

Untersuchungen über die quantitative Analyse des Antimontrisulfids und seiner Röstprodukte

Von

Dr. Ferruccio v. Bacho

Aus dem anorganisch-chemisch-technologischen Laboratorium der
k. k. Technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. November 1915)

Anlässlich einer Untersuchung über das Verhalten des reinen Sb_2S_3 bei der Röstung¹ ergab sich die Notwendigkeit, sich über die Genauigkeit der zur Verwendung gelangenden analytischen Methoden Klarheit zu verschaffen, um einen Anhaltspunkt über die Verlässlichkeit derselben zu gewinnen. Über die vorgenommenen Untersuchungen wird nun im folgenden berichtet.

Zur Prüfung der verschiedenen, später näher angeführten analytischen Methoden ging ich von reinem Sb_2S_3 aus, das bei der Fällung einer mit Weinsäure und Schwefelsäure versetzten Brechweinsteinlösung durch H_2S erhalten worden war. Zum Ansäuern wurde H_2SO_4 genommen, weil bei einem Vorversuche, Sb_2S_3 in größerer Menge aus salzsaurer Lösung zu fällen, ein chlorhaltiges Produkt erhalten worden war, welches das Chlor im Molekül gebunden enthielt und durch Waschen davon nicht zu befreien war.

Ein Versuch, die schwarze, leicht auswaschbare Modifikation des Sb_2S_3 nach der Vorschrift von Vortmann und

¹ Siehe »Beiträge zur Theorie der Antimonsulfidröstung« vom Verf.

Metz1¹ auch aus schwefelsaurer Lösung zu gewinnen, mißlang bei Anwendung einer 5 Gewichtsprozentige H_2SO_4 enthaltenden Lösung.

Das zuletzt mit Alkohol gewaschene Sb_2S_3 (etwa 15 g bei einer Fällung) wurde einer Vortrocknung am Wasserbade unterzogen und schließlich durch Erhitzen in einem trockenen Kohlendioxidstrome bei 230 bis 240° C. während 6 Stunden in eine sehr dichte schwarze Form vom Aussehen des natürlichen Grauspießglanzes übergeführt. Das Präparat wurde dann im Exsikkator aufbewahrt.

Auf seine Reinheit wurde wie nachstehend geprüft. — Etwa 1 g dieses Sb_2S_3 mit Wasser und einer kleinen Menge Soda gekocht, gab nach dem Filtrieren und Ansäuern des Filtrates mit HCl, bei Zusatz von $BaCl_2$ eine Spur einer Schwefelsäurereaktion, obwohl das Waschwasser sich früher völlig frei davon erwiesen hatte. Ein nachträgliches Waschen der trockenen und feingepulverten Substanz mit warmem, destillierten Wasser hatte kaum einen Erfolg. Da die Menge der H_2SO_4 eine äußerst geringe war, so stand nichts im Wege, dieses Präparat für die vorgenommenen Untersuchungen zu verwenden.

Beiläufig 0·5 g Sb_2S_3 wurden mit warmem Wasser digeriert und das Filtrat auf empfindliches Lackmuspapier einige Zeit einwirken gelassen; es zeigte vollständig neutrale Reaktion.

Quantitative Bestimmung des S.

Die Substanz wurde mit 25prozentiger HCl zersetzt, das entweichende H_2S -Gas in einer ammoniakalischen $AgNO_3$ -Lösung aufgefangen und das gefällte Ag_2S durch Reduktion in einer Wasserstoffatmosphäre in Metall übergeführt.

0·1258 g Sb_2S_3 lieferten 0·2411 g metallisches Ag,² entsprechend

	28·46 ⁰ / ₁₀ S
berechnet	28·58
	—————
Differenz	— 0·12 ⁰ / ₁₀ S

Quantitative Bestimmung des Sb.

Das Sb_2S_3 wurde unter einer Glasglocke mit Dämpfen von rauchender HNO_3 voroxydiert, dann bei Zimmertemperatur mit dieser Säure digeriert, der Säureüberschuß am Wasserbade vertrieben und der Rückstand bei 800° im elektrischen Tiegelglühofen in Sb_2O_4 übergeführt.

¹ Zeitschr. f. analyt. Ch., 44 (1905), p. 526.

² Ag = 107·93, S = 32·06, Sb = 120·2.

0·2621 g Probe gaben 0·2380 g Sb_2O_4 , entsprechend

	71·71% Sb ¹
berechnet.....	71·42
Differenz.....	+ 0·29% Sb

Gegenprobe:

Einwage 0·2397 g Sb_2O_4 erhalten 0·2177 g, entsprechend 71·73% Sb.
Differenz +0·31%.

Prüfung der analytischen Methoden.

Unter den verschiedenen Methoden, welche eine Bestimmung des Schwefels in säurelöslichen Sulfiden ermöglichen, führt zweifellos jene am raschesten zum Ziele, bei welcher die Schwefelverbindung mit Säure zersetzt und das entweichende H_2S -Gas in irgendeinem Absorptionsmittel aufgefangen und jodometrisch bestimmt wird; entweder so, daß man zum Auffangen des H_2S eine titrierte Lösung verwendet und nach der Absorption den Rest des noch unveränderten Reagens bestimmt, oder so, daß man das Absorptionsmittel in nicht gemessenem Überschusse nimmt, den absorbierten H_2S durch Säuren in Freiheit setzt und diesen dann volumetrisch bestimmt. Beide Methoden wurden auf ihre Genauigkeit einer Prüfung unterzogen.

Die Zersetzung der Substanz erfolgte in einem kleinen Kölbchen, welches mit einem schief aufsteigenden Rohre verbunden war, das dann nach abwärts gebogen in die Absorptionsvorrichtung mündete. Der schief aufsteigende Teil des Rohres steckte in einem Wasserkühler, der die Form eines weiteren, mit Korken verschlossenen Rohres hatte, das mit Zu- und Abflußröhren für das Kühlwasser versehen war.

Der Kautschukstopfen des Kölbchens hatte noch eine andere Bohrung, durch welche ein zweites Rohr gesteckt wurde, welches bis fast zum Boden des Kolbens reichte und, zur Verhinderung von Gasverlust, oben schleifenförmig gebogen war. Durch ein Kautschukrohrstückchen konnte diese Röhre entweder mit einem Trichter zum Einfüllen der Säure oder

¹ Ag = 107·93, S = 32·06, Sb = 120·2.

mit einem Kipp'schen Wasserstoffentwicklungsapparate zum Verdrängen der Luft und vollständigen Überleiten des H_2S in die Vorlage verbunden werden.

Als Absorptionsvorlage wurden je nach der angewendeten Methode ein oder zwei untereinander gasdicht verbundene kleine Erlenmeyerkolben verwendet.

Die Zersetzung des Sb_2S_3 erfolgte durch Kochen mit 25prozentiger HCl in einer Wasserstoffatmosphäre. Um festzustellen, ob H_2S unabsorbiert entweicht, war an die Absorptionsvorrichtung ein Kolben angeschlossen, der mit etwas alkalischer Bleiacetatlösung beschickt war. Dieser Kolben diente auch als hydraulisches Ventil, um eine Diffusion von Luft in die Vorlage hintanzuhalten.

Die Behandlung der Absorptionsflüssigkeit richtete sich nach der jeweilig angewendeten Methode. Nach beendeter Zersetzung konnte die Lösung, die im Zersetzungskolben zurückblieb, ohne weiteres für die Antimonbestimmung verwendet werden.

Als Maßflüssigkeit gelangte eine $n/_{10}$ Jodlösung zur Anwendung, deren Titer mit $n/_{10}$ arseniger Säure bestimmt war. Die Stellung der Normallösungen sowie alle später ausgeführten Titrationen erfolgten durch Rücktitration bis zum Verschwinden der Jodstärkeblaufärbung unter Verwendung möglichst gleicher Flüssigkeitsvolumina und annähernd gleicher Mengen von Stärkelösung.

A. Prüfung einiger S-Bestimmungsmethoden.

a) Ammoniakalische $CdSO_4$ -Lösung als Absorptionsmittel.¹

Das gefällte, abfiltrierte und gewaschene CdS wurde in ein Becherglas mit etwa 400 cm^3 luftfreiem, destillierten H_2O gebracht, mit 75 cm^3 HCl (20 cm^3 rauchender HCl und 55 cm^3 H_2O) zersetzt, die Flüssigkeit dann vorsichtig gerührt und der in Lösung befindliche H_2S rasch mit einem Überschuß an gemessener $n/_{10}$ Jodlösung versetzt, deren Rest mit $n/_{10}$ Thio-sulfatlösung zurücktitriert wurde.

¹ Ledebur, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien. 1911, p. 134 (γ).

Versuch Nr.	Einwage in g	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ Jodlösung in cm^3	Resultat in $\frac{0}{10}$	Differenz gegen den berechneten Wert in $\frac{0}{10}$
1	0·2130	37·65	28·33	-0·25
2	0·1883	33·12	28·20	-0·38

b) Absorption des H_2S durch eine alkalische As_2O_3 -Lösung.¹

Der Absorptionskolben wurde mit einem Gemisch von etwa $50\text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ arseniger Säure und 35 cm^3 einer zehnpromzentigen NaOH-Lösung beschickt. Nach beendeter Absorption wurde der Inhalt der Vorlagen mit H_2O auf etwa 300 cm^3 verdünnt, dann mit H_2SO_4 schwach angesäuert, filtriert, der Niederschlag mit KNO_3 haltigem H_2O gewaschen und im Filtrat nach Zusatz einer $NaHCO_3$ -Lösung der Überschuß an arseniger Säure mit $\frac{n}{10}$ Jodlösung titriert.

Einwage 0·1295 g Sb_2S_3 . Vorgelegt $49\cdot74\text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ arsenige Säure. Verbrauch an $\frac{n}{10}$ Jodlösung $36\cdot73\text{ cm}^3$. Somit wurden $13\cdot01\text{ cm}^3$ der $\frac{n}{10}$ arsenigen Säure als As_2S_3 gefällt.

	Gefunden	Berechnet	Differenz
S.....	$24\cdot15\frac{0}{10}$	$28\cdot58\frac{0}{10}$	$-4\cdot43\frac{0}{10}$

c) Absorption des H_2S durch eine ammoniakalische
 As_2O_3 -Lösung.

Bei dieser der früheren ganz ähnlichen Bestimmung diente als Absorptionsmittel eine gemessene Menge $\frac{n}{10}$ arseniger Säure, welche mit konzentrierter Ammoniaklösung in ausreichender Menge versetzt war.

Die entstandene Ammonsulfoarsenitlösung wurde in einen 250 cm^3 Maßkolben gespült, dann verdünnt, mit H_2SO_4 bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und bis zur Marke aufgefüllt.

¹ Fr. Mohr, Titrimethoden, 1886, p. 376, und Fresenius, Quant. chem. Analyse.

In einem aliquoten Teil des Filtrats wurde, nach Zusatz einer klaren Lösung von NaHCO_3 , der Rest an arseniger Säure mittels Jod bestimmt.

Einwage 0.1256 g Sb_2S_3 . Zusatz an $\frac{n}{10}$ arseniger Säure 49.93 cm^3 . Zur Rücktitration verbraucht 37.10 cm^3 $\frac{n}{10}$ Jodlösung.

	Gefunden	Berechnet	Differenz
S.....	24.56%	28.58%	-4.02%

Treadwell¹ gibt an, daß beim Ansäuern einer Alkalisulfoarsenitlösung nur dann kein Verlust an H_2S eintritt, wenn die Lösung hinlänglich verdünnt ist.

Nach Vanino und Griebel² wird ein solcher Verlust nur dann vermieden, wenn die Zersetzung einer solchen Lösung bei Gegenwart von viel Wasser in einer verschlossenen Flasche erfolgt.

Bei der angewendeten Verdünnung war nach dem Ansäuern ein starker H_2S -Geruch wahrnehmbar und das oberhalb der Lösung befindliche Gas reagierte deutlich auf Bleipapier. Es war somit kein Zweifel, daß das niedrige Resultat auf eine Verflüchtigung von H_2S beim Ansäuern der Lösung zurückzuführen war.

Ein Versuch, die Absorption des H_2S durch eine NaHCO_3 -haltige $\frac{n}{10}$ arsenige Säure zu bewirken, mißlang bei Anwendung von zwei Vorlagen, da ein Verlust an H_2S aus der zweiten Vorlage auch bei langsamem Gang des Versuches nachweisbar war.

Schneider³ erhält nach dieser letzten Methode richtige Resultate, wenn zur Absorption des H_2S die von Bunsen empfohlene Retorte mit zwei am Halse derselben angebrachten kugelförmigen Erweiterungen verwendet und dadurch die Einwirkungsdauer des H_2S auf die arsenige Säure verlängert wird.

Beim einfachen Durchleiten des H_2S durch eine neutrale Lösung von arseniger Säure ist die Absorption unvollständig.

¹ Analyt. Ch., I. Bd. Qualit. Anal., 2. Aufl., p. 189, Anmerkung 2.

² Zeitschr. f. analyt. Ch., Bd. 40 (1901), p. 589.

³ Poggend. Ann., Bd. 110 (1860), p. 634.

d) Absorption des H_2S durch Natronlauge.

Für diese Versuche gelangte nach einer von Professor B. Reinitzer angegebenen, im hiesigen Laboratorium eingeführten Methode, als Absorptionsmittel eine dreiprozentige Auflösung von NaOH in destilliertem, lufthaltigen Wasser zur Anwendung. Nach beendeter H_2S -Entwicklung wurde die Na_2S -haltige Lösung in eine stark verdünnte, überschüssige $\frac{n}{10}$ Jodlösung eingegossen, welche genügend HCl enthält, um der Mischung beider Flüssigkeiten saure Reaktion zu erteilen, dann wurde mit einem Glasstabe vorsichtig gerührt und der Jodüberschuß mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung zurückgemessen.

Versuch Nr.	Einwage in g	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ Jodlösung in cm^3	Resultat in $\frac{o}{10}$	Differenz gegen den berechneten Wert in $\frac{o}{10}$
5	0·2265	39·81	28·17	-0·41
6	0·2115	37·11	28·13	-0·45

Für die nächste Reihe von Versuchen wurde das NaOH in durch längeres Kochen luftfrei gemachtem Wasser gelöst und sofort zur Absorption benützt. Die alkalisulfidhaltige Lösung wurde in eine angesäuerte überschüssige $\frac{n}{10}$ Jodlösung, die mit $100\ cm^3$ ebenfalls luftfreiem Wasser verdünnt war, auf einmal eingegossen, dann mit einem Glasstabe gerührt und das unverbrauchte Jod mit $\frac{n}{10}$ Thio-sulfatlösung bestimmt. Das Ergebnis war folgendes:

Versuch Nr.	Einwage in g	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ Jodlösung in cm^3	Resultat in $\frac{o}{10}$	Differenz gegen den berechneten Wert in $\frac{o}{10}$
7	0·1377	25·64	29·89	+1·31
8	0·1306	23·83	29·25	+0·67
9	0·1422	26·80	30·21	+1·63

Auffallend ist, daß bei dieser Versuchsreihe der Schwefelgehalt höher als nach der Formel ermittelt wurde. Die Ursache dieses Fehlers ist darin zu suchen, daß in einer nicht sehr stark verdünnten Jodlösung die Möglichkeit vorhanden ist, daß der bei der Titration ausgeschiedene S einen Teil des Jods einhüllt¹ und der Reaktion mit Thiosulfat entzieht. Die einfachste Methode, um diese Fehlerquelle zu beseitigen, besteht nach Friedheim darin, die Jodlösung auf mindestens $\frac{1}{100}$ zu verdünnen. In der Folge wurde diese Bedingung stets eingehalten und höhere als die theoretischen Werte nicht mehr erhalten, woraus sich die Richtigkeit der Friedheim'schen Angabe ergibt.

Für die nächsten Bestimmungen erfolgte die Auflösung des NaOH in luftfreiem Wasser. Die alkalische Na_2S -Lösung wurde sodann in ein Becherglas gespült, mit ausgekochtem H_2O stark verdünnt, dann mit HCl angesäuert und der freie H_2S mit Jod titriert.

Nach O. Brunck² gibt die direkte Titration von H_2S immer zu niedrige Werte, weil die Gegenwart von Jodionen die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes katalytisch beschleunigt und somit ein Teil des H_2S bereits durch den Luftsauerstoff zu S oxydiert wird. Um diesen Verlust möglichst gering zu gestalten, wurde die angesäuerte Lösung rasch mit einem Jodüberschusse bis zur ausgesprochenen Gelbfärbung derselben versetzt und der Jodrest wurde dann wie gewöhnlich mit Thiosulfatlösung bestimmt.

Die Ergebnisse sind folgende:

Versuch Nr.	Einwage in g	Verbrauch an $\frac{1}{10}$ Jodlösung in cm^3	Resultat in %	Differenz gegen den berechneten Wert in %
10	0·0757	13·39	28·35	-0·23
11	0·0960	17·05	28·47	-0·11
12	0·1044	18·24	28·01	-0·57

¹ Kühling, Lehrbuch der Maßanalyse. — Friedheim, Leitfaden f. d. quant. chem. Analyse. — Treadwell, Kurzes Lehrbuch d. analyt. Ch., II. Bd. — Brunck, Zeitschr. f. analyt. Ch. (1906), p. 541.

² Zeitschr. f. analyt. Ch., Bd. 45 (1906), p. 541.

Genau wie die letzten Bestimmungen wurde auch die nachfolgende Analyse ausgeführt, nur wurde zum Verdünnen der alkalischen Na_2S -Lösung lufthaltiges H_2O verwendet.

13. Einwage 0.1058 g . Verbrauch an $\frac{n}{10}$ Jodlösung 18.45 cm^3 .

	Gefunden	Berechnet	Differenz
S.....	27.95%	28.58%	-0.63%

Für die nächste Bestimmung wurde wieder luftfreies H_2O zum Verdünnen genommen, nur erfolgte die Zersetzung der Alkalisulfidlösung mit Essigsäure. Die analytischen Daten sind folgende:

14. Einwage 0.0618 g . Verbrauch an $\frac{n}{10}$ Jodlösung 10.82 cm^3 .

	Gefunden	Berechnet	Differenz
S.....	28.07%	28.58%	-0.51%

Bei der nächsten Versuchsreihe wurde die alkalische Na_2S -Lösung zum Unterschiede von der früheren Ausführung in dünnem Strahle, unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe, in eine überschüssige, stark verdünnte, mit Säure versetzte $\frac{n}{10}$ Jodlösung einfließen gelassen und das verbrauchte Jod durch Restanalyse mittels Thiosulfat gemessen. Die Jodlösung war mit luftfreiem H_2O stark verdünnt. Bei Analyse 15 wurde zum Ansäuern Essigsäure, bei Analysen 16 und 17 dagegen HCl verwendet.

Versuch Nr.	Einwage in g	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ Jodlösung in cm^3	Resultat in $\%$	Differenz gegen den berechneten Wert in $\%$
15	0.0980	17.26	28.23	-0.35
16	0.0991	17.49	28.29	-0.29
17	0.1632	28.72	28.21	-0.37

e) Absorption des H_2S durch eine ammoniakalische CuSO_4 -Lösung.

Zur Absorption des H_2S gelangte eine $\frac{n}{3}$ CuSO_4 -Lösung, welche mit NH_3 bis zum Eintritt völliger Lösung versetzt

war, zur Anwendung. Die CuSO_4 -Lösung wurde nach Moser¹ jodometrisch auf ihre Reinheit wie folgt geprüft.

Etwa 12 cm^3 der $\frac{n}{5}$ CuSO_4 -Lösung wurden in eine 250 cm^3 -Stöpselflasche gebracht, auf 50 cm^3 verdünnt, mit 5 cm^3 H_2SO_4 (1:10) und hierauf mit 2 g festem Jodkalium versetzt und nach 2 Minuten, wobei die Lösung fortwährend sachte umgeschwenkt wurde, das ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung bis auf eine schwache Gelbfärbung gebunden, dann nach Zusatz von Stärkelösung bis zur Entfärbung fertig titriert.

Drei sowohl untereinander als auch mit dem theoretischen CuSO_4 -Gehalte der Lösung gut übereinstimmende Resultate bewiesen die Reinheit des angewendeten CuSO_4 .

Die Zersetzung des Sb_2S_3 mittels HCl erfolgte genau so wie bei den früheren Bestimmungen. Der Inhalt beider Absorptionsvorlagen wurde in einen 250 cm^3 -Maßkolben gespült, mit H_2SO_4 bis zum Verschwinden der charakteristischen Blaufärbung des Cupriammonsulfats versetzt, dann bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. In einem aliquoten Teile des Filtrates wurde das nicht gefällte CuSO_4 jodometrisch bestimmt und aus der Differenz der S-Gehalt des Sb_2S_3 berechnet.

18. Einwage 0.4594 g Sb_2S_3 .

Beide Vorlagen waren beschickt mit $40.93 \text{ cm}^3 \frac{n}{5} \text{ CuSO}_4$

Verbrauch an $\frac{n}{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung

$56.92 \text{ cm}^3 \dots\dots\dots 28.46 \text{ cm}^3 \frac{n}{5} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Das gefällte CuS entspricht $\dots\dots\dots 21.47 \text{ cm}^3 \frac{n}{5} \text{ CuSO}_4$ -Lösung.

	Gefunden	Berechnet	Differenz
S.....	29.97%	28.58%	+1.39%

Um die Erklärung für diese bedeutende Differenz zu finden, wurde untersucht, ob die Gegenwart von Alkalisulfat, welches ja bei der Neutralisation der Kupferammonlösung entsteht, die jodometrische Bestimmung des CuSO_4 beeinflusst. Zu diesem Zwecke wurden etwa 12 cm^3 der $\frac{n}{5} \text{ CuSO}_4$ -Lösung, auf 50 cm^3 verdünnt, in eine Stöpselflasche gebracht, hierauf 4 g reines K_2SO_4 , das noch stärker

¹ Zeitschr. f. analyt. Ch., Bd. 43 (1904), p. 597.

ionisiert ist als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und daher noch stärker wirkt als dieses Salz, zugefügt und sonst wie bei der Titerstellung der CuSO_4 -Lösung verfahren.

Verwendete $\frac{n}{5}$ CuSO_4 -Lösung 11.98 cm^3 gleich $\frac{n}{10}$ Lösung.... 23.96 cm^3
 Verbraucht an $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung 23.85 cm^3
 Nach 10 Minuten war die Jodstärkereaktion wieder sichtbar und erforderte zur Entfärbung noch einen Tropfen $\frac{n}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, somit beträgt die Gesamtmenge der verbrauchten $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung..... 23.90 cm^3

Hierauf wurde versucht, ob die Gegenwart anderer Elektrolyte von störendem Einflusse auf die Titration wäre.

Der Zusatz von 1 g NaCl hatte folgendes Ergebnis:

Angewendete $\frac{n}{5}$ CuSO_4 -Lösung 11.03 cm^3 , entsprechend..... 22.06 cm^3 $\frac{n}{10}$ Lösung.
 Verbraucht an $\frac{n}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung im ganzen.... 21.94 cm^3 .

Auch diesmal mußte 1 Tropfen Thiosulfatlösung nach 8 Minuten zugefügt werden, da nach dieser Zeit die Jodstärkereaktion wieder zum Vorschein kam.

Bei Wiederholung der Titration mit zugesetztem Ammonchlorid in der Menge von 1 g, verbrauchten 11.97 cm^3 $\frac{n}{5}$ gleich 23.94 cm^3 $\frac{n}{10}$ CuSO_4 -Lösung 24.01 cm^3 $\frac{n}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und das Gleichgewicht stellte sich ebenfalls nach 8 Minuten ein.

Noch ein Versuch, die Titration nach Zusatz von 1 g Seignettesalz vorzunehmen, hatte folgendes Ergebnis:

23.80 cm^3 $\frac{n}{10}$ CuSO_4 -Lösung erforderten bei sofortiger Titration der Lösung 23.84 cm^3 $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Nach Moser¹ tritt bei der Titration von CuSO_4 mittels Jod in verdünnter Lösung ein Zerfall des bei der Titration primär entstanden gedachten CuJ_2 in Cu_2J_2 und J viel langsamer als in konzentrierten Lösungen ein und bei sehr großer Verdünnung bleibt diese Spaltung des CuJ_2 gänzlich aus. Die Resultate sind je nach der Kupferkonzentration der Lösung Schwankungen unterworfen.

¹ Zeitschr. f. analyt. Ch., Bd. 43 (1904), p. 507.

Um festzustellen, inwieweit eine mäßige Verdünnung von Einfluß auf die jodometrische Kupferbestimmung wäre, wurde versucht, die Titration in einer verdünnteren Lösung vorzunehmen. Zu diesem Zweck wurden $8 \cdot 10 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10} \text{ CuSO}_4$ -Lösung auf 50 cm^3 verdünnt und der Cu-Gehalt wie früher gemessen.

Verbrauch an $\frac{n}{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung $8 \cdot 21 \text{ cm}^3$. Das Gleichgewicht stellte sich nach 12 Minuten ein.

Aus den letzten Versuchen ist zu ersehen, daß sowohl die Anwesenheit von Elektrolyten als auch eine Verdünnung der zu titrierenden Lösung nicht ohne Einfluß auf das Ergebnis der Titration bleibt, außerdem tritt noch eine Verzögerung des Eintrittes des Gleichgewichtszustandes ein.

f) Absorption des H_2S durch eine alkalische CuSO_4 -Lösung.

Die Beschickung der Absorptionsvorlage bestand aus 3 g NaOH und 4 g Seignettesalz in 70 cm^3 luftfreiem Wasser aufgelöst und $51 \cdot 07 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{5} \text{ CuSO}_4$ -Lösung. Der Verlauf der Analyse war sonst mit dem der vorhergehenden Bestimmung vollkommen gleich.

19. Einwage $0 \cdot 1997 \text{ g}$ Sb_2S_3 .

Verbrauch an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $78 \cdot 40 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10}$ Lösung,
entsprechend..... $39 \cdot 20 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{5}$ Lösung.

Daraus ergibt sich, daß $11 \cdot 87 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{5} \text{ CuSO}_4$ -
Lösung als CuS gefällt wurden und der
berechnete S-Gehalt wäre..... $38 \cdot 110\%$

Differenz gegen den theoretischen Wert $+9 \cdot 530\%$

Gegenprobe:

20. Einwage $0 \cdot 1687 \text{ g}$. Angewendete $\frac{n}{5} \text{ CuSO}_4$ -Lösung..... $51 \cdot 12 \text{ cm}^3$

Verbrauch an $\frac{n}{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung $83 \cdot 36 \text{ cm}^3$ auf $\frac{n}{5}$ ge-
rechnet..... $41 \cdot 68 \text{ cm}^3$

Als CuS gefällte $\frac{n}{5} \text{ CuSO}_4$ -Lösung $9 \cdot 44 \text{ cm}^3$

Resultat $35 \cdot 880\%$ S.

Differenz gegen den theoretischen Wert $+7 \cdot 300\%$.

Diese so auffallenden Differenzen finden nachstehende Erklärung.

Wenn eine CuSO_4 -Lösung mit einer Seignettesalzlösung von der früher angewendeten Konzentration vermischt wird, so bleibt die Mischung längere Zeit klar. Erst nach längerem Stehen, rascher wenn geschüttelt wird, scheidet sich ein kristallinischer, blauer Niederschlag aus, welcher aus weinsaurem Kupfer besteht. Der nächste Versuch beweist, daß die Bildung des Kupfertartrates nach längerem Stehen bedeutend zunimmt.

5 g Seignettesalz und $49.36 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{5} \text{ CuSO}_4$ -Lösung wurden auf das Volumen von 250 cm^3 gebracht, davon je 50 cm^3 mit der Pipette herausgenommen und nach Zusatz von H_2SO_4 und KJ mit Thiosulfat titriert. Die erste Bestimmung, welche nach 15 Minuten ausgeführt wurde, erforderte $19.65 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung anstatt 19.74 cm^3 . Bei der zweiten Titration, deren Ausführung nach weiteren 30 Minuten Stehen erfolgte, waren nur noch $17.95 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung notwendig. Diese Methode zur Bestimmung des H_2S ist somit ganz unverlässlich.

Aber auch die Anwendung einer ammoniakalischen CuSO_4 -Lösung gibt keine befriedigenden Resultate. Es scheint die Anwesenheit von Elektrolyten, wie die damit angestellten Versuche gezeigt haben, nicht nur den Eintritt des Reaktionsgleichgewichtes zu verzögern, sondern, wenn sie in größerer Menge vorhanden sind, auch eine Verschiebung desselben hervorzurufen.

Ein weiterer wichtiger Faktor, welcher bei der Titration eine Rolle spielt, ist ferner die annähernd gleiche Kupferkonzentration bei der Titerstellung und bei der Bestimmung selbst. Dieser Bedingung ist bei unbekanntem S-Gehalt der zu analysierenden Probe nicht leicht zu entsprechen.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Die Anwendung einer ammoniakalischen oder alkalischen Lösung von arseniger Säure zur Absorption des H_2S und Resttitration der überschüssigen arsenigen Säure gibt wegen Verlustes an H_2S beim Ansäuern der Lösung unbrauchbare Resultate.

Die Absorption des H_2S durch eine neutrale Lösung von arseniger Säure ist nicht sicher, fällt leicht unvollständig aus.

Die Bestimmung des H_2S mittels einer ammoniakalischen Kadmiumlösung ist mit dem prinzipiellen Fehler behaftet, daß dabei freier H_2S direkt titriert wird und ein Verlust teils durch Oxydation, teils durch Verflüchtigung leicht möglich ist. Besonders bei einer größeren Menge gefällten CdS , wie sie bei der S-Bestimmung im Sb_2S_3 erhalten wird, nimmt dessen vollständige Auflösung in HCl einige Zeit in Anspruch, es ist dabei die Gelegenheit geboten, daß diese Verlustquellen einen merklichen Einfluß auf das Ergebnis der Analyse zur Folge haben. Die Verluste bei der Titration des freien H_2S können allerdings bedeutend herabgemindert werden, wenn zu der stark verdünnten H_2S -Lösung rasch die Jodlösung im Überschuß zufließen gelassen und die Bestimmung als Restmethode ausgeführt wird. Die Resultate fallen bei Einhaltung dieser Bedingungen befriedigend aus.

Als Absorptionsmittel für H_2S ist eine wässrige, 3 bis 4% freies Ammoniak enthaltende Lösung gut brauchbar, jedoch erfordert dieses Absorptionsmittel die Anwendung zweier hintereinander geschalteter Vorlagen, da die Aufnahme des H_2S durch diese Lösung nicht so sicher erfolgt.

Am besten und sichersten wird die Absorption des H_2S durch eine drei- bis vierprozentige Kali- oder Natronlösung bewirkt (Methode von B. Reinitzer). Es genügt eine einzige offene Vorlage, um den H_2S quantitativ zu binden, wenn man die Gasentwicklung so regelt, daß sie nicht allzu stürmisch wird.

Es werden nach dieser Methode untereinander übereinstimmende Resultate erhalten, wenn bei der Titration folgende Bedingungen eingehalten werden.

Die alkalische Na_2S -haltige Lösung wird in eine angesäuerte, auf mindestens $\frac{n}{100}$ verdünnte Jodlösung portionenweise unter fortwährendem Rühren mit einem Glasstab einfließen gelassen; der Jodüberschuß wird mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung zurückgemessen. Die Anwendung von lufthaltigem Wasser zum Verdünnen der Jodlösung hat zur Folge, daß etwas niedrigere Resultate erhalten werden, die aber, falls

nicht große Genauigkeit verlangt wird, für technische Zwecke meistens ausreichen. Zum Auflösen des Natriumhydroxyds ist es dagegen angezeigt, stets luftfreies H_2O zu verwenden. Ob zum Ansäuern der Jodlösung Salzsäure oder Essigsäure genommen wird, scheint gleichgültig zu sein.

Für die anlässlich meiner Untersuchungen¹ ausgeführten jodometrischen S-Analysen wurde daher diese Methode (wie bei Analysen A, 15, 16 und 17) gewählt. Sie gibt untereinander übereinstimmende Werte, die auch von den nach der Kadmiummethode erhaltenen nicht sehr abweichen, und ist vom theoretischen Standpunkt aus unter den untersuchten jodometrischen Bestimmungen die einwandfreieste. Sie hat überdies den Vorteil, daß sie rasch und bequem ausführbar ist.

B. Prüfung einiger Antimonbestimmungsmethoden.

a) Nach Györy² mittels $KBrO_3$.

Diese ursprünglich zur Titration des Brechweinsteins von Györy angegebene Methode wird analog wie die Titration der arsenigen Säure mit Kaliumbromat ausgeführt. Die Maßflüssigkeit, durch Auflösung von reinem käuflichen $KBrO_3$ bereitet, wurde mit reinem As_2O_3 auf den Titer kontrolliert, wobei nachstehende Zahlen erhalten wurden:

α.	39·41 cm^3	n_{10}	arsenige Säure	verbrauchten	39·50 cm^3	Bromatlösung.
β.	49·69	»	»	»	49·80	»

Die berechneten Faktoren der Bromatlösung 0·9977 und 0·9978 zeigen eine gute Übereinstimmung.

Für diese Antimonbestimmungen gelangte die bei der S-Bestimmung im Zersetzungskolben zurückbleibende, vom H_2S vollständig befreite Lösung zur Anwendung, welche mit HCl und H_2O auf das Volumen von 100 cm^3 gebracht und nach Zusatz eines Tropfens Methylorange (1:1000) mit der Kaliumbromatlösung auf farblos titriert wurde.

¹ »Beiträge zur Theorie der Antimontrisulfidöstung«, vom Verf.

² Zeitschr. f. analyt. Ch., 32 (1893), p. 417.

Für alle Berechnungen des Sb wurde das Atomgewicht $120 \cdot 2$ zugrunde gelegt.

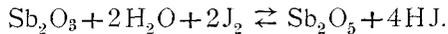
Die erste Bestimmung wurde in der Kälte, die zweite in der Siedehitze ausgeführt.

Versuch Nr.	Einwage in g	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ Kaliumbromatlösung in cm^3	Resultat in $\frac{0}{10}$	Differenz gegen den berechneten Wert in $\frac{0}{10}$
1	0·2265	26·57	70·50	-0·92
2	0·1883	22·05	70·39	-1·03

Der Farbumschlag war bei beiden Titrationen sehr scharf.

b) Nach Fr. Mohr¹ durch Oxydation mittels Jod in neutraler Lösung.

Der Oxydationsprozeß verläuft bekanntlich folgendermaßen:



Durch Zusatz von $NaHCO_3$ wird die Umsetzung von links nach rechts vollständig.

Zur Prüfung dieser Methode wurde von käuflichem reinen Brechweinstein ausgegangen, der noch einer weiteren Reinigung wie folgt unterzogen wurde. Eine heiß abfiltrierte Auflösung dieses Salzes wurde mit Alkohol unter fortwährendem Umrühren gefällt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und durch Trocknen bei $100^\circ C$. wasserfrei erhalten.

$3 \cdot 2559 g$ desselben wurden dann in $1000 cm^3$ Wasser aufgelöst und für jede Titration $100 cm^3$ der Lösung verwendet, nachdem vorher $1 g$ Seignettesalz und $1 g NaHCO_3$ in $50 cm^3$ Wasser gelöst zugefügt worden waren.

Bei diesen Bestimmungen wurde die Jodlösung in geringem Überschuße verwendet, sodann mit $\frac{n}{10}$ arseniger Säure auf

¹ Mohr, Titriermethoden, 3. Aufl., p. 276.

farblos zurücktitriert. Der Farbenumschlag ist sehr scharf und die Jodstärkereaktion zeigt eine rein blaue Farbe.

Versuch Nr.	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ Jodlösung in cm^3	Mittelwert in cm^3
3	19·98	} 19·96
4	19·96	
5	19·95	

Diese drei Versuche weisen untereinander eine befriedigende Übereinstimmung auf, aber der aus dem Mittelwert dieser Bestimmungen berechnete Sb-Gehalt von 36·84% stimmt mit dem theoretischen Wert von 37·17% nicht gut überein.

Der Fehler beträgt fast 1% der Sb-Menge.

Die nächsten Bestimmungen erfolgten unter Zusatz von soviel NaCl, als durch Neutralisation der Salzsäure im Zersetzungskolben entsteht.

6. 8 g NaCl wurden zugefügt, dann wie gewöhnlich titriert. Bei einer Bestimmung wurden 19·94 cm^3 , bei einer zweiten Titration 19·92 cm^3 , im Mittel 19·93 cm^3 $\frac{n}{10}$ Jodlösung verwendet. Das Resultat beträgt 36·79% Sb.

Der Farbenumschlag wird in der konzentrierten Salzlösung mißfarbig und das Gleichgewicht stellt sich langsam ein, wodurch die Erkennung des Neutralpunktes (Entfärbung der Jodstärke beim Rücktitrieren mit arseniger Säure) erschwert wird.

Um festzustellen, ob die Ursache dieser ungünstigen Resultate eine unvollständige Oxydation des Sb_2O_3 ist, wurden 100 cm^3 der Brechweinsteinlösung mit Seignettesalz und Natriumbicarbonat wie vorher versetzt, dann Jodlösung, bis eben Blaufärbung der Stärkelösung eintrat, zugefügt. Die Blaufärbung blieb noch nach 2 Stunden erhalten, ein Zeichen, daß das Gleichgewicht praktisch erreicht war. Diese Lösung wurde am Wasserbade zur Trockne eingedampft, dann in

wenig Wasser unter Zusatz von etwas KOH gelöst und von dem abgeschiedenen $\text{Na}_3\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ abfiltriert. Die alkalische Lösung hierauf mit einem Überschuß von Silbernitrat und Ammoniak behandelt, gab in der Kälte eine rein gelbe Fällung von AgJ, ohne daß irgendeine Dunkelfärbung auf die Gegenwart von dreiwertigem Sb (Sb_2O_3) deuten würde.

Da bei den früheren Versuchen der gefundene Sb-Gehalt um etwa 1% niedriger als der theoretische gefunden worden war, ein Resultat, welches mit dem der ausführlichen Untersuchungen von Youtz¹ übereinstimmt, so wurde untersucht, ob die dieser Differenz entsprechende Menge Sb_2O_3 , welche 1 cm^3 der Brechweinsteinlösung nach Versuch B, b), enthält, durch die Silberreaktion nachweisbar ist. Die schwarze Fällung war sehr deutlich.

Weiters war noch festzustellen, ob ein Zusatz von NaHCO_3 und Seignettesalz für den qualitativen Nachweis von dreiwertigem Sb störend wäre. Ein Versuch, ausgeführt bei der früheren Verdünnung und Gegenwart von diesen Salzen in der üblichen Menge bestätigte, daß dies nicht der Fall ist. Bei dieser Bestimmung wurde 1 cm^3 der Brechweinsteinlösung verwendet, enthaltend ungefähr jene Menge von Sb, welche bei unvollständiger Oxydation durch das Jod noch in dreiwertiger Form vorhanden sein sollte.

Es ist daher anzunehmen, daß die Reaktion zwischen Sb_2O_3 und J bei der Titration vollständig verläuft, da sonst dreiwertiges Sb durch die Silberreaktion in der Lösung nachweisbar wäre.

Bei der Zersetzung des Sb_2S_3 wird eine salzsaure Lösung erhalten, die sich nicht ohne weiteres für die jodometrische Bestimmung des Sb eignet. Durch die folgenden Analysen wurde die Genauigkeitsgrenze bestimmt, welche nach Überführung dieser HCl-Lösung in eine für die jodometrische Bestimmung passende Form erreichbar ist. Zu der SbCl_3 -Lösung, welche bei 0·1 bis 0·3 g Antimongehalt mit 5 cm^3 , bei 0·3 bis 0·4 g Sb-Gehalt mit 10 cm^3 einer 20prozentigen Weinsäurelösung zu versetzen ist, wurde Phenolphthaleïn, dann

¹ Zeitschr. f. anorg. Ch. (1903), p. 337.

Alkalihydroxyd bis zur alkalischen Reaktion zugefügt. Die Lösung wurde darauf mit HCl schwach angesäuert und etwa 1 g NaHCO_3 in Wasser gelöst zugefügt, dann etwas Stärkelösung zugesetzt und schließlich mit $\frac{n}{10}$ Jodlösung im Überschuß versetzt.

Der Jodrest wurde dann mit $\frac{n}{10}$ arseniger Säure bestimmt. Diese volumetrischen Analysen wurden sowohl bei verschiedener Konzentration der Sb-Lösung als auch bei Anwendung einer wechselnden Menge Jodüberschusses ausgeführt. Das Ergebnis läßt sich folgendermaßen zusammenstellen:

Versuch Nr.	Einwage in g	Flüssigkeitsvolumen in cm^3	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ Jodlösung in cm^3	Überschuß an $\frac{n}{10}$ Jodlösung in cm^3	Resultat in $\frac{0}{10}$ Sb	Differenz gegen den theoretischen Wert von $71.42\frac{0}{10}$
7	0.3149	60—70	36.72	2	70.08	-1.34
8	0.1058	100—120	12.34	1.5	70.10	-1.32
9	0.1044	100—120	12.17	1	70.06	-1.36
10	0.4594	150	53.76	2	70.33	-1.09
11	0.1632	150	19.05	4	70.15	-1.27
12	0.0991	150	11.58	1.5	70.23	-1.19
13	0.1258	200	14.70	4	70.23	-1.19
14	0.3086	200	36.08	11	70.27	-1.15
15	0.1422	200	16.59	15	70.12	-1.30
16	0.3117	300	36.33	1.5	70.05	-1.37

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Sowohl die Methode nach Györy mittels KBrO_3 als auch die jodometrische Sb-Bestimmung nach Mohr gibt zu niedrige Werte. Die Titration mit KBrO_3 zeigt einen scharfen, aber unvermittelten Farbumschlag; schon durch einen Tropfen $\frac{n}{10}$ KBrO_3 -Lösung verschwindet plötzlich die Rotfärbung des

Indikators, ohne daß vorher irgend welche sichtbare äußerliche Veränderung andeuten würde, daß der Neutralpunkt bald erreicht wird. Wenn der Antimongehalt der Lösung nicht bekannt ist, so muß er durch eine Vorbestimmung annähernd ermittelt werden, wenn man das tropfenweise Zusetzen der ganzen Bromatlösung vermeiden will.

Bei der jodometrischen Bestimmung des Sb ist auch bei unbekanntem Sb-Gehalte nur eine Titration erforderlich, denn ein eventueller Jodüberschuß ist mit $\frac{1}{10}$ arseniger Säure leicht bestimmbar. Aus diesem Grunde wurde für die späteren Untersuchungen dieser Methode der Vorzug gegeben.

Wenn die Titration mittels Jod in einer konzentrierten alkalischhaltigen Lösung vorgenommen wird, so zeigt die Jodstärkereaktion einen mißfarbigen, grau violetten Ton, der über Braun und Gelb in farblos umschlägt und den Endpunkt der Reaktion unscharf macht. Bei einer Verdünnung von etwa 150 cm^3 und einer Antimonchlorid- und Alkalischkonzentration, wie sie in der Tabelle der ausgeführten Analysen angegeben erscheint, beginnt das Ende der Titration leichter erkennbar zu werden; die Farbe der Jodstärkereaktion wird dann viel reiner, obwohl sie noch immer einen rotvioletten Ton beibehält. Diese Wirkung fremder Salze beeinträchtigt auch merklich die Genauigkeit der Resultate. Bei Gegenwart von viel Alkalisch fallen die Resultate geringer aus als wenn eine reine Brechweinsteinlösung jodometrisch gemessen wird. Diese Differenzen sind nicht unbedeutend. Während der Unterschied gegen den theoretischen Sb-Gehalt (auf 100 Teile Sb gerechnet) beim reinen Brechweinstein mit 0.89% erhalten wurde, gab die Titration einer alkalischhaltigen, aus Sb_2S_3 erhaltenen Lösung im Mittel ein Resultat, welches um 1.68% vom nach der Formel berechneten Werte abwich.

Für die weiteren Sb-Analysen wurde ein Verdünnungsgrad von 150 bis 200 cm^3 gewählt, da eine stärkere Verdünnung keine Vorteile zu bieten scheint. Ob das Sb direkt titriert wird, oder ob von vornherein ein Jodüberschuß zugefügt wird, der dann mit arseniger Säure bestimmt wird, ist den Analyseergebnissen zufolge nicht von Bedeutung.

Treadwell¹ sagt über die jodometrischen Bestimmungen von Sb_2O_3 - und Sb_2O_5 -Verbindungen Folgendes: »Obwohl man nach beiden jodometrischen Methoden Resultate erhält, die unter sich sehr genau übereinstimmen, so fallen sie um zirka 1^o/₁₀ niedriger aus als nach der gravimetrischen Trisulfidmethode. Legt man aber bei der Berechnung das alte Atomgewicht des Sb = 122·0 zugrunde, so stimmen die Resultate genau überein, weshalb ich geneigt bin zu glauben, daß das alte Atomgewicht des Sb eher der Wahrheit entspricht als das neue.«

Auch Fresenius² erhält bei der Analyse des Brechweinsteins unter Anwendung dieses Atomgewichtes richtige Werte.

Wie weit die Übereinstimmung der jodometrischen Sb-Bestimmungen untereinander geht, kann auch daraus geschlossen werden, daß Metzl³ und Lutz⁴ den Vorschlag gemacht haben, reinen Brechweinstein als Urtitersubstanz in der Jodometrie zu verwenden.

Wenn die bei der Analyse des Sb_2S_3 erhaltenen Resultate unter Annahme des alten Atomgewichtes des Sb umgerechnet werden, so stimmen sowohl die Sb- als auch die S-Bestimmungen mit den theoretischen Werten gut überein, wie aus der nachfolgenden Übersicht zu entnehmen ist:

Schwefelgehalt im Sb_2S_3 berechnet.....	28·270 ^o / ₁₀
gefunden (Mittel von Analysen 15, 16 und 17)...	28·24
Differenz.....	— 0·030 ^o / ₁₀

Von 100 Teilen S wurden demnach **99·89** gefunden.

Antimongehalt im Sb_2S_3 berechnet.....	71·730 ^o / ₁₀
gefunden (Mittel von Analysen 10 bis 15)....	71·27
Differenz.....	— 0·460 ^o / ₁₀

Für 100 Teile Sb entspricht diese Differenz 99·36 Teilen.

¹ Kurzes Lehrbuch d. analyt. Ch., 5. Aufl., Bd. II, p. 563, Anmerkung.

² Anleitung zur quantitativen chem. Analyse, II. Bd., 6. Aufl., p. 817, Versuch 76.

³ Zeitschr. f. anorg. Ch., Bd. 48, p. 156.

⁴ Idem, Bd. 49, p. 338.

Bei diesen volumetrischen Bestimmungen waren Alkalisalze in größerer Menge anwesend und wenn der Fehler berücksichtigt wird, welcher durch solche Salze bei der Titration der Sb-Verbindungen entsteht, so ergeben sich, wie die nachfolgenden Zahlen bestätigen, Resultate, die mit der Theorie eine sehr schöne Übereinstimmung aufweisen.

Fehler bei Gegenwart von viel Alkalisalz	-1·68%
Fehler bei der Titration von reinem Brechweinstein	-0·89
Differenz.....	-0·79%

Wird dieser Unterschied zum früher gefundenen Mittel der Antimonbestimmungen per 99·36% zugeschlagen, so gibt die Analyse 100·15% anstatt 100% Sb an.

Werden die nach der Methode von Györy erhaltenen Analysenergebnisse auf das alte Atomgewicht des Sb bezogen, so erhält man ebenfalls Resultate, die mit der Theorie gut übereinstimmen.

Die auffallend genaue Übereinstimmung der so berechneten Analysenbefunde mit den Werten, die der Formel entsprechen, dann die Tatsache, daß in einer Brechweinsteinlösung, welche vorher mit Jod oxydiert wird, kein dreiwertiges Sb mittels der empfindlichen Silberreaktion nachweisbar ist, spricht sehr dafür, daß die Ursache der Abweichung der erhaltenen Resultate vom theoretischen Sb-Gehalte weniger in Fehlern der jodometrischen Methode, als vielmehr in der Unsicherheit des Atomgewichtes des Sb zu suchen ist.

Nach dem früher Gesagten erachte ich es, um die erhaltenen Analysenresultate mit den bei Annahme des neuen Atomgewichtes des Sb = 120·2 sich ergebenden theoretischen Werten in Einklang zu bringen, für zulässig, die bei Sb₂S₃-Analysen erhaltenen Sb- und S-Werte mit Korrektionsfaktoren zu multiplizieren.

Diese Faktoren berechnen sich

$$\text{für Sb mit } \frac{71 \cdot 42}{70 \cdot 22} = 1 \cdot 01709,$$

$$\text{für S mit } \frac{28 \cdot 58}{28 \cdot 24} = 1 \cdot 01204.$$

Bei der Röstung des Sb_2S_3 , besonders bei höheren Temperaturen, war, wie verschiedene Autoren bestätigen, die Bildung von Sb_2O_4 zu erwarten. Es erwies sich deshalb als notwendig, zu ermitteln, ob diese Verbindung die S-Bestimmung im Röstgute nach der Mohr'schen Methode irgendwie beeinträchtigt. Zu diesem Zwecke wurden 0.1415 g Sb_2S_3 und 0.1055 g Sb_2O_4 aus reinem Sb_2O_5 durch Glühen im elektrischen Ofen bei 800° erzeugt, in den Zersetzungskolben des Apparates gebracht und der S auf die angegebene Art jodometrisch bestimmt. Verbrauch an $\frac{n}{10}$ Jodlösung 24.11 cm^3 , entsprechend 27.31% S, also um 1.27% weniger als die Formel erfordert. Im Kolben blieb ein großer Teil des Sb_2O_4 ungelöst zurück.

Dieser Versuch lieferte den Beweis, daß die S-Bestimmung im Sb_2S_3 bei Gegenwart von Sb_2O_4 unter diesen Bedingungen nicht ausführbar ist und läßt vermuten, daß eine Oxydation des H_2S durch das Sb_2O_4 unter Reduktion desselben zu Sb_2O_3 die Ursache dieser Störung ist.

Es wurde versucht, ob diese Bestimmung dann gelingt, wenn dieses Oxyd vorher reduziert wird. Die Bestimmung wurde wie folgt ausgeführt: Die gewogene Menge Sb_2S_3 und Sb_2O_4 wurden im Zersetzungskolben mit etwa 15 cm^3 einer 25prozentigen Lösung von KOH einige Zeit zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde 0.15 bis 0.2 g reines metallisches Al zugefügt, die Luft durch Wasserstoff verdrängt und langsam erhitzt, bis das Aufhören der Gasentwicklung die vollständige Auflösung des Al anzeigte. Dabei schied sich das Sb als Metallschwamm ab. Nach Einschaltung der Vorlagen und Abkühlen der Lösung, wobei stets ein Wasserstoffstrom durchgeleitet wurde, wurden 20 cm^3 rauchender HCl in den Kolben einfließen gelassen, so daß keine Luft mitgerissen wurde, und dann der H_2S wie bei den früheren Bestimmungen in die Vorlage getrieben.

Ein Gemenge von 0.1572 g Sb_2S_3 und 0.1900 g Sb_2O_4 verbrauchte 28.04 cm^3 $\frac{n}{10}$ Jodlösung. Das Resultat, 28.59% S, ist also fast identisch mit dem theoretischen Werte (28.58% S) und um 0.35% höher als das Mittel der früheren jodo-

metrischen Bestimmungen. Das angewendete metallische Al war vollkommen S-frei.

Die Analyse wurde ohne Zusatz von Sb_2O_4 wiederholt. 0.1452 g Sb_2S_3 erforderten 25.52 cm^3 $n/10$ Jodlösung. Das Resultat, 28.17% S, zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Mittel der S-Bestimmungen.

Es liefert somit diese Methode brauchbare Resultate.

Um in die Zusammensetzung der Röstprodukte des Sb_2S_3 einen genauen Einblick zu gewinnen, war es wünschenswert, eine verlässliche analytische Methode zur quantitativen Bestimmung des bei der Röstung gebildeten Sb_2O_4 zu ermitteln. Im Röstprodukte kann enthalten sein Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , ferner Antimonoxysulfide neben unverändertem Sb_2S_3 , abgesehen von Antimonsulfaten, deren Bildung bei der Röstung in der Literatur nicht erwähnt wird. Das Sb_2O_4 widersteht hartnäckig einer vollständigen Lösung sowohl durch saure als auch alkalische Lösungsmittel.

Mit Säuren behandelt, entwickeln die beigemengten Oxy-sulfide und das Sulfid Schwefelwasserstoff, der reduzierend auf das Sb_2O_4 wirkt. Das Aufschließen mit Alkalien oder Alkalicarbonaten führt auch nicht zum Ziele, da bei höherer Temperatur eine Oxydation des Sb_2O_3 durch den Luftsauerstoff eintritt.

Es bietet sich noch die Möglichkeit, diese Aufschließung in einer indifferenten Atmosphäre zu bewirken, doch bereitet die Ausführung dieser Operation einige Schwierigkeiten. Daraus ergibt sich von selbst, daß die Bestimmung des Sb_2O_4 neben Sulfiden und Oxyden des Sb nicht einfach auszuführen ist.

Nach Rose¹ geben die höheren Oxyde des Sb mit überschüssigem Sb_2S_3 in einer indifferenten Gasatmosphäre erhitzt, eine dem Sauerstoffüberschuß entsprechende Menge von SO_2 ab. Dieses Verhalten soll den qualitativen Nachweis von höheren Oxyden des Sb neben Sb_2O_3 ermöglichen. Die

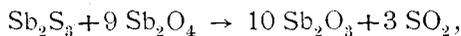
¹ Rose Finkener, Handb. der analyt. Ch., 6. Aufl., I. Bd., p. 423. — Berzelius, Lehrb. d. Ch., 5. Aufl., II. Bd., p. 292. — Gmelin Kraut, Handb. d. anorg. Ch., 7. Aufl., Bd. III₂, p. 679 und 687.

folgenden Versuche hatten den Zweck, diese Methode auf ihre Brauchbarkeit für eine quantitative Bestimmung des Sb_2O_4 in den Röstprodukten des Sb_2S_3 zu untersuchen.

Für diesen Versuch wurde ein durch fünfstündiges Rösten von Sb_2S_3 bei 250°C . gewonnenes Produkt verwendet. Die Probe wurde in einem Porzellanschiffchen eingewogen, dieses in eine Röhre aus schwer schmelzbarem Glase eingeschoben, die in einem kleinen Verbrennungsofen erhitzt werden konnte. Nach Verdrängung der Luft durch CO_2 wurde die Substanz etwa 30 Minuten lang auf Rotglut erhitzt und die entweichenden Gase in eine stark verdünnte $\frac{n}{10}$ Jodlösung von bekanntem Volumen eingeleitet. Der Probe waren zwei Wattefilter vorgeschaltet, da sonst leicht sublimierbare Antimonoxysulfide in die Vorlage gelangen. Das CO_2 , aus Marmor und HCl entwickelt, wurde durch folgende Vorlagen gereinigt und getrocknet:

1. CuSO_4 -Lösung,
2. CaCl_2 -Turm,
3. eine 20 cm lange Schichte glühendes Cu ,
4. zwei Waschflaschen mit H_2SO_4 ,
5. P_2O_5 -Rohr.

Das aus 0.3916 g der Substanz entwickelte Gas verbrauchte $2.73 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ Jodlösung. Wenn der Prozeß nach folgender Reaktionsgleichung verlaufen sollte:



so ergibt sich daraus ein Sb_2O_4 -Gehalt von 31.83% . Da ein so hoher Sb_2O_4 -Gehalt wenig wahrscheinlich ist, so erschien es notwendig, den Versuch mit einem Gemenge von bekannter Zusammensetzung zu wiederholen.

Das Gemisch bestand aus 0.0469 g reinem Sb_2O_4 und etwa der achtfachen Menge Sb_2S_3 . Verbrauch an $\frac{n}{10}$ Jodlösung 2.80 cm^3 , entsprechend 0.1278 g Sb_2O_4 , also ein vollständig unrichtiges Resultat. Die Prüfung auf Sb in der J-Vorlage hatte ein negatives Ergebnis. Die Ursache der Unrichtigkeit mußte wo anders gesucht werden. Zunächst war es denkbar, daß das Sb_2S_3 an und für sich mit dem CO_2 reagiere und dabei gasförmige Produkte entwickle, die auf die Jodlösung

einwirken. Um darüber und über die bei der Analyse der Röstprodukte des Sb_2S_3 einzuschlagenden Wege Klarheit zu erlangen, wurden noch folgende Versuche ausgeführt.

In einen Ubbelohde Widerstandsofen von 30 cm Länge wurde eine Jenaer Glasröhre eingelegt, in welche ein Porzellanschiffchen, gefüllt mit etwa 3 g reinem Sb_2S_3 , eingeschoben wurde. Nach Verdrängung der Luft durch CO_2 wurde die Temperatur auf 200°C . gebracht und während einer Stunde konstant erhalten. Die Substanz verhielt sich dabei völlig indifferent. Die Wiederholung dieser Versuche bei 300°C . hatte zur Folge, daß ein geringer Hauch eines Sublimates an der Röhre entstand, das S zu sein schien. Nach Oxydation mit Bromwasser und Fällung mit BaCl_2 wurde eine äußerst geringe BaSO_4 -Fällung erhalten und dadurch bewiesen, daß dieses Sublimat aus S bestand.

Beim nächsten Versuche wurde das Sb_2S_3 unter sonst gleichen Umständen auf Rotglut erhitzt. Um die Zusammensetzung der entweichenden Gase feststellen zu können, wurden nacheinander verschiedene Reagentien vorgelegt, wobei folgende Reaktionen erhalten wurden.

Das entweichende Gas entfärbt eine Jodstärkelösung. Vorher durch eine Waschflasche mit KOH-Lösung geleitet, erzeugt es in einer PdCl_2 -Lösung nach einiger Zeit eine schwache, dunkle Fällung.

Eine alkalische Bleisalzlösung gibt H_2S -Reaktion, während eine mit Essigsäure angesäuerte Bleiacetatlösung nach 30 Minuten keine Fällung oder Färbung zeigt, wohl aber dann, wenn NaOH zugefügt wird. In der vorgelegten J-Lösung wurde eine starke H_2SO_4 -Reaktion erhalten.

An der im CO_2 -Strom erkalteten Röhre haftete neben in Nadelform unverändert sublimiertem Sb_2S_3 noch ein gelber, ein orangeroter und ein weinroter Belag von Antimonoxysulfiden. Wird dieses Sublimat mit S-freiem CCl_4 behandelt, so hinterläßt die filtrierte Lösung nach dem Verdunsten deutliche S-Krystalle, welche beim Erhitzen zu braunen Kugeln schmelzen und unter SO_2 -Geruch verbrennen. Auch eine sehr starke BaSO_4 -Fällung konnte nach Oxydation dieser Krystalle mit unterbromigsaurem Alkali erhalten werden.

Da das Gas keine Fällung in einer sauren Bleiacetat-lösung hervorruft, so ist die Anwesenheit von H_2S ausgeschlossen; die Bildung dieses Gases wäre auch ganz unerklärlich. Es bleibt den erhaltenen Reaktionen zufolge nur noch die Annahme übrig, daß COS entstanden sei, welches infolge Hydrolyse, begünstigt durch die Gegenwart von Alkali-hydroxyd, sich in CO_2 und H_2S zerlegt und dann die H_2S -Reaktion gibt. Daß gleichzeitig CO entsteht, kann aus der PdCl_2 -Fällung nicht geschlossen werden, da COS , wie durch einen Versuch festgestellt wurde, ebenfalls auf PdCl_2 einwirkt. Jedoch ist es wahrscheinlich, daß dieses Gas entsteht.

Der folgende Versuch war eine Wiederholung des früheren und verfolgte den Zweck, sicher nachzuweisen, ob sich CO bildet oder nicht. Das Gas passierte:

1. verdünnte Jodlösung,
2. angesäuerte CuSO_4 -Lösung,
3. konzentrierte KOH -Lösung,
4. zwei Waschflaschen mit alkoholischer Kalilauge,
5. Palladiumchlorürlösung.

Die angewendete Substanzmenge betrug etwa 2 g und die Dauer des Versuches wurde auf 1 Stunde 30 Minuten ausgedehnt. Der Versuch bestätigte die Ergebnisse des früheren. In der Vorlage 3 gab Bleiacetat wieder eine H_2S -Reaktion, desgleichen in der ersten Waschflasche von Vorlage 4, während in der zweiten, mit alkoholischer Lauge beschickten Waschflasche diese Reaktion gänzlich ausblieb, ein Zeichen, daß das COS schon durch die Lauge der ersten Waschflasche vollständig absorbiert war. Eine Schwärzung der PdCl_2 -Lösung trat erst gegen Ende des Versuches ein und wurde kräftiger, als nach Abnahme der Vorlagen Luft durch sie gedrückt wurde, um die darin gesammelten Gase auf die PdCl_2 -Lösung einwirken zu lassen.

Es muß bemerkt werden, daß diese Reaktionen zwar schwach waren, daß aber dennoch die Bildung von SO_2 , COS und CO sicher nachgewiesen werden konnte. Ein Sublimat verschieden gefärbter Stoffe war ebenfalls entstanden. Bei Behandlung mit HCl ging mit Ausnahme des sublimierten S alles in Lösung. Der geschmolzene Rück-

stand im Schiffchen, mit rauchender Salzsäure in der Wärme wiederholt behandelt, hinterließ einen schwarzen Anteil, der, vorsichtig in einer CO_2 -Atmosphäre erhitzt, zu Kugeln von metallischem Aussehen schmolz. Durch die Lötrohrprobe (Rauchen des geschmolzenen Sb-Kornes und Bildung eines Netzes von Sb_2O_3 -Nadeln) konnte nachgewiesen werden, daß es sich um metallisches Sb handelte.

Da hiernach Sb_2S_3 und CO_2 in der Rotglut unzweifelhaft miteinander reagieren, so war es interessant festzustellen, bei welcher Temperatur diese Reaktion beginnt. Um diesen Punkt möglichst scharf bestimmen zu können, wurde die Entfärbung einer schwachen Jodstärkelösung durch das bei der Reaktion entstehende SO_2 -Gas zu seiner Erkennung gewählt. Es wurde 1 g Sb_2S_3 im Ubbelohde Widerstandsofen langsam erhitzt. Zur Messung der Temperatur gelangte ein Le Chatelier'sches Pyrometer zur Anwendung.

Die erste deutliche Entfärbung der Jodstärkelösung wurde bei 530°C . konstatiert; die Lösung gab eine schwache H_2SO_4 -Reaktion. Bei 560°C . war die Entfärbung rascher und die Bildung von H_2SO_4 in der Vorlage sehr deutlich. Als die Temperatur 600°C . erreicht hatte, trat die Entfärbung der Jodstärkelösung sehr rasch ein. Das bei diesem Versuche angewendete Sb_2S_3 war sehr dicht und es schien nicht ausgeschlossen, daß Sb_2S_3 in fein verteiltem Zustande sich anders verhielte.

Für den nächsten Versuch wurde eine kleinere Menge (etwa 1,5 g) Sb_2S_3 aus reinem Brechweinstein nach Angabe von Vortmann und Metzel¹ gefällt und bei 230°C . im CO_2 -Strome getrocknet. Das so erhaltene Sb_2S_3 war von mattgrauer Farbe, sehr leicht und locker und zeigte keinen Anschein einer Sinterung. Bei diesem Präparat wurde merkwürdigerweise das Auftreten von SO_2 schon bei 290°C . festgestellt. Die Entfärbung einer schwachen Jodstärkelösung beanspruchte etwa 1 Minute und in der Lösung konnte eine geringe Menge H_2SO_4 nachgewiesen werden. Die Bildung von

¹ Zeitschr. f. analyt. Ch., Bd. 44 (1905), p. 526.

SO₂ ging bei 400° C. noch sehr langsam vor sich. Bei 700° C. war die Entfärbung der Jodlösung eine momentane.

Um die Einwirkung des CO₂ auf das Sb₂S₃ und die sich dabei abspielenden Reaktionen besser übersehen zu können, war es von Wichtigkeit, zunächst das Verhalten des Sb₂S₃ in einer indifferenten Atmosphäre zu prüfen. Hierzu schien reines N-Gas geeignet zu sein, das durch Erwärmen einer Mischung von NaNO₂, NH₄Cl und Na₂Cr₂O₇ erzeugt wurde. Die Reinigung und Trocknung dieses Gases wurde mittels KOH, Natronkalk, glühender Kupferspäne, CaCl₂, H₂SO₄ und P₂O₅ vorgenommen.

Das Sb₂S₃ war wieder auf helle Rotglut erhitzt. In der Jodvorlage zeigte sich eine sehr schwache SO₂-Reaktion, da im Laufe von 45 Minuten 3 Tropfen einer $\frac{n}{10}$ Jodlösung entfärbt wurden. Dieses Auftreten von SO₂ kann nur so erklärt werden, daß der N trotz der Reinigung mittels glühender Cu-Späne nicht vollkommen sauerstofffrei zu erhalten war.

Weiter wurde eine sehr deutliche Schwefelabscheidung neben Sublimation beträchtlicher Mengen von unverändertem Sb₂S₃ und einer Spur von orangerotem Antimonoxysulfid beobachtet. Im Sublimat konnte außerdem eine geringe Menge von metallischem Sb nachgewiesen werden. Auch im Schiffcheninhalt war etwas Antimonmetall entstanden.

Aus der Gesamtheit der bei den letzten Versuchen erhaltenen Reaktionen ist zu ersehen, daß Sb₂S₃ und CO₂ schon bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur miteinander reagieren.

Der Beginn der chemischen Reaktion ist von der Beschaffenheit des angewendeten Sb₂S₃ abhängig; während feinverteiltes Sulfid bereits bei 290° C. nachweisbare Mengen von SO₂ liefert, tritt diese Reaktion beim dichten Sb₂S₃ erst bei etwa 530° C. ein. Bei Hellrotglut spielen sich kompliziertere Prozesse ab. Es scheint, daß dann zwei Hauptreaktionen und eine Nebenreaktion die Ursache der beobachteten Erscheinungen bilden.

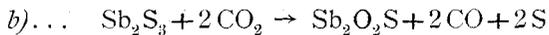
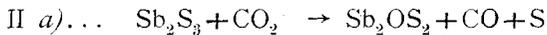
Da bei der Erhitzung von Sb₂S₃ im Stickstoffstrom ebenfalls metallisches Sb und S als Spaltungsprodukte entstehen,

so deutet dies darauf hin, daß das Sb_2S_3 in einer indifferenten Atmosphäre auf Hellrotglut erhitzt, sich spaltet nach:

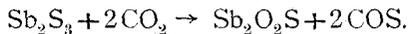
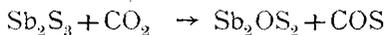


Die Entstehung von Sb-Oxysulfiden beweist ferner, daß ein Oxydationseingriff des CO_2 gleichzeitig stattfinden muß.

Da verschieden gefärbte Oxysulfide dabei gebildet werden, ist es wahrscheinlich, daß sich mehrere Reaktionen parallel einstellen, welche S-ärmere und S-reichere Produkte liefern. Es wären folgende Reaktionen denkbar:



Statt der Gleichungen *IIa* und *IIb* könnten auch folgende aufgestellt werden:



Da aber das COS bei Hellrotglut zerfällt, so ist es wahrscheinlicher, daß es durch einen sekundären Prozeß entsteht.

Berthelot¹ und Petuchoff² haben beobachtet, daß CO_2 und S bei Rotglut aufeinander so reagieren, daß das entweichende Gasgemisch eine kleine Menge SO_2 , CO und COS enthält. Da nun die Abspaltung von S beobachtet wurde, so sind an den kälteren Stellen der Röhre die Bedingungen für die Entstehung von COS gegeben.

Berthelot führt die Bildung von CO, SO_2 und COS nicht auf einen direkten Eingriff des S in das CO_2 zurück, sondern er nimmt eine vorherige sehr geringe Dissoziation des CO_2 an. Abgesehen davon, daß die Dissoziationstemperatur des CO_2 weit höher als Rotglut angenommen wird, müßten auch andere Substanzen, welche bei Rotglut oxydationsfähig

¹ Compt. rend., Bd. 96 (1883), p. 298.

² Ber. d. chem. Ges., Bd. 14 (1881), p. 1707.

sind und beständige Oxyde liefern, mit dem CO_2 reagieren, falls wirklich eine Spaltung des CO_2 bei dieser Temperatur eintreten sollte. Die Einwirkungstemperatur müßte dann von der Natur der gewählten Substanz ganz unabhängig sein, da nach Berthelot's Ansicht das CO_2 früher eine Dissoziation erleiden muß. Aus einigen Versuchen, die zum Teil später angeführt werden sollen, stellte sich aber heraus, daß dies nicht der Fall ist.

So wurde gefunden, daß CO_2 auf

- gefälltes, fein verteiltes Sb_2S_3 bei..... 290°C .,
- gefälltes, aber dichtes Sb_2S_3 bei..... 530°C .,
- geglühtes ZnS bei 750°C .,
- metallisches Sb bei..... 830°C .,
- elektrolytisches Cu in Drahtform bei.. 1070°C .

einzuwirken beginnt. Die von Berthelot angegebene Erklärung des Prozesses hat deshalb wenig Wahrscheinlichkeit.

Costeanu¹ bemerkt, daß CO_2 ganz ohne Einwirkung auf Sb_2S_3 wäre und schlägt vor, um krystallisierte Sulfide zu erhalten, ein Umschmelzen derselben in einer CO_2 -Atmosphäre vorzunehmen. Die Temperaturen, bei welchen die Untersuchungen bezüglich des Sb_2S_3 ausgeführt wurden, sind aus der Abhandlung nicht zu ersehen, jedoch aus der letzten Bemerkung kann geschlossen werden, daß sie auch auf geschmolzene Sulfide erstreckt wurden. Daß eine Einwirkung von CO_2 auf geschmolzenes Sb_2S_3 nicht stattfindet, steht mit meinen Beobachtungen im Widerspruch.

Der letzten Reihe von Versuchen zufolge erscheint es ausgeschlossen, die quantitative Bestimmung von höheren Oxyden des Sb durch Schmelzen derselben mit Sb_2S_3 in einer CO_2 -Atmosphäre auszuführen.

Der folgende Versuch sollte feststellen, ob dies bei Anwendung einer N -Atmosphäre möglich wäre.

0.0917 g Sb_2O_4 , mit etwa der sechsfachen Menge Sb_2S_3 gemischt, wurden im N -Strom auf Rotglut erhitzt und das

¹ Compt. rend., Bd. 156/I (1913), p. 1985.

entstandene SO_2 mit Jodlösung gemessen. Verbraucht wurden $5 \cdot 22 \text{ cm}^3 \text{ n}/_{10}$ Jodlösung und das Resultat ergab $0 \cdot 2383 \text{ g Sb}_2\text{O}_4$, somit wieder ein ganz falsches Ergebnis. Der wie beim vorigen Versuch gereinigte N enthielt zwar Spuren von Sauerstoff, aber diese geringe Verunreinigung konnte unmöglich die Ursache eines solchen Fehlers sein. Auch bei dieser Bestimmung war im Rückstand des Schiffchens metallisches Sb und im Sublimat wieder S nachweisbar.

Dieser außerordentlich hohe Jodverbrauch konnte nicht anders als dadurch erklärt werden, daß nicht nur der an fünfwertiges Sb gebundene Sauerstoff des Sb_2O_4 auf das Sb_2S_3 oxydierend wirkt, sondern daß die Oxydation eine weitergehende sein muß, obwohl nach Rose¹ eine solche Reaktion nicht zu erwarten ist, da er folgendes darüber schreibt:

»Wenn Sb_2O_3 mit Sb_2S_3 geschmolzen wird, verbindet es sich leicht mit demselben, ohne dabei, wenn es rein ist, SO_2 zu entwickeln.

Um sich von dem Verhalten dieser beiden Stoffe in einer N-Atmosphäre zu überzeugen, wurde ein Gemenge der Substanzen geschmolzen und auf Bildung von SO_2 geprüft. Das Sb_2O_3 , gewonnen durch Fällung einer reinen Brechweinsteinlösung mittels H_2SO_4 und gereinigt durch Sublimation im CO_2 -Strome, wurde in prachtvollen, farblosen Nadeln erhalten und erwies sich, mit HCl und KJ geprüft, völlig frei von höheren Oxyden des Sb. Es wurden etwa $0 \cdot 6 \text{ g Sb}_2\text{O}_3$ und $0 \cdot 4 \text{ g Sb}_2\text{S}_3$ nach dem Pulvern gemischt und im N-Strom zum Schmelzen gebracht. Sobald Rotglut erreicht war, trat Entfärbung der vorgelegten Jodstärkelösung ein. Für einen Tropfen $\text{n}/_{10}$ Jodlösung waren anfangs 1·5 bis 2 Minuten, später jedoch viel mehr Zeit erforderlich. Nachdem der Versuch eine Stunde gedauert hatte, wurde auf Hellrotglut erhitzt und die Entfärbung der Jodlösung wurde dann wieder lebhafter. Im ganzen wurden 35 Tropfen (etwa $2 \cdot 8 \text{ cm}^3 \text{ n}/_{10}$ Jodlösung) verbraucht. Die sonst beobachteten Erscheinungen waren folgende:

Das Sublimat in der Röhre bestand aus Sb_2S_3 neben wenig orangerotem Sb-Oxysulfid und etwas metallischem Sb

¹ Rose Finkener, Handb. d. analyt. Ch., 6. Aufl., I. Bd., p. 423.

und S. Im Schiffchen blieb geschmolzenes, dunkelrotes Antimonglas zurück, welches vermutlich Spuren von metallischem Sb enthielt; ein sicherer Nachweis war wegen der kleinen Menge nicht möglich.

Der gleiche Versuch, mit einem Antimonglas aus der Lehrkanzelsammlung wiederholt, führte ebenfalls zur Bildung von SO_2 .

Durch diesen Versuch ist erwiesen, daß nicht nur höhere Oxyde des Sb, sondern auch schon Sb_2O_3 mit Sb_2S_3 gemengt, in indifferentem Gas erhitzt bei entsprechender Temperatur SO_2 liefern und daß daher diese Reaktion weder für den Nachweis noch für die quantitative Bestimmung höherer Sb-Oxyde in solchen Gemischen verwertet werden kann.

Die Schwierigkeit, das Sb_2O_4 neben anderen Oxyden und Schwefelverbindungen des Antimons zu bestimmen, ergab für eine spätere Untersuchung¹ die Notwendigkeit, die Menge dieses Bestandteiles der Röstprodukte des Sb_2S_3 durch Rechnung festzustellen.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. B. Reinitzer, für die wertvollen Ratschläge und die stets hilfsbereite Unterstützung, die er mir bei meiner, unter seiner Aufsicht ausgeführten Arbeit, hat zuteil werden lassen, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

¹ »Beiträge zur Theorie der Antimonsulfidröstung«, vom Verf.