

Über die Elektrolyse des Brechweinsteins

von

Franz v. Hemmelmayr.

Aus dem chemischen Laboratorium der Landes-Oberrealschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Februar 1902.)

Im Jahre 1845 erschien eine Abhandlung von R. F. Marchand,¹ worin derselbe mittheilt, dass er bei der Elektrolyse einer kaltgesättigten Brechweinsteinlösung an der Anode ein Oxyd des Antimons von der Zusammensetzung Sb_3O_2 erhalten habe.

Einige Jahre später theilte R. Böttger² mit, dass Marchand's Beobachtung falsch sei, indem sich bei der Elektrolyse des Brechweinsteins reines Antimon, und zwar an der Kathode abscheide, während die Anode erst bei sehr langer Dauer der Stromwirkung einen ganz schwachen, weißen Belag zeige, der vermuthlich Antimonsäure sei.

Ich habe bei der Durchsicht der Literatur nur gelegentlich von Arbeiten³ über die elektrolytische Antimonbestimmung einige Notizen über die Zersetzung von Brechweinsteinlösungen durch den elektrischen Strom gefunden, worin ebenfalls Böttger's Ansicht getheilt wird, dass reines Antimon abgeschieden werde. Nachdem bei der elektrolytischen Bestimmung des Antimons aber unter ganz anderen Versuchsbedingungen gearbeitet wird, als dies bei Marchand's Versuch der Fall war, so unternahm ich es, die Zersetzung von

¹ Journal für prakt. Chemie, 34, 381.

² Journal für prakt. Chemie, 68, 372.

³ J. Luckow, Zeitschrift für analyt. Chemie, XIX, 14.

Brechweinsteinlösungen durch verhältnismäßig starke Ströme nochmals zu prüfen, umsomehr, als es mir unwahrscheinlich schien, dass ein Chemiker von der Bedeutung Marchand's in reinem Antimon eine so beträchtliche Sauerstoffmenge hätte auffinden können.

Dass in Bezug auf Anode und Kathode eine Verwechslung von Seite Marchand's stattfand, war schon von Böttger ausgesprochen worden und war auch begreiflicher Weise der Fall.

Die Durchführung der Versuche geschah in der Weise, dass in ein Becherglas, in dem sich die Brechweinsteinlösung befand, zwei Platinplatten eingetaucht wurden, die mit den Polen einer Chromsäurebatterie in Verbindung standen. Um Erwärmung hintanzuhalten, wurde das Zersetzungsgefäß durch kaltes Wasser gekühlt. Das Antimon schied sich in Form eines schwarzen Pulvers aus, das sich größtentheils vom Platin löste und zu Boden fiel. Bei längerer Dauer der Stromwirkung konnte überdies die Ausscheidung eines krystallinischen Pulvers bemerkt werden, das sich bei der Untersuchung als Weinstein erwies. Das ausgeschiedene Antimon wurde auf der Saugpumpe filtriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Bei Ausscheidung größerer Weinsteinmengen ist es vortheilhafter, das Antimon in einem Stöpselcylinder mit kaltem Wasser auszuschütteln; es gehen dabei zwar auch Spuren von Antimonoxyd in Lösung, doch ist letzteres in kaltem Wasser so schwer löslich, dass dies ohne Einfluss auf das Resultat ist. In einem Falle wurde auch — wie dies Marchand that — mit heißem Wasser gewaschen, doch schien dies nicht ohne Einfluss auf das fein vertheilte Antimon zu sein, so dass es in anderen Fällen unterlassen wurde.

Das gut abgesaugte Antimonpulver lässt unter dem Vergrößerungsglase feine weiße Pünktchen erkennen, ist also nicht homogen. Es muss sofort ins Vacuum über Schwefelsäure gebracht werden, da Luft bei Gegenwart von Feuchtigkeit eine schwache Oxydation bewirkt. Es konnte nachgewiesen werden, dass durch zweitägiges Liegen des mehrmals befeuchteten Antimonpulvers ein Procent Sauerstoff aufgenommen wurde.

Das trockene Antimonpulver gibt an Weinsäure Antimonoxyd ab, doch kann auf diese Weise der Oxydgehalt nicht bestimmt werden, da das fein vertheilte Antimon sich selbst etwas in Weinsäure zu lösen scheint; wenigstens konnten selbst durch oftmalige Extraction mit Weinsäure keine antimonfreien Lösungen erhalten werden.

Die Antimonbestimmung geschah in der Weise, dass das bei 160° im Kohlendioxydstrome getrocknete Antimonpulver in einem Porzellanschiffchen im Kohlendioxydstrome geglüht wurde. Hierbei bemerkte man, dass neben geschmolzenem Antimon sich auch Antimonoxyd abschied, das theilweise sublimierte, theilweise in geschmolzenem Zustande das Antimon bedeckte; durch Schiefstellen des Rohres und längeres Erhitzen gelingt es, das ganze Antimon zu einem Regulus zu vereinigen und vom Antimonoxyde zu trennen. Geringe Reste von Antimonoxyd, die manchmal beim Antimon bleiben, können übrigens nach dem Erkalten leicht entfernt werden.

Zur Controlle der Methode wurde einmal der Sauerstoffgehalt direct durch Glühen im Wasserstoffstrome bestimmt; die Übereinstimmung der Resultate war eine gute.

Die Sauerstoffmenge des sowohl aus Kalium-, als auch Natriumbrechweinsteinlösung bei verschiedenen Concentrationen und Stromstärken gefällten Antimons war keine constante, immerhin waren aber die Abweichungen nicht sehr groß. Man könnte deshalb geneigt sein, thatsächlich mit Marchand die Existenz eines Antimonsuboxydes anzunehmen. Marchand hatte auf Grund seiner Untersuchung — er fand bedeutend mehr Sauerstoff als ich — diesem Oxyde die Formel Sb_3O_2 beigelegt, während meine Analysenresultate auf Sb_4O stimmen würden. Ich bin aber trotzdem der Ansicht, dass bloß eine Mischung von Antimonoxyd mit Antimon vorliegt, und zwar aus folgenden Gründen:

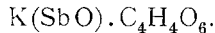
Erstens sind die Abweichungen meiner Zahlen doch zu groß, um auf Analysenfehler zurückzuführen zu sein, umso mehr, als ich die Fehlerquellen besonders feststellte und meine Zahlen von denen Marchand's erheblich abwichen. Anderseits machte das gefällte Antimon durchaus keinen homogenen Eindruck, und gibt es schon an kaltes Wasser Spuren von

Antimonoxyd ab. Um noch nähere Aufklärung zu erhalten, wurde schließlich die Elektrolyse im gewöhnlichen Hofmannschen Wasserzersetzungsapparate vorgenommen. Ich erhielt hiebei an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff, und zwar doppelt so viel Sauerstoff als Wasserstoff. Das über der Kathode befindliche Glasrohr beschlug sich bei längerem Stehen mit einer weißen Schichte, die in Weinsäure löslich war und mit Schwefelwasserstoff Antimontrisulfid lieferte. Es konnte also hier die Abscheidung des Antimontrioxydes, und zwar getrennt von der des Antimons, direct wahrgenommen werden.

Es wäre somit das Antimonsuboxyd vorläufig aus der Literatur zu streichen, denn alle angeblichen Antimonsuboxyde haben sich bisher als Gemische von Antimon mit Antimontrioxyd erwiesen.

Die geringen Mengen an Antimontrioxyd, die bei der Elektrolyse des Brechweinsteins entstehen, dürften ihre Bildung der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Brechweinstein verdanken, indem das an der Kathode neben Antimon abgeschiedene Kalium in Kaliumhydroxyd übergeht, das zwar zum größten Theile mit der an der Anode entstehenden Weinsäure zu Weinstein¹ sich umsetzt, zum geringen Theile aber auch auf unzersetzte Brechweinsteinlösung unter Abscheidung von Antimonoxyd einwirkt.

Die Elektrolyse des Brechweinsteins ließe sich dann durch folgendes Schema darstellen:



Kathode.

Anode.

1. K, Sb.

1. O, C₄H₄O₆.

2. K + H₂O = KOH + H.

2.² C₄H₄O₆ + KOH =

= C₄H₅KO₆ + O.

¹ Bei der Elektrolyse von secundärem Kaliumtartrat entsteht ebenfalls Weinstein (v. Miller und Hofer, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 27, 468).

² Ich habe hier der Einfachheit halber gleich das Ion C₄H₄O₆ auf das Kaliumhydroxyd einwirken lassen, was natürlich nicht den thatsächlichen Verlauf des Processes wiedergibt.

Hieraus erklärt sich auch, warum doppelt so viel Sauerstoff als Wasserstoff auftritt.

Experimentelle Belege.

1. Kalt gesättigte Kaliumbrechweinsteinlösung wurde mit acht frisch gefüllten Chromsäureelementen durch zwei Stunden elektrolysiert; von einer genauen Messung der Stromstärke wurde abgesehen, da hierzu geeignete Instrumente nicht zur Verfügung standen. Es fand reichliche Ausscheidung von pulverförmigem Antimon und von farblosen Krystallen statt. Letztere wurden vorerst mechanisch vom Antimon getrennt und aus heißem Wasser umkrystallisiert; sie zeigten die Reactionen des Weinstens.

0·9251 g verbrauchten nach dem Glühen 5 cm^3 Normalsäure, entsprechend 0·9400 g Weinsten.

0·6612 g brauchten zur Neutralisation $37\cdot3\text{ cm}^3$ Kalilauge ($1\text{ cm}^3 = 0\cdot0053127\text{ g KOH}$) entsprechend 0·6652 g Weinsten.

Das Salz war also reiner Weinsten.

Das Antimonpulver wurde nach Entfernung des Weinstens durch Ausschütteln mit kaltem Wasser und sorgfältiges Absaugen und Trocknen (0·8029 g exsiccatorrockenes Pulver verlor bei 160° im Kohlendioxydstrome 0·007 g Wasser) im Kohlensäurestrome geglüht.

Hiebei gaben 0·7959 g Antimonpulver 0·6437 g Antimonmetall und 0·1522 g Antimonoxyd (aus der Differenz bestimmt).

In 100 Theilen:

Antimon.....	96·81
Sauerstoff	3·19.

2. Kalt gesättigte Kaliumbrechweinsteinlösung wurde mit 14 Chromsäureelementen elektrolysiert (Elemente schon einige Stunden benützt!). Das Antimonpulver wurde diesmal mit heißem Wasser einigemal auf der Pumpe ausgewaschen und sofort im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·7398 bei 160° im Kohlendioxydstrome getrocknetes Antimonpulver lieferte beim Glühen im Kohlendioxydstrome 0·5055 g Antimonmetall und 0·2343 g Antimonoxyd.

In 100 Theilen:

Antimon94·73
Sauerstoff 5·27.

0·5509 g wie früher getrocknetes Antimonpulver gaben beim Glühen im Wasserstoffstrome 0·0346 g Wasser.

In 100 Theilen:

Sauerstoff5·38.

3. Zu diesem Versuche, sowie zu dem folgenden wurde Natriumbrechweinsteinlösung benützt. Da der Natriumbrechweinstein nicht krystallisiert erhalten werden konnte, wurde das beim Kochen von 42 g Antimonoxyd und 50 g primärem Natriumtartrat und darauffolgendes Eindampfen erhaltene amorphe Product in 100 cm^3 Wasser gelöst und hievon je 10 cm^3 auf 100 cm^3 verdünnt. Bei Versuch 3 wurden acht frisch gefüllte Chromsäureelemente benützt; Versuchsdauer 2 Stunden.

Da sich hier kein schwer lösliches Nebenproduct ausschied, konnte das Auswaschen rascher durchgeführt werden.

0·9404 g bei 160° getrocknetes Antimonpulver lieferten 0·71822 g Antimon und 0·2222 g Antimonoxyd.

In 100 Theilen:

Antimon96·54
Sauerstoff 3·46.

Um die Einwirkung von Feuchtigkeit und Luft kennen zu lernen, wurde ein Theil des Pulvers mehrmals mit Wasser befeuchtet an der Luft 2 Tage liegen gelassen.

Nun gaben 0·8624 g getrocknetes Pulver 0·6242 g Antimon und 0·2382 g Antimonoxyd.

In 100 Theilen:

Antimon.....95·40
Sauerstoff 4·60.

4. Natriumbrechweinsteinlösung wie in 3, acht bereits 2 Stunden gebrauchte Chromsäureelemente; das Antimonpulver wurde auch mit Alkohol gewaschen:

1·015 g bei 160° getrocknetes Antimonpulver gaben 0·8380 g Antimon und 0·1770 g Antimonoxyd.

In 100 Theilen:

Antimon.....97·09
Sauerstoff 2·91.
