

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^{1, 2}. 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 SbH_3 zu bestimmen. In jedem Falle wurde das Antimon zuletzt als Sb(III) amperometrisch mit KBrO_3 an der rotierenden Pt-Elektrode als Indikatorelektrode titriert³.

Die *Lösungen* sollten in möglichst mit As(III) vergleichbaren Konzentrationen hergestellt werden. Die Löslichkeit von Sb_2O_3 in einem Glykokoll-NaOH-Puffer mit $\text{pH} = 8,53^1$ ist aber viel kleiner als die von As_2O_3 ; sie wurde zu $4,3 \gamma$ Sb/ml Lösung bestimmt. In 2 n NaOH löst sich zwar relativ mehr Sb_2O_3 (eine 12 Stdn. mit Sb_2O_3 geschüttelte 2 n NaOH enthielt 749γ 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

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

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

³ 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 (As_2O_3 , Sb_2O_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 Sb_2O_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 H_2S eingeleitet, über Asbest filtriert⁴, mit konz. H_2SO_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 früher¹. 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 H_2SO_4 (1 + 1) und konz. 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 HNO_3 abgeraucht, mit Wasser verdünnt, erhitzt und in die heiße Lösung H_2S eingeleitet. Der Sulfidniederschlag wurde über Asbest filtriert und mit gelbem $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ in der Wärme extrahiert. Der mit H_2SO_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 KBrO_3 amperometrisch titriert werden. Der Inhalt der Absorptionsgefäße (Bromwasser) wurde durch ammoniakalisches Eindampfen von Brom befreit, mit H_2SO_4 angesäuert, in der Hitze H_2S eingeleitet, der Niederschlag über Asbest abgesaugt, mit H_2SO_4 aufgeschlossen und, wie bereits beschrieben, amperometrisch titriert.

Als *Rühr- und Trägergas* für SbH_3 dienten N_2 bzw. CO_2 . Die Versuche wurden bei *Zimmertemp.* oder 60°C ausgeführt. Die *Versuchsdauer* betrug 30 bzw. 60 Min.

II. Vorversuche.

Eingesetzt wurden Lösungen von Sb_2O_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:

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

1. es entstehen nur *sehr* geringe Mengen 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 einges. Sb (III) in γ Sb/10 ml	SbH_3 in γ Sb	Sb-Metall in γ Sb	Sb^{3+} noch in Lsg.; in γ 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 N_2 . 5 ml 0,6% Na-Amalgam (~ 409 mg Na). Reaktionsdauer 30 Min. Zimmertemperatur.

Gramm- atome Sb (III)/l. $\cdot 10^2$	Gesamtes eingesetztes Sb (III) in γ Sb = 100%	SbH_3 in γ Sb	SbH_3 in % Gesamt-Sb	Sb gefällt in γ Sb	Sb gefällt in % Gesamt-Sb	Sb^{3+} noch in Lsg. in γ Sb	Sb^{3+} noch in Lsg. in % Gesamt-Sb
10	123 700	293	0,2	~ 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 ⁵	13 210	10,7
5	61 850	250	0,4	n. b.	91,0 ⁵	5 310	8,6
2,5	30 925	231	0,7	n. b.	90,6 ⁵	2 679	8,7

Sb(III) gibt also — im Gegensatz zu As(III) — bei der Reduktion mit Natriumamalgam nur sehr wenig SbH_3 , dagegen viel Metall. Die Reduktion geht außerdem bei Sb(III) bedeutend langsamer vor sich als bei As(III) ; so wird nach 30 Min. noch ein erheblicher Teil nicht-reduziertes Sb(III) in der Lösung gefunden, während bei As(III) nach dieser Zeit die Reduktion praktisch beendet ist.

⁵ Rest auf 100%.

Tabelle 3.

10 ml Brechweinsteinlösung. Ausgangs-pH 8,53. Spülgas CO₂. 5 ml 0,6% Na-Amalgam. Reaktionszeit 30 Min.

Zimmertemperatur.

Gramm- atome Sb(III)/l. · 10 ²	Gesamtes eingesetztes Sb(III) in γ Sb = 100%	SbH ₃ in γ Sb	SbH ₃ in % Gesamt-Sb	Sb gefällt in γ Sb	Sb gefällt in % Gesamt-Sb	Sb ²⁺ + noch in Lsg. in γ Sb	Sb ³⁺ + noch in Lsg. in % Gesamt-Sb
10	123 800	901	0,7	n. b.	90,6 ⁶	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 ⁶	6818	5,5
5	61 900	441	0,7	n. b.	91,9 ⁶	4566	7,4
2,5	30 950	408	1,3	n. b.	90,5 ⁶	2526	8,2
1	12 380	371	3,0	n. b.	88,3 ⁶	1072	8,7
Zimmertemperatur, Reaktionszeit 60 Min.							
10	123 800	1181	1,0	n. b.	93,7 ⁶	6515	5,3
5	61 900	828	1,3	n. b.	92,6 ⁶	3774	6,1
2,5	30 950	676	2,2	n. b.	91,1 ⁶	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 N₂ als Spülgas,
 - b) mit CO₂ 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

⁶ Differenz auf 100%.

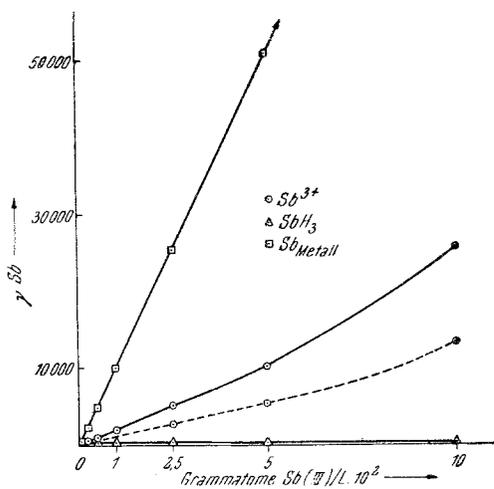


Abb. 1. Umsatz in Abhängigkeit von der Sb(III)-Konzentration. Spülgas N_2 .
 ————— 20° C - - - - - 60° C

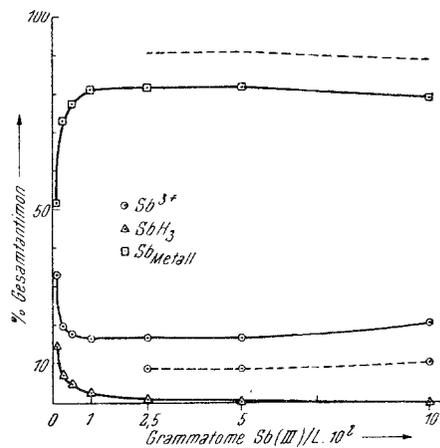


Abb. 2. Umsatz (% Gesamtantimon) in Abhängigkeit von der Sb(III)-Konzentration. Spülgas N_2 .
 ————— 20° C - - - - - 60° C

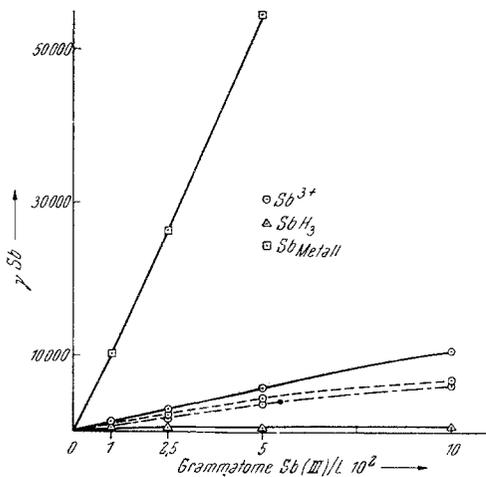


Abb. 3. Umsatz in Abhängigkeit von der Sb(III)-Konzentration. Spülgas CO_2 .
 ————— 20° C - - - - - 60° C

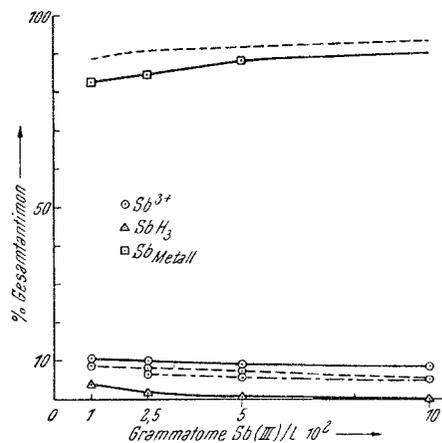


Abb. 4. Umsatz (% Gesamtantimon) in Abhängigkeit von der Sb(III)-Konzentration. Spülgas CO_2 .
 ————— 20° C - - - - - 60° C

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 N_2 ein flaches Maximum, mit CO_2 als Spülgas nehmen sie stetig zu. Die Werte mit N_2 als Trägergas sind kleiner als mit 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 N_2 als Spülgas ein Minimum und nimmt bei Verwendung von CO_2 stetig ab. Ansonsten verhält sie sich antipat zur Menge gefällten Antimons.