Angewendet $\text{NaCl} = 0,8000$

„ $\text{U}_3\text{O}_8 = 0,1048$

Gefunden $\text{U}_3\text{O}_8 = 0,1050.$

Mit Vortheil wird obige Methode der Trennung des Urans von den alkalischen Erden und den Alkalien besonders bei der Analyse der verschiedenen uranhaltigen Mineralien, als : Liebigit, Voglit, Uranospinit, Uranopten u. s. w. Anwendung finden, wo es sich oft um die Trennung von kleinen Mengen alkalischer Erden oder Alkalien von viel Uran handelt.

Die obigen Beleganalysen für Strontium, Magnesium und Natrium hat Herr Ludwig Hoffmann ausgeführt, wofür ich demselben besten Dank sage.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Graz.

(Eingelaufen den 15. April 1886.)

I. Zur Atomgewichtsfrage des Antimons;

von *Alfred Popper.*

Gelegentlich der im hiesigen Laboratorium angestellten Versuche über die Bildung und die Zusammensetzung des explosiven Antimons fand Herr Pfeifer *) als elektrolytisches Äquivalent des Antimons im Mittel die Zahl 40,34, woraus sich das Atomgewicht dieses Elements zu 121 ergeben würde : eine Zahl, welche auffallenderweise *größer* ist als die nach den zuverlässigsten analytischen Versuchen als wahrscheinlichstes Atomgewicht geltende Zahl 119,6, während doch die

*) Diese Annalen **209**, 173.

muthmaßlichen Fehlerquellen bei den Versuchen Pfeifer's eher eine *Verkleinerung* der Zahl zur Folge haben mußten.

Herr Prof. v. Pebal hatte schon damals weitere Versuche dieser Art in Aussicht gestellt. Mit der Ausführung derselben betraut, erlaube ich mir im Folgenden das Resultat mitzutheilen.

Wie bei den Versuchen Pfeifer's wurden auch hier die Mengen von Silber und Antimon, welche durch denselben Strom in der gleichen Zeit ausgeschieden werden, mit einander verglichen.

Das zu meinen Versuchen dienende Antimontrichlorid wurde durch Auflösen von käuflichem Schwefelantimon in Salzsäure, Fällen der eingedampften und filtrirten Lösung mit Wasser, Aussüßen des Algarothpulvers bis zum völligen Verschwinden der Eisenreaction, Lösen desselben in reiner Salzsäure und fractionirte Destillation dieser Lösung dargestellt. Dasselbe war eine ganz weiße, feste krystallinische Masse. Zur Herstellung der positiven Elektroden wurde dieses Antimontrichlorid mit kohlenisaurem Natron zuerst in Antimonoxyd übergeführt, dieses in einer Verbrennungsröhre mit arsenfreiem Wasserstoff zu metallischem Antimon reducirt und letzteres endlich in einer Lapisform zu Stangen gegossen.

Das im Poggendorff'schen Voltameter verwendete metallische und salpetersaure Silber war nach der Methode von Stas dargestellt worden.

Die Zersetzungszellen hatten die von Pfeifer beschriebene Einrichtung. Die als positive Elektroden dienenden Antimonstangen waren bei den ersten Versuchen mit Leinwandsäckchen, später mit kleinen, seitlich durchlöchernten Thonzellen umgeben *). Als negative Elektroden wurden

*) In die Thonzellen mußten seitlich kleine Löcher gebohrt werden, weil die Diffusion des an der positiven Elektrode sich bildenden

Streifen aus dünnem Platinblech von verschieden großer Oberfläche (ungefähr 1 : 4) verwendet, um einen allfälligen Einfluß der verschiedenen Stromdichte auf die Menge des sich abscheidenden Metalles nicht zu übersehen. Der mit einem solchen Streifen verbundene Platindraht war durch ein Glasröhrchen von dem die Zelle verschließenden Kork isolirt und mit einer Wachsschicht überzogen, um die Abscheidung von Antimon an der Stelle, wo er in die Flüssigkeit eintaucht, zu verhindern. Der größte Theil dieses Wachsüberzuges liefs sich nach beendeter Elektrolyse leicht mechanisch ablösen; die letzten Spuren desselben wurden mit Aether entfernt.

Da namentlich das explosive Antimon ein schlechter Leiter der Elektrizität ist und in Folge dessen der Strom mit zunehmender Dicke der Metallschicht sehr geschwächt wird, so mußte ein veränderlicher, und besonders im Beginn der Elektrolyse starker Widerstand eingeschaltet werden, weil ohne diese Vorsicht anfänglich an der negativen Elektrode freier Wasserstoff auftritt.

Während der Elektrolyse wurde der Strom nicht unterbrochen und die Rührvorrichtung beständig in Bewegung erhalten. Elektrolysiert wurden Lösungen von SbCl_3 in Salzsäure von zweierlei Concentration: die eine enthielt 22 pC., die andere 7 pC. SbCl_3 . Aus der ersteren scheidet sich explosives, aus der letzteren krystallinisches Antimon ab. Hatte die Antimonschicht die gewünschte Dicke erreicht, so wurde die Elektrode, ohne das Antimon vom Blech abzulösen, zuerst mit Weinsäurelösung, dann mit Wasser sorgfältig vom anhängenden SbCl_3 befreit, getrocknet und sammt dem vorher

SbCl_3 durch die poröse Thonwandung der Zelle so langsam vor sich ging, daß die negative Elektrode umgebende Lösung bald erschöpft wurde.

schon gewogenen Platinblech und Draht in einem kurzen, an einem Ende zugeschmolzenen, vorher gewogenen Verbrennungsrohr in einer Atmosphäre von sauerstofffreiem Stickstoff, und zwar in horizontaler Lage zum Schmelzen des Antimons erhitzt. Durch eine kleine Drehung des Rohres wurde auch das unter dem schmelzenden Antimon Bläschen hüdende Antimonchlorür verflüchtigt und so ein blasenfreier Regulus erhalten. Das Rohr sammt seinem Inhalt wurde mit Weinsäurelösung und Wasser sorgfältig ausgespült und bei 120° getrocknet.

Durch einen eigenen Versuch wurde constatirt, daß das Glasrohr für sich beim Erhitzen keinen merklichen Gewichtsverlust erlitt. Bei dem Wägen wurde das offene Rohr durch Auflegen eines zweiten Rohres von den gleichen Dimensionen auf die andere Wagschale tarirt.

Die Silberelektrode im Voltameter war mit einem Leinwandläppchen umhüllt. Nach beendigter Elektrolyse wurde das ausgeschiedene Silber im Platinschälchen mit destillirtem Wasser so lange gewaschen und ausgekocht, bis dasselbe mit Salzsäure keine Spur einer Trübung zeigte und endlich (bei 120° getrocknet) gewogen.

In der folgenden Tabelle beziehen sich die mit Klammern verbundenen Horizontalreihen auf gleichzeitig hintereinander eingeschaltete Zersetzungszellen; g bezeichnet die gröfsere, k die kleinere Platinelektrode. Als Stromgeber dienten 1 oder 2 Bunsen'sche Elemente. Die Antimon-elektrode war mit einem Leinwandsäckchen umhüllt.

	Elektrode	Die Lösung enthält an SbCl_3 in 100 Th.	Gewicht des im selben Stromkreise ausgeschiedenen		Elektrolytisch. Äquivalent	Atomgewicht
			Antimons	Silbers	des Antimons nach $\text{Ag} = 107,66$	
I. {	g	22	1,4856	3,9655	40,38	120,99
	k	7	1,4788		40,15	120,45
II. {	g	22	2,0120	5,3649	40,37	121,12
	k	7	2,0074		40,29	120,86
III. {	g	22	3,8882	10,3740	40,35	121,06
	g	22	3,8903		40,37	121,11
IV. {	g	7	4,1893	11,1847	40,33	120,98
	k	7	4,1885		40,32	120,96
V. {	g	22	4,2710	11,3868	40,38	121,15
	k	22	4,2752		40,42	121,26
VI. {	z	7	5,6860	15,1786	40,33	121,00
	k	7	5,6901		40,36	121,07
Mittel					40,33	121

Man sieht daraus, daß das gefundene elektrolytische Äquivalent weder durch die absolute Menge des abgeschiedenen Antimons, noch durch die Stromdichte, noch durch die Concentration der Lösung, beziehungsweise durch den Umstand, daß das Antimon entweder verbunden mit SbCl_3 als explosives oder in krystallinischem Zustande abgeschieden wird, in erkennbarer Weise beeinflusst wird. Läßt man die kleinste für das Atomgewicht gefundene Zahl: 120,45, bei welcher wohl ein kleiner Versuchsfehler untergelaufen sein mag, unberücksichtigt, s.) beträgt die größte Differenz vom arithmetischen Mittel + 0,26; die größte absolute Differenz 0,4.

Da das durch Erhitzen des elektrolytischen Antimons und zwar nicht bloß des explosiven, sondern auch des krystallinischen — aus letzterem allerdings in sehr geringer Menge — abgeschiedene Antimonchlorür immer eine braune Farbe zeigte, so lag die Vermuthung nahe, daß organische Substanz, von der Leinwandhülle gelöst, mit SbCl_3 von dem sich abschei-

denden Antimon aufgenommen wurde, was möglicherweise beim Erhitzen eine Reduction und somit eine Vergrößerung des Gewichts des metallischen Antimon zur Folge haben konnte. Deshalb wurden in den beiden folgenden Versuchen die Leinwandsäckchen durch die schon erwähnten kleinen, vorher mit Salzsäure von löslichen Eisenverbindungen befreiten Thonzellen ersetzt.

Weiter wurden die Zuleitungen zu den Elektroden des Voltameters durch Hartgummi von einander isolirt, da es sich inzwischen bei der Verwendung des Voltameters zu einer anderen Untersuchung herauszustellen schien, daß die Isolirung durch hartes Holz keine ganz vollständige war.

	Die Lösung enthält an SbCl_3 in 100 Th.	Gewicht des im selben Stromkreise ausgeschiedenen		Elektrolytisch. Aequivalent	Atom- gewicht
		Antimons	Silbers	des Antimons nach $\text{Ag} = 107,66$	
VII.	7	4,4117	11,8014	40,24	120,72
VIII.	7	4,9999	13,3965	40,27	120,82
IX.	7	5,2409	14,0679	40,18	120,54.

Obschon man hier im Vergleich mit den früher gefundenen Zahlen eine Verminderung des Atomgewichts, — vermuthlich eine Folge der angebrachten Verbesserungen — bemerkt, so ist dasselbe doch immer noch um eine ganze Einheit größer als das von J. P. Cooke *) ermittelte : 119,60. Es ist nun zunächst zu untersuchen, ob der Grund dieser Differenz in der Methode liegen könne.

Daß für die Elektrolyse der Salzsäure das Faraday'sche Gesetz in aller Strenge gültig sei, unterliegt wohl keinem Zweifel; ebensowenig kann bezweifelt werden, daß die Antimonabscheidung aus SbCl_3 eine Folge der Reduction dieser

*) Die Atomgewichte d. Elemente v. L. Meyer u. K. Seubert; Leipzig 1883, S. 98.

Verbindung durch den primär aus HCl abgeschiedenen Wasserstoff ist.

Denn geschmolzenes Antimonchlorid leitet den Strom fast gar nicht; — elektrolysiert man aber eine Lösung von SbCl_3 in Salzsäure zwischen einer Anode aus Antimon und einer aus einem Platinblech hergestellten Kathode, so bleibt die letztere lange Zeit ganz blank, während an der Anode Antimon aufgelöst wird. Die Abscheidung des Metalls erfolgt erst dann, wenn alles SbCl_3 oder vielleicht doch der größte Theil desselben zu SbCl_5 reducirt ist.

Daraus folgt, daß es nicht die Antimonverbindung ist, welche durch den Strom zersetzt wird, sondern die Salzsäure.

Sind nun die folgenden Bedingungen erfüllt :

- 1) daß kein freier Wasserstoff auftritt;
- 2) daß in der gelösten Antimonverbindung drei Affinitäten der Antimonatome, — sei es durch Chlor oder durch Sauerstoff — gesättigt sind;
- 3) daß in der Lösung während der Elektrolyse keine andere als eine solche Verbindung gebildet wird;
- 4) daß sämmtliches vom ausgeschiedenen Antimon aufgenommene Chlor beim Erhitzen als SbCl_3 abgegeben wird;

so muß das Gewicht des nach dem Erhitzen zurückgebliebenen Antimonregulus genau jene dem gleichzeitig abgeschiedenen Silber äquivalente Menge des Antimons darstellen, welche einer Verbindung von der geforderten Zusammensetzung entspricht : d. i., bezogen auf das Gewicht eines Atoms Silber, das Gewicht des dritten Theiles eines Atoms Antimon.

Untersucht man nun alle möglichen, wenn auch unwahrscheinlichen Fälle, in welchen die obigen vier Bedingungen nicht oder nicht strenge erfüllt würden, so findet man nahezu ausnahmslos, daß der dadurch bedingte Fehler eine *zu kleine*

Zahl zur Folge haben müßte. Dafs das schmelzende Antimon keine Chlorverbindung zurückhält, scheint mir dadurch erwiesen, dafs die beim Auflösen eines solchen Regulus in concentrirter Salpetersäure entweichenden Dämpfe in einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silber keine Spur einer Trübung hervorbringen.

Ebensowenig kann man in der von Cooke gewählten Methode einen Umstand entdecken, welcher die von ihm gefundene *kleinere* Zahl als fehlerhaft erscheinen liefse.

Kann also die Differenz nicht durch Fehler in einer der Methoden erklärt werden, so muß man ihren Grund in einer Verunreinigung der Substanzen suchen. Aber auch in dieser Beziehung ist es schwer, auch nur eine Vermuthung auszusprechen. Eisen und Arsen, an welche man zunächst denken könnte, haben bedeutend kleinere Aequivalentgewichte als das Antimon und konnten auch in dem von mir verwendeten Antimon vermöge der Darstellungsweise höchstens spurenweise vorhanden sein. Ein Gehalt an Wismuth war nicht zu entdecken. Andererseits ist mit Sicherheit anzunehmen, dafs Cooke auf die Reindarstellung des von ihm zu seinen Versuchen benutzten Antimonbromürs alle Sorgfalt verwendet hat.

Sollte nicht die Entdeckung des Elements „Germanium“ durch Winkler den Weg andeuten, auf welchem die Lösung des vorliegenden Räthsels zu suchen sei?

II. Notizen;

von L. Pebal.

1) Ueber Kohlenstoffnickel.

Bekanntlich nimmt schmelzendes Nickel Kohlenstoff auf. Will. Rofs und Irving (Gmelin-Kraut, Handb. **3**, 540) haben auch bemerkt, dafs bei der Reduction des Nickels