

359. J. Bongartz: Atomgewichtsbestimmung des Antimons.

[Aus dem unorganischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 17. Juli; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Bestimmung des Atomgewichts des Antimons hat bekanntlich seit einer Reihe von Jahren eine Anzahl von Chemikern beschäftigt. Nächst Berzelius, dessen Arbeiten das Atomgewicht 129 lieferten war es Schneider¹⁾, welcher im Jahre 1856 das Atomgewicht des Antimons revidirte. Schneider benutzte als Ausgangsmaterial einen natürlich vorkommenden, fast reinen Antimonglanz und bestimmte durch vorsichtiges Glühen im Wasserstoffstrom dessen Glühverlust, wobei metallisches Antimon zurückblieb. Das Mittel aus seinen Versuchen betrug 120.3. Die im Jahre 1857 publicirten Versuche von Dexter²⁾ lieferten als Mittel 122.33. Dexter wählte als Ausgangssubstanz chemisch reines Antimon, welches er durch Reduktion von Antimonsäurehydrat in einem mit Russ ausgefütterten Tiegel darstellte und durch wiederholtes Umschmelzen des Regulus mit Antimonsäure reinigte. Zur Ausführung seiner Bestimmungen wandte Dexter die schon von Berzelius benutzte Methode der Ueberführung gewogener Mengen von metallischem Antimon in Antimonsäure und durch nachheriges Glühen in Antimontetroxyd an. Bunsen, welcher diese Methode früher zur quantitativen Bestimmung von Antimon empfohlen hat, verwirft dieselbe in neuerer Zeit³⁾, da nach seinen eingehenden Versuchen die Temperatur, bei welcher Antimontetroxyd übergeht, der Temperatur, bei welcher letzteres wieder Sauerstoff abgibt, um in Antimontrioxyd überzugehen, sich sehr nähert, so dass genaue Antimonbestimmungen nach dieser Methode nicht möglich sind.

Dumas⁴⁾ fand durch maassanalytische Bestimmung des Chlors in einer Lösung von Antimonchlorür in Weinsäure, nahezu übereinstimmend mit Dexter, die Zahl 122.

Kessler⁵⁾ wandte ebenfalls eine maassanalytische Methode zur Bestimmung des Antimons in seinen Verbindungen an und erhielt die Zahl 122,37. Eine spätere Kritik Kessler's⁶⁾ veranlasste Schneider⁷⁾

1) Pogg. Ann. 97, 483 und 98, 293.

2) ibid. 100, 563.

3) Ann. Chem. Pharm. 192, 317.

4) Ann. Chem. Phys. 55, 175.

5) Pogg. Ann. 113, 134.

6) Ist das Atomgewicht des Antimon 120 oder 122? beantwortet von F. Kessler, Gewerbeschuldirektor in Bochum. Verlag A. Stumpf.

7) Ueber das Atomgewicht des Antimons. Eine chemische Skizze von Prof. Schneider. Berlin 1880. Guttman'sche Buchhandlung.

seine Arbeit einer nochmaligen Revision zu unterziehen. Er wählte hierzu wiederum einen natürlich vorkommenden Spiesglanz, dessen reinste Fragmente in ein homogenes Pulver verwandelt und auf Verunreinigungen untersucht wurden. Diese Verunreinigungen, welche nahezu 0.2 pCt. betragen, wurden von dem erhaltenen Reduktionsrückstände in Abzug gebracht. Das Mittel aus diesen Versuchen ergab 120.182.

Cooke¹⁾, welcher im Jahre 1873 das Ergebniss seiner umfassenden Arbeiten veröffentlichte, kam zu der Zahl 120. Gleich Schneider führte derselbe die Reduktion von, auf künstlichem Wege erhaltenen Schwefelantimon im Wasserstoffstrom aus, sodann bestimmte er die Menge von Antimontrisulfid, welche man aus Antimonchlorür durch Fällen mit Schwefelwasserstoff erhält; ausserdem wurden noch Bestimmungen von Chlor, Brom und Jod in den entsprechenden Halogenverbindungen ausgeführt. Durch die Kritik Kessler's veranlasst, unterwarf Cooke²⁾ im Jahre 1880 nochmals, und zwar die von allen Halogenverbindungen des Antimon's am leichtesten rein darzustellende Verbindung, das Bromantimon, einer maasse- und gewichtsanalytischen Bestimmung auf Brom, wobei er wiederum zu der Zahl 120 gelangte. Schliesslich ist noch einer im vorigen Jahre erschienenen Arbeit von F. Pfeifer³⁾ Erwähnung zu thun, welcher bei Gelegenheit seiner Versuche über das explosible Antimon, durch gleichzeitiges Einschalten einer Silber- und Antimonlösung in einen elektrischen Stromkreis, die in gleicher Zeitdauer abgeschiedenen Mengen von Silber und Antimon wog und diese Mengen nach folgender Gleichung in Relation brachte: $3 \text{ Ag} : \text{Sb} = \text{reducirtes Silber} : \text{reducirtem Antimon}$. Pfeifer gelangte auf diesem Wege zu der Zahl 121.01.

Die in neuester Zeit von Hrn. Prof. Classen⁴⁾ ausgeführte Arbeit über die Bestimmung von Schwefelmetallen durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs mittelst Wasserstoffsuperoxyd, gaben Veranlassung, dass ich auf dessen Anregung das Atomgewicht des Antimon's nochmals zu bestimmen versuchte. Es wurde reines metallisches Antimon in Schwefelantimon übergeführt und in diesem der Schwefel, resp. die sich mit Salzsäure entwickelnde Menge Schwefelwasserstoff nach obiger Methode bestimmt. Wie schon Herr Prof. Classen in der citirten Abhandlung durch Versuche bewiesen hat, ist es hierbei gleichgültig,

1) *Proceed. of the Americ. Acad.* XIII, 1—71.

2) *Proc. Americ. Acad.* 1880, 251.

3) *Zeitschr. anal. Chem.* 21, 626.

4) A. Classen und O. Bauer: Ueber die Anwendbarkeit des Wasserstoffsuperoxyds in der analytischen Chemie. *Diese Berichte* XVI, 1061.

ob dem Antimon Trisulfid, Pentasulfid oder Schwefel beigemischt sind. Die Vorzüge dieses Verfahrens bestehen sowohl in der Anwendbarkeit beliebig grosser Mengen von Antimon, als auch darin, dass das Endprodukt, das Baryumsulfat, leicht absolut rein zu erhalten ist und dass dasselbe durch seine schön krystallinische Beschaffenheit sehr genaue Schwefelbestimmungen möglich macht.

Zur Darstellung des metallischen Antimons wurde reines Chlorantimon (durch 6 bis 8 maliges Fraktionieren gereinigt) mit reinem überschüssigem Schwefelammonium in einer grossen Platinschale digerirt und das Antimon, nach der Methode von Hrn. Prof. Classen, elektrolytisch abgeschieden. Ich wandte hierzu eine Siemens'sche magnetoelektrische Maschine an und erhielt das Antimon in grösserer Menge in glänzenden Lamellen, welche nach gehörigem Auswaschen mit Wasser resp. Alkohol getrocknet wurden. Um das erhaltene Antimon von etwa anhaftendem Schwefel zu reinigen, wurde dasselbe im Achatmörser fein gepulvert, mit reinem Natriumcarbonat innig vermengt und über der Bunsen'schen Lampe geschmolzen. Der Antimonregulus wurde noch einige Zeit mit verdünnter Salzsäure behandelt, mit Seesand abgerieben, getrocknet und in ein äusserst feines Pulver verwandelt.

Zur Vermeidung der Anwendung von Salzsäure und der hierdurch bedingten Uebelstände bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff wurde das gewogene Antimon direkt mit einer concentrirten Lösung von Schwefelkalium in der Wärme behandelt. Die Auflösung des Metalls erfolgte, je nach der Menge desselben und der Concentration des Schwefelkaliums, in mehreren Stunden bis zu einem Tage. Durch die erhaltene Lösung wurde noch, zur Ueberführung etwa vorhandenen Kalihydrats in Kaliumsulfhydrat, Schwefelwasserstoff eingeleitet, dieselbe dann stark verdünnt und unter fortwährendem Umrühren verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion hinzugefügt. Zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs wurde einige Zeit Luft durchgeleitet, der Niederschlag abfiltrirt und so lange ausgewaschen, bis im Filtrat weder Schwefelwasserstoff noch Schwefelsäure nachgewiesen werden konnte. Die erhaltenen Filtrate enthielten keine Spur von Antimon gelöst.

Zur Bestimmung des Schwefels in dem erhaltenen Schwefelantimon wandte ich den von Prof. Classen¹⁾ angegebenen Apparat an und verfuhr im Uebrigen genau nach seinen, in der oben citirten Abhandlung enthaltenen, Angaben. Um ein Entweichen von Spuren von Schwefelwasserstoff gänzlich zu verhüten, brachte ich noch am oberen Ende der mit Perlen gefüllten Absorptionsröhre ein kleines U-Rohr an, welches mit ammoniakalischem Wasserstoffsperoxyd gefüllt war.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1069.

Auch versah ich noch die Ausflussöffnung der Absorptionsröhre mit einem Sicherheitsrohr, welches bis zum Boden eines, theilweise mit ammoniakalischer Wasserstoffsperoxydlösung gefüllten Becherglases reichte.

Unter Annahme des Atomgewichts 120, müssen nach der Formel:



100 Theile Antimon = 290.75 Theile Baryumsulfat = 39.97 Theile Schwefel liefern¹⁾.

Nimmt man dagegen die Zahl 122 als Atomgewicht des Antimons an, so liefern 100 Theile Antimon = 285.98 Theile Baryumsulfat = 39.32 Theile Schwefel.

Die Differenz ist mithin 4.77 Theile Baryumsulfat oder 0.65 pCt. Schwefel.

Resultate:

Angewandt Antimon	Gefunden Baryumsulfat	100 Antimon entsprechen:		Atomgewicht
		Baryumsulfat	Schwefel	
1.4921	4.3325	290.362	39.918	120.170
0.6132	1.7807	290.394	39.922	120.157
0.5388	1.5655	290.553	39.944	120.091
1.2118	3.5205	290.518	39.931	120.106
0.9570	2.7800	290.491	39.936	120.114
0.6487	1.8835	290.349	39.916	120.175
0.7280	2.1100	289.835	39.844	120.390
0.9535	2.7655	290.036	39.873	120.305
1.0275	2.9800	290.024	39.871	120.310
0.9635	2.7980	290.399	39.923	120.155
0.9255	2.6865	290.275	39.900	120.206
0.7635	2.2175	290.438	39.928	120.139

Das Mittel aus den 12 Bestimmungen ist demnach 120.193.

Aachen, den 16. Juli 1883.

¹⁾ Ba = 136.8. S = 31.98. O = 15.96.