

# Über die Reduktion Sb(III)-haltiger Lösungen mit Natriumamalgam.

Von

N. Konopik und K. Szlaczka.

Mit 4 Abbildungen.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 23. Okt. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 5. Nov. 1953.)

Über die Reduktion As(III)- bzw. As(V)-haltiger Lösungen mit Natriumamalgam bei pH-Werten  $> 7$  wurde bereits berichtet<sup>1, 2</sup>. Im folgenden sind analoge Untersuchungen an Sb(III)-haltigen Lösungen beschrieben. Die Ergebnisse hierbei werden — soweit dies möglich ist — mit den für As(III) erhaltenen verglichen.

In der Literatur konnten keine Angaben über die Reduktion von Sb(III)-Verbindungen mit Natriumamalgam bei pH-Werten  $> 7$  gefunden werden. Wir haben daher entsprechende Untersuchungen angestellt.

## I. Analysenverfahren und Arbeitsmethodik.

Es war notwendig, erstens noch in Lösung befindliches, nicht reduziertes Sb(III), zweitens ausgefälltes Sb-Metall und drittens  $\text{SbH}_3$  zu bestimmen. In jedem Falle wurde das Antimon zuletzt als Sb(III) amperometrisch mit  $\text{KBrO}_3$  an der rotierenden Pt-Elektrode als Indikatorelektrode titriert<sup>3</sup>.

Die *Lösungen* sollten in möglichst mit As(III) vergleichbaren Konzentrationen hergestellt werden. Die Löslichkeit von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  in einem Glykokoll-NaOH-Puffer mit  $\text{pH} = 8,53^1$  ist aber viel kleiner als die von  $\text{As}_2\text{O}_3$ ; sie wurde zu  $4,3 \gamma$  Sb/ml Lösung bestimmt. In 2 n NaOH löst sich zwar relativ mehr  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (eine 12 Stdn. mit  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  geschüttelte 2 n NaOH enthielt  $749 \gamma$  Sb/ml Lösung), doch ist diese Menge, absolut genommen, immer noch sehr gering. Diese Lösungen wurden daher nur für Vorversuche verwendet. Um das Verhalten beider Elemente in vergleichbaren Konzentrationen

<sup>1</sup> N. Konopik und K. Szlaczka, Mh. Chem. **83**, 290 (1952).

<sup>2</sup> N. Konopik und K. Szlaczka, Mh. Chem. **83**, 731 (1952).

<sup>3</sup> N. Konopik und K. Szlaczka, Österr. Chem.-Ztg. **52**, 205 (1951). Vgl. auch N. Konopik, *ibid.* **54**, 289, 325 (1953).

studieren zu können, wurde von der Wahl eines gemeinsamen Anions ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) abgesehen und für alle weiteren Reduktionsversuche von Sb(III) Brechweinstein (Kaliumantimonyltartrat) gewählt, das sich in dem erwähnten Puffer von  $\text{pH} = 8,53$  *wesentlich* besser als  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  löst. Die hierbei erhaltenen Lösungen, und zwar besonders die geringer konzentrierten, waren allerdings nicht über längere Zeit haltbar (sie trübten sich) und wurden daher vor jeder Versuchsreihe frisch aus der Stammlösung durch Verdünnen mit der Pufferlösung hergestellt. Der Gehalt der Stammlösung wurde einerseits direkt nach Ansäuern durch Titration bestimmt; andererseits wurde eine zweite Probe mit HCl angesäuert, in der Wärme  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet, über Asbest filtriert<sup>4</sup>, mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgeschlossen, verdünnt und nach Zusatz von HCl titriert. Es ergaben sich nach beiden Methoden übereinstimmende Werte, das heißt man erhält bei der Titration in Anwesenheit von Weinsäuremengen, die der vorhandenen Sb-Konzentration entsprechen, richtige Resultate (diese Untersuchung war notwendig, da z. B. die Permanganat-titration in Anwesenheit größerer Mengen Weinsäure zu hohe Werte liefert). Alle weiteren Titrationsen wurden daher direkt ausgeführt.

Die *Versuchsordnung* war, um möglichst vergleichbare Resultate zu erhalten, dieselbe wie früher<sup>1</sup>. Das *Aufarbeiten der Probe* nach der Reduktion mußte allerdings etwas abgeändert werden, da das gefällte, mittels Asbestfilter von der Lösung abgetrennte Sb-Metall sich in Bromwasser nur sehr langsam löst. Zum Lösen wurde schließlich ein Gemisch von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 + 1) und konz.  $\text{HNO}_3$  im Verhältnis 10:1 verwendet. Eingeschlossenes Hg geht dabei ebenfalls in Lösung und muß vor der Sb-Bestimmung, da es die Titration stört, abgetrennt werden. Zu diesem Zwecke [und um Sb(V) wieder zu Sb(III) zu reduzieren] wurde der Überschuß  $\text{HNO}_3$  abgeraucht, mit Wasser verdünnt, erhitzt und in die heiße Lösung  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. Der Sulfidniederschlag wurde über Asbest filtriert und mit gelbem  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$  in der Wärme extrahiert. Der mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerte Extrakt wurde eingedampft, S abgeraucht und nach Verdünnen mit Wasser und Zusatz von HCl amperometrisch titriert. Das Filtrat des Sb-Metallniederschlages, das nichtreduziertes Sb(III) enthält, konnte unmittelbar nach Ansäuern mit HCl mit  $\text{KBrO}_3$  amperometrisch titriert werden. Der Inhalt der Absorptionsgefäße (Bromwasser) wurde durch ammoniakalisches Eindampfen von Brom befreit, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert, in der Hitze  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet, der Niederschlag über Asbest abgesaugt, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgeschlossen und, wie bereits beschrieben, amperometrisch titriert.

Als *Rühr- und Trägergas* für  $\text{SbH}_3$  dienten  $\text{N}_2$  bzw.  $\text{CO}_2$ . Die Versuche wurden bei *Zimmertemp.* oder  $60^\circ \text{C}$  ausgeführt. Die *Versuchsdauer* betrug 30 bzw. 60 Min.

## II. Vorversuche.

Eingesetzt wurden Lösungen von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  in NaOH bzw. in dem Glykokoll-NaOH-Puffer mit  $\text{pH} = 8,53$ . Die Ergebnisse sind aus Tabelle 1 zu ersehen. Ein direkter Vergleich mit den für As(III) erhaltenen Werten ist wegen des Konzentrationsunterschiedes (vgl. auch das in I unter „Lösungen“ Gesagte) nicht möglich, doch unterscheidet sich die Sb(III)-Reduktion von der des As(III) in folgenden Punkten:

<sup>4</sup> Siehe Fußnote 1, S. 292; sowie N. Konopik und J. Zwiauer, Mh. Chem. 83, 1496 (1952).

1. es entstehen nur *sehr* geringe Mengen  $\text{SbH}_3$ , dagegen
2. verhältnismäßig große Mengen Sb-Metall;
3. es verbleiben nach 30 Min. Reaktionsdauer in Lösung noch große Mengen Sb(III).

Tabelle 1.

| Lösungsmittel         | Gesamtes<br>einges. Sb (III)<br>in $\gamma$ Sb/10 ml | $\text{SbH}_3$<br>in $\gamma$ Sb | Sb-Metall<br>in $\gamma$ Sb | $\text{Sb}^{3+}$ noch in<br>Lsg.; in $\gamma$ Sb |
|-----------------------|--|----------------------------------|-----------------------------|--|
| 2 n NaOH .....        | 7490   | 18                               | 3683                        | 3751   |
| 1 n NaOH .....        | 3745   | 30                               | 1031                        | 2664   |
| 0,1 n NaOH .....      | 374  | 45                               | 176                         | 140  |
| Puffer pH = 8,53..... | 42,6   | 12                               | n. b.                       | n. b.  |

n. b. = nicht bestimmt.

Tabelle 2.

10 ml Brechweinsteinlösung. Ausgangs-pH 8,53. Spülgas  $\text{N}_2$ . 5 ml 0,6% Na-Amalgam ( $\sim 409$  mg Na). Reaktionsdauer 30 Min. Zimmertemperatur.

| Gramm-<br>atome<br>Sb (III)/l.<br>$\cdot 10^2$ | Gesamtes<br>eingesetztes<br>Sb (III) in $\gamma$<br>Sb = 100% | $\text{SbH}_3$ in<br>$\gamma$ Sb | $\text{SbH}_3$ in %<br>Gesamt-Sb | Sb gefällt<br>in $\gamma$ Sb | Sb gefällt<br>in %<br>Gesamt-Sb | $\text{Sb}^{3+}$ noch<br>in Lsg.<br>in $\gamma$ Sb | $\text{Sb}^{3+}$ noch<br>in Lsg.<br>in %<br>Gesamt-Sb |
|--|---|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------|---------------------------------|--|---|
| 10   | 123 700   | 293                              | 0,2                              | $\sim 97800$                 | $\sim 79,1$                     | 25 570   | 20,7  |
| 5  | 61 850  | 293                              | 0,5                              | 50 800                       | 82,1                            | 10 350   | 16,7  |
| 2,5  | 30 925  | 293                              | 1,0                              | 25 330                       | 81,9                            | 5 212  | 16,9  |
| 1  | 12 370  | 286                              | 2,3                              | 10 030                       | 81,1                            | 2 003  | 16,2  |
| 0,5  | 6 185   | 281                              | 4,5                              | 4 785                        | 77,4                            | 1 103  | 17,8  |
| 0,25   | 3 093   | 219                              | 7,1                              | 2 253                        | 72,9                            | 602  | 19,5  |
| 0,1  | 1 237   | 177                              | 14,3                             | 639                          | 51,7                            | 408  | 33,0  |
| Temperatur 60° C.                              |   |                                  |                                  |                              |                                 |  |   |
| 10   | 123 700   | 281                              | 0,2                              | n. b.                        | 89,1 <sup>5</sup>               | 13 210   | 10,7  |
| 5  | 61 850  | 250                              | 0,4                              | n. b.                        | 91,0 <sup>5</sup>               | 5 310  | 8,6   |
| 2,5  | 30 925  | 231                              | 0,7                              | n. b.                        | 90,6 <sup>5</sup>               | 2 679  | 8,7   |

$\text{Sb(III)}$  gibt also — im Gegensatz zu  $\text{As(III)}$  — bei der Reduktion mit Natriumamalgam nur sehr wenig  $\text{SbH}_3$ , dagegen viel Metall. Die Reduktion geht außerdem bei  $\text{Sb(III)}$  bedeutend langsamer vor sich als bei  $\text{As(III)}$ ; so wird nach 30 Min. noch ein erheblicher Teil nicht-reduziertes  $\text{Sb(III)}$  in der Lösung gefunden, während bei  $\text{As(III)}$  nach dieser Zeit die Reduktion praktisch beendet ist.

<sup>5</sup> Rest auf 100%.

Tabelle 3.

10 ml Brechweinsteinlösung. Ausgangs-pH 8,53. Spülgas CO<sub>2</sub>. 5 ml 0,6% Na-Amalgam. Reaktionszeit 30 Min.

Zimmertemperatur.

| Gramm-<br>atome<br>Sb(III)/l.<br>· 10 <sup>2</sup> | Gesamtes<br>eingesetztes<br>Sb(III) in γ<br>Sb = 100% | SbH <sub>3</sub> in<br>γ Sb | SbH <sub>3</sub> in %<br>Gesamt-Sb | Sb gefällt<br>in γ Sb | Sb gefällt<br>in %<br>Gesamt-Sb | Sb <sup>2+</sup> + noch<br>in Lsg.<br>in γ Sb | Sb <sup>3+</sup> + noch<br>in Lsg.<br>in %<br>Gesamt-Sb |
|--|---|-----------------------------|------------------------------------|-----------------------|---------------------------------|---|---|
| 10   | 123 800   | 901                         | 0,7                                | n. b.                 | 90,6 <sup>6</sup>               | 10720   | 8,7   |
| 5  | 61 900  | 676                         | 1,1                                | 54 640                | 88,3                            | 5919  | 9,6   |
| 2,5  | 30 950  | 572                         | 1,9                                | 26 180                | 84,6                            | 3092  | 10,0  |
| 1  | 12 380  | 481                         | 3,9                                | 10 230                | 82,6                            | 1297  | 10,5  |
| Temperatur 60° C.                                  |   |                             |                                    |                       |                                 |   |   |
| 10   | 123 800   | 487                         | 0,4                                | n. b.                 | 94,1 <sup>6</sup>               | 6818  | 5,5   |
| 5  | 61 900  | 441                         | 0,7                                | n. b.                 | 91,9 <sup>6</sup>               | 4566  | 7,4   |
| 2,5  | 30 950  | 408                         | 1,3                                | n. b.                 | 90,5 <sup>6</sup>               | 2526  | 8,2   |
| 1  | 12 380  | 371                         | 3,0                                | n. b.                 | 88,3 <sup>6</sup>               | 1072  | 8,7   |
| Zimmertemperatur, Reaktionszeit 60 Min.            |   |                             |                                    |                       |                                 |   |   |
| 10   | 123 800   | 1181                        | 1,0                                | n. b.                 | 93,7 <sup>6</sup>               | 6515  | 5,3   |
| 5  | 61 900  | 828                         | 1,3                                | n. b.                 | 92,6 <sup>6</sup>               | 3774  | 6,1   |
| 2,5  | 30 950  | 676                         | 2,2                                | n. b.                 | 91,1 <sup>6</sup>               | 2076  | 6,7   |

### III. Hauptversuche.

Auf Grund der in II erhaltenen Ergebnisse sollte nun die Abhängigkeit der entstandenen Mengen der einzelnen Stoffe untersucht werden:

1. von der eingesetzten Sb(III)-Konzentration, und zwar
  - a) mit N<sub>2</sub> als Spülgas,
  - b) mit CO<sub>2</sub> als Spülgas;
2. von der Temperatur (20 und 60° C);
3. von der Zeit (30 und 60 Min.).

Für alle diese Versuche wurden Lösungen von Kaliumantimonyltartrat in Glykokoll-NaOH-Puffer mit pH = 8,53 verwendet.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt sowie in den Abb. 1, 2, 3 und 4 aufgetragen und bestätigen den in II ausgesprochenen qualitativen Befund.

*Zusammengefaßt* erhält man hieraus für die Sb(III)-Reduktion mit Natriumamalgam folgendes Bild:

Die absoluten Mengen *Antimonwasserstoff* sind verschwindend klein und zudem über einen größeren Bereich der Sb(III)-Konzentration (2 Zehnerpotenzen) praktisch konstant; die relativen Mengen (gesamtes

<sup>6</sup> Differenz auf 100%.

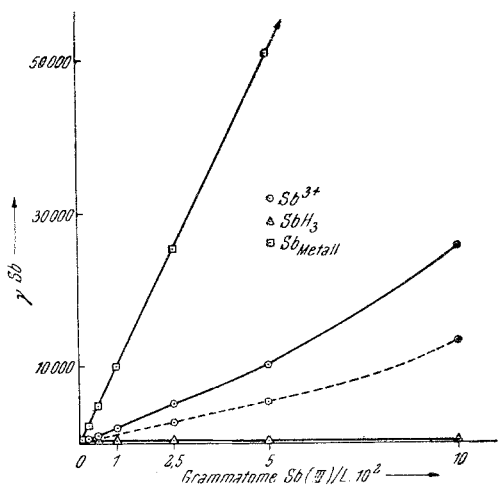


Abb. 1. Umsatz in Abhängigkeit von der Sb(III)-Konzentration. Spülgas  $N_2$ .  
 ——— 20° C      - - - - - 60° C

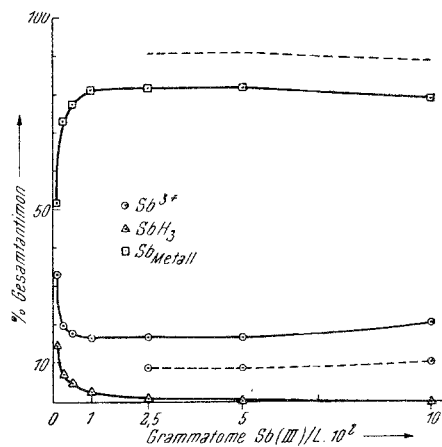


Abb. 2. Umsatz (% Gesamtantimon) in Abhängigkeit von der Sb(III)-Konzentration. Spülgas  $N_2$ .  
 ——— 20° C      - - - - - 60° C

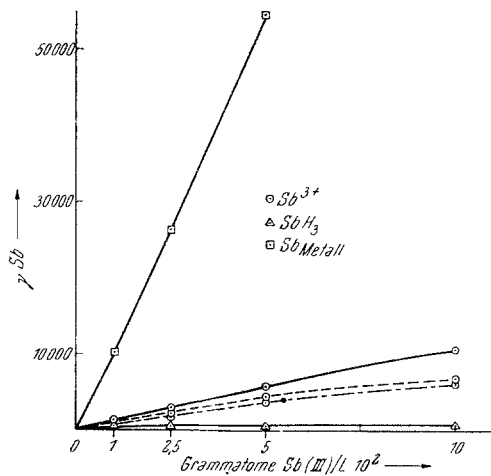


Abb. 3. Umsatz in Abhängigkeit von der Sb(III)-Konzentration. Spülgas  $CO_2$ .  
 ——— 20° C      - - - - - 60° C

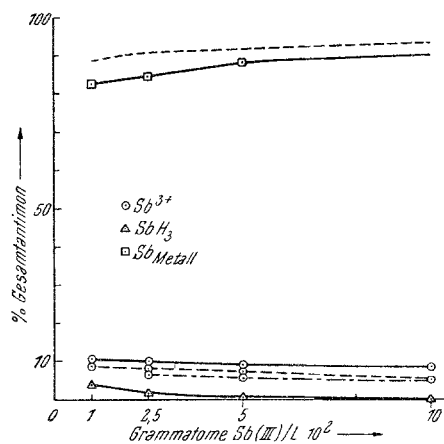


Abb. 4. Umsatz (% Gesamtantimon) in Abhängigkeit von der Sb(III)-Konzentration. Spülgas  $CO_2$ .  
 ——— 20° C      - - - - - 60° C

eingesetztes Sb(III) = 100%) nehmen mit wachsender Sb(III)-Konzentration stark ab. Mit  $N_2$  als Trägergas werden kleinere Werte gefunden als bei Verwendung von  $CO_2$ . Ebenfalls kleinere Werte erhält man bei Temperatursteigerung (20 auf 60° C), während Verlängerung der Versuchsdauer von 30 auf 60 Min. eine Erhöhung bewirkt.

Die Menge *Antimonmetall* ist in allen Fällen größer als die Summe  $\text{SbH}_3 + \text{Sb}_{\text{gelöst}}^{3+}$ ; sie nimmt mit der Sb(III)-Konzentration zu. Die relativen Mengen durchlaufen bei Verwendung von  $\text{N}_2$  ein flaches Maximum, mit  $\text{CO}_2$  als Spülgas nehmen sie stetig zu. Die Werte mit  $\text{N}_2$  als Trägergas sind kleiner als mit  $\text{CO}_2$ ; sie vergrößern sich sowohl mit steigender Temperatur als auch bei längerer Versuchsdauer.

Die Menge des *in Lösung verbleibenden, nichtreduzierten Antimons (III)* ist beachtlich. Sie wächst mit steigender Sb(III)-Konzentration; der relative Bruchteil durchläuft mit  $\text{N}_2$  als Spülgas ein Minimum und nimmt bei Verwendung von  $\text{CO}_2$  stetig ab. Ansonsten verhält sie sich antipat zur Menge gefällten Antimons.