

## Note

---

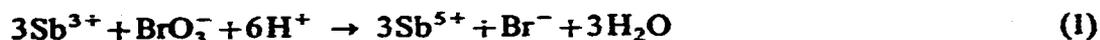
### Thermometrische Bestimmung des Antimon (III) mittels Bromat

KLAUS DOERING

Saale-Glass GmbH, Wilhelm-Pieck-Strasse 8, 6902 Jena-Neulobeda (Ost) (D.D.R.)

(Eingegangen am 17. August 1976)

Dreiwertiges Antimon wird durch Bromat in saurer Lösung zu fünfwertigem oxydiert:



Nach Beendigung dieses Oxydationsvorganges tritt bei Bromatüberschuss freies Brom auf infolge der Reaktion:



Die Umsetzungen (1) und (2) sind bekanntlich Grundlage der massanalytischen Bestimmung des Antimons<sup>1</sup>. Zur Endpunktserkennung werden organische Indikatoren benutzt, die durch das freigesetzte Brom oxydativ zerstört einen Farbumschlag erfahren. Entscheidende Voraussetzung für eine deutliche Farbänderung ist die Konstanz der Titrationsbedingungen, die allerdings oft nur schwer zu beherrschen sind.

Anstelle der Farbindikation erweist sich die thermometrische Endpunktanzeige bei der Antimonbestimmung mit Bromat als geeigneter. In Anwendung der thermometrischen Indikationsmethode wird die quantitative Bestimmung des Antimongehalts von Antimon(III)-oxid mit Bromat beschrieben.

#### EXPERIMENTELLES

##### *Analysenapparatur und Messbedingungen*

Thermometrisches Analysengerät „Directhermom“<sup>2</sup>: Eichgeradenverfahren. Messbereich: „4 × “ ( $\Delta T = 1,0^\circ\text{C}$ ). Konzentrationsbereich: 25–200 mg  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Reagensimmersionspipette: „15 ml“.

##### *Reagentien und Lösungen*

Salzsäure, 40 %, z.A.

Reagens: 50 g Kaliumbromat, z.A. werden zu 1 Liter destilliertem Wasser gelöst.

**Antimon-Stammlösungen:** 0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,50 und 2,00 g Antimon(III)-oxid, z.A. werden in 100 ml-Bechergläser eingewogen, jeweils in 20 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt und nach Zusatz von 50,0 ml Salzsäure, 40 %ig, z.A. unter gelindem Erwärmen gelöst. Die erkalteten Lösungen werden in 250 ml-Messkolben überführt, und mit destilliertem Wasser wird bis zu den Eichmarken aufgefüllt.

**Antimon-Eichlösungen:** In 250 ml-Messkolben werden jeweils 25,0 ml Salzsäure, 40 %ig, z.A. vorgelegt, 25,0 ml der Antimon-Stammlösungen abpipettiert — entsprechend Gehalten an  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  25–200 mg —, und mit destilliertem Wasser werden die Volumina auf 250 ml ergänzt.

**Analysenlösung:** Die Bereitung der Analysenlösung des zu untersuchenden Antimon(III)-oxids erfolgt analog wie oben unter „Stamm- und Eichlösungen“ beschrieben, wobei Einwaagengrößen zwischen 0,6 und 1,2 g zu wählen sind.

#### *Ausführen der Messungen*

Die Eich-, Analysenlösungen und das Reagens werden auf die Ausgangstemperatur von  $25 \pm 0,1$  °C eingestellt. Die Prüflösung wird in die Messzelle des Analysengerätes gegeben. Die 15 ml-Immersionpipette wird mit dem Reagens gefüllt. Die Messzelle wird verschlossen und das Magnetrührwerk in Betrieb gesetzt. Der Temperatureausgleich zwischen Prüflösung, Reagens in der Immersionpipette und Messzellenumgebung findet innerhalb 5 Minuten statt. Die Messbrücke wird eingeschaltet. Nach Kontrolle auf vollständigen Temperatureausgleich wird die Messbrücke auf Nullstellung des Anzeigerätes abgeglichen, das Reagens aus der Immersionpipette in die Prüflösung eingespritzt und der sich einstellende Messwert registriert.

#### *Auswertung der Messergebnisse*

Die Abhängigkeit der Temperaturänderung des Reaktionsgemisches von der analytischen Konzentration folgt der linearen Funktion

$$y = a + bx \quad (3)$$

Die Konstanten  $a$  und  $b$  der Eichfunktion (3) werden aus den Eichdaten für  $x(\text{mg Sb}_2\text{O}_3)$  und  $y(\Delta T = \text{°C})$  mittels vereinfachter Regressionsrechnung<sup>3</sup> erhalten. Der Antimongehalt der untersuchten Antimon(III)-oxid-Probe ergibt sich dann zu

$$\text{Masse-\% Sb}_2\text{O}_3 = \frac{\frac{y_A - a}{b} \cdot 100}{\text{mg Antimon(III)-oxid-Einwaage}} \quad (4)$$

worin  $y_A$  den Messwert der Analysenprobe bezeichnet.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Redoxreaktionen (1) und (2) verlaufen stark exotherm; ihre Enthalpieänderungen — Reaktionsmedium 1,6 M HCl — wurden bestimmt<sup>4</sup> und betragen:

$$\Delta H_{298, \text{ Teilreaktion (1)}} = -44,6 \text{ kcal Mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298, \text{ Teilreaktion (2)}} = -10,1 \text{ kcal Mol}^{-1}$$

Damit ist eine exakte Endpunktsanzeige bei der thermometrischen Antimonbestimmung mittels Bromat gegeben. Die thermometrische Indikation ist der visuellen mit Farbindikatoren vorzuziehen.

Es wurden die Antimon(III)-oxid-Gehalte für eine grössere Anzahl Antimon(III)-oxid-Proben thermometrisch ermittelt. Die erhaltenen Analysendaten stimmten mit den für diese Proben bekannten Gehaltswerten überein.

Die Bewertung des thermometrischen Verfahrens ergab für die Standardabweichung  $s = 0,10$  Masse-%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ( $n = 30$ ), gegenüber  $s = 0,20$  Masse-%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ( $n = 30$ ) für die bromatometrische Antimontitration mit Methylrot. Die Analysenzeit der thermometrischen Antimonbestimmung mittels Bromat liegt bei 0,5 Stunden für eine Doppelbestimmung.

## LITERATUR

- 1 G. Jander, K. F. Jahr und H. Knoll, *Massanalyse*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 13. Aufl., 1973, S. 89.
- 2 K. Doering, *Thermochem. Acta*, 2 (1971) 457.
- 3 E. L. Bauer, *A Statistical Manual for Chemists*, Academic Press, New York, 2. Aufl., 1971, S. 115.
- 4 K. Doering, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 258 (1972) 177.