



**Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie**

Qualitative Analyse

**Treadwell, Frederick P.**

**Leipzig [u.a.], 1948**

Antimon

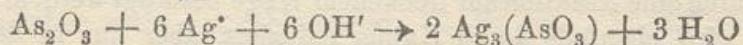
---

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

tupft, sofort verschwindet,<sup>1)</sup> indem das Arsen zu Arsensäure oxydiert wird.

Hält man die Porzellanschale nicht unmittelbar über die Reduktionsflamme, sondern über die obere Oxydationsflamme, so erhält man einen Oxydbeschlag, indem der emporsteigende Arsendampf mit fahler Flamme zu Arsentrioxyd verbrennt und sich an die Schale ansetzt.

Befeuchtet man den Beschlag mit Silbernitratlösung und haucht dann mit Ammoniak an, so entsteht eine eigelbe Färbung  $(\text{AsO}_3)\text{Ag}_3$ , die auf Zusatz von mehr Ammoniak verschwindet (Unterschied von Antimon):



Das Anhauchen mit Ammoniak dient zur Neutralisation der gebildeten Salpetersäure, welche das Silberarsenit in Lösung hält.

In manchen Fällen leistet die mikrochemische Methode von Hartwich und Toggenburg<sup>2)</sup> sehr gute Dienste, namentlich, wenn das Arsen als Arsentrioxyd vorhanden ist. Man mischt die

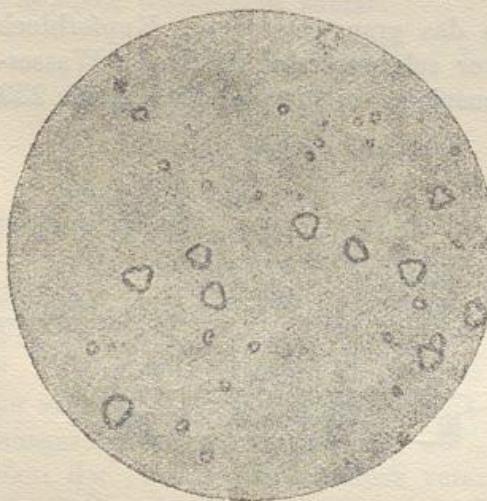


Fig. 26.  
 $\frac{1}{100}$  mg  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Sublimat in 250facher Vergrößerung.

haltenen Sublimats in 250facher Vergrößerung. Für weitere Anwendungen dieser schönen Probe verweise ich auf die Originalarbeit.

### Antimon Sb. At.-Gew. = 121.8.

Ordnungszahl 51; Dichte 6.67; Atomvolumen 18.3; Schmelzpunkt 630; Siedepunkt 1440; Wertigkeit 3 (4) und 5; Normalpotential  $\text{Sb}/\text{Sb}^{++} = \text{ca. } + 0.1$ .

<sup>1)</sup> Vgl. Seite 238, Fußnote 2.

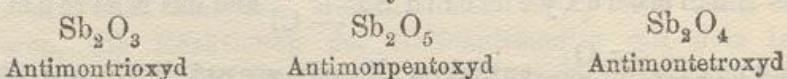
<sup>2)</sup> Schweiz. Wochenschrift für Chem. u. Pharm. 1909, Nr. 52, S. 1.

Vorkommen. Das Antimon kommt in der Natur selten in gediegenem Zustand vor; in neuerer Zeit fand man jedoch in Australien größere Mengen des Metalls. Die wichtigsten Verbindungen sind, wie beim Arsen, die Schwefelverbindungen. Der Stibnit (Grauspießglanzerz)  $Sb_2S_3$ , rhombisch kristallisierend. Interessant ist die Antimonblende  $OSb_2S_2$  oder Antimonoxy-sulfid, ein Körper, der sich bei der Fällung des Antimons mit  $H_2S$  aus wässriger Lösung leicht bildet.

Von Sauerstoffverbindungen sei das dimorphe Antimontrioxyd genannt, regulär kristallisierend als Senarmontit und rhombisch als Valentinit, dann der Cervantit ( $Sb_2O_4$ ). Ferner kommt das Antimon in zahlreichen Sulfosalzen vor, von denen das dreibasische Silbersulfoantimonit oder dunkle Rotguldigerz ( $SbS_3$ ) $Ag_3$  erwähnt sein möge.

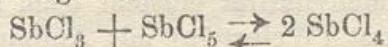
Das Antimon ist ein silberweißes, sprödes Metall. Lösungsmittel für Antimon ist das Königswasser, durch welches es in Chlorid verwandelt wird. Salpetersäure greift Antimon an, unter Bildung von Antimontrioxyd  $Sb_2O_3$ , das von einem Überschuß der Säure weiter zu Pentoxyd  $Sb_2O_5$  oxydiert wird, das in der konzentrierten Säure etwas löslich ist. In konzentrierter Schwefelsäure wird das Antimon in der Hitze ausschließlich als  $Sb(3)$ sulfat gelöst.

Das Antimon bildet drei Oxyde:



Das Antimontri- und -pentoxyd zeigen amphoteren Charakter. Beim Trioxyd wiegt der basische Charakter vor, beim Pentoxyd der saure Charakter. Das Tetroxyd kann als Antimonylantimonat aufgefaßt werden:  $(SbO_3)SbO$ .

Mischt man äquimolekulare salzaure Lösungen von Antimontrichlorid und Antimonpentachlorid, so reagiert das Gemisch unter Dunkelfärbung, wie bei der Bildung von Körpern, in denen ein Element in zwei Wertigkeitsstufen vorliegt. Wahrscheinlich besteht folgendes Gleichgewicht:

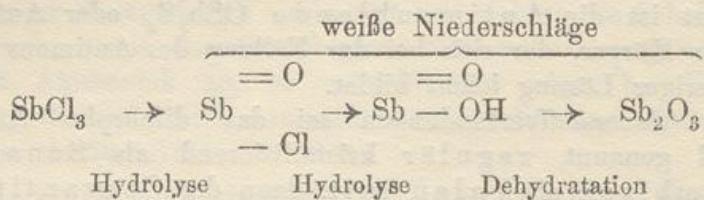


#### A. Antimon(3)verbindungen.

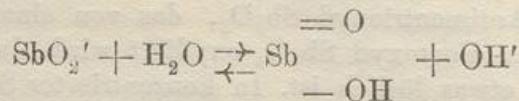
Durch Verbrennen des Metalls an der Luft erhält man das Trioxyd, das durch stärkeres Erhitzen bei Luftzutritt in das indifferente  $Sb_2O_4$  übergeht.

Durch Salzsäure wird das Trioxyd gelöst unter Bildung von Antimontrichlorid  $SbCl_3$ , das analog dem Wismut(3)chlorid durch Wasser hydrolysiert wird, unter Abscheidung des weißen Oxychlorids  $SbOCl$ .

Durch weitere Hydrolyse geht das Oxychlorid leicht in metantimonige Säure  $\text{HSbO}_2$  über, die ihrerseits schon in der wässerigen Lösung, langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen durch Wasserabspaltung in das weiße Trioxyd übergeht:



Die weißen Niederschläge lösen sich in verdünnter Alkalilauge unter Bildung von Salzen der metantimonigen Säure, den Metantimoniten, welche in wässriger Lösung die  $\text{SbO}_2'$ -Ionen bilden. Auch die Antimonite werden durch Wasser leicht hydrolysiert:

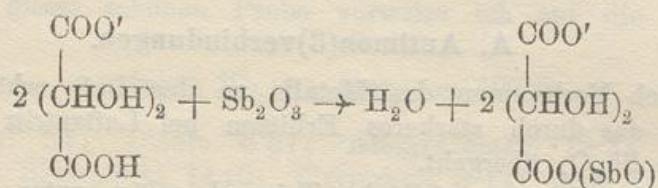


Das Antimonoxychlorid  $\text{Sb} \begin{array}{c} =\text{O} \\ -\text{Cl} \end{array}$  und das Natriummetantimonit  $\text{Sb} \begin{array}{c} =\text{O} \\ -\text{ONa} \end{array}$  enthalten die einwertige Gruppe  $\text{Sb} \begin{array}{c} =\text{O} \\ / \end{array}$ , die man als Antimonylgruppe bezeichnet.

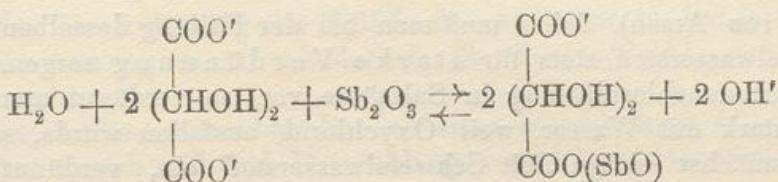
In den Salzen des dreiwertigen Antimons tritt dieselbe häufig auf.

Weit beständiger gegen Hydrolyse als die Antimon(3)salze der Mineralsäuren sind Antimonylverbindungen von organischen Oxyäuren. Besonders wichtig ist das Kaliumantimonyltartrat. Mit Laugen scheidet es erst bei  $\text{p}_\text{H} = \text{ca. } 8$  antimonge Säure ab, mit Salzsäure wird erst bei  $\text{p}_\text{H} = \text{ca. } 3$  Antimonylchlorid gefällt.

Das Kaliumantimonyltartrat entsteht beim Kochen einer Lösung von Kaliumhydrotartrat (Weinstein) mit Antimontrioxyd:



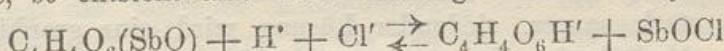
Beim Kochen von Antimontrioxyd mit einer Lösung von Seignettesalz ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ), wird solange Antimontrioxyd gelöst, bis die Lösung phenolphthaleinalkalisch ist:



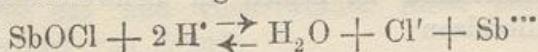
Dadurch ist bewiesen, daß das Antimonyl komplex an die Weinsäure gebunden ist.

100 g Wasser lösen bei 21° C 7.94 g Kaliumantimonyltartrat (Brechweinstein<sup>1)</sup>).

Versetzt man eine wässrige Lösung von Brechweinstein mit Salzsäure, so entsteht eine weiße Fällung von Antimonylchlorid:



die durch mehr Säure leicht gelöst:



und durch Zusatz von mehr Wasser von neuem gefällt wird etc.

Salpetersäure fällt aus dem Brechweinstein die antimonige Säure, weil die zuerst entstehende Antimonylverbindung sofort durch Wasser zersetzt wird.

Wir wollen der Einfachheit halber die Reaktionen von Antimoniten mit dem Ion des Metantimonits  $\text{SbO}_2'$  wie beim Arsenit formulieren, die Reaktionen der Sulfoantimonite mit dem Ion des Orthosalzes  $\text{SbS}_3'''$ , die Reaktionen der Oxysulfoantimonite mit dem

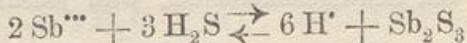
Ion des Metasalzes  $\text{Sb}=\text{S}'$ . Außerdem existieren wohl auch noch die Ionen  $\text{SbS}_2'$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_5'''$  und  $\text{Sb}_4\text{S}_7'''$ , denen eine Reihe von gut kristallisierenden Salzen entsprechen.

### Reaktionen der Antimon(3)verbindungen.

1. Wasser fällt zuerst basisches Salz, das durch mehr Wasser in Oxyd übergeführt wird.

2. Natronlauge, Ammoniak und Alkalikarbonate fällen amorphes Oxydhydrat.

3. Schwefelwasserstoff fällt aus nicht zu sauren Lösungen einen flockigen, orangeroten Niederschlag von Antimontrisulfid:



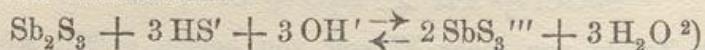
Wie in der Gleichung angedeutet, ist das Antimontrisulfid in Salzsäure löslich, in konzentrierter Säure (1 : 1) sehr leicht (Unter-

<sup>1)</sup> Brechweinstein kristallisiert aus wässriger Lösung mit  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasser:  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K}(\text{SbO}) \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

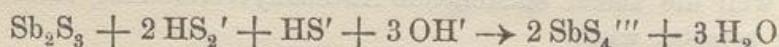
schied von Arsen), daher muß man bei der Fällung desselben durch Schwefelwasserstoff stets für starke Verdünnung sorgen. Liegt eine Antimonchloridlösung in Salzsäure vor, so verdünnt man nicht sofort stark mit Wasser, weil Oxychlorid ausfallen würde, sondern leitet zunächst einige Zeit Schwefelwasserstoff ein, verdünnt dann mit Wasser und leitet noch bis zur Sättigung ein. Wenn man nicht so verfährt, so trübt sich oft beim Filtrieren von Antimonsulfid, welches in zu saurer Lösung erzeugt wurde, das vollkommen klare Filtrat beim Zusammentreffen mit Wasser (feuchtes Becherglas). Ein erneutes Filtrieren führt zu dem gleichen Resultat. In einem solchen Falle muß man stark mit Wasser verdünnen und dann filtrieren.

Aus stark saurer, siedender Lösung wird eine graphitfarbene, kristalline Modifikation des Antimon(3)sulfids gefällt.<sup>1)</sup>

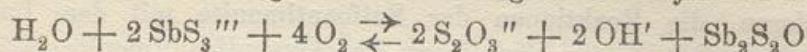
Das Antimontrisulfid ist löslich in Schwefelammonium, unter Bildung von Sulfosalzen:



Bei Anwendung von gelbem Schwefelammonium entstehen Ammoniumsalze der Orthothioantimonsäure:



Durch längeres Kochen des Ammoniumsulfoantimonits an der Luft scheidet sich häufig das stark rot gefärbte Oxsulfid aus:

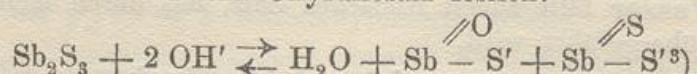


Durch Kochen von Antimonchlorid mit Natriumthiosulfat erhält man ebenfalls das Oxsulfid:



das sich beim Erwärmen mit Schwefelammonium wieder zu Sulfosalz löst.

Auch in Kali- oder Natronlauge ist das Antimonsulfid unter Bildung von Sulfosalz und Oxsulfosalz löslich:



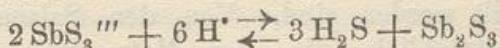
<sup>1)</sup> Vortmann und Metzel, Z. anal. Ch. 44, 526 (1905).

<sup>2)</sup> Dieses Triammoniumsulfosalz ist nicht isoliert worden; man kennt nur das Monometallsalz  $\text{Sb} = \overset{\text{S}}{\text{SNH}_4}$  in festem Zustand. In Lösung, besonders bei Gegenwart von viel Schwefelammonium, wird jedenfalls das Ion  $\text{SbS}_3'''$  vorhanden sein.

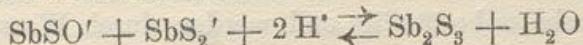
<sup>3)</sup> Häufig findet man die Angabe, daß beim Lösen von  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  in Kalilauge ein Gemisch von Sulfo- und Oxsalz entsteht. Dies kann kaum richtig sein, denn die Alkaliantimonite werden leicht durch Wasser in Kalilauge und Oxyhydrat gespalten und das letztere scheidet sich aus. Obige Lösung kann sehr stark mit Wasser verdünnt werden, ohne sich zu trüben, folglich enthält sie kein Antimonit.

Für die Auflösung der Sulfide des Antimons in Lauge ist eine Alkalität von  $p_H$  ca. 10 erforderlich, für die Oxydulfide und Oxyde etwas mehr.

Durch Säuren werden die Sulfosalze zersetzt unter Abscheidung von Antimontrisulfid und Entwicklung von Schwefelwasserstoff:



Die Lösung des Sulfids in Kalilauge scheidet ebenfalls auf Säurezusatz wieder Sulfid aus:



4. Zink fällt aus Antimonverbindungen metallisches Antimon. Man bringt die salzaure Antimonlösung auf ein Platinblech und taucht ein Stück Zinkblech in die Lösung, so daß das Platin gleichzeitig berührt wird. Das Antimon scheidet sich am Platin mit schwarzer Farbe aus und verschwindet nicht beim Entfernen des Zinks (Unterschied von Zinn).

Auch Zinn und Eisen scheiden aus salzauren Antimonlösungen leicht metallisches Antimon ab.

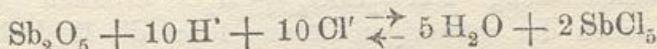
5. Jodkalium setzt mit Antimontrioxydverbindungen in salzaurer Lösung kein Jod in Freiheit (Unterschied von Antimonpentoxyd).

6. Jodlösung wird von einer schwach alkalischen Brechweinsteinlösung unter Reduktion zu Jodion entfärbt.

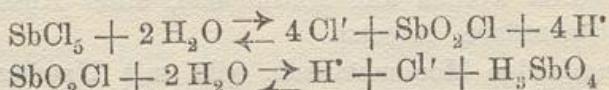
## B. Antimon(5)verbindungen.

Das Antimonpentoxyd  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  entsteht als gelbes Pulver durch Oxydation von Antimon mit konzentrierter Salpetersäure und schwaches Glühen des Reaktionsprodukts (Antimonsäure). Bei starkem Glühen verliert es Sauerstoff und geht in das sehr beständige Antimonylantimonat  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  über.

In konzentrierter kalter Salzsäure löst sich das Pentoxyd unter Bildung des Pentachlorids:

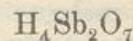
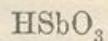
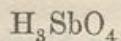


Versetzt man diese Lösung mit Wasser, so entsteht zunächst eine weiße Fällung von Antimonoxychlorid  $\text{SbO}_2\text{Cl}$ , das durch mehr Wasser in der Hitze leicht in Antimonsäure übergeht:



Weinsäure verhindert die Fällung des Pentachlorids durch Wasser, weil das Oxychlorid, wie das  $\text{SbOCl}$  (Seite 249), in Weinsäure löslich ist.

Das Antimonpentoxyd ist ein Säureanhydrid, von dem sich, wie vom Phosphorpentoxyd, drei Säuren ableiten,



Orthoantimonsäure Metaantimonsäure Pyroantimonsäure die alle dargestellt worden sind. Von den Salzen dieser Säuren kennt man hauptsächlich die der Meta- und Pyrosäure. Die Trimetallsalze der Orthosäure sind nicht bekannt, wohl aber das Monometallsalz. Alle Antimonate, als Salze der sehr schwachen Antimonsäuren, sind sehr unbeständig und werden durch Wasser sehr leicht hydrolytisch gespalten.

Schmilzt man Antimonpentoxyd mit viel Kaliumhydroxyd, so erhält man eine Schmelze, welche jedenfalls das Trimetallsalz der Orthoantimonsäure enthält. Löst man die Schmelze in wenig Wasser und lässt kristallisieren, so bilden sich warzenförmige, zerfließliche Kristalle von Kaliumpyroantimonat  $K_4Sb_2O_7$ .

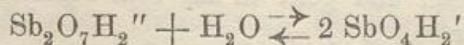
Das zuerst entstandene Orthosalz ist durch das Wasser wie folgt zersetzt worden:



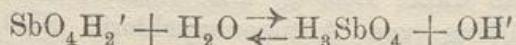
Da die Pyroantimonsäure eine ganz schwache Säure ist, hydrolysiert das zerfließliche Kaliumsalz  $K_4Sb_2O_7$  schon beim Lösen in kaltem Wasser zu  $K_2H_2Sb_2O_7$ <sup>1)</sup>, welches ein körniges, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver darstellt. In Wasser von  $40^\circ$  bis  $50^\circ$  löst es sich reichlich auf und wir benützen diese Lösung zur Prüfung auf Natrium.



Kocht man das körnige Kaliumsalz anhaltend mit viel Wasser, so nimmt es allmählich Wasser auf und geht in das leicht lösliche Monometallsalz der Orthoantimonsäure über:



das beim Verdampfen der Lösung als gummiartige Masse von der Zusammensetzung  $2 KH_2SbO_4 + H_2O$  erhalten wird, durch längeres Kochen der wässrigen Lösung führt die Hydrolyse schließlich zur Bildung weißer pulveriger Antimonsäure:



Durch Säuren werden alle Antimonate, unter Abscheidung von amorpher Antimonsäure, zersetzt.

Das gummiartige Monometallsalz gibt mit Natriumsalzen eine amorphe Fällung, die erst allmählich kristallinisch wird, während das pyroantimonsaure Kalium sofort die kristallinische Fällung gibt.

<sup>1)</sup> Das körnige Salz hat die Zusammensetzung  $K_2H_2Sb_2O_7 + 6 H_2O$ .

Zur Bereitung eines empfindlichen Reagens auf Natrium verfährt man wie folgt:

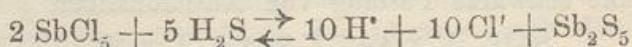
Man versetzt das käufliche Kaliumantimonat, das oft stark mit Antimonit verunreinigt ist, mit konzentrierter Salpetersäure und kocht, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen, gießt die Säure ab, wäscht die ungelöste, schwere, pulverige Antimonsäure durch Dekantation mit Wasser und kocht mit doppelt normaler Kalilauge mehrere Minuten. So erhält man das saure, körnige Kaliumsalz ganz rein. Man kühlt ab, schüttelt<sup>1)</sup> und filtriert. Das erhaltene Filtrat reagiert sofort mit einem Tropfen irgend einer normalen Natriumsalzlösung.

#### Reaktionen der Antimon(5)verbindungen auf nassem Wege.

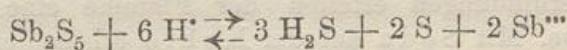
Man verwende eine Lösung des gereinigten Kaliumantimonats in Salzsäure.

Wir wollen der Einfachheit halber die Reaktionen der Antimonsäure in mäßig alkalischer Lösung mit dem Ion  $H_2Sb_2O_7^{'''}$  formulieren, die Reaktionen der Sulfoantimonate mit dem Ion  $SbS_4^{''''}$  und die Reaktionen der Oxysulfoantimonate mit dem Ion  $SbO_2S_2^{''''}$ .

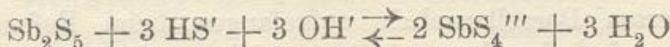
1. Schwefelwasserstoff fällt aus mäßig sauren Lösungen orangefarbenes Pentasulfid:



Das Antimonpentasulfid ist in starker Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, Bildung von Trichlorid und Abscheidung von Schwefel löslich:

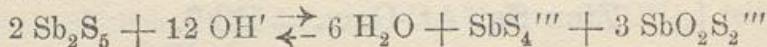


Ferner löst es sich wie das Trisulfid bei einer Alkalität von  $p_H$  ca. 11 in Schwefelalkalien und in Alkalien, nicht aber in Ammonkarbonat. Bei der Behandlung mit Schwefelalkalien entstehen Sulfosalze:

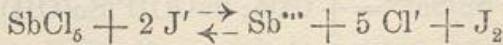


die durch Säuren unter Abscheidung des Pentasulfids und Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt werden.

Alkalien lösen das Pentasulfid unter Bildung von Sulfosalz und Oxysulfosalz:



2. Jodwasserstoff reduziert Antimonpentoxydverbindungen in saurer Lösung zu Antimontrioxydverbindungen unter Abscheidung von Jod:



<sup>1)</sup> Kaliumpyroantimonat bildet leicht übersättigte Lösungen.

(Unterschied von Antimontrioxyd). Vgl. B. 1915, S. 2068; ferner Ch. Ztg. Rep. 1916, S. 54.

3. Naszierender Wasserstoff. Behandelt man eine verdünnte Lösung einer Antimonverbindung, sei es Tri- oder Pentoxydverbindung, mit naszierendem Wasserstoff, so erhält man Antimonwasserstoff neben metallischem Antimon.

Entwickelt man den Antimonwasserstoff in dem Marshschen Apparat (vgl. Seite 237) und leitet das Gas durch eine glühende Röhre, so entsteht, wie beim Arsenwasserstoff, ein Spiegel von metallischem Antimon. Da aber der Antimonwasserstoff weit unbeständiger ist als die entsprechende Arsenverbindung, so findet die Zersetzung bei viel niedrigerer Temperatur statt; man erhält zum Teil vor der Glühstelle einen Antimonspiegel (Unterschied von Arsen).

Zündet man den aus dem Marshschen Apparat entweichenden Antimonwasserstoff an, so verbrennt er mit fahl grüner Farbe zu Wasser und Antimontrioxyd. Hält man einen glatten Porzellantiegeldeckel unmittelbar über die Ausströmungsöffnung, so bildet sich auf dem Deckel ein metallisch glänzender Antimonsleck, der beim Betupfen mit Natriumhypochloritlösung nicht verschwindet (Unterschied von Arsen, vgl. S. 238).

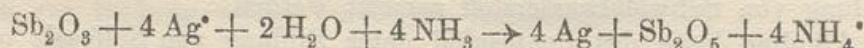
Läßt man Antimonwasserstoff auf Silbernitratlösung<sup>1)</sup> einwirken, so entsteht eine schwarze Fällung von Antimonsilber.



#### Reaktionen des Antimons auf trockenem Wege.

Antimonverbindungen erteilen der Flamme eine fahle, grünlich weiße Farbe. Mit Soda auf der Kohle erhitzt, erhält man ein sprödes Metallkorn, umgeben von einem weißen Beschlag.

Sauerstoffverbindungen des Antimons werden, in der oberen Reduktionsflamme erhitzt, zu Metall reduziert, das sich verflüchtigt und in der oberen Flamme zu Trioxyd verbrennt, das auf einer außen glasierten Porzellanschale aufgefangen, beim Befeuchten mit Silbernitrat und Anhauchen mit Ammoniak geschwärzt wird, infolge der Ausscheidung von metallischem Silber:



#### Zinn Sn. At.-Gew. = 118.7.

Ordnungszahl 50; Dichte 7.28; Atomvolumen 16.3; Schmelzpunkt 231.8°; Siedepunkt 2275°; Wertigkeit 2 und 4; Normalpotential  $\text{Sn}/\text{Sn}^{\bullet\bullet} = -0.10$ ;  $\text{Sn}/\text{Sn}^{\bullet\bullet\bullet} = +0.05$ ;  $\text{SnOOH}'/\text{Sn}(\text{OH})_6^{\bullet\bullet\bullet} = \text{ca.} -0.85$ .

<sup>1)</sup> Festes Silbernitrat wird durch  $\text{SbH}_3$  zuerst gelb, dann schwarz gefärbt, genau wie durch Arsenwasserstoff (s. S. 243).