habe ich die verschiedensten Proben Arnsberger Antimonglanz aus öffentlichen und privaten Sammlungen, von mir selbst auf der Grube und auf der Hütte, zum Theil schon vor langen Jahren, ausgelesen, auf Kalk untersucht und in den reinsten Stücken, in welchen auch mit der Lupe nichts Fremdes zu unterscheiden ist, im Minimum 0.25 pCt. Calciumcarbonat und 0.12 pCt. Magnesiumcarbonat gefunden.

Bei den Schneider'schen Reductionsversuchen musste der nach Vorstehendem offenbar beigemengte Kalkspath 44 pCt. Kohlensäure verlieren. Der beobachtete Verlust, 28.5 pCt. ist also durch die Kalkspathbeimengung zu hoch, das Atomgewicht Sb zu niedrig ausgefallen.

In der Cooke'schen Untersuchung finden sich mehrere Fehler. Zur Nachweisung aller ist der Auszug (s. oben) nicht genügend; man muss das Original (s. oben) einsehen. Sonst verweise ich bezüglich einer vollständigen Begründung meiner Kritik auf eine ausführlichere, von mir verfasste Schrift³⁾ und bemerke hier nur Folgendes.

In der ersten Reihe seiner Versuche, Synthesen von Antimontrisulfid hat Cooke sich zum Trocknen des Produkts, wie aus später von ihm gemachten Geständnissen⁴⁾ hervorgeht, offenbar eines stickstoffoxydulhaltigen Wasserstoffes, bereitet aus Zink und stark salpetersäurehaltiger Schwefelsäure, bedient. In diesem Gase ist das Antimontrisulfid vermuthlich bei der starken Wärmeentwicklung, welche den Uebergang aus der rothen in die graue Modification begleitet (Conversion) förmlich geröstet worden, und zwar mit Zunahme des Gewichts. Denn die (nur für einzelne Versuche) mitgetheilten Details⁵⁾ über die Menge

¹⁾ Karsten's Archiv XVI, 54—58.

²⁾ Verh. d. naturhist. Ver. f. Rheinl. u. Westf. XII, 223.

³⁾ Ist das Atomgewicht des Antimons, Sb, 120 oder 122? Beantwortet von Dr. Friedrich Kessler, Gewerbeschuldirector. Bochum, 1879. Verlag von A. Stumpf.

⁴⁾ Proceedings 48, 49.

⁵⁾ Proceedings 31—35.

kohligen Rückstandes (Koke), welchen nach der Conversion die occludirte Weinsteinssäure hinterliess, würden, ohne Annahme von Gewichtszunahme, zu dem Paradoxon führen, dass die bei 130° getrocknete Weinsteinssäure bei 32 pCt. C einmal 52 pCt., ein andermal 75 pCt. Koke gegeben habe. Die Antimontrisulfidmenge ist also stets zu hoch, das Atomgewicht Sb zu niedrig gefunden worden.

Bei dieser Weise, Antimontrisulfid zu bestimmen, verliert die dritte Reihe, Analysen von Antimontrichlorid nach Sb, wo noch ausserdem die sich ergebenden Antimongehalte (nach Correction eines Druckfehlers) um 0.3 pro 100 Chlorantimon variiren (was einer Divergenz von vier Einheiten im Atomgewicht Sb, direct berechnet, entspricht) alles Zutrauen.

In der zweiten, vierten und fünften Versuchsreihe analysirt Cooke Chlor-, Brom- und Jodantimon nach den betreffenden Haloiden durch Silber, indem das Silberhaloid direct aus der weinsteinsäuren Lösung, ohne vorherige Abscheidung des Antimons niedergeschlagen wird. Hier musste die Menge des Niederschlags durch Occlusion des schwer löslichen $\text{AgSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, dessen Existenz Cooke erst am Schlusse seiner ganzen Untersuchung von Neuem entdeckt, zu hoch ausfallen. Cooke lässt dessen ungeachtet die Brom- und Jodbestimmungen, welche $\text{Sb} = 120$ (letztere übrigens mit einer Divergenz von 1.5 Wasserstoffeinheiten) ergeben haben, in ihrem Rechte und rectificirt nur die früheren 17 Chlorbestimmungen, welche $\text{Sb} = 122$ gaben, durch nachträgliche zwei Chlorbestimmungen in einer (freilich in einem Exsiccator über Schwefelsäure, aber) mindestens ein halbes Jahr aufbewahrten Probe Chlorantimon. Indem Cooke aber doch keinen andern Weg wählt, sondern glaubt, die Occlusion von $\text{AgSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ durch einen „gänzlich fehlenden“ Ueberschuss von Silberlösung zu vermeiden, findet er nun 0.2 pCt. Chlor weniger wie früher, und, ohne zu begründen, warum diese Differenz nicht auch von angezogenem Wasser herrühren könne, wird sie für Sauerstoff, d. h. das Chlorid für oxydhaltig erklärt, und ergiebt diese neue Analyse des Chlorantimons dann ebenfalls $\text{Sb} = 120$. Dieses genüge zur Charakteristik der Cooke'schen Arbeit.

Vorgenannte Untersuchungen von Schneider und von Cooke sind also die eine im Material, die andere in den Methoden hinfällig, und vermögen Nichts zu beweisen gegenüber einer Arbeit, wie sie Dexter geliefert hat. Bei dem sehr günstigen Umstande, dass hier alle Operationen in ein und demselben Gefässe vorgenommen wurden, und trotz des ungünstigen Verhältnisses, dass einem Fehler von eins pro mille Endprodukt eine Differenz von 0.58 Wasserstoffeinheiten im Atomgewicht entspricht, variirt letzteres nur zwischen 122.24 und 122.48. Auch den anderen Versuchen gegenüber vielleicht geringen Spielraum in der Substanzmenge, 1.5 bis 3.3 g finde ich unbedenklich, da

gerade die höchste Menge wieder das mittlere Atomgewicht liefert. Endlich hat Dexter, wie man bei aufmerksamem Nachlesen seiner Abhandlung bemerken wird, vollkommen logisch die Abwesenheit der von anderen Seiten als möglich behaupteten Verunreinigung des Endproduktes durch Antimontrioxyd nachgewiesen. Durch die Untersuchung von Dexter ist daher meiner Ansicht nach $Sb = 122.3$ völlig gesichert.

Die Bestimmung von Dumas kann angefochten werden, wenn man bedenkt, dass beim Titriren der weinsteinsäuren Lösung des Antimontrichlorid mit Silbernitrat auch gleich anfänglich das schwer lösliche $AgSbO_4 \cdot 4H_2O$ occludirt, und dadurch der Silberverbrauch erhöht worden sein kann. Nach vergleichenden Versuchen, welche ich in dieser Richtung, allerdings nur für eine bestimmte Verdünnung (0.8 g Antimon in 300 Wasser) vorgenommen habe, könnte dadurch der Silberverbrauch um 1.12 pro mille Silber erhöht und daher das Atomgewicht Sb um 0.25 Wasserstoffeinheiten zu niedrig gefunden sein. (Wenn man Chlor-, Brom- oder Jodantimon mit Silber analysirt oder titirt, so entspricht einem Fehler von eins pro mille Silberhaloid oder Silber eine Differenz von beziehungsweise 0.23, 0.36 oder 0.50 Wasserstoffeinheiten im Atomgewicht.) Gestattet man diese Correction, so rectificirt sich die Zahl von Dumas auf $Sb = 122.25$, kommt also der von Dexter möglichst nahe. Der Einwurf, das Dumas' Antimontrichlorid durch Antimontrioxyd verunreinigt gewesen, scheint mir nicht haltbar, da Dumas generell die durch Wasser zersetzbaren Chloride, also wohl auch das Antimontrichlorid zuvor in trockenem Chlorwasserstoff erhitzte.

Bezüglich meiner Bestimmung verweise ich auf meine frühere Abhandlung. Einwände von geringerer Bedeutung, welche dagegen erhoben werden könnten, habe ich durch neue qualitative und quantitative Versuche, deren Mittheilung hier zu weit führen würde, und welche ich ausführlich in meiner oben genannten Schrift beschrieben habe, widerlegt.

Das Atomgewicht des Antimons kann also nach den übereinstimmenden Resultaten von Dexter, Dumas und mir für $O = 16$, $Sb = 122.3$, oder für $H = 1$, $O = 15.96$, $Sb = 122$, wie bisher, unbedenklich angenommen werden.

Bochum, im April 1879.