ZUR ELEKTROANALYTISCHEN BESTIMMUNG DES ANTIMONS.

Von *Ernst Cohen*.

Unter obigem Titel publizierte Herr O. Scheen eine Mitteilung in der Z. f. Elektroch.¹⁾, die mir zu einigen Bemerkungen Anlaß gibt. Herr Dormaar, der sich in seinen „Vorstudien zu einer Atomgewichtsbestimmung des Antimons“²⁾ in meinem Laboratorium mit der Elektroanalyse dieses Metalles befaßte³⁾, ist augenblicklich nicht in der Lage, den Gegenstand weiter zu verfolgen. Vorausgeschickt sei, daß die Dormaarschen Versuche sich bis in Einzelheiten in erfreulicher Uebereinstimmung befinden mit den Untersuchungen von Foerster und Wolf⁴⁾. Obwohl es nun sowohl Dormaar, wie den letztgenannten Forschern gelang, darzutun, daß der Gewichtsüberschuß, den das aus mit Cyankalium versetzten Sulfidlösungen elektrolytisch abgeschiedene Antimon aufweist, durch Sauerstoff und Schwefelverbindungen hervorgerufen wird, scheint Herr Scheen zu glauben, daß die Fehlerquelle bei der betreffenden Bestimmung noch nicht aufgedeckt ist, denn er schreibt: „Daß die Methode fehlerhaft ist, 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.“

Wie gesagt, die Fehlerquelle ist aufgedeckt; überdies haben aber die obengenannten Untersuchungen auch gezeigt, daß der Fehler tatsächlich der Methode anhaftet, da er auch in einer Wasserstoffatmosphäre bestehen bleibt.

Sehr irreführend ist außerdem folgender Passus bei Herrn Scheen: „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.“ Schlägt man aber die späteren Versuche Classens nach (Berl. Ber. 27, 2074 [1894]), so findet man dort folgendes:

„Bekanntlich läßt sich auf polierter Platin-oberfläche nur relativ wenig Antimon festhaftend abscheiden, und ist man dabei noch genötigt, schwache Ströme anzuwenden. Unter diesen Umständen nehmen die Bestimmungen 14 bis 16 Stunden in Anspruch. Meine Versuche beziehen sich auf Anwendung der von mir vorgeschlagenen mattierten Platinschalen, welche die Abscheidung größerer Mengen, 0,6 bis 0,9 g und mehr, und die Anwendung starker Ströme zuläßt, so daß die Bestimmung dieses Metalles nunmehr in 2 bis 3 Stunden ausgeführt werden kann.“

Während also Classen damals (1894) angab, daß die Abscheidung von 0,6 bis 0,9 g Metall in mattierten Schalen ausgeführt werden kann, findet jetzt Herr Scheen, daß selbst in schwach mattierten Schalen sich nur dann gute Resultate ergeben lassen, wenn die Einträge 0,2 g nicht überschreiten. (Nach den Zahlen in Tabelle 7 seiner Arbeit könnte man diesen Wert vielleicht auf 0,3 g erhöhen.)

Was schließlich die Erklärung der Erscheinung betrifft, die Herr Scheen gibt, so glaube ich dieselbe auf sich selbst beruhen lassen zu können, da ja, wie oben gesagt wurde, die Versuche von Dormaar, sowie die von Foerster und Wolf ergeben haben, daß es sich hier hauptsächlich um eine Oxydation des Antimons während der Elektrolyse, und nebenbei nur um geringe Einschlüsse der Elektrodenflüssigkeit handelt.

Das Hauptgewicht neuer Versuche (die auch für die Bestimmung des Atomgewichtes des Antimons, das noch immer unsicher ist, von großem Werte sein könnten) wäre somit darauf zu legen, daß man, etwa durch Zusatz geeigneter Stoffe, eine Methode ausfindig macht, wobei der Oxydation während der Elektrolyse vorgebeugt wird. Hierauf nochmals die Aufmerksamkeit zu lenken, ist der Hauptzweck obiger Ueberlegungen.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium, im Mai 1908.

(Eingegangen: 16. Mai.)

1) Z. f. Elektroch. **14**, 257 (1900).

2) Dissertation, Utrecht 1907.

3) Zeitschr. f. anorg. Chemie **53**, 349 (1907).

4) Z. f. Elektroch. **13**, 205 (1907).

PATENTLITERATUR.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

L. A. David. Schutzvorrichtung für die Elektroden von elektrischen Oefen. D. R. P. 188590, Kl. 21h, vom 5. 12. 05. Es handelt sich um eine

Wasserkühlung der Elektroden, die die seitlichen Verschiebungen der Elektroden mitmacht, die Höhenverstellung derselben dagegen nicht, vielmehr selbst