ZUR ELEKTROANALYTISCHEN BESTIMMUNG DES ANTIMONS.

Von O. Scheen.

Die von A. Classen im Jahre 1881 veröffentlichte Methode zur elektrolytischen Fällung des Antimons aus der Sulfosalzlösung ist nicht allein bis heute die einzige praktische Methode zur elektroanalytischen Bestimmung dieses Metalles, sondern sie galt auch bis vor wenigen Jahren unbestritten als genau. In neuerer Zeit ist das Verfahren von verschiedenen Seiten¹⁾ einer eingehenden Prüfung unterzogen worden, und auf Grund dieser Untersuchungen sind Zweifel an der Genauigkeit der Methode entstanden. Es wurde nämlich gefunden, daß das Gewicht des abgeschiedenen Antimons bis zu 2⁰/₀, in einigen Fällen sogar bis zu 3⁰/₀ höher ist, als das Gewicht des angewandten Metalles. Dieser so auffallende Unterschied zwischen den Resultaten der älteren und der neueren Versuche gab Herrn Geheimrat Classen Veranlassung, mich mit einer erneuten Prüfung der Methode zu beauftragen.

Daß die Methode fehlerhaft sei, darin stimmen die genannten Autoren überein, und da die Fehlerquelle bislang nicht aufgefunden wurde, so neigt man zu der Ansicht, der Fehler hafte der Methode als solcher an. Dennoch wird vorgeschlagen, die Antimonbestimmung, ihrer sonstigen großen Vorzüge wegen, beizubehalten und sich mit einer empirischen Korrektur zu behelfen.

Es scheint nun bisher der Beobachtung entgangen zu sein, daß Classen seine ersten Versuche in polierten Platinschalen anstellte, während später mattierte Schalen und Drahtnetzkatoden benutzt wurden. Ich habe mir daher die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, ob in der Verschiedenheit der Kathodenoberfläche vielleicht die Ursache für die Verschiedenheit der Resultate zu suchen sei. Die im nachstehenden beschriebenen Versuche werden zeigen, daß meine Vermutung begründet war.

Um alle aus dem angewandten Material herrührenden Fehler auszuschalten, wurden zunächst Versuche mit Antimon von verschiedener Darstellung ausgeführt. Die genannten Autoren waren vom Kahlbaumschen Antimon ausgegangen, das nach ihrer Angabe nur 0,02⁰/₀ Fremdmetalle enthielt, deren Sulfide in Natriumsulfid unlöslich sind (*Fe*, *Cu*, *Pb*). Dieses Antimon konnte jedoch noch durch Elemente, wie

Arsen, Selen, Tellur, verunreinigt sein, deren Sulfide in Natriumsulfid löslich sind und unter gewissen Umständen mit dem Antimon gemeinsam niedergeschlagen werden. Ich stellte mir daher selbst Antimon nach einem Verfahren her, welches die bezeichneten Beimengungen ausschließt.

Reinstes Schlippeches Salz wurde in Wasser gelöst, die Lösung schnell filtriert, mit Essigsäure angesäuert und auf dem Dampfbade bei etwa 80⁰ mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Nachdem das Antimonsulfid sich abgesetzt hatte, wurde es nach mehrmaligem Dekantieren möglichst schnell abgenutscht, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen und alsdann unter Erwärmen in möglichst wenig konzentrierter Salzsäure gelöst. Diese salzsaure Lösung wurde mit Wasser so weit verdünnt, daß sie noch klar blieb, und mit 1 Amp. bei gewöhnlicher Temperatur in einer Platinschale von etwa 400 ccm Inhalt elektrolysiert. Das in kristallinen Blättchen abgeschiedene Antimon wurde mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und darauf getrocknet. Sodann wurde es möglichst fein zerrieben und in dünner Schicht in Porzellanschiffchen gebracht und im Glasrohre so lange in einem Strome reinsten Wasserstoffgases vorsichtig erhitzt (mehrere Stunden lang), bis sich kein Belag im kälteren Teile des Rohres mehr zeigte. Als dann wurde die Temperatur bis zum Schmelzen des Metalles gesteigert, das Antimon im Wasserstoffstrome erkalten lassen, fein zerrieben und zur Analyse verwandt.

Auf diese Weise wurden drei verschiedene Proben hergestellt und mit Kahlbaumschem Antimon verglichen.

Als Natriumsulfid wurde Natr. sulfurat. (mono) pur. sulfitefrei, E. de Haën, in filtrierter Lösung angewandt, da dieses beim Vergleiche mit selbst hergestelltem, reinstem Natriumsulfid keinerlei Unterschiede bei der Elektrolyse zeigte.

Als Cyankalium wurde Kahlbaums reinstes Präparat benutzt.

Da, wie aus Tabelle 2 und 3 ersichtlich, meine Präparate und das Kahlbaumsche Präparat gleich gute Resultate ergaben, so wurde für die Folge nur Kahlbaumsches Antimon benutzt.

Ich wandte mich nun der Untersuchung der Frage zu, ob beim Fälln des Antimons auf matten Schalen und auf Drahtnetzkatoden höhere Werte erhalten werden, als unter sonst gleichen Umständen auf einer polierten Schale, ob, mit anderen Worten, matten Schalen und

¹⁾ J. M. M. Dormaar, Zeitschr. f. anorg. Chemie **53**, 205 (1907); F. Foerster und J. Wolf, Z. f. Elektroch. **13**, 205 (1907); H. J. S. Sand, Z. f. Elektroch. **13**, 327 (1907).

Netzkathoden die Bildung von Einschlüssen begünstigen.

Daß elektrolytische Metallniederschläge Einschlüsse enthalten können, darauf hat bereits Cl. Winkler¹⁾ hingewiesen, welcher fand, daß Kobalt bei der Abscheidung aus Ammoniumsulfatlösung Spuren von Ammoniumsalz einschließt, die durch Waschen nicht entfernt werden können. Dasselbe beobachtete G. Lambris²⁾ im hiesigen Laboratorium bei der Fällung des Nickels aus Ammoniumoxalatlösung. Ferner fanden A. Coehn und M. Gläser³⁾ bei der elektrolytischen Trennung von Kobalt und Nickel, daß der Kobaltoxydniederschlag kleine Mengen Nickelsulfat mechanisch eingeschlossen enthält. In Anbetracht des alkalischen Charakters der Elektrolyten bei der Antimonfällung war um so eher an die Möglichkeit von Einschlüssen zu denken, als schon bei rein chemischen Fällungen mittels Laugen die Niederschläge von *Cu*, *Cr*, *Fe*, *Al*, *Ni*, *Co* usw. leicht Alkali einschließen. Die Versuche sollten jedoch entscheiden, ob bei Anwendung von glatten oder schwach mattierten Kathodenoberflächen solche Einschlüsse vermieden werden.

I. Versuche mit polierten Schalen.

Es wurden zunächst die in den ersten Veröffentlichungen von Classen⁴⁾ angegebenen Versuche unter Anwendung polierter Schalen und unter genauer Einhaltung der ursprünglichen Versuchsbedingungen wiederholt, nur mit dem Unterschiede, daß an Stelle von Trisulfid das Kahlbaumsche Antimon in schwefelsaurer Lösung benutzt wurde.

Versuche 1 und 2 in nachstehender Tabelle 1 wurden ohne Zusatz von Cyankalium, Versuche 3 und 4 unter Zusatz von 30 ccm 30 prozentiger Cyankaliumlösung ausgeführt. Unter diesen Umständen gelingt es, mit einer Stromstärke von 0,15 bis 0,2 Amp. bei gewöhnlicher Temperatur 0,1 g Antimon in 4 bis 5 Stunden festhaftend niederzuschlagen.

Tabelle 1.
Polierte Schalen.

Versuch Nr.	Angewandt Gramm Sb	Gefunden Gramm Sb	
1	0,1002	0,0996	} ohne KCN } } mit KCN } Elektrolyt wurde jedesmal auf Antimon geprüft
2	0,1005	0,1002	
3	0,1003	0,1000	
4	0,1002	0,0999	

Die zu reduzierende Menge Antimon darf jedoch bei polierten Schalen und einem Elektrolytvolumen von 140 bis 150 ccm nicht mehr

als 0,1 bis 0,15 g betragen, da sonst das Antimon nicht festhaftet, sondern als Pulver oder als kleine Metallblättchen abfällt. Die erhaltenen Werte zeigen eine gute Uebereinstimmung mit der Einwage, und sie stimmen auch mit den von Classen erzielten Resultaten gut überein.

Um größere Mengen von Antimon festhaftend niederzuschlagen zu können, müssen, wie frühere Versuche gelehrt haben, mattierte Schalen oder Drahtnetze angewandt werden, wie sie denn auch später von Waller, Ost und Klapproth, A. Fischer, Hollard, Henz, J. M. M. Dormaar, F. Foerster und I. Wolf, H. J. S. Sand benutzt worden sind.

Nachdem die unter I angeführten Versuche gezeigt hatten, daß die Antimonfällung in glatten Schalen einwandfreie Resultate gibt, wurden die folgenden Versuche zu dem Zwecke ausgeführt, festzustellen, ob man nicht doch, etwa bei Anwendung einer geeigneten Mattierung, größere Mengen Antimon mit gutem Resultat niederzuschlagen könnte, da ja die Möglichkeit, größere Metallmengen zu fällen, ein Vorteil ist, den man bei der Elektroanalyse nicht gern vermißt.

II. Versuche mit mattierten Schalen.

Was zunächst die Oberflächen der mattierten Schalen anlangt, so muß man zwischen schwach und stark mattierten Schalen unterscheiden. In vorstehender schematischer Darstellung zeigt Fig. 106 den Querschnitt einer schwach mattierten Schale. Die Oberfläche einer solchen besitzt eine relativ geringe Anzahl langwelliger Vertiefungen und Erhöhungen, während eine stark mattierte Schale, Fig. 107, eine große Anzahl kurzweiliger Vertiefungen und Erhöhungen zeigt. Für das Auge und das Gefühl erscheint die erstere Oberfläche als rau, die letztere als fein und sammetartig.

Ich benutzte zunächst eine sehr stark mattierte und eine sehr schwach mattierte Schale zur Fällung von nur 0,1 g Antimon.

Die Zusammensetzung des Elektrolyten und die Bedingungen für sämtliche, in den weiteren Untersuchungen ausgeführten Elektroanalysen waren, soweit nicht anders angegeben, die folgenden: Metallisches Antimon (Kahlbaum) wurde in 1,5 bis 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure pro 0,1 g Metall unter Erwärmen im Reagenzglas gelöst; die erkaltete Lösung wurde

Fig. 106.

Schematischer Querschnitt von schwach mattierten Platinschalen.

Fig. 107.

Schematischer Querschnitt von stark mattierten Platinschalen.

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie 8, 10 (1905).

2) Vergl. A. Classen, Z. f. Elektroch. 14, III (1908).

3) Zeitschr. f. anorg. Chemie 33, 22 (1903).

4) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 17, 2474 (1884).

mit Wasser verdünnt und in der Schale mit konzentrierter Natronlauge (e natrio) bis zur noch schwach sauren Reaktion versetzt; eventuell wurde wieder mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert.

Als dann wurden 80 ccm Natriumsulfidlösung (1,14) und 30 ccm 30 prozentiger Cyankaliumlösung zugefügt, das Volumen mit Wasser auf 140 bis 150 ccm gebracht und mit 1,2 bis 1,3 Amp., bei 1,1 bis 1,4 Volt und 60 bis 70° elektrolysiert¹⁾. Die Dauer der Elektrolyse betrug 1½ bis 2 Stunden. Stromstärke und Temperatur dürfen nicht erhöht werden, auch darf die Klemmenspannung 1,7 Volt nicht übersteigen, weil sonst das Antimon leicht schwammig ausfällt. Die Lösung wurde nach der Elektrolyse jedesmal auf Antimon geprüft, und in den wenigen Fällen, wo Antimon noch darin enthalten war, wurden die Resultate verworfen.

Beide Schalen ergaben für Fällungen bis 0,1 g Antimon Werte, welche der Einwage sehr gut entsprachen, wie aus Tabelle 2 hervorgeht. Die mit der schwach mattierte Schale erhaltenen Resultate sind in der Tabelle mit a, die mit der stark mattierte Schale erhaltenen mit b bezeichnet.

Tabelle 2.
Mattierte Schalen.

Versuch Nr.	Bezeichnung der Schale	Angewandt Gramm Sb	Gefunden Gramm Sb	Herkunft des Metalles	Analytiker
1	a	0,1000	0,0998	Selbst hergestellt	Verfasser
2	b	0,1000	0,0996	" "	"
3	a	0,1013	0,1009	" "	"
4	b	0,1003	0,1004	" "	"
5	a	0,1002	0,1000	" "	"
6	b	0,1001	0,1000	" "	"
7	a	0,1002	0,1000	Kahlbaum	"
8	a	0,1000	0,0998	"	"
9	b	0,1003	0,1001	"	"
10	b	0,1005	0,1005	"	"
11	a	0,1003	0,1002	"	} Dr. Jüngermann
12	b	0,1002	0,0998	"	
13	a	0,1000	0,1002	"	} G. von Rauschenplat
14	a	0,1004	0,1004	"	
15	b	0,1005	0,1007	"	
16	b	0,1002	0,1003	"	

Bei einer Einwage von 0,2 g Metall zeigten die beiden Schalen jedoch große Differenzen hinsichtlich des Endwertes, wie aus Tabelle 3 und 4 hervorgeht.

Man erhält also in der schwach mattierte Schale Werte, die sehr gut mit der Einwage übereinstimmen, sowohl bei 0,1, wie bei 0,2 g (Tabelle 2 und 3), während in der stark mattierte

Tabelle 3.
Schwach mattierte Schale.

Versuch Nr.	Angewandt Gramm Sb	Gefunden Gramm Sb	Herkunft des Metalles	Analytiker
1	0,2002	0,2004	Kahlbaum	} Dr. Jüngermann
2	0,2003	0,2000	"	
3	0,2004	0,2001	"	} G. von Rauschenplat
4	0,2004	0,2007	"	
5	0,2002	0,2002	Selbst hergestellt	Verfasser
6	0,2007	0,2010	" "	"
7	0,2005	0,2008	" "	"
8—10	ähnliche Werte	" "	" "	"
11	0,2005	0,2006	Kahlbaum	"
12	0,2002	0,2004	"	"
13	0,2003	0,2006	"	"
14	0,2003	0,2003	"	"
15	0,2003	0,2001	"	"
16	0,2000	0,2005	"	"
17—25	ähnliche Werte	" "	" "	"

Tabelle 4.
Stark mattierte Schale.

Versuch Nr.	Angewandt Gramm Sb	Gefunden Gramm Sb	Herkunft	Analytiker
1	0,2001	0,2009	Kahlbaum	} G. von Rauschenplat
2	0,2000	0,2013	"	
3	0,2000	0,2009	"	Verfasser
4	0,2004	0,2012	"	"
5	0,2005	0,2008	"	"
6	0,2004	0,2024	"	"
7	0,2003	0,2014	"	"
8	0,2001	0,2012	"	"
9	0,2004	0,2014	"	"
10	0,2004	0,2019	"	"
11	0,2004	0,2009	"	"
12	0,2001	0,2020	"	"
13	0,2006	0,2023	"	"
14	0,2005	0,2011	"	"

Schale bei 0,2 g Einwage Uebergewichte bis zu 1 0/10 gefunden werden (Tabelle 4), hier und da auch gute Endwerte, wie aus den Versuchen 5, 11 und 14 (Tabelle 4) hervorgeht.

Nachdem sich diese Differenzen mit zwei verschieden stark mattierte Schalen, wie sie im Laboratorium zufällig zur Verfügung standen, herausgestellt hatten, ließ ich zwei neue Schalen genau nach Angabe präparieren, und zwar die eine recht schwach mattierte, die andere möglichst stark und feinporig, ähnlich, wie es in den Fig. 106 und 107 angedeutet ist.

Die Werte, welche ich mit diesen Schalen erzielte, sind in Tabelle 5 und 6 zusammengestellt; sie beziehen sich sämtlich auf eine Einwage von 0,2 g Antimon.

Die in diesen Tabellen angeführten Resultate bestätigen vollauf die Annahme, welche ich über den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit der

1) Es sind die von A. Fischer angegebenen Bedingungen (Zeitschr. f. anorg. Chemie 42, 363 [1904]).

Tabelle 5.
Schwach mattierte Schale.

Versuch Nr.	Angewandt Gramm Sb	Gefunden Gramm Sb	Mit Alkohol bei 60 bis 70° ausgelaugt = Gramm Sb
1	0,2003	0,2003	—
2	0,2002	0,2003	—
3	0,2003	0,2001	—
4	0,2005	0,2006	—
5	0,2003	0,2004	konstant
6	0,2002	0,2005	
7	0,2002	0,2000	
8	0,2000	0,2004	
9	0,2003	0,2005	"
10	0,2002	0,2006	"

Tabelle 6.
Stark mattierte Schale.

Versuch Nr.	Angewandt Gramm Sb	Gefunden Gramm Sb	Mit Alkohol bei 60 bis 70° ausgelaugt = Gramm Sb
1	0,2004	0,2011	—
2	0,2004	0,2020	0,2012
3	0,2004	0,2012	konstant
4	0,2003	0,2002	
5	0,2005	0,2025	
6	0,2003	0,2005	
7	0,2003	0,2005	"
8	0,2002	0,2024	0,2016
9	0,2005	0,2020	0,2025
10	0,2001	0,2018	0,2007

Kathode gemacht hatte. Bisweilen wurden zwar auch in der stark mattierten Schale gute Resultate erzielt; die schwach mattierte Schale dagegen ergab in keinem Falle ein Uebergewicht.

Beim Arbeiten mit noch größeren Mengen Metall ergaben sich folgende Unterschiede: In der schwach mattierten Schale ließen sich 0,3 g Antimon mit gutem Resultate fällen, während 0,5 g meistens ein Uebergewicht von 0,3 bis 0,8 % ergaben (vergl. Tabelle 7).

Tabelle 7.
Schwach mattierte Schale.

Versuch Nr.	Angewandt Gramm Sb	Gefunden Gramm Sb	Mit Alkohol bei 60 bis 70° ausgelaugt = Gramm Sb
1	0,3001	0,3003	—
2	0,3001	0,3005	—
3	0,3004	0,3006	—
4	0,3000	0,3006	konstant
5	0,3003	0,3004	
6	0,3001	0,3006	
7	0,5002	0,5026	
8	0,5002	0,5025	0,5009
9	0,5005	0,5042	0,5024
10	0,5006	0,5006	konstant, ohne Geruch
11	0,5001	0,5036	0,5018, zeigte Geruch
12	0,5006	0,5040	0,5026
13	0,5005	0,5025	0,5021
14	0,5002	0,5047	0,5013

In den stark mattierten Schalen erhielt ich bei 0,3 g Einwage ein Uebergewicht bis zu 1,1 %, bei 0,5 g Einwage bis zu 1,6 %.

Um zu untersuchen, ob die größeren Metallmengen sich auf größeren schwach mattierten Platinoberflächen mit besserem Resultate niederschlagen ließen, wurden die in Tabelle 8 aufgeführten Versuche angestellt. Wie aus den dort angegebenen Arbeitsbedingungen ersichtlich, betrug das Volumen der Lösungen 350 bis 380 ccm (anstatt 140 bis 150 ccm bei den vorhergehenden Versuchen).

Tabelle 8.

Darstellung des Elektrolyten und Bedingungen der Elektrolyse, wie sonst, jedoch 200 ccm Natriumsulfidlösung, 75 ccm Cyankalilösung, Gesamtvolumen 350 bis 380 ccm.

Versuch Nr.	Angewandt Gramm Sb	Gefunden Gramm Sb
1	0,5010	0,5018
2	0,5003	0,5014
3	0,5000	0,5043
4	0,5003	0,5016
5	0,5002	0,5032
6	0,5000	0,5014

Die gefundenen Mengen zeigen zwar eine bessere Uebereinstimmung mit der Einwage; jedoch scheinen größere Mengen als 0,2 bis 0,3 g Metall selbst in schwach mattierten Schalen und bei vergrößerter Kathodenoberfläche unzuverlässige Resultate zu liefern.

Die bis hierhin ausgeführten Versuche zeigen also, daß die Antimonfällung in schwach mattierten Schalen bei einer Einwage von höchstens 0,2 g gute Resultate ergibt.

Eine Erklärung für das verschiedene Verhalten der stark mattierten und der schwach mattierten Platinoberfläche läßt sich leicht an der Hand der S. 258 gegebenen schematischen Darstellungen der Querschnitte geben.

Die in Fig. 106 dargestellte, schwach mattierte Oberfläche ist mit ihren langwelligen Vertiefungen und Erhöhungen der glatten, polierten Oberfläche viel ähnlicher als die stark mattierte, in Fig. 107 dargestellte Fläche. Infolgedessen wird das Metall in sehr gleichmäßiger Schicht auf der ganzen Fläche niedergeschlagen. Eine Ueberbrückung benachbarter Erhöhungen kann nicht zustande kommen, und daher ist die Bildung von Einschlüssen bei mäßiger Stromstärke kaum denkbar.

Eine stark mattierte Oberfläche (Fig. 107) setzt sich aus einer großen Anzahl kurzwelliger Erhöhungen und Vertiefungen zusammen, sie erscheint feinporig. Die Verbindung benachbarter Erhöhungen durch abgeschiedenes Metall ist hier infolge des geringen Abstandes derselben sehr gut möglich, wodurch alsdann Einschlüsse entstehen.

Sieht man die erwähnten Ueberbrückungen als die Ursache für die Bildung von Einschlüssen an, so lassen sich die theoretischen Unter-

suchungen Danneels¹⁾ über die Frage: in welcher Form scheiden sich die Metalle aus? auf den vorliegenden Fall anwenden. Ein gleichförmiger, dichter, für das Waschen geeigneter Niederschlag kann nur dann entstehen, wenn in derselben Zeit nicht an einigen Stellen der Kathodenoberfläche mehr Metall niedergeschlagen wird als an anderen. Eine ungleichförmige Abscheidung muß aber stattfinden, wenn die Oberfläche, wie in Fig. 107, relativ stark hervorragende Stellen aufweist; denn diese bilden die Punkte, nach welchen der Ionentransport auf dem bequemsten Wege erfolgt. Die Stromlinien konzentrieren sich nach diesen Punkten hin, so daß dort in der ersten Zeit der Elektrolyse mehr Metall niedergeschlagen wird, als an den tieferen Stellen. Liegen nun die erhabenen Stellen, wie bei den stark mattierte Oberflächen, sehr nahe beisammen, so ist nicht allein die Bedingung für eine ungleichförmige Abscheidung des Metalles gegeben, sondern auch zur Bildung von Ueberbrückungen und folglich von Einschlüssen.

Eine für die gute Abscheidung des Antimons geeignete Oberfläche besitzen alte mattierte Schalen, bei welchen die Mattierung durch den Gebrauch etwas abgeschliffen ist. Man erhält auch eine passende Mattierung, wenn man in einer polierten Schale verdünntes Königswasser kurze Zeit schwach erwärmt.

Ehe ich zur Untersuchung der Brauchbarkeit von Netzkathoden übergehe, müssen noch die anderen Umstände erwähnt werden, welche bei Anwendung von Schalen, selbst von passend mattierte, das Resultat beeinflussen können. Es sind dies ein zu großer Gehalt der Lösung an freiem Alkali (vergl. S. 258) und zu hohe Stromstärke.

J. Henz²⁾ sowie F. Foerster und J. Wolf weisen darauf hin, daß reichlicher Alkaliüberschuß ein Uebergewicht bis zu 3 % verursacht. Diese Angaben kann ich bestätigen. Tabelle 9 zeigt, daß selbst in schwach mattierte Schale ein großer Ueberschuß an Natronlauge das Resultat bis zu 1,4 % zu hoch ausfallen läßt; der Fehler erreicht in der schwach mattierte Schale allerdings nicht die Höhe des von den genannten Autoren angeführten Wertes.

Diese Fehlerquelle ist indes von wenig Bedeutung; denn bei der einfachen Antimonbestimmung läßt sich der Gehalt des Elektrolyten an freiem Alkali beliebig beschränken, und der zur Trennung des Antimons von Zinn erforderliche Gehalt von 2 g NaOH ist ohne Einfluß auf das Resultat, wie die in Tabelle 10 angeführten Versuche zeigen.

In bezug auf den Einfluß der Stromstärke habe ich die von Henz²⁾ gemachten Beob-

Tabelle 9.
Schwach mattierte Schale.

Versuch Nr.	Angewandt Gramm Sb	Gefunden Gramm Sb	Ueberschuß an Alkali	In Natriumpolysulfid gelöst, zum zweiten Male in neuer Schale ohne Alkalitüberschuß gefällt, gefunden Gramm Sb
1	0,2003	0,2017	zweifache Menge der zur Neutralisation der H_2SO_4 notwendigen NaOH	—
2	0,2000	0,2002		—
3	0,2000	0,2028	dreifache Menge	0,2004
4	0,2000	0,2013	" "	—
5	0,2006	0,2028	vierfache "	—
6	0,2004	0,2024	fünffache "	—
7	0,2004	0,2020	großer Ueberschuß an NaOH	0,2003
8	0,2002	0,2026		0,2008
9	0,2004	0,2024		0,2008

Tabelle 10.

Schwach mattierte Schale.

Versuch Nr.	Angewandt Gramm Sb	Gefunden Gramm Sb	Ueberschuß an Alkali	In Natriumpolysulfid gelöst, zum zweiten Male in neuer Schale gefällt, gefunden Gramm Sb
1	0,2002	0,2001	2 g NaOH	—
2	0,2004	0,2009	2, " "	—
3	0,2003	0,2005	2, " "	—
4	0,2002	0,2004	2, " "	0,2000
5	0,2001	0,2001	2, " "	0,1999
6	0,2000	0,2006	2, " "	0,2003

achtungen bestätigen können, daß nämlich zu große Stromstärken das Uebergewicht vermehren. Diese Tatsache erklärt sich leicht auf Grund dessen, was in voriger Spalte über die ungleichförmige Abscheidung des Metalles gesagt wurde: große Stromdichten begünstigen die Schwamm- und demnach das Entstehen von Einschlüssen.

Von Wichtigkeit erschien es auch, zu untersuchen, ob nach dem Auflösen und Wiederfällen von Niederschlägen, welche ein Uebergewicht zeigten, genaue Resultate erhalten würden. Zu diesem Zwecke mußte zunächst festgestellt werden, daß Niederschläge, welche ein genaues Resultat ergeben hatten, nach dem Lösen und Wiederfällen dasselbe Gewicht lieferten, wie bei der ersten Fällung. Es wurden daher die Niederschläge von Versuch 2, Tabelle 9 und von den Versuchen 4, 5, 6, Tabelle 10, durch Erwärmen mit Natriumpolysulfid auf 50 bis 60° gelöst und wieder gefällt. Die letzten Kolonnen der Tabellen 9 und 10 zeigen die erhaltene Uebereinstimmung.

Danach wurden auch die mit Uebergewicht behafteten Niederschläge der Versuche 7, 8 und 9 der Tabelle 9 in gleicher Weise behandelt und ebenfalls richtige Resultate erzielt.

Jedoch ist zu beachten, daß beim Lösen des Antimonniederschlages in polysulfidhaltigem Natriumsulfid die mattierte Schale angegriffen werden kann; die Schale zeigt nach dem Lösen

1) Z. f. Elektroch. 9, 760 (1903).

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie 37, 1 (1903).

des Antimons öfter schwache dunkle Streifen und Flecke (wahrscheinlich von Schwefelplatin herrührend), die auf Zusatz von Cyankalium verschwinden. Ich habe bei diesen Operationen Verluste der Schale bis zu 0,8 mg nach dem Behandeln mit Polysulfid, und weitere Gewichtsabnahme nach dem Behandeln mit Cyankalium bis zu 1,5 mg feststellen können.

Löst man also einen beliebigen Antimonniederschlag in Alkalipolysulfid und fällt ihn in derselben Schale wieder aus, so erhält man einen zu niedrigen Wert, weil das gelöste Platin in Lösung bleibt, was auch schon früher von A. Fischer¹⁾ festgestellt worden ist.

Man verfährt bei der doppelten Fällung am besten in der Weise, daß man den Antimonniederschlag in Alkalipolysulfid löst und die Lösung zur Elektrolyse in eine andere geeignete Schale überführt, wie dies A. Fischer empfohlen hat.

Noch auf folgendes möchte ich hinweisen. Bei den Niederschlägen, welche ein Uebergewicht zeigen, bemerkt man sehr oft, wenn die Schale Handwärme angenommen hat, einen eigenartigen, unangenehmen Geruch nach Schwefelverbindungen (SC-) oder Aminbasen. Letztere können ja leicht durch Reduktion des Cyankaliums entstanden sein. Eine Aufklärung dieser Erscheinung wurde nicht versucht. Wurde jedoch ein solcher Niederschlag mit Alkohol vollständig bedeckt und in der bedeckten Schale auf 60 bis 70° erwärmt, so zeigte das nach dem Abgießen des Alkohols getrocknete Antimon den erwähnten Geruch kaum mehr, und das alsdann bestimmte Gewicht näherte sich dem der Einwaage mehr als das zuerst gefundene, wie aus Tabelle 6 und 7 zu ersehen ist.

Es muß hinzugefügt werden, daß das Gewicht von Niederschlägen, welche den Geruch nicht zeigten, durch die Behandlung mit Alkohol nicht verändert wurde. Hieraus ist zu schließen, daß das Uebergewicht, wenigstens zum Teil, durch den Einschluß des Geruchsträgers verursacht wird.

Von Interesse war es ferner, zu erfahren, welche Werte man bei der schnellelektrolytischen Fällung in schwach mattierte Schalen erhalten würde. Die Zusammensetzung des Elektrolyten, sowie die sonstigen Arbeitsbedingungen waren dieselben wie bei der langsamen Fällung. Als Anode diente eine Wellblechscheibe aus Platiniridium, welche etwa 600 Touren pro Minute machte. Das Antimon war in 45 bis 50 Minuten vollständig ausgefällt. Jedoch zeigen die Zahlen der Tabelle 11, daß trotz Anwendung einer geeigneten Schale und Abwesenheit von Alkaliüberschuß ein Uebergewicht von meistens 1,6 bis 2 mg pro 0,2 g Einwaage, also von 0,8 bis 1% erhalten wurde.

Tabelle 11.

Schnellelektrolyse in schwach mattierter Schale.

Versuch Nr.	Angewandt Gramm Sb	Gefunden Gramm Sb	In Alkalipolysulfid gelöst, zum zweiten Male in neuer Schale gefällt	
			Schnellelektrolytisch in 45 bis 50 Min.	Mit ruhenden Elektroden in 120 Min.
1	0,2004	0,2022	0,2023	—
2	0,2005	0,2021	0,2019	—
3	0,2006	0,2026	0,2022	—
4	0,2001	0,2018	0,2020	—
5	0,2000	0,2020	—	0,2002
6	0,2007	0,2024	—	0,2006

Das Antimon hatte ein sehr schönes, metallisch glänzendes Aussehen, während das ohne Rühren in 2 Stunden gefällte eine matte, mausgraue Farbe zeigte.

Löst man diese, ein Uebergewicht zeigenden Niederschläge, in Polysulfid auf und fällt zum zweiten Male unter Rühren in einer neuen Schale (vergl. vorige Spalte), so erhält man wieder dieselben Endwerte, während mit ruhender Anode in 2 Stunden Werte erzielt werden, die mit der Einwaage gut übereinstimmen.

Die Schnellfällung des Antimons ist demnach nicht zu empfehlen.

Schließlich wurde noch untersucht, welche Resultate die Methode bei Anwendung von Drahtnetzkatoden liefert; diese Versuche waren notwendig, weil Henz, Foerster und Wolf, Dormaar, sowie Sand zu hohe Werte mit Netzelektroden erhalten hatten. Es wurden Versuche angestellt mit Netzen von verschiedener Beschaffenheit und Form, mit polierten und mattierte, weit- und engmaschigen, mit Netzen aus Platin- und Platiniridiumdraht. Ferner wurde mit ruhendem und bewegtem Elektrolyten gearbeitet, sowie mit Winklers und mit A. Fischers Netzelektroden; auch wurden wechselnde Metallmengen angewandt. Wie aus Tabelle 12 ersichtlich, sind die erhaltenen Werte im allgemeinen zu hoch, wenn auch einzelne gut stimmende darunter sind.

Bei einer Anzahl von Niederschlägen, welche zu hohen Werten entsprachen, konnte man mit bloßem Auge oder mit der Lupe in den Netzmaschen kleine kristallinische Einschlüsse beobachten, die weder in Wasser noch in Alkohol oder Aether löslich waren. Diese Einschlüsse befanden sich meist an den Stellen, wo das Drahtnetz über dem Drahte des Gestelles umgebogen war, wo das Netz also doppelt aufeinander lag.

Um diesen Uebelstand zu vermeiden, ließ ich mir ein Netz direkt an das Drahtgestell anschweißen. Aber auch jetzt wurden die Werte zu hoch, wie die Versuche 23, 24 und 25 der Tabelle 12 zeigen.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß Drahtnetzkatoden bei der Antimonbestimmung nicht

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie 42, 363 (1904).

Tabelle 12.

Versuch Nr.	Ange-wandt Gramm Sb	Gefunden Gramm Sb	Mit Alkohol ausgelaut bei 60 bis 70° = Gramm Sb	Netzform	Ruhender oder bewegter Elektrolyt
1	0,2002	0,2002	—	Netz aus Platiniridium, 140 bis 150 Maschen pro Quadrat-zentimeter	—
2	0,2005	0,2015	—		—
3	0,2005	0,2015	—		—
4	0,2001	0,2032	0,2012		—
5	0,2004	0,2026	konstant		—
6	0,2000	0,2000	"		—
7	0,2002	0,2002	"		—
8	0,2003	0,2015	0,2010		bewegt
9	0,2005	0,2012	konstant		—
10	0,1506	0,1514	"		—
11	0,1503	0,1504	"	fein-maschiges Netz	—
12	0,1510	0,1525	0,1518		bewegt
13	0,5004	0,5046	—		—
14	0,5002	0,5036	0,5030		—
15	0,5006	0,5042	—		bewegt
16	0,2004	0,2003	—		—
17	0,2003	0,2012	—		—
18	0,2004	0,2022	—		bewegt
19	0,2001	0,2018	—		—
20	0,2002	0,2024	konstant		—
21	0,2003	0,2025	—	poliert	—
22	0,2005	0,2028	—		bewegt
23	0,2001	0,2021	—		—
24	0,2004	0,2030	—		—
25	0,2004	0,2024	—	Drahtgestell	bewegt

benutzt werden dürfen. Die von Sand mitgeteilten Versuche sind überhaupt unter den denkbar ungünstigsten Umständen ausgeführt worden. Sand arbeitete schnell-elektrolytisch mit Netzen, mit zu hoher Stromstärke und mit zu großem Ueberschuß an Natronlauge.

Nach den vorhin mitgeteilten Versuchen zu urteilen, verhalten sich die Drahtnetze wie die fein mattierte Schalen; es werden an den Stellen, wo die dünnen Drähte des Netzes über-

einander greifen, sehr feine Zwischenräume gebildet, die von dem sich abscheidenden Metalle leicht überbrückt werden können, was die Bildung von Einschlüssen zur Folge hat.

Zusammenfassung.

Um gute und sichere Werte bei der elektrolytischen Fällung des Antimons aus der Sulfosalzlösung zu erhalten, muß die Elektroanalyse in einer Platinschale ausgeführt werden, und zwar ohne Bewegung des Elektrolyten.

Die Schale darf nur schwach mattierte sein.

Drahtnetzkatoden sind überhaupt nicht für exakte Antimonbestimmungen verwendbar, da nur durch Zufall hier und dort gute Werte erzielt werden.

Ein Ueberschuß an Natronlauge ist tunlichst zu vermeiden; läßt derselbe sich nicht vermeiden, so ist man genötigt, den Antimonniederschlag in polysulfidhaltigem Natriumsulfid zu lösen und eine zweite Fällung in einer anderen Schale vorzunehmen.

Die Stromstärke muß in den angegebenen Grenzen gehalten werden, da sonst leicht schwammige Niederschläge entstehen, welche die Bildung von Einschlüssen begünstigen.

Die Schnellelektroanalyse liefert bis jetzt stets zu hohe Werte.

Es soll noch weiter untersucht werden, welchen Einfluß stark mattierte Schalen oder Drahtnetze auf die Genauigkeit der Bestimmung des Bleies als Superoxyd ausüben.

Aachen, den 16. April 1908.

(Eingegangen: 18. April.)

PATENTLITERATUR.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, G. m. b. H. Elektrischer Induktionsofen mit ringförmigem Schmelzraum. D. R. P. 187100, Kl. 21h, vom 6. 7. 06. Der Tiegel hat die bekannte Form eines ringförmigen Kanals. Um eine gute Durchmischung der Schmelze zu erzielen, muß das Schmelzgut zum Umlaufen in dem Ringtiegel gezwungen werden. Man hat das zu erreichen gesucht, indem man den Ofen rotieren ließ, dabei ist aber die Stromzuführung wenig einfach und zuverlässig. Oder man läßt den Ofen um eine wagerechte Achse schwingen, dabei ist die Durchmischung nicht ausreichend. Nach vorliegender Erfindung liegt der Ofen auf einem auf drei mit Rollen versehenen Füßen ruhenden Brett. Die Rollen laufen auf einer Kreisschiene, die auf einem Brett befestigt ist, das sich um seinen Mittelpunkt dreht; da es schief liegt, so erhält der ganze Aufbau eine wiegende Bewegung, die Achse des Ofens beschreibt eine Kegelfläche. Dadurch wird das in dem Ringtiegel befindliche Schmelzgut zur Zirkulation gebracht, ohne daß der Ofen selbst zirkuliert.

A. Schmitz. Vorrichtung zur Herstellung elektrolytischer Metallniederschläge mit einem oder mehreren Stromabnehmern (Galvanoplastik). D. R. P. 187564, Kl. 48a, vom 11. 2. 06. Der Apparat soll zur Vermetallisierung von Drähten, Bändern, Blechen, Röhren oder dergleichen mit hohen Stromdichten dienen, wobei die Mitverzinkung der Stromabnehmer und die Funkenbildung unter der Lösung zwischen demselben und dem Gut, sowie Beschädigung des Gutes vermieden werden soll. Die Erfindung besteht in der Wahl geeigneter Stromzuführungen, Rollen, Bügel usw. Etwas wirklich Neues ist jedoch aus der Patentschrift nicht zu sehen.

The Huff Electrostatic Separator Co. in Portland. Verfahren und Vorrichtung zur Trennung verschiedenartiger Körper, z. B. verschiedenartiger Erze, auf elektrostatischem Wege (elektrostatischer Erzscheider). D. R. P. 187677, Kl. 1b, vom 7. 12. 04. Während man bisher bei den Erzscheidern auf eine möglichst gleichbleibende Spannung der Elektroden Wert gelegt hat, hat Er-