

Ist die Titansäure mit feuerbeständigen Basen verbunden, so sind diese Verbindungen, selbst nachdem sie geglüht worden sind, in Chlorwasserstoffsäure auflöslich. Dies ist z. B. der Fall bei den in der Natur vorkommenden Verbindungen der Titansäure mit Eisenoxydul, Eisenoxyd und Kalkerde. Auch die künstlich bereiteten Verbindungen der Titansäure mit Kali und Natron lösen sich, wenn sie nicht zu wenig Alkali und zu viel Titansäure enthalten, noch nach dem Glühen in Chlorwasserstoffsäure auf. Sollen die in der Natur vorkommenden titansauren Verbindungen in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden, so müssen sie fein geschlämmt und darauf bei sehr gelinder Wärme getrocknet werden; dann wägt man sie und übergießt sie mit starker Chlorwasserstoffsäure in einem Glase, das mit einem Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann. Sie lösen sich hierin zwar sehr langsam, aber doch vollständig auf. Gewöhnlich bleibt eine geringe Quantität unreiner Titansäure ungelöst zurück, deren Menge bestimmt wird. Eine sehr mälsige Erwärmung bewirkt wohl, daß diese titansauren Verbindungen sich schneller in der Chlorwasserstoffsäure auflösen, doch muß man dabei äußerst vorsichtig sein, weil eine etwas stärkere Erwärmung die aufgelöste Titansäure als einen unlöslichen Niederschlag wieder fallen würde.

Leichter können die in Chlorwasserstoffsäure schwerlöslichen Verbindungen durch Schmelzen in fein gepulverten Zustände mit kohlensaurem Kali oder Natron, und Behandlung der geschmolzenen Masse mit Chlorwasserstoffsäure, so wie auch durch Schmelzen mit zweifachschwefelsaurem Alkali, oder durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure, auf die Art, wie es oben angeführt wurde, auflöslich gemacht werden.

XXXIV. Antimon.

Bestimmung des Antimons und der Antimonoxyde. — Das Antimon kann man aus seinen Auf-

lösungen, es mag in denselben als Oxyd, als antimonichte Säure, oder als Antimonsäure enthalten sein, nur dadurch vollständig niederschlagen, daß man durch die saure verdünnte Auflösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet. Es wird dadurch Schwefelantimon von oranienrother Farbe gefällt. Wenn Antimonoxyd in der Auflösung gewesen ist, so bekommt man einen mehr ziegelrothen Niederschlag; wenn antimonichte Säure oder Antimonsäure vorhanden war, so geht die Farbe desselben in's Gelbe über; doch hängt auch oft von der stärkeren oder geringeren Verdünnung der Flüssigkeit die Verschiedenheit der Farbe ab.

Da die meisten concentrirten sauren Auflösungen des Antimons bei der Verdünnung mit Wasser zersetzt werden und einen weissen Niederschlag bilden, so ist es gut, vor der Verdünnung derselben mit Wasser reine Weinsäure in gehöriger Menge hinzuzusetzen. Wenn dies geschehen ist, kann man jede Antimonauflösung mit so vielem Wasser verdünnen, wie man will, ohne daß sie dadurch milchicht wird. Es ist rathsam, so viel wie möglich dies zu beobachten, denn es ist immer besser, Schwefelwasserstoffgas durch eine klare, als durch eine milchichte Flüssigkeit zu leiten, da oft, bei nicht gehöriger Vorsicht, etwas von dem Niederschlage, besonders wenn er schwer ist, der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases entgehen kann.

Hat man so lange Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung strömen lassen, daß diese ganz damit gesättigt ist und stark danach riecht, so läßt man die Flüssigkeit bei höchst gelinder Wärme so lange stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden ist. Diese Vorsicht ist durchaus nöthig, weil in der mit Schwefelwasserstoffgas gesättigten Flüssigkeit nicht ganz unbedeutende Spuren von Schwefelantimon aufgelöst bleiben, die sich vollständig fallen, wenn kein freier Schwefelwasserstoff mehr in der Auflösung enthalten ist. Das Schwefel-

antimon filtrirt man darauf auf einem genau gewogenen Filtrum, süßt es mit reinem Wasser aus, und trocknet es bei äußerst gelinder Wärme so lange, bis es nichts mehr am Gewicht verliert; alsdann wird es gewogen.

Nur in wenigen Fällen ist es rathsam, aus dem Gewichte des Schwefelantimons den Gehalt an Antimon zu berechnen. Es kann dies nur in den Fällen statt finden, wenn man mit Bestimmtheit weiß, daß in der Auflösung das Antimon als Oxyd vorhanden war. Dies ist dann nur der Fall, wenn Antimonoxyd, oder Schwefelantimonverbindungen in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst worden sind. Aber auch dann ist in dem Schwefelantimon schon eine geringe Menge überschüssigen Schwefels vorhanden, der sich aus der Auflösung, durch Zersetzung des darin aufgelösten freien Schwefelwasserstoffs an der Luft, abgeschieden hat. Bei Auflösungen in Königswasser hat man immer Mischungen von mehreren Oxydationsstufen des Antimons, und bei Gegenwart der Weinsäure fällt man aus den Auflösungen der antimonichten Säure ein Schwefelantimon, das nicht dieser Oxydationsstufe, sondern der Antimonsäure entspricht.

Will man indessen aus dem Gewichte eines getrockneten Schwefelantimons, das aus einer Antimonoxydauflösung niedergeschlagen worden ist, die Menge des Antimons oder des Antimonoxyds berechnen, so muß man nie versäumen, eine kleine Quantität davon in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufzulösen. Löst es sich darin, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, vollständig auf, so kann man wohl sicher sein, daß das Schwefelantimon dem Antimonoxyde entspricht; bleibt indessen bei der Auflösung Schwefel ungelöst, so muß man untersuchen, wie viel Antimon in einer gewogenen Quantität des Schwefelantimons enthalten ist, und daraus den ganzen Gehalt an Antimon bestimmen. Dies muß immer geschehen, wenn das Antimon auf einer höhern Oxyda-

tionsstufe in der Auflösung enthalten war, aus welcher es durch Schwefelwasserstoffgas gefällt worden ist.

Um das erhaltene Schwefelantimon auf seinen Gehalt an Antimon zu untersuchen, kann man auf zweierlei Weise verfahren. Die eine Methode ist folgende: Man schüttet, wenn das getrocknete Schwefelantimon genau mit dem Filtrum gewogen ist, die grössere Quantität davon, oder so viel, als sich ohne Reiben des Filtrums davon trennen läßt, in einen Kolben, und wägt das Filtrum mit dem noch daran hängenden Schwefelantimon, um genau die Menge von Schwefelantimon zu erfahren, welche zum Versuche angewandt wird. In den Kolben tröpfelt man nach und nach mit der größten Behutsamkeit rauchende Salpetersäure, und vermeidet jedes Sprützen, das durch die sehr heftige Einwirkung derselben entstehen kann. Man gießt darauf mehr Salpetersäure hinein, und fügt dann so viel Chlorwasserstoffsäure hinzu, daß das Antimon vollständig aufgelöst wird. Wendet man statt der rauchenden Salpetersäure schwächere Salpetersäure oder nicht sehr starkes Königswasser an, so kann dadurch aus dem sehr fein zertheilten Schwefelantimon eine geringe Spur von Schwefelwasserstoffgas entwickelt werden, was sorgfältig zu vermeiden ist. Um das Schwefelantimon zu oxydiren, kann man indessen auch eine schwächere Salpetersäure anwenden; man muß diese nur vorher beinahe bis zum Kochen erhitzt haben, wenn man sie auf das Schwefelantimon gießt; es wird dann später ebenfalls Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt, um das oxydirte Antimon vollständig aufzulösen.

Man läßt nun das Königswasser so lange mit dem Schwefelantimon digeriren, bis entweder nur etwas gelber Schwefel ungelöst zurückgeblieben, oder bis auch dieser aufgelöst worden ist. Gewöhnlich oxydirt sich aller Schwefel vollständig, wenn man starke, rauchende Salpetersäure angewandt hat; wenn Schwefel zurückbleibt, so ist doch die Menge desselben nur sehr gering. Man

setzt zu der Auflösung eine hinreichende Menge von Weinstensäure, und verdünnt sie mit Wasser; darauf filtrirt man den etwa zurückgebliebenen Schwefel auf einem sehr kleinen gewogenen Filtrum ab, trocknet ihn sorgfältig bei äußerst gelinder Wärme, und bestimmt sein Gewicht. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum, so lange noch ein Niederschlag entsteht; dann erwärmt man das Ganze sehr mäfsig, damit der Niederschlag der schwefelsauren Baryterde sich gut absetze. Dieser wird filtrirt und ausgesüßt. Das Aussüßen der schwefelsauren Baryterde erfordert in diesem Falle viel Zeit; es ist gut, dazu heißes Wasser anzuwenden. Nach dem Trocknen glüht man dieselbe, bestimmt das Gewicht derselben, und berechnet daraus die in ihr enthaltene Menge von Schwefel. Wenn bei der Behandlung des Schwefelantimons mit Königswasser Schwefel ungelöst zurückgeblieben ist, so rechnet man die Menge desselben zu der hinzu, die in der schwefelsauren Baryterde enthalten ist. Dann zieht man die Menge des Schwefels von der des angewandten Schwefelantimons ab, und erfährt dadurch die im Schwefelantimon enthaltene Quantität Antimon.

Die andere Methode, um aus dem Schwefelantimon den Gehalt an Antimon zu bestimmen, besteht darin, daß man eine gewogene Quantität von Schwefelantimon in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt, wodurch man regulinisches Antimon erhält, dessen Gewicht man bestimmt. Man bedient sich hierzu eines eben solchen Apparats, wie bei der Reduction des Kobaltoxydes gebraucht wird, und wie er oben, S. 103., abgebildet ist. Wenn das erhaltene Schwefelantimon auf einem gewogenen Filtrum getrocknet und gewogen worden ist, nimmt man die größere Quantität davon, und legt sie in den genau gewogenen Apparat, der aus einer Glaskugel besteht, an welcher zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind. Man sucht alles in die Kugel zu bringen,

und reinigt mit der Fahne einer Feder die Glasröhren zu beiden Seiten der Kugel; alsdann wägt man den Apparat, und erfährt dadurch die Menge des Schwefelantimons, die zum Versuche angewandt wird. Man leitet nun trocknes Wasserstoffgas durch den Apparat, und erhitzt, wenn dieser ganz damit angefüllt ist, die Kugel mit dem Schwefelantimon allmählig. Ist das Schwefelantimon so zusammengesetzt, daß es dem Antimonoxyde entspricht, so verwandelt sich aller Schwefel in Schwefelwasserstoffgas, und Antimon bleibt zurück; ist es aber eine höhere Schwefelungsstufe des Antimons, oder ist es eine Mischung von mehreren Schwefelungsstufen, so bleibt gleichfalls metallisches Antimon zurück, es sublimirt aber zuerst Schwefel, und darauf bildet sich Schwefelwasserstoffgas. Der Schwefel setzt sich zuerst in den obern Theil der Kugel ab, er wird aber durch die fortgesetzte Hitze und durch den Strom des Wasserstoffgases immer weiter nach dem Ende der Glasröhre getrieben, welche der Entbindungsflasche am entferntesten ist. Durch eine kleine Spirituslampe treibt man den Schwefel, so wie er sich sublimirt, aus der Röhre, und wenn kein neuer Schwefel und keine Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas mehr bemerkt wird, läßt man das Ganze erkalten, während das Wasserstoffgas noch fortwährend entwickelt wird. Nach dem vollständigen Erkalten nimmt man den Apparat auseinander und wägt ihn. Der Gewichtsverlust, den man findet, besteht in Schwefel; das Zurückbleibende ist Antimon.

Diese Methode giebt nicht ein so ganz genaues Resultat, wie die erstere. Es ist durchaus nicht zu vermeiden, daß ein kleiner Theil des Antimons sublimirt, der sich theils an die obere Fläche der Kugel ansetzt, theils auch, wenn die Hitze während der Operation sehr stark ist, bis in die Röhre fortgeht; wird dagegen eine schwächere Hitze angewandt, so wird aus dem Schwefelantimon nicht vollständig aller Schwefel ausgetrieben. Von

dem Antimon wird ein außerordentlich geringer Theil von dem Wasserstoffgase wirklich fortgeführt, weshalb dieses zuletzt auch mit einer Flamme brennt, die einen fast unmerklichen Antimonrauch ausstößt, und an der Mündung der Röhre, wo das Gas entzündet wird, eine höchst geringe Spur von Antimonoxyd absetzt. Aus diesem Grunde erhält man bei den meisten Analysen etwas weniger Antimon und mehr Schwefel, als man eigentlich erhalten sollte, da aus dem Gewichtsverluste die Menge des Schwefels bestimmt wird; es beträgt indessen die Menge Antimon, die auf diese Weise verloren geht, gewöhnlich bei gehöriger Vorsicht höchstens $\frac{1}{2}$ Procent. — Je langsamer man das Schwefelantimon im Anfange erhitzt, um so weniger verflüchtigt sich von dem Antimon. Zuletzt nur muß man auf kurze Zeit eine stärkere Hitze geben. Das reducirte Antimon fließt dabei nicht zu einem einzigen Korne zusammen, sondern bildet mehrere kleine metallische Körner. Hat man während des Strömens des Wasserstoffgases das Schwefelantimon sehr lange Zeit gelinde erhitzt, so erhält man das reducirte Antimon mit Krystallflächen, die demselben durch ihren Glanz eine schwärzere Farbe geben, als das durch eine stärkere Hitze reducirte Antimon besitzt.

Jede höhere Schwefelungsstufe des Antimons könnte man zwar durch Erhitzen beim Ausschluß der Luft in die niedrigste Schwefelungsstufe verwandeln, und hieraus den Gehalt an Antimon berechnen, doch giebt dies kein genaues Resultat, theils weil die niedrigste Schwefelungsstufe des Antimons selbst nicht ganz feuerbeständig ist, theils weil durch die atmosphärische Luft in der kleinen Retorte, oder in dem Kolben, worin der Versuch geschehen müßte, etwas Antimonoxyd würde erzeugt werden, welches mit dem sublimirten Schwefel im Halse der Retorte eine Verbindung von Schwefelantimon und Antimonoxyd bilden würde.

Trennung des Antimons von andern Metal-

len. — Was die Trennung des Antimons von andern Metallen betrifft, so bedient man sich dazu bei regulinischen Antimonverbindungen oft der Salpetersäure, welche das Antimon oxydirt und das Oxyd unaufgelöst zurückläßt, während die Oxyde der andern Metalle in der Salpetersäure aufgelöst werden. Man erhält indessen bei der Scheidung der Antimonverbindungen durch Salpetersäure kein so genaues Resultat, wie beim Gebrauch derselben Säure zur Trennung des Zinnes von andern Metallen. Das Antimonoxyd ist in Salpetersäure nicht so unlöslich, wie das Zinnoxid, weshalb die vom Antimonoxyd abfiltrirte Flüssigkeit, außer den aufgelösten Oxyden, nicht unbedeutliche Spuren von Antimonoxyd enthält. Für einen technischen Zweck zwar würde die Analyse der Antimonverbindungen mittelst Salpetersäure ein hinreichend genaues Resultat geben; aber bei einer wissenschaftlichen Untersuchung der metallischen Verbindungen, welche Antimon enthalten, darf diese Methode nicht angewendet werden. Die beste Methode, dasselbe von andern Metallen zu trennen, ist, die Verbindung in Königswasser aufzulösen, und das aufgelöste Antimon theils durch Schwefelwasserstoffgas, theils durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak von den andern Metallen zu trennen.

Trennung des Antimons vom Zinne. — Von den Metallen, von denen im Vorhergehenden die Rede gewesen ist, kann das Antimon, oder von den Oxyden dieser Metalle können die Oxyde des Antimons durch Methoden, die weiter unten werden angeführt werden, getrennt werden, ausgenommen vom Zinn oder von den Zinnoxiden; denn Zinn und Antimon, so wie Zinnoxid und Antimonoxyd, verhalten sich gegen Reagentien, welche beide auflösen oder fällen, sehr ähnlich.

Die Trennung und quantitative Bestimmung derselben geschieht, nach Gay-Lussac (*Annales de Chimie et de Physique*, T. XLVI. p. 222.), auf folgende Weise: Sind beide Metalle in einer Auflösung von Chlorwasserstoff-

säure enthalten, und ist das Gewicht beider bekannt, so wird in die Auflösung, nachdem zu derselben ein Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure gesetzt worden ist, wenn sie denselben nicht schon enthielt, ein Blech von reinem Zinn gesetzt, welches das Antimon als ein schwarzes Pulver niederschlägt. Die Fällung geschieht nicht vollständig in der Kälte, oder würde wenigstens sehr viel Zeit erfordern; wenn indessen das Ganze sehr gelinde auf der Kapelle erhitzt wird, so geschieht sie vollständig, wenn man Sorge trägt, in der Flüssigkeit einen Ueberschufs von Säure zu erhalten. Das Antimon wird darauf auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, ausgewaschen, und bei gelinder Hitze so lange getrocknet, bis das Gewicht desselben bestimmt werden kann. Die Menge des Zinnes findet man durch den Verlust.

Hat man eine Legirung von Zinn und Antimon zu untersuchen, so löst man dieselbe, nachdem ihr Gewicht bestimmt worden ist, in Chlorwasserstoffsäure auf, zu welcher man nach und nach kleine Mengen von Salpetersäure setzt. Sind beide Metalle in einer Auflösung enthalten, und kennt man nicht die Menge beider Metalle zusammengenommen, so kann man aus einem bestimmten Theile der Auflösung beide Metalle gemeinschaftlich durch Zink fällen, und in einem andern die Menge des Antimons durch Zinn bestimmen.

Trennung des Antimons vom Quecksilber, Silber, Kupfer, Wismuth, Blei, Cadmium, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan; ferner vom Golde und Platin. — Die Oxyde, welche aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, können größtentheils von dem Antimon durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak getrennt werden, da alle Schwefelungsstufen des Antimons hierin auflöslich sind. Auf dieselbe Weise können auch die Metalloxyde, welche nur aus neutralen oder alkalischen Auflösungen sich durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefel-

metalle niederschlagen lassen, von den Oxyden des Antimons geschieden werden. Das Verfahren dabei ist folgendes: Die oxydirte oder die metallische Verbindung wird in einem kleinen Kolben durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; ist sie hierin nicht ganz löslich, wie dies fast immer der Fall ist, so wendet man statt derselben Königswasser an. Die concentrirte Auflösung wird im Kolben mit Ammoniak übersättigt, wodurch gewöhnlich ein sehr starker Niederschlag entsteht, indem fast Alles gefällt wird. Man fügt darauf eine hinlängliche Menge von Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu, und verkorkt den Kolben. Gewöhnlich entsteht dadurch in der Kälte eine voluminöse schwarzbraune Fällung, weil auch zuerst ein sehr großer Theil des gebildeten Schwefelantimons mit den andern unlöslichen Schwefelmetallen sich ausscheidet; aber durch Digestion bei gelinder Wärme wird der Niederschlag immer weniger voluminös und schwarz gefärbt.

Je mehr das Schwefelwasserstoff-Ammoniak freien Schwefel enthält, um so besser geschieht die Trennung, da in diesem Falle das Schwefelantimon weit leichter aufgelöst wird. Es ist daher gut, in dem Schwefelwasserstoff-Ammoniak vorher eine kleine Menge von gepulvertem Schwefel aufzulösen. Wenn kein Mangan, oder Zink, oder Cadmium vorhanden, und der Niederschlag ganz schwarz geworden ist, kann man das Ganze vollständig erkalten lassen und dann filtriren; vorher wird aber noch Wasser hinzugesetzt. Das Filtriren und Aussüßen muß ohne Unterbrechung hinter einander geschehen; auch darf man zum Aussüßen kein reines, sondern nur mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak gemischtes Wasser nehmen. Die filtrirte Flüssigkeit enthält alles Antimon als Schwefelantimon aufgelöst; man fällt es daraus durch Chlorwasserstoffsäure, oder besser durch Essigsäure, womit man vorsichtig die Auflösung schwach sauer macht.

Das so erhaltene Schwefelantimon ist gemengt mit

Schwefel, der bei Zersetzung des überschüssigen Schwefelwasserstoff-Ammoniak sich ausgeschieden hat. Man läßt die Flüssigkeit über dem Niederschlage bei höchst gelinder Wärme so lange stehen, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht; dann filtrirt man das Schwefelantimon auf einem gewogenen Filtrum und trocknet es. Nach dem Trocknen wird es gewogen, und nach einer der Methoden, die oben angegeben worden sind, analysirt. — Die durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällten Schwefelmetalle werden mit Salpetersäure, oder mit Königswasser behandelt und nach den Methoden von einander getrennt, die früher angegeben worden sind.

Es ist hierbei zu bemerken, daß es durchaus nothwendig ist, die zu analysirende Verbindung, vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, in Säuren aufzulösen, und die Auflösung mit Ammoniak zu übersättigen; dies ist auch dann nöthig, wenn die Verbindung oxydirt ist. Selbst wenn die Substanz sehr fein gepulvert ist, darf man sie nicht unmittelbar mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak übergießen, weil ganz trockne Oxyde sehr unvollständig dadurch in Schwefelmetalle umgeändert werden.

Die Metalle, welche auf diese Weise vom Antimon getrennt werden können, sind: Mangan, Eisen, Zink, Kobalt, Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Silber und Quecksilber. Wenn Quecksilber mit dem Antimon verbunden war, muß man nach dem Zusatz von Schwefelwasserstoff-Ammoniak das Ganze vollständig erkalten und längere Zeit stehen lassen, ehe man es filtriren kann. Was hier im Allgemeinen von den Metallen gesagt ist, gilt auch von den Oxyden derselben. Gold und Platin hingegen können nicht auf diese Weise vom Antimon getrennt werden, da ihre Schwefelmetalle, wie das Schwefelantimon, in Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöslich sind.

Eine andere Methode, metallisches Antimon von den meisten andern Metallen zu trennen, ist folgende: Man

leitet über eine gewogene Quantität der Metalllegirung Chlor, indem man sich dazu eines solchen Apparats bedient, wie S. 79. abgebildet ist. Die Glaskugel *e*, an welcher zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, wird zuerst leer, und dann mit der zu untersuchenden Legirung gewogen; hierauf biegt man die eine Glasröhre rechtwinklicht, stellt den Apparat zusammen, und leitet die rechtwinklicht gebogene Glasröhre in die Flasche *k*. Diese ist bis zur Hälfte oder bis zum dritten Theile ihres Volumens mit einer schwachen Auflösung von Weinsteinsäure, zu welcher man Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat, angefüllt. Die Glasröhre steht einige Linien tief unter der Oberfläche der Flüssigkeit. Wenn der Apparat mit Chlorgas angefüllt ist, erwärmt man sehr vorsichtig die Glaskugel. Die Metalle verwandeln sich dadurch in Chlormetalle, von denen das flüchtige Chlorantimon überdestillirt und durch die Flüssigkeit in der Vörlage zersetzt wird. Die Weinsteinsäure und die Chlorwasserstoffsäure verhindern, sobald sie beide in hinreichender Menge vorhanden sind, das Milchichtwerden der Flüssigkeit. Wenn sich nichts Flüchtiges mehr entwickelt, läßt man die Kugel erkalten.

Man schneidet dann den größten Theil der rechtwinklicht gebogenen Glasröhre ab, und spült diese vollständig mit Wasser aus, welches man noch in die Flasche *k* thut. Die hierin befindliche Flüssigkeit verdünnt man mit Wasser, und fällt daraus durch Schwefelwasserstoffgas das Antimon als Schwefelantimon. Die in der Glaskugel befindlichen Chlormetalle wägt man, um die Menge derselben zu bestimmen. Man unterläßt dies jedoch, wenn Kupfer oder einige andere Metalle in der Legirung enthalten sind, deren Menge nicht aus dem Gewicht der erhaltenen Chlormetalle berechnet werden kann. Das Wägen geschieht entweder so, daß man das Gewicht des Apparates bestimmt, nachdem ein Theil der gebogenen Glasröhre abgeschnitten ist, die Chlormetalle alsdann in Was-

ser auflöst, und den leeren Apparat wiederum wägt, oder auch auf die Weise, daß man den abgeschnittenen Theil der Glasröhre, der gut ausgespült und getrocknet worden ist, gemeinschaftlich mit der Glaskugel wägt, wodurch sich das Gewicht der Chlormetalle ergibt, da die Glaskugel schon vorher gewogen ist. Dies letztere Verfahren ist vorzüglich dann zu beobachten, wenn man Chlormetalle hat, die in Wasser und in Säuren unlöslich sind, wie z. B. Chlorsilber. Die Analyse der Chlormetalle geschieht nach Regeln, die im Vorhergehenden angegeben worden sind. Ist Chlorsilber mit andern Chlormetallen in der Glaskugel enthalten, so behandelt man sie mit Wasser und etwas Säure, wozu man am besten Chlorschwefelsäure nehmen kann; dann setzt man viel Wasser hinzu, erwärmt das Ganze und filtrirt von dem ungelösten Chlorsilber, dessen Menge man bestimmt, die Flüssigkeit ab. Aus dieser fällt man nun nach den früher angeführten Methoden die übrigen Metalle, und bestimmt ihr Gewicht. — Auf diese angeführte Weise kann das Antimon vom Kobalt, Nickel, Blei, Kupfer, Silber, Platin und Gold getrennt werden. Wenn Blei zugegen ist, darf die Kugel aber nicht zu stark erhitzt werden.

Es ist indessen diese Methode nicht so sehr zu empfehlen, wie die, nach welcher man das Antimon aus Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas fällt, oder es durch einen Ueberschuß von Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöst. Die Anwendung dieser Methode ist aber, wie noch weiter unten wird angezeigt werden, ganz vorzüglich und allen übrigen vorzuziehen, wenn Schwefelantimon von andern Schwefelmetallen getrennt werden soll. Die metallischen Legirungen werden aber durch Chlor schwerer zersetzt, als die Schwefelmetalle, und dann findet bei der Analyse vieler Legirungen durch Chlor oft der Fall statt, daß das zurückbleibende Chlormetall, wenn es schmelzbar ist, kleine Antheile der noch unzerlegten Legirung umhüllt, und sie gegen die Einwirkung des Chlorgases

schützt, vorzüglich, wenn die Legirung nicht gepulvert werden kann.

Man hat versucht, das Antimon von manchen edlen Metallen, namentlich vom Silber, auf einer Kapelle in der Muffel eines Probierofens abzutreiben, wobei das Antimon sich zu Antimonoxyd oxydirt und als Rauch verflüchtigt, während das Silber zurückbleibt und gewogen wird. Indessen, wenn eine Legirung, die blofs aus Silber und Antimon besteht, auf diese Weise auf einer Kapelle von Knochenasche so lange in der Muffel geglüht wird, bis kein Antimonrauch mehr bemerkbar ist, so erhält man, nach von Bonsdorf (Schweigger's Jahrbuch, Bd. XXXIV. S. 235.), einen Silberregulus, dessen Oberfläche matt und graulich ist, und der ungefähr noch ein Procent Antimon enthält, weshalb er sich auch nicht ganz vollständig in Salpetersäure auflöst. Wenn aber der erhaltene Regulus mit ungefähr dem Fünffachen seines Gewichtes an reinem Blei noch einmal abgetrieben wird, bis das Blicken des Silbers sich zeigt, so ist der erhaltene Silberregulus frei von Antimon. — Auf ähnliche Weise würde man auch Antimon vom Golde trennen können.

Trennung des Antimons vom Uran, Nickel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan. — Besser noch als vermittelt Schwefelwasserstoff-Ammoniak kann man in Auflösungen das Antimon von den Oxyden der genannten Metalle trennen, wenn man durch die saure, mit Weinsteinsäure versetzte und darauf mit Wasser verdünnte Auflösung vermittelt eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas das Antimon als Schwefelantimon unter den Vorichtsmaafsregeln fällt, die oben angegeben sind. Aus der vom Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit kann man indessen, wegen der Gegenwart der Weinsteinsäure, die aufgelösten Oxyde nicht durch die Fällungsmittel niederschlagen, durch welche sie gewöhnlich gefällt werden; denn die Weinsteinsäure verhindert in den meisten Fällen, wenn sie

in gehöriger Menge vorhanden ist, die Fällung der Oxyde durch Alkali. Man muß daher die Auflösung mit Ammoniak übersättigen, und durch Hinzusetzung von Schwefelwasserstoff-Ammoniak die Oxyde als Schwefelmetalle fällen. Man löst diese auf, und bestimmt aus den Auflösungen die Quantität der Oxyde nach Methoden, die im Vorhergehenden gegeben worden sind.

Am schwersten ist es dann, das Nickeloxyd zu bestimmen, weil sich dies nicht gut durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelnickel fällen läßt. Man beobachtet dann entweder die Vorsichtsmaafsregeln, die oben, S. 115., bei der Fällung des Nickeloxyds als Schwefelnickel gegeben worden sind, oder besser noch, man läßt bei der Trennung des Antimons vom Nickel in der Auflösung, wie bei der Trennung der Antimonoxyde von den Erden und Alkalien, den Zusatz von Weinsteinsäure fort.

Die Trennung des Antimons von den genannten Oxyden, vermittelst Fällung durch Schwefelwasserstoffgas aus der sauren Auflösung, ist der durch Auflösung des Schwefelantimons in Schwefelwasserstoff-Ammoniak vorzuziehen.

Trennung der Antimonoxyde von den Erden und Alkalien. — Trennt man durch Schwefelwasserstoffgas das Antimon von Alkalien und Erden, so ist es gut, den Zusatz von Weinsteinsäure zur Auflösung wegzulassen, damit diese Säure nicht die Fällung der Erden durch Alkalien verhindere. In einer vom Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit, die Weinsteinsäure enthält, kann man daher nur die Baryterde gut bestimmen, weil diese durch Schwefelsäure vollkommen gefällt wird. Thonerde und Talkerde hingegen können durch Alkalien gar nicht daraus niedergeschlagen werden. Will man die Oxyde des Antimons von Alkalien und Erden trennen, so thut man daher besser, entweder so viel Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung zu setzen, daß sie klar wird, oder gleich durch die verdünnte saure milchichte Auflösung

sung Schwefelwasserstoffgas strömen zu lassen. Hat man die Auflösung durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure klar gemacht, so kann man, wenn der größte Theil des Antimons als Schwefelantimon gefällt worden ist, eine gehörige Menge von Wasser hinzufügen, um die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Schwefelantimon zu verhindern, und dann die Fällung durch Schwefelwasserstoffgas weiter fortsetzen.

Bestimmung der Oxyde des Antimons, wenn mehrere derselben zusammen vorkommen. — Sind in einer Flüssigkeit mehrere Oxyde des Antimons, deren Mengen bestimmt werden sollen, so ist die Analyse mit Schwierigkeiten verbunden, die kaum zu überwinden sind. Will man aus der Auflösung, nachdem sie sauer gemacht worden ist, alles Antimon durch Schwefelwasserstoffgas fällen, um aus den entstehenden Verbindungen des Schwefels mit Antimon Schlüsse auf die Sauerstoffmengen der Oxyde zu machen, so kann dies nur dann geschehen, wenn in der Auflösung keine Weinsteinsäure enthalten ist. Bei Gegenwart dieser Säure wird z. B. aus einer Auflösung, die antimonichte Säure enthält, ein Schwefelantimon gefällt, das der Antimonsäure analog zusammengesetzt ist.

Es sind auch bis jetzt keine Methoden bekannt, die Quantitäten der verschiedenen Oxyde des Antimons mit Sicherheit zu bestimmen, wenn mehrere derselben in festen Verbindungen enthalten sind.

XXXV. Wolfram.

Bestimmung der Wolframsäure. — Das Wolfram, wenn es als Wolframsäure in einer Auflösung enthalten ist, wird, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. VIII. S. 272.), am besten auf folgende Weise quantitativ bestimmt: Man setzt zu der concentrirten Auflösung, sie mag neutral oder alkalisch reagiren, einen Ueber-