

Die Fällung des Antimons aus seinem Sulfosalz durch Elektrolyse, mit Anwendung eines Diaphragmas.

Von H. Ost und W. Klapproth.

(Mittheilung aus dem Technisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover.)

Die quantitative Fällung des Antimons aus seiner Lösung in überschüssigem Schwefelnatrium nach Classen leidet an dem Übelstande, dass im Verlaufe der Elektrolyse mit dem zunehmenden Gehalte an Natriumpolysulfid die Badspannung sinkt und bei nicht rechtzeitiger Unterbrechung der Elektrolyse das ausgefällte Antimon durch das nach der Kathode diffundirende Polysulfid wieder aufgelöst wird¹⁾. Im Folgenden ist versucht worden, durch Anwendung eines Diaphragmas diese Übelstände zu beseitigen und zunächst einen klaren Einblick in den Verlauf dieser eigenartigen Elektrolyse zu gewinnen.

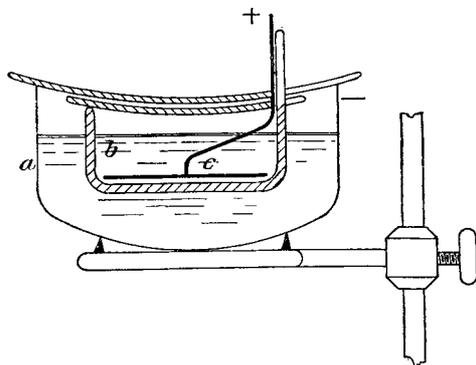


Fig. 1.

Als Versuchsapparat diente die Classensche mattirte Platinschale *a* (Fig. 1), in welche ein schalenförmiges Diaphragma *b* aus Pukallmasse (von der Berliner Porzellanmanufaktur) eingehängt wurde; eine Platinscheibe *c* in der Diaphragmazelle wurde zur Anode, die Schale zur Kathode gemacht und beide Schalen mit ausgeschnittenen Uhrgläsern bedeckt. Als Versuchsflüssigkeiten dienten eine Lösung des Schlippe'schen Salzes, Na_3SbS_4 , mit 0,0985 g Sb in 10 ccm; und eine Lösung von reinem Schwefelnatrium, 195 g $\text{Na}_2\text{S} = 200$ g Na OH im Liter enthaltend.

¹⁾ Vgl. auch Ost, diese Zeitschr. 1897, 325.

Zunächst wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen das Antimon im ganzen Elektrolyten gleichmässig vertheilt war; der Kathodenraum nahm 85 ccm, der Anodenraum 40 ccm von der gleichen Lösung auf, welche auf 125 ccm 0,0985 g Sb mit wechselnden Mengen Schwefelnatrium enthielt; die 125 ccm Flüssigkeit bedecken in der Schale etwa 100 qcm Fläche; 80 ccm Na_2S -Lösung in 125 ccm Flüssigkeit entsprechen der von Classen für die Antimonfällungen gewählten Concentration.

Versuch No.	Na_2S -Lösung ccm	Temperatur	Badspannung Volt		Stromstärke Amp.		Antimon gefällt g
			anfangs	zuletzt	anfangs	zuletzt	
1	5	70°	3,8	3,9	0,7	0,3	0,0675
2	50	kalt	1,9	3,8	0,5	0,4	0,0725
4	80	70°	2,5	1,7	1,0	1,0	0,0685
3	80	70°	1,7	1,3	1,0	1,0	0,0720

Nach beendiger Elektrolyse liess sich bei allen vier Versuchen in der Kathodenflüssigkeit kein Antimon mehr nachweisen, während im Anodenraum noch davon gelöst, bez. bei Versuch 1 als Sb_2S_3 auf der Anode ausgefällt war. Die Menge des kathodisch gefällten Antimons entspricht etwa dem in den 85 ccm Kathodenflüssigkeit anfangs gelöst gewesenen Antimon, berechnet $\frac{85}{125} \times 0,0985 = 0,067$ g Sb. Es ist hieraus zu schliessen, dass unter den angewendeten Versuchsbedingungen der Strom keine Antimonionen aus dem Anoden- in den Kathodenraum zu befördern vermag.

Bei den folgenden Versuchen wurden die 10 ccm Antimonlösung = 0,0985 g Sb nur in den Kathodenraum eingetragen:

Versuch No.	Na_3SbS_4 -Lösung ccm	Temperatur	Badspannung bei 1 Amp. Volt		Dauer Std.	Antimon gefällt g
			anfangs	zuletzt		
1	50	kalt	4,2	3,7	5	0,097
2	50	70°	2,0	3,8	3	0,0984
3	80	70°	2,5	1,7	2	0,099
4	50	70°	1,8	1,8	1 1/4	0,099

Das Antimon war somit quantitativ ausgefällt, und weder in der Kathoden- noch in der Anodenflüssigkeit war davon nachzuweisen.

Bei dem folgenden Versuche wurden zwei Zellen unter gleichen Bedingungen hintereinander geschaltet, jede mit 80 ccm Na₂S-Lösung und 0,0985 g Sb beschickt, jedoch das Antimon bei Zelle I nur im Kathodenraume, bei Zelle II im Kathoden- und Anodenraum gleichmässig vertheilt. Temperatur 70°, Stromstärke 1 Amp., bei etwa 2 Volt Badspannung an jeder Zelle, Dauer 2 Stunden.

In Zelle I waren kathodisch gefällt 0,099 g Sb
- - II - - - - - 0,0685 -

übereinstimmend mit den beiden ersten Versuchsreihen.

Bringt man das Antimon nur in den Anodenraum, so fällt an der Kathode keine Spur Metall, sondern Schwefelantimon an der Anode:

Versuch No.	Na ₂ S-Lösung ccm	Temperatur °	Badspannung bei 1 Amp.		Dauer	Sb gefällt	Sb ₂ S ₃ gefällt
			anfangs Volt	zuletzt Volt			
1	5	70	6,1	8,0	35 Min.	0	ja
2	80	70	1,8	1,8	2 Std.	0	ja

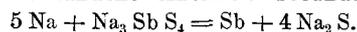
Trägt man das Antimon nur in den Kathodenraum ein, aber mit wechselnden Mengen Schwefelnatriumlösung, so zeigt sich eine bemerkenswerthe Verschiedenheit; ist viel Schwefelnatrium vorhanden und infolge dessen die Badspannung niedrig, so wird, wie bei obigen Versuchen, alles Antimon als Metall auf der Kathode gefällt; bei wenig Schwefelnatrium und hoher Badspannung dagegen wandert ein kleiner Theil des Antimons durch das Diaphragma hindurch und fällt als Schwefelantimon auf der Anode aus, wie folgende Versuche zeigen:

Versuch No.	Na ₂ S-Lösung ccm	Temperatur °	Badspannung bei 1 Amp.		Dauer	Sb gefällt (Kathode)	Sb ₂ S ₃ gefällt (Anode)
			anfangs Volt	zuletzt Volt			
1	2	70	6,5	8,0	15 Min.	schwammig (nicht wägbar)	ja
2	5	70	5,1	8,0	30 -	0,0856 g (schwammig)	ja
3	10	70	3,4	8,0	50 -	0,098 g	0
4	25	70	2,8	4,2	1 Std.	0,099 g (gut)	0
5	50	70	2,3	3,2	1 1/4 -	0,098 g (sehr gut)	0
6	100	70	0,9	1,6	2 -	0,0985 g (sehr gut)	0

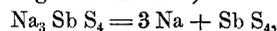
Aus diesen Versuchsreihen ergibt sich, dass das Antimon niemals aus dem Anodenraume nach der Kathode wandert, und ebenfalls nicht aus dem Kathodenraume bei Gegenwart von viel Schwefelnatrium und niedriger Badspannung in den Anodenraum; nur bei wenig Schwefelnatrium und hoher

Spannung tritt ein kleiner Theil des Antimons in den Anodenraum über und wird als Sb₂S₃ ausgefällt. Hierdurch ist der Verlauf der Elektrolyse klargestellt.

Wenn das Antimon überhaupt nicht wandert, so betheiligt es sich nicht an der Stromleitung, d. h. primär wird nur Schwefelnatrium elektrolysiert: Na₂S = Na₂ + S; die Natrium-Ionen machen an der Kathode Wasserstoff frei oder fallen das im Kathodenraume vorhandene Antimon secundär aus:



Nur wenn wenig Schwefelnatrium vorhanden ist, bei hoher Badspannung, wird auch das Antimonsalz zum geringen Theile primär elektrolysiert, und zwar als „complexes Salz“, in dem Sinne, wie es Hittorf für die Doppelcyanide nachgewiesen hat²⁾:



so dass das complexe Ion (Radical) Sb S₄ zur Anode wandert und hier als Schwefelantimon gefällt wird. Die Badspannung wird, wie Ost bereits früher zeigte³⁾, nur durch die Menge des Schwefelnatriums bestimmt und durch gleichzeitig gelöstes Antimon nicht merklich beeinflusst.

Eine Reihe von weiteren Versuchen hatte die übrigen Producte der Elektrolyse, sowohl im Kathoden- wie im Anodenraume quantitativ zu ermitteln. Hierzu diente u. A. die von Wehrlin beschriebene Zersetzungs-zelle⁴⁾, ein aus 2 Glasringen gebildetes geschlossenes Gefäss, mit dazwischen gespanntem ebenem Thondiaphragma und 2 Platinelektroden, mit Röhren für die entweichenden Gase und für abzulassende Flüssigkeit versehen. Diese mit Versuchsflüssigkeit beschickte Zelle wurde zusammen mit einem Knallgasvoltmeter in denselben Stromkreis eingeschaltet; zum Auffangen der Gase diente die von Oettel beschriebene praktische Vorrichtung⁵⁾. Zunächst wurden zwei Versuche mit antimonfreier Schwefelnatriumlösung, 80 ccm Na₂S-Lösung in 125 ccm Flüssigkeit, angestellt, mit 1 Amp. bei etwa 4,5 Volt Badspannung, bei Zimmertemperatur; die Gase wurden erst nach längerem Stromdurchgang aufgefangen, und die Volumina auf 760 mm und 0° umgerechnet.

Versuch No.	Dauer Min.	Gas aus der Zersetzungs-zelle (Kathode) ccm	Gas im Voltmeter ccm
1	11	82,8	124,6
2	7	53,6	80,4

²⁾ Ostwald's Classiker 23, 75.

³⁾ Diese Zeitschrift 1897, 326.

⁴⁾ Wehrlin, Zeitschrift für Electrochemie 3, 451.

⁵⁾ Oettel, Electrochem. Übungsaufgaben S. 4.

An der Anode der Versuchszelle tritt kein Gas auf. Das kathodische Gas erwies sich in beiden Fällen als reiner Wasserstoff und sein Volum beträgt fast genau $\frac{2}{3}$ von dem Knallgas des Voltameters, wie zu erwarten war.

Nunmehr wurden der Schwefelnatriumlösung von gleicher Concentration 0,0985 g Antimon in den Kathodenraum hinzugefügt und die Gase und das gefällte Antimon bestimmt:

Versuch No.	Amp.	Volt	Dauer	Gas aus der Zersetzungszelle	Gas aus dem Voltameter	Sb gefällt
	ca.		Min.	ccm	ccm	g
3	0,3	2,4—2,25	26	21,9	55,0	0,031
4	0,1	2,3—1,65	45	8,4	36,1	0,0325

Auch bei diesen Versuchen bestand das Gas der Zersetzungszelle aus reinem Wasserstoff. Rechnet man das gefällte Antimon in die äquivalente Menge Wasserstoff um, und zwar $1 \text{ Sb} = 5 \text{ H}$, so erhält man bei Versuch 3: $0,031 \text{ g Sb} = 14,4 \text{ ccm H}$, zusammen $14,4 + 21,9 = 36,3 \text{ ccm}$; bei Versuch 4: $0,0325 \text{ g Sb} = 15,1 \text{ ccm H}$, zusammen $15,1 + 8,4 = 23,5 \text{ ccm}$, also auch hier fast genau $\frac{2}{3}$ vom Knallgas des Voltameters, soweit es die Fehlergrenzen der nicht sehr exacten Methode gestatten. Der dichtere Strom bei Versuch 3 hat verhältnissmässig mehr Wasserstoff entwickelt, etwa 60 Proc. der Stromarbeit sind zur Entwicklung von Wasserstoff und 40 Proc. zur Fällung von Antimon verbraucht; der weniger dichte Strom bei Versuch 4 hat mit 36 Proc. Wasserstoff entwickelt und mit 64 Proc. Antimon gefällt. Das elektrolytische Äquivalent des Antimons ist $\frac{1}{5} \text{ Sb}$.

Etwas schwieriger sind die Vorgänge an der Anode quantitativ zu verfolgen. In den ersten Stadien der Elektrolyse tritt hier nur Schwefel auf, welcher sich, falls genügend Schwefelnatrium vorhanden ist, in der Wärme zu gelbem Polysulfid löst; bei fortschreitender Elektrolyse tritt auch Sauerstoff auf, vermuthlich aus dem zunehmenden Gehalte an Ätznatron gebildet; der Sauerstoff erscheint jedoch nicht als Gas (nur bei hoher Stromdichte oder wenig Schwefelnatrium kann dies eintreten), sondern erzeugt mit dem Polysulfid Thiosulfat, und zwar scheint Thiosulfat das einzige Oxydationsproduct zu sein. Die Versuche hierüber sind noch nicht abgeschlossen.

Ebenso werden wir später berichten, ob und wie weit eine quantitative Elektroanalyse mit Diaphragma empfehlenswerth ist. Die Fällung des Antimons allein mit Dia-

phragma hat keine Schwierigkeiten; gilt es aber, Antimon gleichzeitig vom Zinn zu trennen, so darf die Badspannung 1 Volt nicht übersteigen.

Hannover, 16. Juli 1900.

Die Benutzung von Schwimmern bei Büretten.

Von Dr. Kreitling.

Es ist vielfach die Ansicht verbreitet, dass bei der Abmessung von Flüssigkeiten mittels Büretten die Zuhülfenahme eines Schwimmers durch die auf demselben angebrachte Marke eine bessere Einstellung bez. Ablesung und somit eine grössere Genauigkeit und Sicherheit gewährleistet.

Diese Ansicht ist in Folgendem auf ihre Berechtigung geprüft, da es in neuerer Zeit wiederholt vorgekommen ist, dass geaichte, d. h. ohne Schwimmer auf ihre Richtigkeit geprüfte und amtlich beglaubigte Büretten noch nachträglich zur Benutzung in der Praxis, wohl auf Wunsch der Besteller, von den Fabrikanten mit Schwimmern versehen worden sind.

Die Versuche hierzu sind von mir in der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission zu Berlin angestellt.

Es wurden Büretten von verschiedener Grösse und Weite, und für dieselbe Bürette Schwimmer von verschiedenem Durchmesser und verschiedener Länge, mit und ohne Öse benutzt.

Die Versuche bestehen in Vergleichen der Prüfungsergebnisse für den Gesamteinhalt und mehrere von der obersten Marke ab gerechnete Theilabschnitte, einmal ohne Benutzung, das andere Mal mit Benutzung von Schwimmern.

Die nachfolgenden Angaben beziehen sich auf 4 in $\frac{1}{10} \text{ ccm}$ getheilte Büretten und zunächst auf Schwimmer, die von dem Fabrikanten als „dazu passend“ bezeichnet sind.

Von diesen 4 Büretten zeigen die No. 2, 3 und 4 dem Sinne nach gleiche Abweichungen zwischen den Prüfungen ohne und mit Schwimmer; die geprüften Intervalle sind bei der Prüfung mit Schwimmer anscheinend grösser geworden. Ein umgekehrtes Verhalten zeigt die Bürette No. 1.

Nach diesen Vorversuchen, die unzweifelhaft darthun, dass die Prüfung von Büretten mit Schwimmer wesentlich andere Resultate liefert als die Prüfung ohne Schwimmer, dass man also beim Abmessen von Flüssigkeiten mittels Büretten, die ohne Schwimmer justirt sind, unter Zuhülfenahme von Schwim-