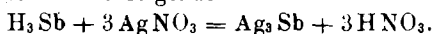


## 227. Hans Reckleben: Über die Einwirkung von Antimonwasserstoff auf verdünnte Silberlösung.

[Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann,  
Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 19. April 1909.)

In dem Bericht über die Entdeckung des Antimonwasserstoffs erwähnt Pfaff<sup>1)</sup> bereits, daß Silberlösungen von diesem Gase geschwärzt werden. Der dabei entstehende Silberniederschlag soll nach Simon<sup>2)</sup> sämtliches Antimon enthalten und gemäß der Untersuchung von Lassaigue<sup>3)</sup> die Zusammensetzung  $\text{Ag}_3\text{Sb}$  haben, woraus für das Gas die Formel  $\text{H}_3\text{Sb}$  abgeleitet wurde. Der Reaktionsvorgang sollte also folgender sein:



Obgleich nun von verschiedenen Seiten<sup>4)</sup> darauf hingewiesen ist, daß diese Reaktion keineswegs so glatt und eindeutig verlaufe, so ist doch in den modernen Lehrbüchern immer wieder die obige Formel für den Reaktionsverlauf angegeben und teilweise sogar eine auf dieser unsicheren Grundlage basierende Vorschrift für die Analyse gemacht worden. Daher war es notwendig, die Einwirkung des Antimonwasserstoffs auf verdünnte Silberlösungen eingehender zu studieren, um den Mechanismus der Reaktion aufzuklären<sup>5)</sup>. Es war hierbei zu erwarten, daß die in der Literatur vorkommenden Widersprüche<sup>6)</sup> durch eine neben der Hauptreaktion verlaufende Nebenreaktion bedingt werden, über deren Natur also Klarheit zu schaffen wäre.

Das zu diesen Versuchen benutzte Gas wurde nach der Vorschrift von Stock, Doht und Guttman<sup>7)</sup> dargestellt. Die sonst angewandten Apparate und Versuchsbedingungen sind im allgemeinen dieselben wie bei den früheren Arbeiten über Arsenwasserstoff<sup>8)</sup>.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. **42**, 339 [1837].    <sup>2)</sup> Ibid. **42**, 563 [1837].

<sup>3)</sup> Journ. Chim. Méd. **17**, 443 [1840]; Berzelius. Jahresbericht **21**, 155 [1842].

<sup>4)</sup> Jones, Journ. Chem. Soc. **29**, 693 [1876]; Reichardt. Arch. d. Pharm. **217**, 7 [1880]; Bartels, Inaug.-Diss. Berlin 1889, S. 31; Vitali, L'Orosi **15**, 397 [1892]; Chem. Zentralbl. **1893**, I, 466.

<sup>5)</sup> Der praktische Teil dieser Arbeit wurde gemeinschaftlich mit Hrn. A. Güttich bearbeitet. (Vergl. A. Güttich, Inaug.-Diss. Leipzig 1909.)

<sup>6)</sup> s. Ann. 4.

<sup>7)</sup> Diese Berichte **35**, 2273 [1902]; **37**, 885 [1904].

<sup>8)</sup> H. Reckleben und G. Lockemann, Ztschr. für angew. Chem. **19**, 275 [1906]; Ztschr. für anal. Chem. **46**, 671 [1907] (gemeinsam mit A. Eckardt); **47**, 105, 126 [1908].

Aus den dort angeführten Gründen kann daher der dem Gas beigemengte freie Wasserstoff eine irgendwie in Betracht kommende Silberabscheidung nicht hervorrufen; ebenso kann eine Lösung abgesetzten Silbers durch die bei der Reaktion freiwerdende Salpetersäure nicht stattfinden. Da Millons<sup>1)</sup> Angabe, metallisches Antimon werde von stark verdünnter Salpetersäure in der Kälte nicht angegriffen, durch besondere Versuche ihre Bestätigung fand, so war anzunehmen, daß auch das Gemisch oder die Verbindung von Antimon und Silber sich ebenso verhalten würde.

Die Oxydation des Antimonwasserstoffs durch die verdünnte Salpetersäure, sowie ein Zerfall desselben in Antimon und Wasserstoff, der ja sonst bei einem feuchten Gasgemisch relativ leicht eintritt<sup>2)</sup>, gehen viel zu langsam vor sich, als daß sie bei der fast momentan erfolgenden Zersetzung des Antimonwasserstoffs durch Silbernitrat in Frage kommen könnten.

Da nun Bartels und Vitali<sup>3)</sup> gefunden hatten, daß der Antimon-Silber-Niederschlag sauerstoffhaltig sei, so wurde einerseits festgestellt, daß durch ihn aus Jodkalium in saurer Lösung kein Jod freigemacht wird, daß die sauerstoffhaltige Antimonverbindung also nur Antimonhydroxyd und keine Antimonsäure sein kann; andererseits wurde geprüft, ob überhaupt unter den obwaltenden Umständen eine Entstehung von Antimonsäure zu erwarten wäre<sup>4)</sup>.

Dazu wurden je 10 ccm Salpetersäure von ca. 30%, 10% und 1%  $N_2O_5$  mit je 40 ccm einer wäßrigen Lösung von 0.007%  $Sb_2O_3$  versetzt und mit Hilfe der Rosvay-Lungeschen Naphthylamin-sulfamilsäure-Lösung<sup>5)</sup> geprüft, ob und wann die Reaktion auf salpetrige Säure eintritt. Bei der ersten Probe war dies nach drei, bei der zweiten nach zehn Stunden der Fall, bei der dritten aber noch nicht einmal nach Verlauf einer Woche.

Daß die Salpetersäure bei der Absorption des Antimonwasserstoffs durch Silbernitrat mit keiner der in Betracht kommenden Substanzen reagiert, geht außerdem daraus hervor, daß eine Prüfung des Reaktionsgemisches auf salpetrige Säure stets ein negatives Resultat ergab.

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [3] 6, 101 [1892].

<sup>2)</sup> Stock und Guttmann, diese Berichte 37, 889 [1904].

<sup>3)</sup> s. S. 1458, Anm. 4.

<sup>4)</sup> Über die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Antimonhydroxyd waren Literaturangaben nicht zu finden.

<sup>5)</sup> Ztschr. für angew. Chem. 3, 666 [1889].

Was nun den Antimon-Silber-Niederschlag betrifft, so wollte Houzeau<sup>1)</sup> aus der darin enthaltenen Silbermenge den Gehalt des Gases an Antimonwasserstoff berechnen. Jones<sup>2)</sup> hingegen fand, daß darin bedeutend mehr Silber enthalten war, als der von Lassaigue angegebenen Zusammensetzung  $\text{Ag}_3\text{Sb}$  entspricht. Bartels und Vitali<sup>3)</sup> bestätigten diese Beobachtung und machten darauf aufmerksam, daß auch noch Sauerstoff darin enthalten sei. Bartels erblickt den Beweis dafür darin, daß bei der Analyse des getrockneten Niederschlages die Summe des gefundenen Antimons und Silbers nicht 100% ausmacht, der Rest also Sauerstoff und Wasserstoff sein müsse, und spricht die Antimonverbindung als  $\text{H}_3\text{SbO}$  an. Vitali hingegen schließt aus der Löslichkeit des dem Silber beigemengten Antimons in Salzsäure oder in Weinsäure, wobei keine Wasserstoffentwicklung zu beobachten war, daß alles Antimon als Hydroxyd vorhanden und dementsprechend die Reaktion nach der Gleichung:

$$\text{H}_3\text{Sb} + 6 \text{AgNO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = 6 \text{Ag} + \text{H}_3\text{SbO}_3 + 6 \text{HNO}_3,$$

verlaufen sei.

Da nun die Oxydationsstufe des Antimons für die Beurteilung der ganzen Reaktion höchst wichtig ist, so wurde nach einer Möglichkeit gefahndet, diese neben der Bestimmung des Antimons und des Silbers mit größtmöglicher Sicherheit festzustellen. Bei den Arbeiten mit Arsenwasserstoff<sup>3)</sup> war die analoge Frage dadurch gelöst, daß es gelang, sowohl das Arsen der Arsen-Silber-Verbindung wie auch die arsenige Säure mit Hilfe von ammoniakalischer Silberlösung quantitativ in Arsensäure überzuführen, wobei verschiedenen Oxydationsstufen des Arsens verschiedene Mengen abgeschiedenen Silbers äquivalent waren. Das Arsen des Arsen Silbers verhielt sich dabei vollkommen wie metallisches Arsen. Bei der großen Analogie zwischen Arsen und Antimon sollte man also erwarten, daß sich das Antimon des Antimonsilbers ebenfalls wie metallisches Antimon verhalten würde. Nun soll nach H. Erdmann<sup>4)</sup> Antimonsilber gegen überschüssiges Silbernitrat beständig sein, während nach den Arbeiten von Poleck und Thümmel<sup>5)</sup>, sowie nach Angabe von Senderens<sup>6)</sup> metallisches Antimon auch von verdünntem Silbernitrat unter Abscheidung von Silber oxydiert wird. Wegen der geringen Löslichkeit des Antimonhydroxyds überzieht sich jedoch das Antimon damit, und die Oxydation bleibt trotz längeren Erhitzens unvollständig; andererseits würde

<sup>1)</sup> Compt. rend. **75**, 1823 [1872]; Ztschr. für anal. Chem. **12**, 312 [1873].

<sup>2)</sup> s. S. 1458, Anm. 4.

<sup>3)</sup> s. S. 1458, Anm. 8.

<sup>4)</sup> Anorg. Chemie, 4. Aufl., S. 696 [1906].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **16**, 2444 [1883].

<sup>6)</sup> Compt. rend. **104**, 504 [1887]; Bull. soc. chim. [3] **15**, 218 [1896].

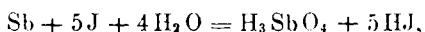
ein Zusatz von Weinsäure als Lösungsmittel zwar die Reaktion zu Ende zu führen ermöglichen, aber auch zu Fehlern Veranlassung geben können, da durch diese selbst in saurer Lösung beim Erwärmen etwas Silber ausgeschieden werden kann und daher aus der Menge des abgetrennten Silbers ein einwandfreier Schluß auf die Oxydationsstufe des Antimons nicht zu ziehen ist. Auch ammoniakalische Silberlösungen bieten hierbei keinen Vorteil, da bei diesen Weinsäure erst recht ausgeschlossen ist.

Ferner wird Antimonhydroxyd ebenfalls unter Silberabscheidung oxydiert und in Antimonsäure übergeführt; aber auch diese Oxydation ist nur dann eine vollständige, wenn Lösungen vorliegen. Aus diesen Gründen konnte hier nicht der gleiche Weg eingeschlagen werden, wie dies bei der analogen Reaktion des Arsenwasserstoffs geschehen war<sup>1)</sup>.

Ein Antimon-Silber-Niederschlag, wie er durch Einleiten von Antimonwasserstoff in verdünnte Silberlösung erhalten wird, verliert seine schwarze Farbe beim Behandeln mit Permanganat, Ferrisalzen oder Jodlösungen. Da nach neueren Erfahrungen, über die in nächster Zeit berichtet werden soll, eine Oxydation zu Antimonsäure bei nicht zu großem Überschuß des Oxydationsmittels nur dann vollständig verläuft, wenn man für eine Lösung des entstehenden oder vielleicht schon von Anfang an vorhandenen Antimonhydroxyds sorgt, so schien Jodlösung bei Gegenwart von Weinsäure am zweckmäßigsten zu sein. Hierbei geht, wie besondere Versuche zeigten, die Überführung sämtlichen Antimons in Antimonsäure glatt vonstatten, wenn man durch ein Rührwerk dafür sorgt, daß alle Teile des Antimon-Silber-Niederschlags mit der überschüssigen Jodlösung in Berührung kommen. Das dem Niederschlag beigemengte Silber wird dabei meist vollständig in AgJ übergeführt und als solches gewogen, während etwa darin enthaltenes, unverändertes Silber ihm vorher durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure zu entziehen und für sich zu bestimmen ist.

Zur Ermittlung des verbrauchten Jods wird die Flüssigkeit in bekannter Weise durch gemessene Brechweinsteinlösung entfärbt, vom Silberniederschlag abfiltriert und unter Zusatz von überschüssigem Bicarbonat mit Jodlösung titriert. Von der Gesamtmenge des Jods ist dann die der Brechweinsteinlösung und die dem Gewicht des Jodsilbers äquivalente Menge in Abzug zu bringen.

In derselben Weise läßt sich auch fein gepulvertes, metallisches Antimon durch Jod quantitativ in Antimonsäure überführen, wobei stets der Verbrauch an Jod mit der Theorie:



in guter Übereinstimmung steht:

<sup>1)</sup> Ztschr. für anal. Chem. **46**, 671 ff. [1907].

Nachdem durch diese Vorarbeiten die Möglichkeit, zu dem erstrebten Ziel zu gelangen, erwiesen war, wurden die Analysen in der Weise ausgeführt, daß der bei der Absorption des Antimonwasserstoffs in der Silberlösung entstehende Niederschlag, wie angegeben, quantitativ untersucht und außerdem sowohl in diesem wie auch in der Lösung<sup>1)</sup> das Antimon als Sulfid bestimmt wurde. Die dabei erhaltenen Resultate sind folgende:

	I	II	III	VI
g Sb in Lösung . . . . .	0.0023	0.0019	0.0021	0.0026
g Sb im Niederschlag . . . . .	0.1220	0.1147	0.1146	0.1144
g Ag » » . . . . .	0.6530	0.5954	0.5958	0.6089
cm <sup>n</sup> / <sub>10</sub> -Jod verbraucht <sup>2)</sup> . . . . .	23.0	20.7	21.0	21.4
Atomver- } Sb : J . . . . .	1 : 2.27	1 : 2.17	1 : 2.20	1 : 2.25
verhältnis } Sb : Ag . . . . .	1 : 5.85	1 : 5.68	1 : 5.68	1 : 5.79

Nach der Theorie von Lassaigne müßte das Atomverhältnis Sb : Ag = 1 : 3 und Sb : J = 1 : 5, nach der von Vitali aber Sb : Ag = 1 : 6 und Sb : J = 1 : 2 sein. Aus obigen Analysen ist ersichtlich, daß, wenn nur zwischen beiden zu wählen ist, der letzteren der Vorzug zu geben wäre, daß diese aber doch auch nicht völlig zutreffend ist. Danach scheint vielmehr die Oxydation des Antimons zu Hydroxyd ziemlich weit vorgeschritten, aber doch noch nicht ganz beendet zu sein.

Die schwarze Farbe des Niederschlages ließe allerdings eher vermuten, daß das darin enthaltene Antimon metallisch ausgefallen sei; aber daß diese nicht maßgeblich sein kann, erhellt aus einem Versuch, bei dem zu einem derartigen schwarzen Niederschlage ganz erstaunlich große Mengen von in Wasser suspendiertem, frisch gefälltem, weißem Antimonhydroxyd zugegeben werden können, bevor die Farbe einen etwas helleren Ton annimmt.

Auf Grund obiger Analysen kann man nun feststellen, wie weit in dem hier vorliegenden Falle das Antimon oxydiert ist. Läßt man die Möglichkeit eventuell vorhandener Oxydationsstufen zwischen dem Metall und dem Hydroxyd außer Betracht, so hat man das Reaktionsprodukt als ein Gemenge der beiden aufzufassen. Da das Hydroxyd durch 2 Jod, das Metall durch 5 Jod in Pentoxyd übergeführt wird,

<sup>1)</sup> Aus dieser ist vorher das Silber auszufällen und, damit dabei kein Antimon mitgerissen wird, ein sehr großer Überschuß von Weinsäure zuzusetzen.

<sup>2)</sup> Nach Abzug der der Brechweinsteinlösung und dem AgJ äquivalenten Jodmenge.

so kann aus der Bestimmung des Antimons (a) und des Jods (b) bzw. aus dem Atomverhältnis  $\frac{a}{120.2} : \frac{b}{123.9} = 1 : v$ , die Menge des Metalls (x) und des Oxyds (y) berechnet werden; denn aus den Gleichungen  $x + y = a$  und  $(5x + 2y) \frac{126.9}{120.2} = b$  ergibt sich  $x = \frac{a}{3} (v - 2)$  und  $y = \frac{a}{3} (5 - v)$ .

Da bereits nachgewiesen wurde, daß bei der Reaktion weder die reduzierende Wirkung des dem Gase beigemengten Wasserstoffs noch die Oxydationskraft der Salpetersäure einen meßbaren Einfluß ausüben konnte, so mußte das Metall nach der Reaktionsgleichung von Lassaigne, das Oxyd nach der von Vitali entstanden sein. Es läßt sich also danach berechnen, wieviel Silber ( $\frac{3x + 6y}{120.2} \cdot 107.88$ ) ausgefallen sein muß, und man hat durch Vergleich mit dem gefundenen Silber eine Kontrolle, ob der faktische Reaktionsvorgang der Annahme entspricht. Hiernach ergeben sich für die obigen Analysen folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	V.
g Sb als Metall . . . . .	0.0108	0.0066	0.0076	0.0096
g Sb als Oxyd . . . . .	0.1135	0.1100	0.1091	0.1074
g Ag ber. aus Sb . . . . .	0.0291	0.0178	0.0205	0.0259
g Ag ber. aus $H_3SbO_3$ . . . . .	0.6115	0.5926	0.5878	0.5786
g Ag ber. Sa . . . . .	0.6406	0.6104	0.6083	0.6045
g Ag gef. . . . .	0.6530	0.5954	0.5958	0.6089

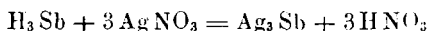
Es bleibt also trotz der ziemlich mannichfaltigen Operationen nur eine Differenz von  $\pm 0.7$ — $2.4$  % zwischen dem berechneten und dem gefundenen Silber, und somit ist die Annahme berechtigt, daß in der Tat das »Antimon« aus einem Gemenge von Metall und Oxyd besteht. Wenn Vitali nun die Beobachtung machte, daß sich sämtliches Antimon durch Salzsäure oder Weinsäure aus dem Niederschlage ohne Gasentwicklung herauslösen läßt, so erklärt sich das daraus, daß die geringe Menge des metallischen Antimons sich leicht bei Gegenwart von Luft<sup>1)</sup> löst, nicht aber, wenn man frisch ausgekochte Lösungsmittel verwendet und den Zutritt von Luft sorgfältig verhindert.

Durch die Oxydation eines großen Teiles des Antimons zu Hydroxyd ist es auch erklärlich, daß eine seiner Löslichkeit ent-

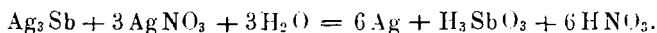
<sup>1)</sup> Proust, Pogg. Ann. 25, 186 [1806]. — Berzelius, Journ. Chem. u. Phys. 6, 144 [1812].

sprechende Quantität desselben in die Lösung übergeht. Wenn aber auch diese Menge in den obigen Analysen nur 1.6—2.2 % beträgt, so dürfte es doch nicht statthaft sein, daß in Lehrbüchern<sup>1)</sup> eine Vorschrift zur Analyse angegeben wird, die diesen löslichen Teil unberücksichtigt läßt. Denn in der Praxis, für die diese Vorschrift schließlich gelten soll, wird es sich in einem Gase stets nur um sehr geringe Mengen Antimon handeln und daher bei etwaiger Verwendung größerer Flüssigkeitsmengen ein erheblicher Teil oder gar alles  $\text{H}_3\text{SbO}_3$  in Lösung gehen.

Aus dem hier Mitgeteilten ergibt sich also, daß die allgemein verbreitete Ansicht, Silbernitrat wirke auf Antimonwasserstoff anders als auf Arsenwasserstoff, auf einem Irrtum beruht. In beiden Fällen ist die Reaktion genau die gleiche, indem neben dem ausgefallenen Silber ein Gemenge von viel Hydroxyd und wenig Metall (As bzw. Sb) entsteht. Der einzige Unterschied besteht nur darin, daß das schwer lösliche  $\text{H}_3\text{SbO}_3$  hauptsächlich im Niederschlag bleibt, während das leichter lösliche  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  in die Lösung übergeht. Es wird also zunächst nach L. Assaigne gemäß der Gleichung:



Antimonsilber ausfallen, das sich dann mit überschüssigem Silbernitrat nach folgendem Schema teilweise umsetzt:



[Lassaigne, dessen Originalabhandlung trotz mehrfacher Bemühungen nicht zugänglich war, hat vielleicht unter solchen Bedingungen gearbeitet, daß die zweite Reaktion bei ihm auf ein Minimum beschränkt blieb.]

Wir haben also als Endpunkt neben dem Silber ein Gemenge von viel  $\text{H}_3\text{SbO}_3$  mit wenig metallischem Antimon, während gleichzeitig eine nicht außer Betracht zu lassende Menge  $\text{H}_3\text{SbO}_3$  in Lösung geht.

<sup>1)</sup> z. B. Hempel, Gasanalytische Methoden 3. Aufl. S. 221 [1900]. — R. Otto, Anleitung zur Ausmittlung der Gifte 7. Aufl. S. 206 [1896].