

Das Lacton, Schmp. 198°, eine Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 156°, in Nadeln krystallisirend.

Die Benzoylverbindung des Oxolactons, Schmp. 186° stellt sehr feine Nadeln vom Schmp. 140° dar, während die des Lactons 198° grössere Nadeln vom Schmp. 126° ergab.

Man sieht hieraus, dass man auf Grund der Schmelzpunkte nicht berechtigt ist, einen Schluss auf die Constitution weder der Derivate, noch der α -Oxolactone selbst zu ziehen und es ist wahrscheinlich, dass auch die anderen früher beschriebenen α -Oxolactone die Ketonformel besitzen.

Ausführliche Mittheilung erfolgt an anderem Orte.

Strassburg i./Els. Chemisches Institut von Erlenmeyer und Krentz.

407. Arthur Fischer: Quantitative Analyse durch Elektrolyse. [XIII. Mittheil. aus dem elektrochem. Laborat. der techn. Hochschule zu Aachen.]

Zur elektrolytischen Bestimmung des Antimons und
Trennung desselben von Zinn.

(Eingegangen am 24. Juni 1903.)

Die von M. A. Hollard kürzlich gemachte Mittheilung¹⁾ über die Anwendung von Cyankalium bei der Fällung von Antimon durch Elektrolyse veranlasst mich zu einer vorläufigen Veröffentlichung von Versuchen, die sich auf denselben Gegenstand beziehen.

Bekanntlich erhält man bei der elektrolytischen Antimonbestimmung aus der Lösung des Sulfosalzes in Schwefelnatrium nach Classen, besonders wenn es sich um die Trennung von Zinn handelt, bei längerer Fortsetzung der Elektrolyse nach erfolgter Ausscheidung des Antimons zu niedere Resultate, indem die Polysulfide lösend auf das ausgeschiedene Metall einwirken²⁾. Dieser Umstand führte mich dazu, während der Elektrolyse dem Elektrolyten Reagentien zuzugeben, die eine Zersetzung der Natriumpolysulfide bewirken. Ich verwandte hierzu Cyankalium, Natriumsulfid und Natriumhydrosulfid. Das Erste scheint am geeignetsten zu sein.

Schon im Sommer 1900 fand ich gelegentlich einer ausführlichen Untersuchung über die elektrolytische Trennung von Silber und Antimon aus einer Lösung beider Metalle in Cyankalium nach Freuden-

¹⁾ Bull. soc. chim. 29, 262.

²⁾ Zu niedere Resultate werden auch erhalten, wenn man an Stelle des Natriummonosulfids Polysulfide des Natriums anwendet.

berg¹⁾, dass man das Antimon in der vom Silber befreiten Lösung ohne vorherige Zerstörung des Cyankaliums nach Zusatz der erforderlichen Menge Schwefelnatrium elektrolytisch quantitativ abscheiden kann. Das erhaltene Metall (0.2—0.25 g) war von ausgezeichneter Beschaffenheit und metallisch glänzend. Hr. Geh. Reg.-Rath Classen veranlasste mich, nach diesem Befund eine Antimonbestimmung mit absichtlichem Zusatz von Cyankalium (5 pCt.) auszuführen. Dieselbe ergab ein gutes Resultat, sodass ich im Sommer 1901 eine ausführliche Untersuchung über die Anwendung von Kaliumcyanid bei der Antimonelektrolyse in Angriff nahm.

Die Resultate dieser Versuche seien im Folgenden kurz mitgeteilt.

Cyankalium wirkt sowohl in der Wärme wie bei gewöhnlicher Temperatur zersetzend auf die Polysulfide des Ammoniums, Kaliums und Natriums ein, derart, dass es den Polysulfidschwefel addirt unter Bildung von Rhodankalium, für Natrium gemäss der Gleichung:



wenn man dem Natriumpolysulfid die von Koelichen²⁾ neuerdings wahrscheinlich gemachte Formel Na_2S_4 giebt³⁾. Inwieweit diese Umsetzung zur quantitativen Ermittlung des Polysulfidgehaltes geeignet ist, wird untersucht. Die in der Wärme zur Zersetzung des Natriumtetrasulfides erforderliche Menge an Cyankalium beträgt nur etwa $\frac{1}{3}$ von der bei gewöhnlicher Temperatur benötigten.

Elektrolysiert man ein Alkalisulfid unter Zusatz von Cyankaliumlösung, so bleibt der Elektrolyt sowohl in der Wärme wie bei gewöhnlicher Temperatur farblos. Die Wasserstoffentwicklung nimmt bei längerer Fortsetzung der Elektrolyse nicht ab, da das Rhodankalium im Gegensatz zu den Polysulfiden nicht der kathodischen Reduction unterliegt. Bei 70—80° ist die zum Farbloshalten der Flüssigkeit nothwendige Menge Cyankalium nahezu die durch die angewandte Stromstärke bedingte. Ein kleiner Uebelstand bei Anwendung von Cyankalium liegt darin, dass die Platinanoden manchmal eine Gewichtsabnahme von einigen mg aufweisen. Es ist diese bei mattirten Elektroden grösser als bei polirten. Sie wächst ferner mit zunehmender Temperatur und Stromstärke. Bei gewöhnlicher Temperatur wird die Platinanode nicht angegriffen. Die Auflösung des Platins ist begleitet von einer periodischen Schwankung der Stromstärke und Klemmenspannung, wie sie bisweilen bei der Elektrolyse von Schwefelnatrium allein, immer bei derjenigen von Natriumsulfhydrat und besonders heftig bei der Elektrolyse von Schwefel-

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 12, 97. ²⁾ Chem. Centralbl. 1902, II, 925.

³⁾ Nach Koelichen existirt nur das Natriumtetrasulfid Na_2S_4 .

ammoniumlösung auftritt. Bei Letzterer wird, wie Ost¹⁾ gezeigt hat, Platin gleichfalls anodisch gelöst²⁾. Während sich bei der Zinnelektrolyse aus Schwefelammoniumlösung Platin auf der Kathode niederschlagen kann, wie Ost und Klapproth³⁾ feststellten, konnte ich dies bei der Antimonelektrolyse bei Gegenwart des Cyankaliums nicht beobachten, selbst in den Fällen, wo die Platinanode eine starke Gewichtsabnahme erlitten hatte. Es hat dies höchstwahrscheinlich darin seinen Grund, dass sich hierbei das complexe Kaliumplatin-cyanür bildet, aus dessen Lösung Platin wegen der geringen Dissociation dieses Salzes nicht als Metall gefällt werden kann⁴⁾.

Zu den Antimonbestimmungen und Trennungen benutzte ich eine Lösung von Schlippe'schem Salz ($\text{Na}_3\text{SbS}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$), deren Gehalt an Metall elektrolytisch ermittelt wurde, während das Zinn als Zinnammoniumchlorid ($\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$) zur Anwendung kam. Zur genauen Prüfung der Fällungsmethode ging ich jedoch von metallischem Antimon aus. 0.2–0.35 g Metall wurden bei niederer Stromdichte und Temperatur auf einer tarirten Platinschale niedergeschlagen und gewogen. Der Metallniederschlag wurde alsdann in elektrolytisch oxydirtem Schwefelnatrium gelöst und die Lösung durch ein kleines Filter in eine neue tarirte Platinschale übergeführt. Sie wurde nunmehr tropfenweise mit soviel einer 30-procentigen Cyankaliumlösung versetzt, dass die gelbe Lösung entfärbt wurde und nun unter Zulaufenlassen von Cyankaliumlösung bei 60–70°, 1–1.2 Amp. und 1.5–1.7 Volt bis zum Eintreten der Endreaction elektrolysiert. Die Resultate einiger Versuche waren die Folgenden:

Tabelle I.

No.	angewandtes Sb	gefundenes Sb	mg Differenz
1	0.2805	0.2800	– 0.5
2	0.2806	0.2814	+ 0.8
3	0.3379	0.3376	– 0.3

Die Tabelle zeigt die Genauigkeit der Methode. Mit der oben beschriebenen Antimonlösung stellte ich zunächst eine Reihe von Ver-

¹⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 1897, 325 und 1901, 817.

²⁾ Zu den Ausführungen von Koelichen über die periodischen Erscheinungen bei der Antimonelektrolyse (Zeitschr. für Elektrochemie 7, 629) möchte ich bemerken, dass diese im hiesigen Laboratorium schon vor Jahren beobachtet wurden.

³⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 1901, 817.

⁴⁾ Vergl. Glaser, Zeitschr. für Elektrochemie 9, 11 und Wilm, diese Berichte 21, 1445 [1888].

suchen in der Wärme an. Es erschien besonders wichtig festzustellen, ob eine längere Fortsetzung der Elektrolyse nach erfolgter Fällung des Antimons zu niedere Resultate zur Folge habe. Dies ist nicht der Fall, wenn man nur soviel Cyankaliumlösung zutropfen lässt, dass der Elektrolyt beständig farblos bleibt. Es sei noch erwähnt, dass zu meinen sämtlichen Versuchen die mattirte Classen'sche Platinschale als Kathode diene. Ich greife aus zahlreichen Versuchen über die Fällung des Antimons in der Wärme die drei Folgenden heraus.

Tabelle II, S. 2353.

Während die Abscheidung des Antimons ohne Cyankaliumzusatz bei gewöhnlicher Temperatur 14—16 Stdn. erfordert, reducirt sich die Dauer dieser Fällung bei Anwendung desselben auf 5—6 Stdn. Man elektrolysiert mit 0.45—0.8 Amp., bei 1.7—1.8 Volt Klemmenspannung. Zum dauernden Farbloshalten des Elektrolyten sind 20—30 ccm einer 30-procentigen Cyankaliumlösung nothwendig. Zum Beleg mögen die beiden folgenden Versuchsdaten dienen.

Tabelle III, S. 2353.

Die Abscheidung des Antimons aus der Lösung desselben in Natriumhydrosulfid bei Gegenwart von Cyankalium geht sowohl in der Wärme wie bei gewöhnlicher Temperatur in Folge der geringeren Leitfähigkeit des Natriumsulphydrates langsamer vor sich, als aus der Lösung des Metalles in Natriummonosulfid. Die Fällung dauert bei 60°, 1.6—1.7 Volt und 0.50 Amp. 4—5 Stdn., in der Kälte etwa 7 Stdn. bei 0.3—0.4 Amp. Die Resultate sind nicht genau und fallen meistens zu niedrig aus.

Nachdem die Anwendbarkeit des Cyankaliums für die Antimonbestimmung ohne Gegenwart anderer Metalle erwiesen war, galt es zu untersuchen, inwieweit die Methode bei Gegenwart von Zinn gültig ist.

Nach Classen¹⁾ lässt sich das Antimon vom Zinn aus concentrirter Schwefelnatriumlösung quantitativ trennen bei einer Temperatur von 60—70° und 1—1.5 Amp. innerhalb 2—3 Stdn., oder auch bei gewöhnlicher Temperatur in 14—16 Stdn. Nach Ost²⁾ dagegen darf man zur Trennung nur schwache Ströme von 0.3 Amp. anwenden und mit der Temperatur nicht über 20° hinausgehen. Waller³⁾ rechnet auf eine Weise, die nicht einwandfrei ist, aus, dass man in der Wärme die Spannung von 0.75 Volt nicht überschreiten dürfe, um ein zinnfreies Metall zu erhalten. Nach meiner Erfahrung lässt sich bei dieser Klemmenspannung in der Wärme das Antimon nicht quantitativ vom Zinn trennen.

¹⁾ Classen und Ludwig, diese Berichte 18, 1104 [1885]; Classen, diese Berichte 27, 2060 [1894].

²⁾ Zeitschr. für angew. Chem 1897, 325 und 1901, 817.

³⁾ Zeitschr. für Elektrochemie 4, 244 [1897].

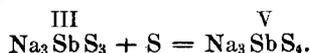
Die Trennung in der Wärme nach Classen¹⁾ ist leicht und sicher auszuführen, wenn man das Antimon in dreierwertigem Zustande (Brechweinstein oder Antimontrisulfid) anwendet. Die erhaltenen Antimonniederschläge sind grau, matt und zinnfrei, wenn man nur das Natriummonosulfid in einer solchen Menge hinzufügt, dass der Elektrolyt damit bei 50° gesättigt ist und noch einige Gramm absolut reines Natronhydrat zugeibt. Die quantitative Fällung erfordert alsdann 3 Stdn. bei einer Stromstärke von 0.5—0.9 Amp. und einer Spannung von 0.8—0.9 Volt. Die folgenden Versuchsdaten enthalten die näheren Bedingungen.

Tabelle IV, S. 2353.

Bei Anwendung von fünfwerthigem Antimon (Schlippe'schem Salz) gelingt die Trennung nicht nach den obigen Bedingungen. Man erhält wohl ein zinnfreies Antimon, doch fällt das Resultat zu niedrig aus, wie der folgende Versuch zeigt.

Tabelle V, S. 2354.

Es ist also für die Trennung des Antimons vom Zinn durchaus nicht gleichgültig, ob man Ersteres im dreierwertigen oder fünfwerthigen Zustand anwendet. Die von Classen²⁾ herrührende Trennungsmethode wurde an Brechweinstein oder reinem Antimontrisulfid erprobt, während Ost³⁾ bei seinen Versuchen von Natriumsulfantimoniat ausgeht. Bei Anwendung des Letzteren wird das Antimon, wie schon erwähnt, nach den angegebenen Bedingungen wohl frei von Zinn erhalten, doch ergaben sich zu niedere Resultate. Es hat dies in Folgendem seinen Grund. Löst man Brechweinstein oder Antimontrisulfid in Natriummonosulfid auf, so entsteht das Sulfosalz des dreierwertigen Metalls. Elektrolysiert man die erhaltene Lösung bei einem Ueberschuss von Natriumsulfid ohne Cyankalium, etwa unter den Bedingungen der Antimonfällung, so bleibt der Elektrolyt ungefähr 1/2 Std. farblos und beginnt erst dann, gelb zu werden, während die Lösung von Sulfantimoniat unter denselben Bedingungen sofort nach Beginn der Elektrolyse eine gelbe Färbung annimmt. Im ersten Falle wird also der anodisch frei werdende Schwefel zunächst dazu verwandt, das Sulfantimonit zum Sulfantimoniat zu oxydiren, etwa gemäss der Gleichung:



Erst dann setzt die Polysulfidlösung ein. Dieselbe ist also bei Anwendung von dreierwertigem Antimon einer quantitativen Ausfällung des Metalles nicht so hinderlich, wie bei derjenigen von fünfwerthigem.

1) loc. cit.

2) Diese Berichte 27, 2060 [1894].

3) Zeitschr. für angew. Chem. 1897, 325.

Tabelle II.

No.	Na ₂ S ccm	Ges.-Vol. ccm	gefund. Sb	angew. Sb	Differenz mg	Volt	Amp.	Temp.	Dauer Stdn.	KCN ccm	Bemerk.
1	80 (1.14)	150 - 160	0.3008	0.3011	- 0.3	1.30	1.3--1.4	70-80	2	18	grau, weiss, matt
2	»	150	0.2973	0.2977	- 0.4	1.2-1.3	1.4-1.5	60-70	3	19	»
3	»	150	0.2982	0.2981	+ 0.1	1.4	1.0-1.2	60-70	6 1/4	38	grau, weiss, glänzend

Tabelle III.

No.	Na ₂ S ccm	Ges.-Vol. ccm	gefund. Sb	angew. Sb	Differenz mg	Volt	Amp.	Temp.	Dauer Stdn.	KCN ccm	Bemerk.
1	80 (1.14)	150 - 160	0.3730	0.3722	- 0.8	1.7-1.8	0.45-0.80	20-27	5 1/2	25	dunkel, grau, matt.
2	70 (1.14)	160	0.1479	0.1478	- 0.1	1.7-1.8	0.30-0.60	20-23	5	30	grau, matt.

Tabelle IV¹⁾.

No.	Na ₂ S ccm	Ges.-Vol. ccm	angew. Sn	gefund. Sb	angew. Sb	Differenz mg	Volt	Amp.	Temp.	Dauer Stdn.	Bemerk.
1	100	100	0.3876	0.3942	0.4196	- 25	0.85-0.90	0.5-0.95	60	2 ²⁾	Sn-frei, grau, matt.
2	ges. bei 50°	100	0.3223	0.3810	0.3812	- 0.2	0.87-0.9	0.87-0.9	65-75	3 1/4	»
3	»	100	0.3852	0.3751	0.3747	+ 0.4	0.86-0.88	0.3-0.7	60-70	3 1/2	»

¹⁾ Diese Tabelle und Tabelle VII beziehen sich auf die Anwendung von Brechweinstein.

²⁾ Dauer zu kurz.

Tabelle V.

Na ₂ S ccm	Ges.-Vol. ccm	angew. Sn	gefund. Sb	angew. Sb	Differenz mg	Volt	Amp.	Temp.	Dauer Stdn.	Bemerk.
120 ges. bei 50°	130	0.3208	0.4195	0.4223	- 2.8	0.85-0.9	0.95	65-75	3 ³ / ₄	Zu wenig Sb, Sn-frei.

Tabelle VI.

No.	Na ₂ S ccm	Ges.-Vol. ccm	angew. Sn	gefund. Sb	angew. Sb	Differenz mg	Amp.	Volt	Temp.	Dauer Stdn.	Bemerk.
1	110 (1.17)	110	0.3081	0.2737	0.2747	+ 1	0.26-0.19	1.0-1.1	30	8	grau, schwarz, schwach glänzend. frei von Sn.
2	110 ges. bei 30°	110	0.3662	0.2598	0.2599	+ 0.1	0.35-0.28	1.0	30	7 ¹ / ₂	
3	»	120	0.4856	0.2200	0.2200	± 0	0.38-0.27	0.98-1.00	30	6 ³ / ₄	dunkelgrau, glänz., Sn-frei.

Tabelle VII.

NaSH ccm	Ges.-Vol. ccm	angew. Sn	gefund. Sb	angew. Sb	Differenz mg	Volt	Amp.	Temp.	Dauer Stdn.	Bemerk.
110 (1.22)	110	0.3300	0.3421	0.3261	+ 16	0.85-0.90	0.60	70	3 ¹ / ₄	weiss, grau, Sn-haltig.

Tabelle VIII.

No.	NaSH ccm	Ges.-Vol. ccm	angew. Sn	gefund. Sb	angew. Sb	Differenz mg	Volt	Amp.	Temp.	Dauer Stdn.	Bemerk.
1	100 (1.22)	120	0.4876	0.2840	0.2732	+ 11	0.67-0.35	0.10-0.17	30-20	21	hell, weiss, Sn-haltig.
2	100 (1.22)	120	0.3300	0.4669	0.3852	+ 82	0.85-0.80	0.43-0.12	58-40	7 ³ / ₄	viel Zinn ausgefällt.

Bei Zusatz zu Cyankalium lässt sich das Antimon in beiden Fällen leicht und genau von Zinn trennen. Man muss natürlich einigermaassen behutsam vorgehen, da die Reduction an der Kathode in Folge der fehlenden Depolarisation durch Polysulfide viel energischer ist, als bei Abwesenheit von Cyankalium. Eine Mitausfällung von Zinn ist demnach bei Zusatz von Kaliumcyanid leichter möglich, als ohne diesen. Die Temperatur darf daher nicht über 30° ¹⁾, die Klemmenspannung nicht über 1.1 Volt hinausgehen. Nach 7-stündiger Elektrolyse ist das Antimon unter diesen Bedingungen quantitativ ausgeschieden. Das Ende der Fällung ist genau zu erkennen, wenn man den Elektrolyten mit etwa 10 ccm Natriumsulfidlösung nachfüllt. Die geringsten, noch in der Lösung vorhandenen Antimonmengen äussern sich nach $\frac{1}{2}$ Std. durch einen deutlich sichtbaren, dunklen Anflug von Metall auf dem frisch mit Flüssigkeit bedeckten Theil der Platinschale. Das Auswaschen des Niederschlages kann ohne Verlust nach Unterbrechung des Stromes geschehen. Ich greife aus einer grösseren Reihe von Versuchen die Folgenden heraus.

Tabelle VI, S. 2354.

Die Menge des während der Elektrolyse zugesetzten Cyankaliums betrug 10—15 ccm einer 30-procentigen Lösung desselben. Es wurden zu jeder Bestimmung 3—5 g Natronhydrat in concentrirter Lösung zugesetzt, die aus Natriummetall hergestellt wurde. Ebenso gut lässt sich eine Lösung von käuflichem, aus Natrium dargestelltem Natronhydrat benutzen, die jedes Mal frisch zu bereiten ist. Nimmt man gewöhnliches Natronhydrat, so fallen die Resultate in Folge seines Aluminiumgehaltes zu hoch aus. Der Zusatz von Natronhydrat kann nicht entbehrt werden und hat den Zweck, die hydrolytische Bildung von Natriumsulfhydrat auf ein Minimum zu beschränken, da dieses die Ausfällung von Zinn begünstigt²⁾.

Die Arbeit Hollard's giebt mir schliesslich Veranlassung, noch auf das zur Antimonbestimmung und Trennung vom Zinn erforderliche Schwefelnatrium einzugehen.

Hollard benutzt sowohl zur Fällung des Antimons allein, sowie zu dessen Trennung vom Zinn das Natriumhydrosulfid (NaSH), dessen Darstellung in concentrirter Lösung er näher beschreibt. Aus

¹⁾ Die bei der Elektrolyse in der Wärme erhaltenen Resultate sind nicht ganz so gut wie die bei 30° erhaltenen. Doch werden die Versuche von mir fortgesetzt in der Absicht, die Dauer der Trennung zu verkürzen.

²⁾ Der vermehrten Bildung von Natriumsulfhydrat durch Hydrolyse ist es jedenfalls zuzuschreiben, dass Zinn aus einer verdünnteren Schwefelnatriumlösung so leicht ausgeschieden werden kann.

seinen Ausführungen könnte man schliessen, dass sich die von Classen ausgearbeitete Trennungsmethode auf die Anwendung von Natriumhydrosulfid bezöge. Diese von Hollard ausgesprochene Auffassung ist irrig. Wollte man die für die Trennung von Classen¹⁾ gegebenen Bedingungen auf die Elektrolyse mit Natriumhydrosulfid anwenden, so erhielte man stets Zinn enthaltende Niederschläge, da Natriumsulphydrat, wie schon erwähnt, die Mitausfällung von Zinn begünstigt. Es zeigt dies am besten der folgende Versuch.

Tabelle VII, S. 2354.

Es ist mir sogar gelungen, aus einer Lösung von Zinn in saurem Schwefelnatrium eine quantitative Ausscheidung dieses Metalls bei Zusatz von Cyankalium zu erreichen. Wenn Hollard trotz Anwendung von Natriumsulphydrat eine quantitative Trennung der beiden Metalle erzielt hat, so war dies nur möglich durch Anwendung der geringen Stromstärke von 0.10 Amp.²⁾. Durch einen so schwachen Strom wird indessen die Dauer der Trennung nur verlängert und diese dadurch für die Praxis unbrauchbar.

Ich habe folgende Trennungsversuche mit Natriumhydrosulfidlösung unter Zusatz von Cyankalium angestellt, von dem 15 ccm einer 30-procentigen Lösung zugesetzt wurden.

Tabelle VIII, S. 2354.

Die Versuche bestätigen das Gesagte. Bei Versuch I hielt ich mich, soweit es bei den lückenhaften Angaben Hollard's möglich war, an die von ihm gegebenen Bedingungen. Trotz der äusserst geringen Stromdichte war das Antimon zinnhaltig.

Die Möglichkeit, das Zinn aus Natriumsulphydratlösung quantitativ zu fällen, scheint geeignet, die Ausscheidung dieses Metalls in der vom Antimon befreiten Lösung zu vereinfachen, und bin ich mit diesbezüglichen Versuchen beschäftigt.

Aachen, den 21. Juni 1903.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Angaben über Stromdichte, Spannung, Temperatur, Dauer der Elektrolyse werden von Hollard nicht gemacht.
