

✓

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE SKŁODOWSKA
LUBLIN—POLONIA

Vol. IV, 5.

SECTIO AA

1949

Z Zakładu Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu M. C. S. w Lublinie
Kierownik: Prof. Dr Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI — Janina WYSOCKA

**Studia elektrometryczne nad strącaniem antymonianu
żelazowego i siarkoantymonianu żelazowego**

**The electrometric studies on precipitation of ferric
antimonate and ferrous sulphoantimonate**

E. S. Tomula (1) na podstawie pomiarów przewodnictwa roztworów tak zwanego pyroantymonianu potasowego wykazał, że dotychczasowa interpretacja wzoru tej soli była zupełnie błędna.

Badania tego autora jak i G. Jandera i H. Brüllla (2) nad szybkością dyfuzji i obniżeniem punktu krzepnięcia roztworów wspomnianej soli, jak również badania L. P. Hammetta (3), J. Beintheima (4), P. Westgrena (5), L. Paulinga (6) udowodniły, że sól ta wywodzi się od jednozasadowego kwasu $\text{HSb}(\text{OH})_6$, a nie od czterozasadowego kwasu pyroantymonowego jak pierwotnie przypuszczano.

Możnaby się spodziewać, że siarkoantymoniiany będą posiadać identyczną budowę z budową antymonianów, tak jednak jak wiadomo nie jest czego przyczyną prawdopodobnie jest to, że promień jonowy siarki jest większy niż tlenu. Nie otrzymano dotąd w stanie wolnym kwas siarkoantymonowy jest kwasem trójpodstawnym, kwas antymonowy, jak już wspomniano, jednopodstawnym; odpowiednika soli Na_3SbS_4 nie mamy wśród antymonianów, jak również odwrotnie nie znamy soli typu MeH_2SbS_4 . Z soli kwasu antymonowego i siarkoantymonowego stosunkowo słabo są rozpracowane sole żelaza. Wiadomym jest, że antymonian żelazowy występuje w przyrodzie jako minerał noszący nazwę flajolotytu. W stanie czystym uzyskał go F. Ebel (7), przez zadanie roztworu alunu żelazowego roztworem antymonianu sodowego, jako jasnożółty bezkształtny osad, rozpuszczalny w kwasie solnym. F. Beilstein i O. Blaese (8) przez działanie nadmaru alunu żelazowego na roztwór antymonianu potasowego, uzyskali osad, który określili wzorem $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

Co do siarkoantymonianu żelazowego to wiemy tylko z pracy Rammelsberga (9), że tworzy się on jako czarny osad zmieniający barwę na ciemno-brązową w miarę wkraplania do roztworu siarkoantymonianu soli żelazowej. Tematem niniejszej pracy było stwierdzenie na podstawie pomiarów elektrometrycznych, jak i analiz, jak przebiegają reakcje chemiczne, przy wkraplaniu do roztworów chlorku żelazowego antymonianu potasu i soli Schlippego, oraz jak one przebiegają przy procedurze odwrotnej. Stwierdzenie czy reakcje te są analogiczne do reakcji między chlorkiem żelazowym, a fosforanami, oraz stwierdzenie w jakim stopniu kwaśny skutek hydrolizy i działający utleniająco chlorek żelazowy będzie działał rozkładająco na Na_3SbS_4 .

Aparatura i odczynniki

Do pomiarów konduktometrycznych użyto mostka Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf G. m. b. H. Berlin. Punkt kompensacji oznaczano za pomocą oscyloscopu katodowego Supreme Oscilloscope model 546. Stałą naczynka pomiarowego wyznaczano na podstawie wzoru mierząc opór 0,1 n roztworu chlorku potasowego w 22°C. Wynosiła ona w czasie pomiarów 0,0714 cm^{-1} .

Do pomiarów potencjometrycznych użyto przyrządu firmy Radiometer Copenhagen type PHM 22.e, jako elektrody porównawczej użyto nasyconej elektrody kalomelowej, a jako elektrody wskaźnikowej użyto elektrody szklanej.

Chlorek żelazowy n/10 sporządzono z ferrum sesquichloratum pro analysi Mercka, miana kolejne użytych roztworów wynosiły: 1,040, 1,064, 1,027.

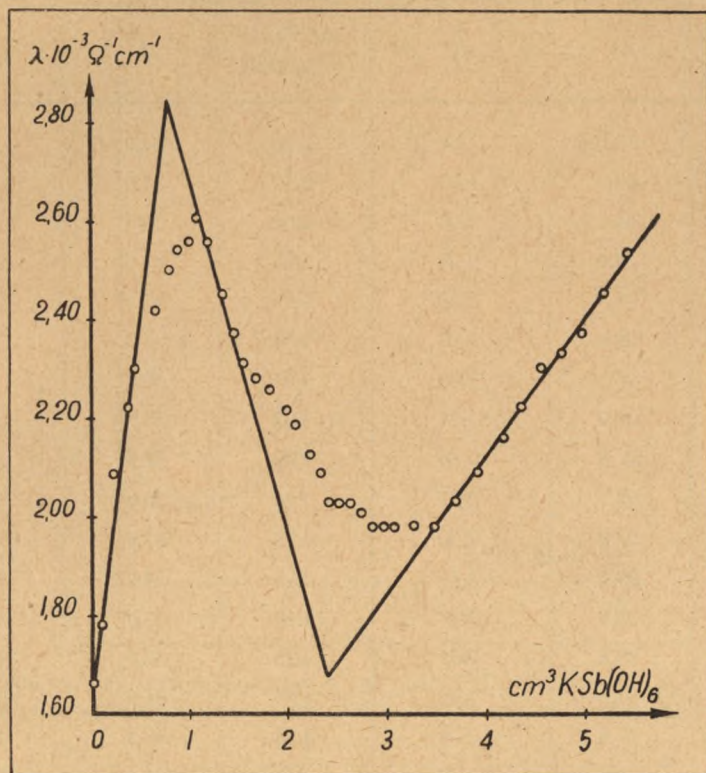
Sześćhydroksyantymonian potasu sporządzono z preparatu bezfirmowego, oczyszczając go przez gotowanie z kwasem azotowym, a następnie przez rozpuszczenie w 2n KOH. Preparat tak otrzymany po zateżeniu dawał lepką i ciągnącą się masę, która po kilkakrotnym lugowaniu przekształciła się w substancję krystaliczną. Miano n/10 roztworu tego preparatu wynosiło 1,096.

Sól Schlippego sporządzono przez gotowanie pięciosiarczaku antymonu i siarki w roztworze wodnym NaOH, przez krystalizację otrzymano jasno-żółte kryształy soli $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, z których sporządzono roztwór o mianie 1,378, stabilizowany paroma kroplami n/10 NaOH.

Do pomiarów konduktometrycznych brano po dwa cm^3 roztworu, rozcieńczano 20 cm^3 wody i miareczkowano przy ciągłym mieszaniu.

Zaś do pomiarów potencjometrycznych brano podwójne ilości (4 cm^3 roztworu i 40 cm^3 wody), bowiem ze względu na kształt używanych elektrod w mniejszej objętości trudno było technicznie wykonać oznaczenie. Do obu miareczkowań używano mikrobiuret. Ilość zużytych cm^3 odczynnika strąca-

Wykres 1.



Konduktometryczne miareczkowanie 2 cm³ n/10 FeCl₃ za pomocą n/10 KSb(OH)₆.
 Conductometric titration of 2 cc n/10 FeCl₃ by means of n/10 KSb(OH)₆.

jącego przeliczano na ilości równoważnikowe względem odczynnika strącanego. Przeliczone ilości są oznaczone w tabelkach jako n/10, oznaczenia powtarzano kilkakrotnie, a wyniki otrzymywane były zawsze powtarzalne. Otrzymane osady przy miareczkowaniach reprodukowano, przy zachowaniu tych samych warunków w ilościach większych. Osady analizowano oznaczając manganometrycznie sumę żelaza i antymonu, następnie strącano żelazo jako Fe(OH)₃, za pomocą KOH, rozpuszczano w kwasie solnym i po ponownym wytrąceniu amoniakiem, rozpuszczeniu i redukcji SnCl₂, oznaczano manganometrycznie.

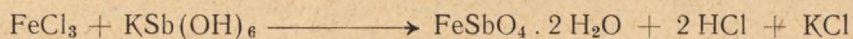
Miareczkowanie roztworu FeCl₃ za pomocą roztworu KSb(OH)₆.

Pierwsze załamanie na konduktogramie (wykres 1) występuje przy dodaniu 0,7 cm³ odczynnika strącającego, na potencjogramie (wykres 2) odpowiada mu minimum, to znaczy, że roztwór znajdujący się nad osadem posiada maksymalne stężenie jonów wodorowych, co świadczy o pojawianiu

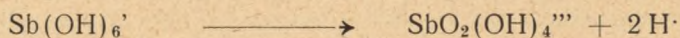
Tabela I.

cm ³ O ln. KSb(OH) ₆	Ω	$\lambda = \frac{1}{\Omega} \cdot k$	cm ³ O, ln. KSb(OH) ₆	Ω	$\lambda = \frac{1}{\Omega} \cdot k$
0,00	43,0	$1,66 \cdot 10^{-3}$	2,28	34,0	$2,09 \cdot 10^{-3}$
0,10	40,0	1,78	2,39	35,0	2,03
0,21	34,0	2,09	2,50	35,0	2,03
0,33	32,0	2,22	2,61	35,0	2,03
0,43	31,0	2,30	2,72	35,5	2,01
0,65	29,5	2,42	2,83	36,0	1,98
0,76	28,5	2,50	2,94	36,0	1,98
0,87	28,0	2,54	3,02	36,0	1,98
0,98	27,8	2,56	3,26	36,0	1,98
1,05	27,3	2,61	3,48	36,0	1,98
1,19	27,8	2,56	3,70	35,0	2,02
1,31	29,0	2,45	3,91	34,0	2,09
1,43	30,0	2,37	4,18	33,0	2,16
1,52	30,8	2,31	4,35	32,0	2,22
1,66	31,2	2,27	4,57	31,0	2,30
1,78	31,5	2,26	4,78	30,5	2,33
1,96	32,0	2,22	5,00	30,0	2,37
2,06	32,5	2,19	5,24	29,0	2,45
2,18	33,5	2,13	5,34	28,0	2,54

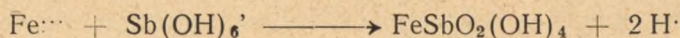
się jonów wodorowych w czasie reakcji, dlatego też przewodnictwo gwałtownie wzrasta. Stosunek Fe:Sb odczytany z załamania na konduktogramie wynosi 1 : 1. Średnia z kilku analiz powstałego osadu dała wyniki: % Fe — 20,8, % Sb — 42,78, % H₂O — 14,26, co odpowiada FeSbO₄ · 2 H₂O, tym samym reakcję tu zachodzącą można przedstawić równaniem



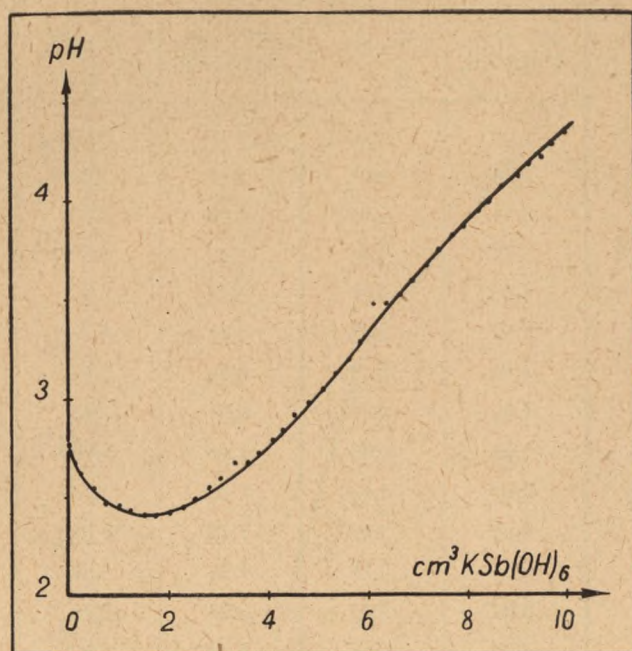
Wynik analizy (procent wody) jest bardzo znamieny, wskazywałby on na to, że kwas antymonowy, a raczej jego jon Sb(OH)₆' jest zdolny do dysocjacji wtórnej:



czyli:

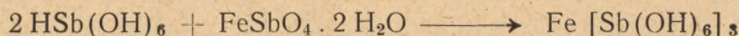
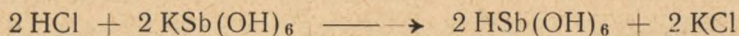


Wykres 2.



Potencjometryczne miareczkowanie 4 cm³ n/10 FeCl₃ za pomocą n/10 KSb(OH)₆.
Potentiometric titration of 4 cc n/10 FeCl₃ by means of n/10 KSb(OH)₆.

Przy dalszym miareczkowaniu na potencjogramie zauważa się powolne obniżenie kwasowości, oraz na konduktogramie zmniejszenie się przewodnictwa. Opierając się tylko na drugim załamaniu konduktogramu reakcje zachodzące przy dalszym wkraplaniu KSb(OH)₆ można by było przedstawić równaniami:



przy czym tworzeniu się Fe [Sb(OH)₆]₃ odpowiadałoby wspomniane załamanie na konduktogramie. Związek taki, nieznan zresztą w literaturze nie tworzy się w tym wypadku, a reakcja, jak wykazuje analiza strącanego osadu ma charakter bardziej złożony. Mianowicie na tle reakcji jaka zachodzi pomiędzy wydzielonym w pierwszym etapie reakcji HCl, a wkraplanym KSb(OH)₆, idącej w kierunku tworzenia się HSb(OH)₆, FeSbO₄ · 2 H₂O reaguje z częścią kwasu sześciohydroksyantymonowego i tworzy tutaj osad zbliżony w swym składzie do soli otrzymanej przez Beilsteina i Blaesego o wzorze Fe₂O₃ · 2 Sb₂O₅ · 11 H₂O. Średnia z analiz osadu odpowiadającego

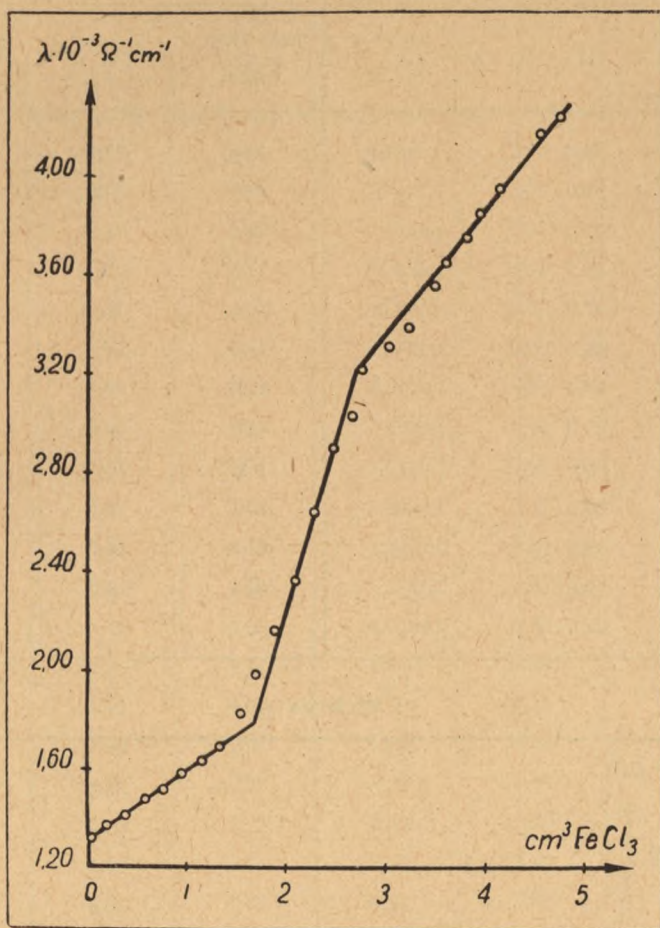
Tabela II.

cm ³ O,ln. KSb(OH) ₆	pH	cm ³ O,ln. KSb(OH) ₆	pH
0,00	2,76	5,15	3,07
0,26	2,61	5,41	3,12
0,51	2,54	5,66	3,20
0,77	2,47	5,92	3,30
1,03	2,47	6,18	3,49
1,29	2,43	6,44	3,49
1,54	2,42	6,69	3,52
1,80	2,41	6,95	3,65
2,06	2,42	7,21	3,68
2,32	2,44	7,46	3,75
2,58	2,49	7,72	3,82
2,84	2,55	7,98	3,89
3,09	2,60	8,24	3,96
3,35	2,68	8,49	4,00
3,60	2,68	8,75	4,09
3,86	2,73	9,01	4,13
4,12	2,79	9,27	4,19
4,38	2,84	9,53	4,23
4,64	2,91	9,78	4,30
4,89	2,99	10,02	4,35

drugiemu załamaniu na konduktogramie ma wartości następujące: 56% Sb, 12,5% Fe, 15,79% H₂O i tym samym daje dla stosunku Fe : Sb wartość 1 : 2. Ze względu, że punkty odpowiadające na wykresie pierwszym danym wartościom przewodnictwa nie pokrywają się z liniami ekstrapolowanymi, co może nam dawać przypuszczenie występowania jeszcze jednego załamania przy 1,5 cm³, oraz przy 3,5 cm³ dodanego n/10 KSb(OH)₆. Zrobiono analizy osadów powstałych przy stosunkach użytych FeCl₃ i KSb(OH)₆ odpowiadających wspomnianym punktom.

Analiza osadu w pierwszym wypadku dała wartości 17,8% Fe, 44% Sb, 12,6% H₂O co odpowiada stosunkowi Fe : Sb równemu 1 : 1,15, mamy tu zatem do czynienia z mieszaniną FeSbO₄ · 2H₂O z solą zbliżoną do soli

Wykres 3.



Konduktometryczne miareczkowanie 2 cm^3 n/10 KSb(OH)_6 za pomocą n/10 FeCl_3 .
 Conductometric titration of 2 cc n/10 KSb(OH)_6 by means of n/10 FeCl_3 .

Beilsteina. Natomiast analiza osadu drugiego dała rzecz dziwna stosunek Fe : Sb mniejszy, odpowiadający drugiemu załamaniu konduktogramu, mianowicie 1 : 1,7 (Fe 12,02%, Sb 44,8%, H_2O 12,7%).

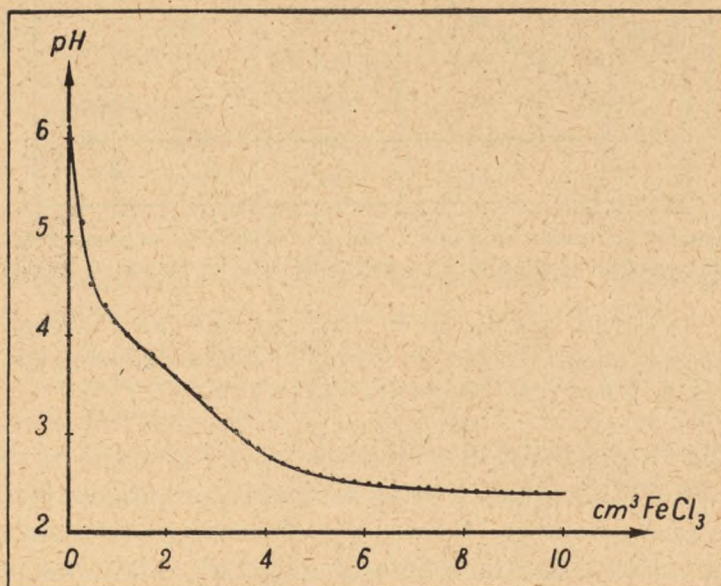
Miareczkowanie roztworu KSb(OH)_6 za pomocą roztworu FeCl_3 .

Przy wkraplaniu roztworu FeCl_3 do 2 cm^3 n/10 roztworu sześciohydroksyantymonianu potasowego, otrzymujemy konduktogram przedstawiony na wykresie 3 (tabelka 3). Na konduktogramie tym mamy dwa załamania, przy 1,8 cm^3 i 2,15 cm^3 dodanego n/10 FeCl_3 . Pierwszemu załamaniu odpowiada stosunek molarny Fe : 3 Sb, analiza powstałego w analogicznych warunkach osadu wykazuje stosunek 1 Fe : 1,3 Sb.

Tabela III.

cm ³ O,ln FeCl ₃	Ω	$\lambda = \frac{1}{\Omega} \cdot k$	cm ³ O,ln. FeCl ₃	Ω	$\lambda = \frac{1}{\Omega} \cdot k$
0,00	54,0	$1,32 \cdot 10^{-3}$	2,46	24,5	$2,90 \cdot 10^{-3}$
0,19	52,0	1,37	2,65	23,5	3,03
0,38	50,5	1,41	2,74	22,0	3,24
0,57	48,5	1,47	3,03	21,5	3,31
0,76	47,0	1,51	3,22	21,0	3,39
0,95	46,5	1,57	3,44	20,0	3,56
1,14	44,0	1,62	3,60	19,5	3,65
1,33	42,0	1,69	3,80	19,0	3,75
1,52	39,0	1,82	3,98	18,5	3,85
1,71	36,0	1,98	4,17	18,0	3,95
1,90	33,0	2,16	4,55	17,0	4,19
2,08	30,0	2,37	4,74	16,8	4,24
2,27	27,0	2,64			

Wykres 4.



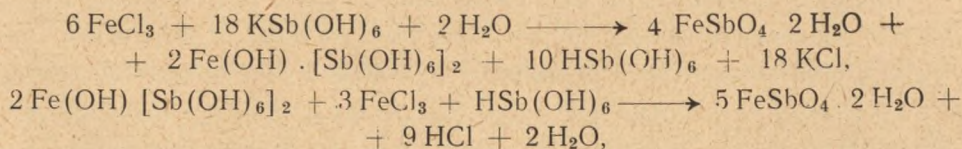
Potencjometryczne miareczkowanie 4 cm³ n/10 K Sb(OH)₆ za pomocą n/10 FeCl₃.
Potentiometric titration of 4 cc n/10 K Sb(OH)₆ by means of n/10 FeCl₃.

Tabela IV.

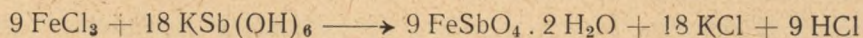
cm ³ O,ln FeCl ₃	pH	cm ³ O,ln. FeCl ₃	pH
0,00	6,10	4,86	2,60
0,24	5,15	5,10	2,85
0,48	4,50	5,34	2,54
0,73	4,30	5,58	2,52
0,97	4,12	5,82	2,52
1,21	4,00	6,07	2,50
1,45	3,89	6,31	2,50
1,70	3,80	6,55	2,49
1,94	3,70	7,04	2,47
2,18	3,58	7,28	2,47
2,42	3,49	7,52	2,45
2,67	3,38	7,77	2,42
2,91	3,25	8,01	2,42
3,15	3,14	8,25	2,42
3,40	3,02	8,49	2,41
3,64	2,92	8,74	2,41
3,88	2,85	8,98	2,40
4,12	2,75	9,22	2,40
4,37	2,70	9,46	2,40
4,61	2,67	9,71	2,40

Załamaniu drugiemu odpowiada stosunek molarny 1 Fe : 2 Sb, biorąc pod uwagę, że roztwór KSb(OH)₆ przy przeliczeniu na antymon jest 3 n, a analiza osadu dała stosunek Fe : Sb = 1 : 1,1.

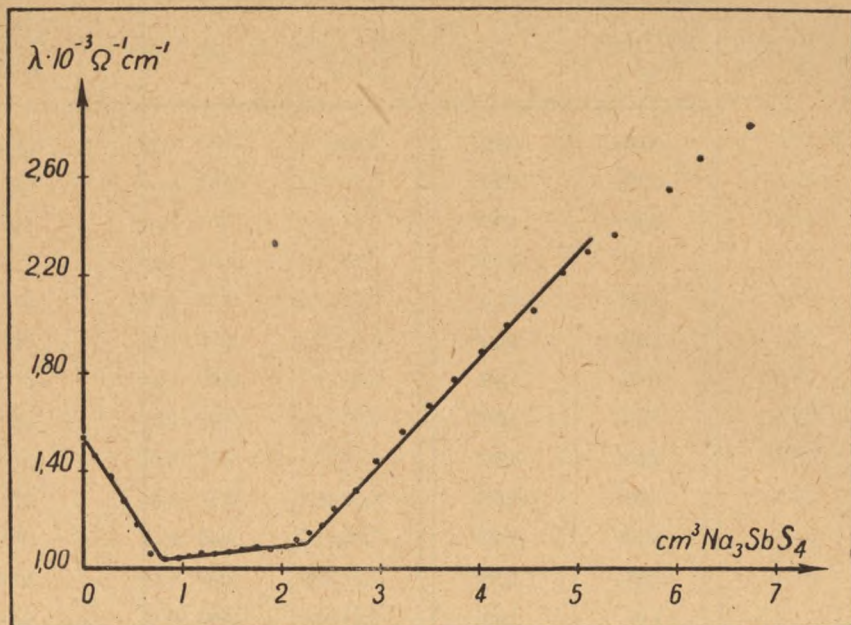
Dane te dają nam możliwość przedstawienia reakcji tu zachodzącej dwoma równaniami:



które w sumie dają reakcję:



Wykres 5.



Konduktometryczne miareczkowanie 2 cm^3 n/10 FeCl_3 za pomocą n/10 Na_3SbS_4 .
 Conductometric titration of 2 cc n/10 FeCl_3 by means of n/10 Na_3SbS_4 .

Za równaniem pierwszym przemawia analiza, oraz fakt, że przewodnictwo miareczkowanego roztworu w pierwszym etapie powoli wzrasta.

Za równaniem drugim przemawia analiza chemiczna osadów, stosunek $\text{Fe} : \text{Sb} = 1 : 1,1$, czyli bliski 1 : 1, oraz fakt, że przewodnictwo roztworu gwałtownie wzrasta wskutek pojawiania się jonów wodorowych, wyzwolonego w reakcji HCl . Wzór soli $\text{Fe}(\text{OH}) [\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$, która powstaje z tej reakcji, pokrywa się uwzględniając drobiny wody, z solą której Blaese i Beilstein nadali wzór $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

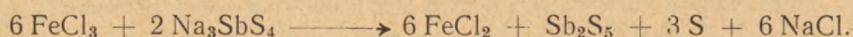
Miareczkowanie roztworu FeCl_3 za pomocą roztworu Na_3SbS_4 .

Pierwsze załamanie na konduktogramie (wykres 5), występuje przy 0,7 cm^3 dodanego Na_3SbS_4 , na potencjogramie (wykres 6) odpowiada mu nagły spadek kwasowości i przegięcie. Wyliczony z konduktogramu stosunek $\text{Fe} : \text{Sb}$ wynosi 3:1. Wpadająca do FeCl_3 kropla roztworu soli Schlippego momentalnie tworzy brunatno-żółty osad. Osad ten badany jakościowo wykazuje zawartość wolnej siarki, pięciosiarczku antymonu i niewielkich ilości żelaza. W przesączu znajdują się jony żelazawe, a więc następuje redukcja,

Tabela V.

$\text{cm}^3 \text{ O.ln.}$ Na_3SbS_4	Ω	$\lambda = \frac{1}{\Omega} \cdot k$	$\text{cm}^3 \text{ O.ln.}$ Na_3SbS_4	Ω	$\lambda = \frac{1}{\Omega} \cdot k$
0,00	46,0	$1,55 \cdot 10^{-5}$	2,29	61,5	$1,16 \cdot 10^{-5}$
0,13	48,6	1,47	2,43	60,0	1,18
0,27	51,0	1,39	2,56	57,0	1,25
0,40	55,0	1,29	2,77	53,5	1,33
0,54	60,0	1,19	2,97	49,2	1,45
0,67	66,2	1,07	3,24	45,2	1,57
0,81	68,0	1,05	3,51	42,5	1,67
0,94	67,0	1,06	3,78	40,0	1,78
1,08	67,0	1,06	4,05	37,5	1,89
1,21	66,0	1,08	4,32	35,6	2,00
1,35	66,2	1,07	4,59	34,6	2,06
1,48	65,8	1,08	4,86	32,2	2,21
1,62	65,0	1,09	5,13	31,0	2,30
1,75	64,8	1,10	5,40	30,0	2,37
1,89	65,3	1,09	5,94	27,8	2,56
2,03	64,5	1,10	6,28	26,5	2,68
2,16	63,0	1,13	6,75	25,0	2,82

w czasie miareczkowania można było wyczuć wydzielanie się siarkowodoru. Ten etap reakcji ma przebieg:



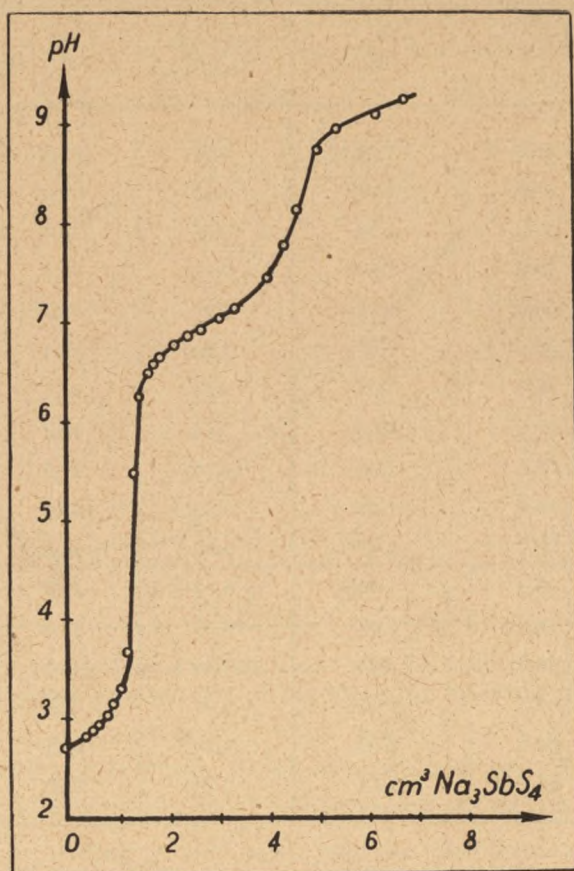
W punkcie tym w roztworze nie ma jonów żelazowych, co wykazano na drodze analizy jakościowej, znikanie silnie hydrolyzującego FeCl_3 powoduje to, że przewodnictwo maleje.

Drugie załamanie na konduktogramie przypada przy dodaniu $2,25 \text{ cm}^3$ odczynnika strącającego, czyli reaguje tylko:

$2,25 \text{ cm}^3 - 0,7 \text{ cm}^3 = 1,55 \text{ cm}^3 \text{ Na}_3\text{SbS}_4$ co daje stosunek $\text{Sb} : \text{Fe} = 2 : 3$.

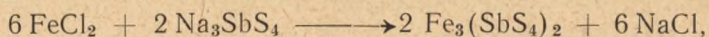
Osad stopniowo zmienia barwę, przechodząc w czarny dobrze skoagulowany. Na potencjogramie znówu obserwujemy wzrost zasadowości i przegięcie. Analitycznie wykazano, że w roztworze nie ma ani jonów żelazowych, ani jonów żelazawych, a stosunek $\text{Sb} : \text{Fe} = 2 : 3$, analiza osadu wykazuje ten

Wykres 6.



Potencjometryczne miareczkowanie 4 cm^3 FeCl_3 $n/10$ za pomocą $n/10$ Na_3SbS_4 .
 Potentiometric titration of 4 cc FeCl_3 $n/10$ by means of $n/10$ Na_3SbS_4 .

sam stosunek, co nam daje podstawy twierdzić, że reakcja zachodzi według równania:



przy dalszym dodawaniu soli Schlippego osad staje się coraz drobniejszy, pozostawiony w zlewce nie opada na dno. O czarnym siarkoantymonianie żelazowym, któremu odpowiadałby powyższy wzór, wspominają J. Pouget (10) i G. Rammelsberg.

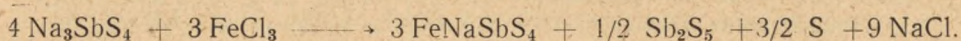
Miareczkowanie roztworu Na_3SbS_4 za pomocą roztworu FeCl_3 .

Tworzy się od razu czarny, bardzo drobny osad, załamanie na konduktogramie (wykres 7) pokrywa się z przegięciem na potencjogramie (wykres 8)

Tabela VI.

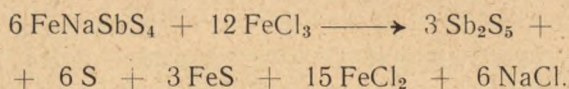
cm ³ O,ln. Na ₃ SbS ₄	pH	cm ³ O,ln. Na ₃ SbS ₄	pH
0,00	2,73	1,89	6,70
0,13	2,78	2,16	6,80
0,27	2,80	2,43	6,89
0,40	2,82	2,70	6,97
0,54	2,89	3,04	7,10
0,67	2,93	3,38	7,20
0,81	3,05	3,71	7,32
0,94	3,18	4,05	7,50
1,08	3,31	4,39	7,80
1,21	3,70	4,62	8,20
1,35	5,50	5,05	8,80
1,48	6,28	5,40	9,00
1,62	6,51	6,23	9,15
1,75	6,63	6,75	9,30

i daje stosunek Fe : Sb = 3 : 4. W roztworze nie ma ani jonów żelazowych, ani jonów żelazawych, co stwierdzono analitycznie. Można przypuścić, że odpowiada temu stosunkowi tworzenie się czarnego FeNaSbS₄:



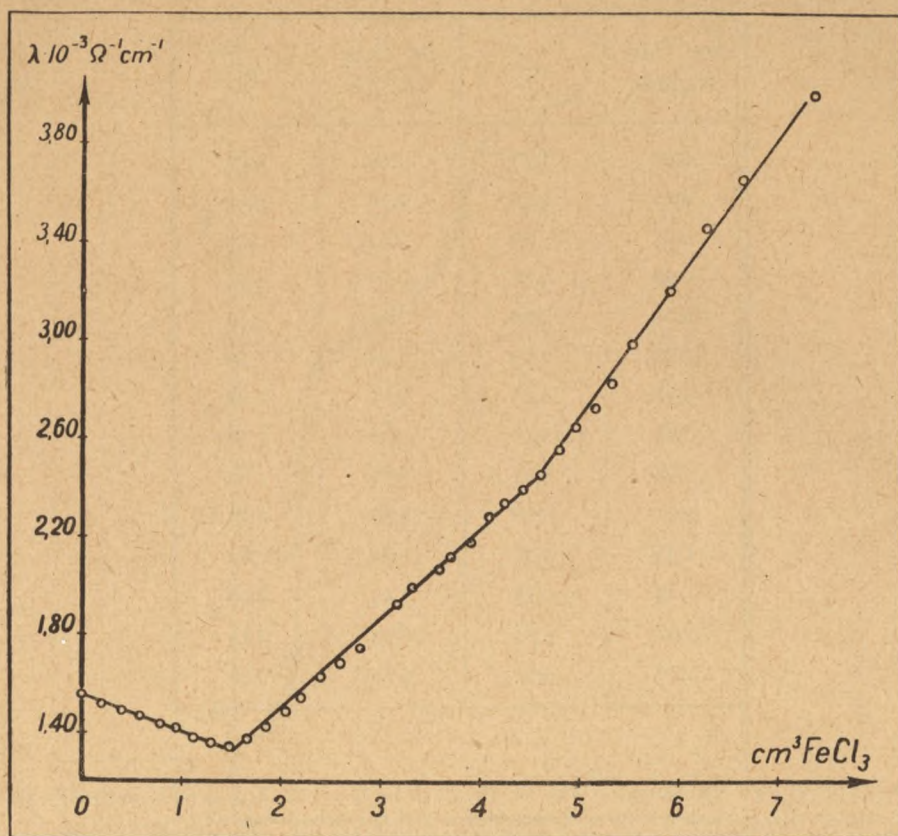
Ze względu na nieodsączalność, osadów tych nie analizowano.

Przy dalszym dodawaniu chlorku żelazowego następuje koagulacja i osad zmienia barwę przechodząc w brunatno-żółty. Drugiemu załamaniu na konduktogramie odpowiada stosunek Fe : Sb = 2 : 1. Ponieważ na 4,5 cm³ — 1,5 cm³ = 3 cm³ reagującego chlorku żelazowego przypada 1,5 cm³ soli Schlippego (0,5 cm³ wypada jako osad Sb₂S₅).



Powstający osad jest brunatno-żółty, gdyż przy stosunkowo dużej ilości Sb₂S₅ i S, a małej ilości FeS czarny kolor tego ostatniego nie przebija.

Wykres 7.



Konduktometryczne miareczkowanie 2 cm^3 n/10 Na_3SbS_4 za pomocą n/10 FeCl_3 .
 Conductometric titration of 2 cc n/10 Na_3SbS_4 by means of n/10 FeCl_3 .

Natomiast jeśli osad przemyć 2n HCl, wybitnie zmienia się jego barwa na pomarańczową, a w przesączu mamy jony żelaza. Analiza osadu wykazała stosunek 1 Fe : 2 Sb. Należy podkreślić, że przy miareczkowaniu potencjometrycznym roztworu soli Schlippego za pomocą roztworu FeCl_3 , pierwsze krople roztworu soli żelazowej wywoływały wbrew przewidywaniom wzrost stężenia jonów wodorotlenowych, co teoretycznie można wytłumaczyć adsorpcją powierzchniową jonów wodorowych na powstałym osadzie, względnie hydrolizą powstającego FeNaSbS_4 . Zaznaczyć również trzeba, że o ile odczyty konduktometryczne nie ulegały wahaniom, tak potencjometryczne były zależne od czasu odczytu. Na wykresie 8 odczyty zrobione bezpośrednio po dodaniu odpowiedniej ilości odczynnika strącającego zaznaczone są linią ciągłą, odczyty zrobione po ustaleniu się równowagi zaznaczone są linią przerywaną.

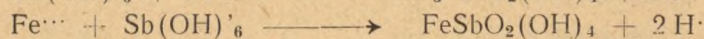
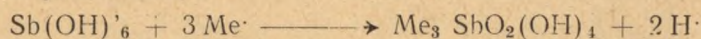
Tabela VII.

cm ³ O, ln. Fe Cl ₃	Ω	$\lambda = \frac{1}{\Omega} \cdot k$	cm ³ O, ln. Fe Cl ₃	Ω	$\lambda = \frac{1}{\Omega} \cdot k$
0,00	45,8	$1,55 \cdot 10^{-5}$	3,33	36,0	$1,98 \cdot 10^{-5}$
0,18	47,0	1,51	3,51	34,5	2,06
0,37	48,2	1,48	3,70	33,5	2,11
0,55	48,8	1,46	3,88	32,8	2,17
0,74	49,8	1,43	4,07	31,2	2,28
0,92	50,3	1,41	4,25	30,8	2,33
1,11	52,0	1,37	4,44	29,8	2,39
1,29	52,4	1,36	4,62	29,0	2,45
1,48	52,5	1,35	4,81	27,8	2,56
1,66	52,0	1,37	4,99	27,0	2,64
1,85	50,0	1,42	5,18	26,2	2,72
2,03	48,2	1,48	5,36	25,3	2,82
2,22	46,2	1,54	5,55	23,8	2,99
2,40	44,0	1,62	5,92	22,2	3,20
2,59	42,3	1,68	6,29	20,6	3,46
2,78	40,8	1,74	6,66	19,6	3,65
3,14	37,0	1,92	7,40	17,8	4,00

Otrzymane wyniki pomiarów konduktometrycznych i potencjometrycznych z jednej strony, a analizy chemicznej z drugiej strony prowadzą nas do następujących wniosków:

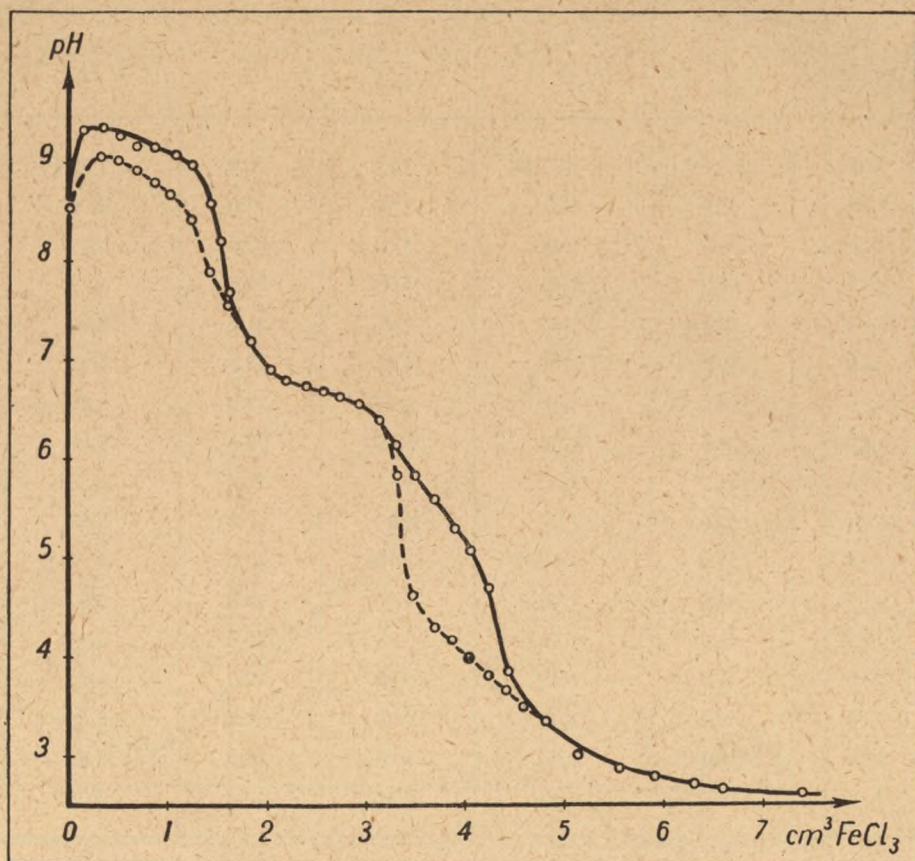
- 1) Przy wkraplaniu roztworu FeCl₃ do antymonianu potasowego tworzą się dwa zdefiniowane związki; jeden o wzorze empirycznym FeSbO₄ · 2 H₂O, drugi o wzorze Fe(OH) · [Sb(OH)₆]₂ n H₂O.

Wzór pierwszego z tych związków nasuwałby przypuszczenie, że jon kwasu antymonowego jest zdolny do dysocjacji wtórnej i tym samym dwa z sześciu jego wodorów grup wodorotlenowych mogą być podstawione przez metal.



Należy jednak podkreślić, że strącony antymonian FeSbO₄ · 2 H₂O był przed oznaczaniem wody suszony na łaźni wodnej i możliwym

Wykres 8.



Potencjometryczne miareczkowanie 2 cm^3 n/10 Na_3SbS_4 za pomocą n/10 FeCl_3 .
Potentiometric titration of 2 cc n/10 Na_3SbS_4 by means of n/10 FeCl_3 .

jest, że jedną lub więcej wód stracił w temperaturze poniżej 100°C i poniżej tej temperatury posiadał skład, który można oddać wzorem $\text{Fe}(\text{OH}) \cdot [\text{Sb}(\text{OH})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. O ile tak nie jest, to należy zwrócić uwagę na fakt, że zarówno fosforan jak arsenian i antymonian żelaza krystalizują z dwoma drobinami wody, co pociąga za sobą przypuszczenie w tym wypadku o analogicznej budowie jonów kwasów tworzących te sole. Analiza rentgenograficzna mogłaby tę sprawę wyjaśnić.

- 2) Siarkoantymonian sodowy daje odrębne reakcje z jonami żelazowymi bowiem mamy tutaj do czynienia ze skomplikowanym splotem reakcji redox. Reakcji tych nie można porównywać z reakcjami, które daje antymonian potasowy z jonami żelazowymi, a tym bardziej z reakcjami, które daje fosforan sodowy.

Tabela VIII.

cm ³ O.ln. Fe Cl ₃	pH	pH	cm ³ O.ln. Fe Cl ₃	pH	pH
0,00	8,53		3,14	6,94	
0,18	9,35		3,33	6,15	5,85
0,37	9,37	9,10	3,51	5,85	4,62
0,55	9,28	9,05	3,70	5,60	4,30
0,74	9,21	8,95	3,88	5,30	4,15
0,92	9,20	8,82	4,07	5,10	4,00
1,11	9,10	8,71	4,25	4,70	3,82
1,29	9,00	8,45	4,44	3,82	3,68
1,48	8,60	7,90	4,62	3,50	3,48
1,66	7,68	7,45	4,81	3,30	
1,85	7,19		5,18	3,00	
2,03	6,92		5,55	2,87	
2,22	6,82		5,92	2,78	
2,40	6,75		6,29	2,69	
2,59	6,69		6,66	2,62	
2,78	6,61		7,40	2,56	
2,96	6,56				

P I S M I E N N I C T W O

1. E. S. Tomula — Zeit. Anorg. Chem. 118, 81, 1921
2. G. Jander i H. Brüll — Zeit. Anorg. Chem. 158, 321, 1926.
3. L. P. Hammett — Solution of electrolites New Jork 1929, 108.
4. J. Beintheima — Recu. Trav. Chim. Pays Bas 56, 931, 15/10, 1937.
5. P. Westgren — (1938) Remy Lehrbuch der Anorg. Chem.
6. L. Pauling
7. F. Ebel — Dissert. Berlin 1890 S. 7, 43, Ber 22, 1899, 3044.
8. E. Beilstein O. v. Blaese — Be Acad. Petersb. (2) 1, 1890 104.
9. C. Rammelsberg — Pogg. Ann. 52 (1841) 234.
10. I. Pouget — C. N. 129 (1899) 104, Ann. Chim. Phys. 7 18 (1899) 554.

SUMMARY

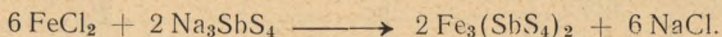
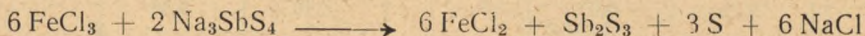
On the base of potentiometric and conductometric measurements and gravimetric analysis authors have investigated the reactions occurring during the precipitation of ferric antimonate and ferrous sulphoantimonate. The obtained results lead to the following conclusions.

1. If the solution of KSb(OH)_6 is dropped into that of FeCl_3 at first $\text{FeSbO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ appears and then a salt of the composition agreeing well with the formula $\text{Fe(OH)} \cdot [\text{Sb(OH)}_6]_2$.
2. If the solution of FeCl_3 is dropped into that of KSb(OH)_6 at first is built $\text{Fe(OH)} \cdot [\text{Sb(OH)}_6]_2$, when more FeCl_3 is added this compound turns over into $\text{FeSbO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

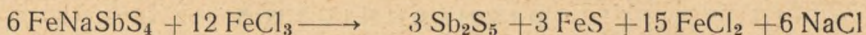
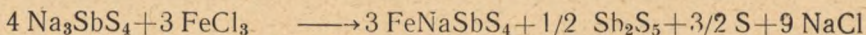
The formation of $\text{Fe}[\text{Sb(OH)}_6]_3$ was not observed.

It is interesting that phosphate, arsenate and antimonate of iron precipitated of aqueous solution should contain two molecules of water per molecule of these salts. This seems to indicate the tribasic character of the antimononic acid.

3. If the solution of Na_3SbS_4 is dropped into that of FeCl_3 following reactions take place:



4. If the solution of FeCl_3 is dropped into that of Na_3SbS_4 the following reactions take place:



and in the end precipitate a mixture of sulphur, sulphides of iron and antimony are obtained.



