

Über Antimontetroxyd.

(Löslichkeit; Oxydationsstufen in Lösung.)

Von

N. Konopik und J. Zwiauer.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 4. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 6. Dez. 1951.)

Da wir in gewissen Mischungen von Antimonoxyden Sb_2O_4 neben Sb_2O_3 und Sb_2O_5 zu vermuten hatten, war für uns das chemische, speziell aber das analytische Verhalten von Sb_2O_4 , insbesondere in wäßriger Lösung, von Interesse. Die Angaben hierüber sind in der uns zugänglichen Literatur nicht sehr aufschlußreich, zum Teil sogar widersprechend. Wir haben daher nach erprobten Vorschriften reines Sb_2O_4 dargestellt, seine Löslichkeit in Wasser, mehreren wäßrigen Lösungen und konzentrierten Säuren untersucht und die so erhaltenen Lösungen auf ihren Gehalt an Sb^{III} und Sb^{V} analysiert.

Sb_2O_4 kommt in der Natur im wesentlichen in zwei Formen vor, einer wasserfreien, dem *Cervantit*, und einer wasserhaltigen, dem *Stibiconit*¹, wobei man annimmt, daß die Minerale hauptsächlich durch Oxydation von Sb_2S_3 entstanden sind.

Sb_2O_4 ist andererseits aus der quantitativen gravimetrischen Analyse als eine Bestimmungsform von Antimon bekannt, indem Sb_2O_5 -Hydrat thermisch zu Sb_2O_4 abgebaut wird².

Schon früh wurde die Frage nach der *Wertigkeit* des Antimons in Sb_2O_4 aufgeworfen und auf Grund der Reaktion mit schmelzenden Alkalien (Disproportion in Antimonit und Antimonat) zunächst die Möglichkeit diskutiert, daß es sich um ein Gemisch von Sb_2O_3 und Sb_2O_5 ³ bzw. um $\text{SbO} \cdot \text{SbO}_3$ ⁴ handeln könnte. Für das feste Salz haben

¹ *Gmelin*, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. Antimon, Syst.-Nr. 18, 8. Aufl., Teil A 1, S. 219f. Berlin 1942.

² *Brunck-Lüssner*, Quantitative Analyse, 2. Aufl., S. 93. Dresden-Leipzig 1950.

³ *Abegg-Auerbach*, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. III/3, S. 610. Leipzig 1907.

⁴ *Gmelin*, Bd. III/2, 7. Aufl., S. 686. Heidelberg 1908.

die kristallographischen Untersuchungen eindeutig Klärung geschaffen⁵. Während *U. Dehlinger* für Sb_2O_4 ein kubisches Sb_2O_3 -Gitter mit eingebautem Sauerstoff annahm, schrieben *G. Natta* und *M. Baccaredda* auf Grund der Ähnlichkeit von Röntgenaufnahmen mit denen von Mineralen der Pyrochlorgruppe (siehe unten) dem Sb_2O_4 -Kristall von vorneherein eine Struktur mit 3- und 5wertigem Antimon zu. *K. Dählström* und *A. Westgren*⁶ bestätigten den röntgenographischen Befund von *Natta* allerdings nur für solche Sb_2O_4 -Präparate, die durch *kurzzeitiges* Erhitzen von Sb_2O_5 erhalten worden waren. Strukturuntersuchungen in der Pyrochlorgruppe hatten für den Romeit folgende Idealformel ergeben: $\text{CaNaSb}_2\text{VO}_6\text{OH}$. Analog dazu war das eben erwähnte Sb_2O_4 -Präparat als $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}_6\text{OH}$ zu formulieren. Erhärterte wurde diese Annahme durch Röntgenuntersuchungen an $\text{BiTa}_2\text{O}_6\text{F}$, das sich als isomorph mit $\text{SbSb}_2\text{O}_6\text{OH}$ erwies. Darüber hinaus konnte *K. Dählström*⁷ zeigen, daß ein aus Sb_2O_5 erhaltenes, durch *längere* Zeit bei 800°C belassenes Sb_2O_4 -Präparat isomorph mit SbTaO_4 und ihm daher die Formel $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}_4$ zuzuschreiben ist.

Über die *Löslichkeit* von Sb_2O_4 haben wir, gerade was die gebräuchlichen Lösungsmittel anbelangt, nur *qualitative* Hinweise gefunden. Angaben wie „in H_2O etwas leichter löslich als Sb_2O_3 “ oder „wird durch HCl selbst beim Erhitzen sehr viel weniger angegriffen als Sb_2O_5 “ haben offenbar wenig Wert⁸. *D'Ans*⁹ schreibt: Nicht löslich in Wasser und Äthylalkohol; wenig löslich in Säuren; löslich in Alkalien. — Im Handbook of Chemistry and Physics¹⁰ steht: Unlöslich in Wasser in der Kälte und Wärme; löslich in HCl , HJ und KOH . — Von weiteren Löslichkeitsangaben wäre noch die von *Lunge-Berl*¹¹ zu erwähnen, wonach man einen Gehalt an Sb_2O_4 in Sb_2O_3 durch Behandeln des Gemisches mit Weinsäure feststellen kann; hierbei verbleibt Sb_2O_4 im Rückstand, ist also praktisch unlöslich. Auch in saurem Kaliumtartrat soll sich Sb_2O_4 beim Kochen nur wenig lösen⁸.

Quantitative Löslichkeitsangaben liegen für HNO_3 bei 100°C ¹² und KOH bei 40°C ¹³ vor. In beiden Fällen ist die Löslichkeit gering (siehe

⁵ *Gmelin*, Bd. Antimon, Teil B 2, 8. Aufl., S. 372. Clausthal-Zellerfeld 1949. — Siehe auch *Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A* **66**, 108 (1928); *Abt. A* **85**, 271 (1933).

⁶ *Z. anorg. allg. Chem.* **235**, 153 (1938); siehe auch Fußnote 5.

⁷ *Z. anorg. allg. Chem.* **239**, 57 (1938); siehe auch Fußnote 5.

⁸ Siehe Fußnote 5, S. 374f.

⁹ *D'Ans-Lax*, Taschenbuch für Chem. u. Phys., S. 217. Berlin 1943.

¹⁰ 28th Ed., Chem. Rubber Publ. Co., S. 347. 1944.

¹¹ *Lunge-Berl*, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. V, 8. Aufl., S. 1062. Berlin 1934.

¹² *M. B. Rane, K. Kondaiiah und M. K. Ratnam*, *J. Indian chem. Soc.* **13**, 544 (1936); siehe auch Fußnote 8.

¹³ Siehe Fußnote 8 und *J. Pens*, *Rev. gén. Sci. pures appl.* **48**, 300 (1938).

Tabelle 1); sie nimmt mit steigender Laugenkonzentration etwas zu, jedoch mit steigender HNO_3 -Konzentration stark ab. Daher wird empfohlen, Sb_2O_4 von anderen Metalloxyden durch mehrfaches Digerieren mit 8 bis 16 n HNO_3 , in der es praktisch unlöslich ist, abzutrennen.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung von Sb_2O_4 .

Für die Herstellung des Präparates wählten wir den thermischen Abbau von $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Hydrat}$, da der isotherme Aufbau aus Sb_2O_3 im Sauerstoffstrom zwar schon bei 370°C , aber in vertretbaren Zeiten nicht vollständig verläuft¹⁴. Während *Simon* und *Thaler* (loc. cit.) für Sb_2O_4 den Beständigkeitsbereich 780 bis 920°C angeben (oberhalb von 930° tritt Zerfall in O_2 und Sb_2O_3 ein), haben *Dihlström* und *Westgren*, wie bereits erwähnt, bei kurzzeitigem Erhitzen auf 800° $\text{SbSb}_2\text{O}_6\text{OH}$ und erst nach längerem Erhitzen wasserfreies Sb_2O_4 erhalten.

5 g Sb_2O_3 (p. a., *Baker & Co.*; mindestens 99,7%ig) wurden zur Reinigung 3mal mit konz. HNO_3 (p. a., *Merck*) aufgeköcht, der Niederschlag absitzen gelassen, die HNO_3 dekantierend abgegossen und mehrmals mit Wasser gespült. Das so gereinigte Oxyd wurde 3mal mit Salpetersäure am Wasserbad zur Trockene eingedampft, in der Achatschale fein pulverisiert und in einem dünnwandigen niedrigen Porzellantiegel (Temp. der Tiegelinnenwand 650 bis 700°C) unter wiederholtem Umrühren mit einem Platindraht am Bunsenbrenner 20 Stdn. erhitzt; dann wurde durch eine Woche hindurch täglich in einem elektrisch beheizten Tiegelofen (Temp. der Tiegelinnenwand 750 bis 800°C) geglüht, wobei schließlich Gewichtskonstanz eintrat.

Das so gewonnene Sb_2O_4 wurde fein pulverisiert für die nachstehenden Versuche verwendet.

2. Löslichkeitsversuche.

Folgende Lösungsmittel wurden in Hinblick auf das eingangs erwähnte Problem — Bestimmung von Sb_2O_4 neben Sb_2O_3 und Sb_2O_5 — gewählt: Wasser, bei Zimmer (Z)- und Wasserbadtemp. (WT); konz. HCl , bei ZT und WT; siedende konz. H_2SO_4 ; verd. und konz. HNO_3 bei WT; zirka 8 n NaOH bzw. KOH bei WT; 0,01 n Weinsäure-0,01 n Seignettesalz-Gemisch bei ZT; Weinsäure.

0,05 bis 0,2 g Sb_2O_4 wurden mit entsprechenden Mengen Lösungsmittel (H_2O : 400 ml, konz. H_2SO_4 : 5 ml, sonst 50 ml) bei ZT 5 Stdn. geschüttelt bzw. 3 Stdn. am Wasserbad digeriert, über Nacht stehen gelassen und filtriert. Das Filtrat wurde, wenn nötig, mit HCl und Weinsäure versetzt, dann wurde in der Siedehitze bis zum Erkalten H_2S eingeleitet, mit Wasser verdünnt, nochmals kurz eingeleitet, nach dem Absitzen filtriert, mit H_2S -Wasser gewaschen, der Niederschlag mit möglichst wenig $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -Lösung vom Filter gelöst und mit konz. H_2SO_4 bis zur Klärung abgeraucht. Nach

¹⁴ A. Simon und E. Thaler. Z. anorg. allg. Chem. **162**, 259 (1927).

Tabelle

| Lösungsmittel | Temperatur °C | g Sb ₂ O ₄ /L | Mole Sb ₂ O ₄ /L |
|--|---------------|---|---|
| Wasser | Zimmertemp. | $< 3,8 \cdot 10^{-5}$ | $< 1 \cdot 10^{-7}$ |
| Wasser | 35 | — | — |
| Wasser | 100 | $3,4 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| Konz. HCl..... | Zimmertemp. | $6,5 \cdot 10^{-2}$ | $2,1 \cdot 10^{-4}$ |
| 4,6 n HCl..... | 35 | — | — |
| Konz. HCl..... | 100 | 2,344 | $7,6 \cdot 10^{-3}$ |
| Konz. H ₂ SO ₄ | Am Siedepunkt | 11,1 | $3,6 \cdot 10^{-2}$ |
| Verd. HNO ₃ (2 n) | 100 | $< 3,1 \cdot 10^{-4}$ ($1,3 \cdot 10^{-1}$)* | $< 1 \cdot 10^{-6}$ ($4 \cdot 10^{-4}$)* |
| Konz. HNO ₃ | 100 | $< 1,5 \cdot 10^{-4}$ | $< 5 \cdot 10^{-7}$ |
| Zirka 8 n NaOH | 100 | $7,8 \cdot 10^{-3}$ | $2,5 \cdot 10^{-5}$ |
| 4,4 n NaOH | 40 | — | — |
| (2 n NaOH)..... | (35) | | |
| Zirka 8 n KOH | 100 | $< 3,8 \cdot 10^{-4}$ | $< 1 \cdot 10^{-6}$ |
| Zirka 8 n KOH | 40 | — | $\sim 6 \cdot 10^{-4**}$ |
| (4,3 n KOH) | | | |
| 0,01 n Weinsäure — 0,01 n Seignettesalz | Zimmertemp. | $1,4 \cdot 10^{-3}$ | $4,7 \cdot 10^{-6}$ |

1.

| Mole $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{L}$ | Mole $\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{L}$ | Literatur für Sb_2O_3 und Sb_2O_5 |
|---|--|---|
| $4,8 \cdot 10^{-5}$ (30°) $5,5 \cdot 10^{-5}$ (15°) | — | <i>P. Wulff, L. Zeller</i> und <i>E. Buhe</i> , Z. Elektrochem. 44 , 364 (1938). — <i>H. Schulze</i> , J. prakt. Chem. [2] 27 , 325 (1883). |
| $4,5 \cdot 10^{-5}$ | $2,7 \cdot 10^{-4}$ | <i>A. R. Tourky</i> und <i>A. A. Mousa</i> , J. chem. Soc. London 1948 , 759. |
| $3,4 \cdot 10^{-4}$ | — | <i>H. Schulze</i> , loc. cit. |
| Reichlich löslich; Sb_2O_3 nur in $\leq 0,001$ n HCl Bodenkörper. | In der Kälte schwierig löslich. | Siehe Fußnote 5, S. 362, 464; 379. |
| — | $4,9 \cdot 10^{-4}$ | <i>A. R. Tourky</i> und <i>A. A. Mousa</i> , loc. cit. |
| — | Beim Erhitzen leicht löslich. | Siehe Fußnote 5, S. 379. |
| Vollständig löslich in konz. sied. H_2SO_4 . Beim Erkalten scheidet sich $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ ab. | Verd. und konz. H_2SO_4 wirkt auch bei längerem Digerieren bei Zimmertemp. nur wenig lösend. | Siehe Fußnote 5, S. 363; 379. |
| $2,5 \cdot 10^{-3}$ | $4,8 \cdot 10^{-4}$ | Siehe Fußnote 12. *(Siehe Fußnote 12.) |
| Löslichkeit nimmt zuerst mit der Normalität zu, dann ab. | In 8 bis 16 n HNO_3 praktisch unlöslich. | Siehe Fußnote 12. |
| — | Bildung von $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6] \downarrow$. | — |
| $3,3 \cdot 10^{-2}$ ($6,5 \cdot 10^{-3}$) | Bildung von $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6] \downarrow$. | Siehe Fußnote 13. (<i>A. R. Tourky</i> und <i>A. A. Mousa</i> , loc. cit.) |
| — | — | — |
| $2,9 \cdot 10^{-2}$ | $\sim 5,3 \cdot 10^{-4}$ — | S. Fußnote 13 auch für**. Siehe Fußnote 13. |
| $1,1 \cdot 10^{-3}$ | $1,5 \cdot 10^{-4}$ | Eigene Messungen. |

dem Erkalten wurde mit HCl (1 : 10) aufgenommen und das Antimon titrimetrisch bestimmt: Bei den größeren Löslichkeiten durch die übliche Titration mit 0,1 n KMnO_4 ¹⁵; bei den ganz geringen Löslichkeiten durch amperometrische Titration mit 0,01 n KBrO_3 ¹⁶.

Es muß besonders hervorgehoben werden, daß nicht eigens überprüft wurde, ob sich in der von uns gewählten Zeit das Sättigungsgleichgewicht vollständig eingestellt hatte. Mit Rücksicht auf die zu erwartenden geringen Löslichkeiten sowie auf die schlechte Benetzbarkeit der Sb-Oxyde wären hier gewisse Zweifel sogar berechtigt, obwohl Lösversuche an Sb_2O_3 gezeigt haben, daß die nach 5stündigem Rühren erhaltenen Werte sich auch nach 20stündigem Rühren nicht wesentlich änderten¹². — Weiterhin muß erwähnt werden, daß die jeweiligen Bodenkörper nicht analysiert wurden. Für alle verwendeten Lösungsmittel, mit Ausnahme von HCl und eventuell sied. konz. H_2SO_4 , ist jedoch sicher Sb_2O_4 als Bodenkörper anzunehmen. Bei HCl, wo Sb_2O_3 nur in $\leq 0,001$ n Lösungen als Bodenkörper vorliegt, wäre ein chlorhaltiger Bodenkörper denkbar.

Tabelle 1 enthält die von uns gefundenen Löslichkeiten von Sb_2O_4 ; zum Vergleich sind, soweit vorhanden, Werte für Sb_2O_3 und Sb_2O_5 angeführt.

Die Löslichkeitsbestimmung von Sb_2O_4 in Weinsäure wurde nach der von *Lunge-Berl* gegebenen Vorschrift zur Bestimmung des Unlöslichen in Sb_2O_3 ¹⁷ durchgeführt. Wir fanden Sb_2O_4 in Weinsäure zu 0,1% löslich.

Aus der Tabelle ist zu ersehen: Sb_2O_4 löst sich in Wasser sehr viel schlechter als Sb_2O_3 (etwa 400mal schlechter bei ZT und 300mal schlechter bei WT). Die Löslichkeit in konz. HCl ist bei ZT nicht viel kleiner als die von Sb_2O_5 in 4,6 n HCl bei 35° C. — Sehr hervorzuheben ist dagegen, daß konz., siedende H_2SO_4 ein ideales Lösungsmittel für Antimon und seine Verbindungen, speziell für seine Oxyde darstellt. — Die Löslichkeit in HNO_3 ist gering; sie nimmt mit steigender HNO_3 -Konzentration, wie wir in Übereinstimmung mit den indischen Autoren¹² fanden, ab. Der Absolutwert der Löslichkeit von Sb_2O_4 in 2 n HNO_3 bei 100° C liegt bei uns aber um 2^{1/2} Zehnerpotenzen tiefer. Eine Erklärung kann nicht gegeben werden, zumal die Arbeit¹² keine Angaben über Herkunft bzw. Herstellung des Sb_2O_4 -Präparates enthält. Sb_2O_4 löst sich somit in 2 n HNO_3 sehr viel schlechter als Sb_2O_3 , aber auch weniger gut als Sb_2O_5 . — Ganz zu korrigieren sind die Angaben: „löslich in Alkalien“ (siehe Fußnoten 9, 10). Vermutlich sollte es heißen

¹⁵ Vgl. *R. Fiala*, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 242 (1949).

¹⁶ *N. Konopik* und *K. Szlaczka*, Österr. Chemiker-Ztg. **52**, 205 (1951). — Die amperometrischen Titrationsen hat in liebenswürdiger Weise Herr *K. Szlaczka* ausgeführt.

¹⁷ *Lunge-Berl*, Bd. II/2, 8. Aufl., S. 1578. Berlin 1932.

„schmelzenden“ Alkalien; denn die Löslichkeit von Sb_2O_4 in wäßrigen Alkalien ist gering. — Auch in dem von uns verwendeten Extraktionsmittel für Sb_2O_3 , einer Mischung von Weinsäure und Tartrat, löst sich nur wenig Sb_2O_4 .

In allen bisher angeführten Versuchen war, wie bereits erwähnt, das *Gesamtantimon* bestimmt worden. Im folgenden Abschnitt wird über Versuche berichtet, die Wertigkeit des Antimons in Lösungen von Sb_2O_4 titrimetrisch zu ermitteln.

3. Oxydationsstufen des Antimons in Lösungen von Sb_2O_4 .

Es wurden Lösungen von Sb_2O_4 in konz. HCl und in konz. H_2SO_4 verwendet.

A. Bestimmung des Sb-III-Anteils durch direkte Titration mit 0,1 n KMnO_4 (1 ml = 15,376 mg Sb_2O_4).

a) In HCl. 0,0823 g Sb_2O_4 wurden durch Digerieren mit konz. HCl am Wasserbad gelöst, verdünnt und nach Zusatz von 1 ml konz. H_2SO_4 titriert. Verbrauch: 5,4 ml 0,1 n KMnO_4 . . . 0,0830 g Sb_2O_4 (Überwert vermutlich wegen zu großer Azidität).

b) In H_2SO_4 . 0,0711 g Sb_2O_4 wurden in 5 ml konz. H_2SO_4 zum Sieden erhitzt, mit HCl (1 : 10) aufgenommen und titriert. Verbrauch: 3,56 ml 0,1 n KMnO_4 ; entsprechend der Löslichkeit von Sb_2O_4 in konz. sied. H_2SO_4 hatten sich 0,0548 g gelöst. Bei der Bestimmung des Gesamtantimons mit 0,1 n KMnO_4 , nach Reduktion der ausgetitrierten Lösung (siehe B b), wurde der doppelte Verbrauch festgestellt: 7,11 ml.

B. Bestimmung des Gesamtantimons, nach Reduktion des Sb-V-Anteils, als Sb-III mit 0,1 n KMnO_4 (1 ml = 7,688 mg Sb_2O_4).

1. Reduktion nach McCay¹⁸.

a) In salzsaurer Lösung. Die ausgetitrierte Lösung A a) wurde mit 25 ml konz. HCl und 20 ml Hg über 1 Std. geschüttelt, über Nacht stehen gelassen, filtriert, verdünnt und titriert. Verbrauch: 10,45 ml 0,1 n KMnO_4 . . . 0,0804 g Sb_2O_4 .

b) In schwefelsaurer Lösung. Die ausgetitrierte Lösung von A b) wurde wie eben beschrieben, reduziert und titriert. Verbrauch: 7,11 ml 0,1 n KMnO_4 . . . 0,0547 g Sb_2O_4 .

2. Reduktion durch Füllen als Sulfid und Abrauchen mit konz. H_2SO_4 .

a) In salzsaurer Lösung. 0,0795 g Sb_2O_4 wurden in HCl gelöst, nach Weinsäurezusatz heiß mit H_2S gefällt, der Niederschlag mit H_2SO_4 abgeraucht und titriert. Verbrauch: 10,24 ml 0,1 n KMnO_4 . . . 0,0787 g Sb_2O_4 .

b) In schwefelsaurer Lösung. 0,0790 g Sb_2O_4 wurden in konz. H_2SO_4 in der Siedehitze gelöst, mit HCl (1 : 10) aufgenommen, nach Weinsäurezusatz heiß mit H_2S gefällt usw. Verbrauch: 10,20 ml 0,1 n KMnO_4 . . . 0,0784 g Sb_2O_4 .

¹⁸ L. W. McCay, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5, 1 (1933).

C. Bestimmung des Sb-V-Anteils durch direkte jodometrische Titration

(1 ml $J_2 \dots$ 1 ml $Na_2S_2O_3 = 15,376$ mg Sb_2O_4).

Die Bestimmung erfolgt nach *Szebelledy-Kolthoff*¹⁹. Nach Entlüften mit $KHCO_3$ wird durch Zugabe von KJ Jod aus salzsaurer Lösung ausgeschieden und mit Thiosulfat zurücktitriert. Gegen Ende der Titration wird NH_4F zur Zerstörung des gelbgefärbten Sb-III-KJ-Komplexes zugegeben. Verbrauch: 2,1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3 \dots$ 0,0323 g Sb_2O_4 . Gelöst wurden 0,0323 g.

Die direkte Titration mit $KMnO_4$ ergibt das Vorliegen von einem Antimonatom als Sb-III in Lösungen von Sb_2O_4 .

Die Reduktion nach *McCay* ist nicht verlässlich. Immerhin ist aus den Ergebnissen ersichtlich, daß der *Permanganatverbrauch nach der Reduktion* innerhalb der Fehlergrenze genau doppelt so groß ist wie bei der direkten Titration.

Die jodometrische Bestimmung von Sb-V liefert im allgemeinen zu hohe Werte. Die Methode ist aber genau genug, um zu zeigen, daß in Lösungen von Sb_2O_4 ein Antimonatom jodometrisch erfaßbar ist, das heißt als Sb-V vorliegen muß.

Hat man also ein Gemisch aus Sb_2O_3 , Sb_2O_4 und Sb_2O_5 zu analysieren, so wird man Sb_2O_3 mit 0,01 n Weinsäure-0,01 n Seignettesalzgemisch quantitativ extrahieren und im Extrakt nach Hinzufügen von HCl und H_2SO_4 den Gehalt an Sb_2O_3 direkt durch Titration mit $KMnO_4$ bestimmen²⁰. Der trockene Extraktionsrückstand wird in konz. sied. H_2SO_4 gelöst und durch Titration mit $KMnO_4$ der 3wertige Anteil des Sb_2O_4 und damit der Anteil Sb_2O_4 in der Oxydmischung ermittelt. Sb_2O_5 kann jodometrisch oder auch nach Fällen als Sulfid und Abrauchen mit konz. H_2SO_4 als Sb-III durch Titration mit $KMnO_4$ bestimmt werden; nach Abzug des 5- bzw. 3wertigen Anteils von Sb_2O_4 erhält man den Gehalt an Sb_2O_5 .

Zusammenfassung.

Die Löslichkeit von Sb_2O_4 wurde in Wasser und in zum Teil konzentrierten wäßrigen Lösungen bestimmt. Durch Titration wurden in salz- bzw. schwefelsauren Lösungen von Sb_2O_4 sowohl Sb-III wie Sb-V einzeln, wie auch die Summe (Sb-III + Sb-V) ermittelt. Darnach liegt Sb_2O_4 auch in Lösung als $Sb^{III}Sb^V O_4$ (Antimon-III-Antimonat) vor.

¹⁹ I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, 2. Aufl., S. 441. Berlin 1931.

²⁰ Über die Extraktion von Sb_2O_3 mit Weinsäure-Tartratgemisch werden wir getrennt berichten.