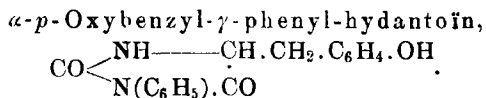


0.3331 g Sbst.: 0.014 g H₂O (bei 105°), 0.0839 g Ag.
 C₁₆H₁₅O₄N₂Ag + H₂O. Ber. H₂O 4.23, Ag 25.41.
 Gef. » 4.20, » 25.18.



Beim Versuch, die vorstehend beschriebene Säure durch Eindampfen mit verdünnter Salzsäure in das in der Ueberschrift genannte Hydantoïn überzuführen, resultirte ein harziges Product. Besser gelingt die Anhydrisirung durch Erwärmen der Säure mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Auch hierbei scheidet sich ein Theil des Hydantoïns amorph ab, die Hauptmenge krystallisirt aber nach einiger Zeit in Nadeln aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde die Substanz in schönen, weissen, bei 184° schmelzenden Nadeln erhalten, die sich leicht in ätzendem, nicht aber in kohlensaurem Alkali lösen. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, Petroläther ausgenommen, ist die Verbindung leicht löslich.

0.2183 g Sbst.: 0.5434 g CO₂, 0.0988 g H₂O. — 0.2205 g Sbst.: 20.3 ccm N (17.5°, 732 mm).

C₁₆H₁₄O₃N₂. Ber. C 68.08, H 4.96, N 9.93.
 Gef. » 67.88, » 5.02, » 10.25.

Durch Auflösen in Natronlauge oder Barytwasser geht das Hydantoïn wieder in die Säure über, die ihrerseits, wie schon angeführt, auch ohne Zusatz wasserabspaltender Agentien bei längerem Erwärmen ihrer Lösungen mehr oder minder vollständig in das Hydantoïn übergeführt werden kann.

566. Arthur Fischer: Trennung des Silbers vom Antimon durch Elektrolyse.

[XVI. Mittheilung über Elektroanalyse aus dem elektrochemischen Laboratorium der Techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 5. October 1903.)

Die beste gewichtsanalytische Trennung des Silbers vom Antimon erreicht man durch eine Verflüchtigung des Letzteren im trocknen Chlorgasstrom. Häufig genügt ein Digeriren der Sulfide mit einem Schwefelalkali oder auch die Abscheidung des Antimons als Pentoxyd durch Salpetersäure; doch können diese beiden Methoden einen Anspruch auf Genauigkeit nicht erheben.

Die Trennung der beiden Metalle durch Elektrolyse gründet sich auf das von Kiliani zuerst verfolgte Princip der elektrolytischen Trennung von Metallen durch Variation der Spannung, welches später Freudenberg¹⁾ auf eine grosse Reihe von Metallpaaren angewandt hat. Ihm verdanken wir auch die über die elektrolytische Trennung des Silbers vom Antimon vorhandenen Angaben²⁾.

Da sich diese nicht ohne Weiteres in die analytische Praxis übertragen liessen, so unternahm ich auf Veranlassung von Hrn. Geh. Reg.-Rath Classen eine Durchprüfung und Ergänzung derselben. Sie erstrecken sich auf die Trennung der beiden Metalle in ammoniakalischer, salpetersaurer und Cyankalium-Lösung. Während die Werthigkeit des Antimons für die Trennung in salpetersaurer Lösung ohne Einfluss ist, muss es in den beiden anderen Fällen in fünfwerthigem Zustande vorhanden sein.

Gleich Freudenberg stellte ich sämtliche Versuche mit der Classen'schen Platinschale an. Ich benutzte mattirte Schalen von solcher Dimension, dass die Kathodenoberfläche etwa 120 qcm bei 150 ccm Füllung betrug. An dieser Stelle kann ich nicht umhin, den unlängst von Förster³⁾ gegen die Anwendung der Platinschale und des Luckow'schen Conus gerichteten Auslassungen auf Grund der im hiesigen Laboratorium gesammelten jahrelangen Erfahrungen entgegenzutreten. Es kann nicht bestritten werden, dass die Stromdichtevertheilung bei der Winkler'schen Drahtnetzelektrode eine bessere ist, als bei dem Platinconus oder einer Cylinderelektrode. Trotzdem ist in Fällen, wo die Anwendung einer Tauchelektrode geboten erscheint, der wegen ihrer geringen Stabilität und starken Abnutzung nicht praktischen Netzelektrode eine ungeschlossene Cylinderkathode oder ein Conus vorzuziehen. Letzterer kann übrigens in vielen Fällen, beispielsweise zur Analyse der Mansfelder Kupferschiefer, gar nicht umgangen werden.

Für alle anderen Fälle verdient die mattirte Classen'sche Platiniridiumschiene den unbedingten Vorzug. Die Hauptgründe hierfür sind bekanntlich: bequeme Handhabung, grosse Oberfläche im Vergleich zum Volumen, beste Stromdichtenvertheilung, Vermeidung von Glas bei alkalischem Elektrolyten und leichte Beurtheilung der Eigenschaften des gefällten Metalles, ob eventuell eine Prüfung desselben auf Reinheit erforderlich ist.

Die elektrolytische Trennung in ammoniakalischer Lösung ist nach Freudenberg nicht empfehlenswerth, da das Silber bei der einzuhaltenden Spannung von etwa 1.3 Volt nicht festhaftet. Eine

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 97 [1893]. ²⁾ ebendasselbst.

³⁾ Zeitschr. für Elektrochemie 9, 764.

Abänderung der Versuchsbedingungen in Bezug auf Temperatur, Concentration und Spannung ergab kein besseres Resultat, sodass von systematischen quantitativen Versuchen abgesehen werden konnte.

Für die Trennung aus saurer Lösung empfiehlt Freudenberg eine Elektrodenspannung von 1.4–1.5 Volt. Die anzuwendende Lösung enthält, neben 3 Vol.-pCt. Salpetersäure (D. 1.2), etwas Weinsäure, Letztere als Lösungsmittel für das Antimon. Die Fällung des Silbers aus salpetersaurer Lösung beansprucht, wie die Untersuchungen Revay's¹⁾ einerseits, Küster's und Steinwehr's²⁾ andererseits erwiesen haben, besondere Vorsicht.

Es zeigt nämlich grosse Neigung zu schwammartiger Ausscheidung und schlägt sich zum Theil anodisch als Superoxyd nieder, das erst gegen Ende der Analyse wieder in Lösung geht. Die Bildung des Silbersuperoxydes vermeidet Revay dadurch, dass er den Elektrolyten von Beginn genügend ansäuert, während Küster dasselbe durch Zusatz von Alkohol (5 pCt.) erreicht. Nach letztgenanntem Autor hängt die Beschaffenheit des Silberniederschlags hauptsächlich von der Elektrodenspannung ab, derart, dass die Schwammbildung mit einem Steigen derselben zunimmt. Bei einer Säureconcentration von 1–2 Vol.-pCt. Salpetersäure (D. 1.4) dürfen 1.38 Volt zwecks Erzielung eines festhaftenden Niederschlages nicht überschritten werden.

Bei der Trennung des Silbers vom Antimon liegen die Verhältnisse qualitativ ähnlich, jedoch in quantitativer Hinsicht verschieden. Die dem Elektrolyten zugesetzte Weinsäure vergrößert den Badwiderstand bedeutend und erhöht die Zersetzungsspannung des Silbers um etwa 0.3 Volt gegen eine nur Salpetersäure enthaltende Lösung, sodass man bei der Ausfällung der letzten Silbermengen die Klemmenspannung unbedenklich auf 1.45 Volt erhöhen kann. Es empfiehlt sich die folgende Arbeitsweise. Die Trennung wird mit einer Elektrodenspannung von 1.35 Volt eingeleitet. Nach etwa 3 Stunden ist die Hauptmenge des Silbers ausgeschieden, und man erhöht die Klemmenspannung auf 1.4–1.45 Volt³⁾. Auf diesem Wege erhält man das Silber in tadelloser krystallinischer Beschaffenheit von reinstem Silberglanz und frei von Antimon, da dieses unter gleichen Bedingungen erst zwischen 1.5 und 1.6 Volt reducirt wird.

Als günstigstes Säureverhältniss ergab sich ein Gehalt von 5 g Weinsäure auf 2 ccm Salpetersäure (D. 1.4) bei einem Gesamtvolumen

¹⁾ Zeitschr. für Elektrochemie 4, 314. ²⁾ ebendasselbst 4, 451.

³⁾ Die genaue Einstellung der erforderlichen Spannungen ist von grösster Bedeutung und kann, abgesehen von der Anwendung einer Thermo säule, dadurch erleichtert werden, dass man ausser dem Regulirwiderstand im Hauptstromkreise noch einen parallel zur Elektrolyse schaltet.

von 160 ccm. Eine Bildung von Silbersuperoxyd war in keinem Falle wahrnehmbar — eine Folge der reducirenden Wirkung der Weinsäure. Ein Alkoholzusatz oder andere Maassregeln zur Verhinderung der Superoxydabscheidung sind daher nicht erforderlich. Die Trennung lässt sich in beschriebener Weise sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei 50—60° ausführen. Im ersten Falle dauert die quantitative Abscheidung des Silbers 18 Stunden bei 0.05—0.01 Amp., im zweiten nur 8—9 Stunden bei 0.12—0.02 Amp.

Das Auswaschen des Niederschlages muss ohne Stromunterbrechung vorgenommen werden, da sonst Verluste durch Wiederauflösung des gefällten Metalls eintreten können.

Die Bestimmung des Antimons in der vom Silber befreiten Lösung gestaltet sich sehr einfach. Man engt diese ein, macht mit reinstem Natronhydrat alkalisch, versetzt zur Ueberführung des Antimons in das Sulfosalz mit 80 ccm einer gesättigten Lösung von Natriummonosulfid und elektrolytisch mit 1—1.5 Amp. bei 1.3—1.6 Volt und 60—70°¹⁾.

Tabelle I enthält die Resultate einiger Versuche. Das Antimon und Silber kamen hierbei zur Anwendung als abgewogene Mengen einer Lösung von Brechweinstein bezw. Silbernitrat, deren Gehalt elektrolytisch ermittelt wurde.

Tabelle I.

Nr.	Angew. Sb	Angew. Ag	Gef. Ag	Diff. mg	Volt	Amp.	Temp.	Dauer Stdn.	Ges.-Vol. ccm	Gef. Sb
1	0.1842	0.2494	0.2492	— 0.2	1.35— 1.5	0.05— 0.01	gew.	18	150	—
2	0.1932	0.2420	0.2420	+ 0	1.35— 1.45	0.12— 0.02	50— 60°	8	150	—
3	0.1842	0.2463	0.2465	+ 0.2	1.35— 1.45	0.12— 0.02	50— 60°	8 ^{1/2}	150	—
4	0.2696	0.2902	0.2898	— 0.4	1.35— 1.45	0.12— 0.02	50— 60°	8	150	0.2691
5	0.3407	0.2899	0.2905	+ 0.6	1.35— 1.45	0.12— 0.02	50— 60°	14	175	0.3411

Eine Lösung von Antimon und Silber in Cyankalium lässt sich nur durch Zusatz von etwas Weinsäure herstellen. Zur Trennung der beiden Metalle in diesem Elektrolyten muss das Antimon, wie schon eingangs erwähnt, in 5-werthigem Zustand vorliegen. Diese Forderung steht im Einklang mit den nachstehenden Beobachtungen.

¹⁾ Ein Zusatz von Cyankalium (siehe diese Berichte 36, 2348 [1903]) kann hierbei mit Vortheil erfolgen.

Die Reduction des Silbers beginnt aus dem Cyankaliumdoppelsalz bei Gegenwart von etwas Weinsäure zwischen 1.9 und 2.0 Volt für eine Concentration von etwa 0.3 pCt. Metall. Zur Abscheidung der letzten Mengen müssen 2.5—2.6 Volt aufgewandt werden, wenn die Ausfällung des Silbers nicht zu sehr verzögert werden soll. Die Antimonausscheidung aus dem Antimoniat beginnt in derselben Lösung erst oberhalb 2.6 Volt, sodass eine Trennung der beiden Metalle möglich erscheint. Aus der Lösung des 3-werthigen Metalls wird das Antimon unter sonst gleichen Bedingungen schon zwischen 2.0 und 2.1 Volt reducirt. Eine Trennung des Silbers auf Grund der geringeren Abscheidungsspannung gelingt nicht mehr.

Zu den systematischen Versuchen benutzte ich das Kaliumpyroantimoniat¹⁾. Es sind 0.5—1 g Weinsäure auf 3—5 g Cyankalium in 150—160 ccm Flüssigkeit erforderlich. Das Cyankalium muss von vorzüglicher Reinheit²⁾ sein und zu jeder Trennung frisch gelöst werden. Bei Verwendung von Cyankalium puriss. des Handels wird der Elektrolyt bald nach Beginn der Stromeinwirkung erst gelb, dann braun. Schliesslich scheidet sich ein Zersetzungsproduct der Blausäure ab, von dem sich eine geringe Menge festhaftend auf dem Silber ablagert und diesem ein unansehnliches, gelbgrünes Aussehen verleiht. Das Gewicht des Metalles kann alsdann um 0.3—1.0 mg zu hoch ausfallen. Man ist deshalb genöthigt, die Platinschale über einer kleinen Bunsen-Flamme zu erwärmen, wodurch sich die Substanz verflüchtigt und das reine Metall zum Vorschein kommt. [Zu diesem Zweck ist nur eine geringe Erwärmung nothwendig, sodass bei einiger Vorsicht ein Legiren des Silbers mit dem Platin nicht eintreten kann.] Bei Anwendung von reinem, cyansäurefreiem Cyankalium ist der Elektrolyt bei Beendigung der Analyse nur schwach gelb gefärbt, sodass ein reines Silber von weisser Farbe resultirt.

Die Trennung lässt sich bei Zimmertemperatur, sowie zwischen 30° und 50° vornehmen. Die Elektrodenspannung darf nach Früherem 2.6 Volt nicht überschreiten. In der Kälte dauert die Trennung 18—19 Stunden bei 0.1—0.02 Amp., bei 40—50° dagegen nur 8 Stunden bei 0.18—0.04 Amp. Das Auswaschen des Niederschlages kann bei schneller Ausführung nach Unterbrechung des Stromes erfolgen.

Die Bestimmung des Antimons in der vom Silber befreiten Lösung gelingt sehr leicht. Man engt die alkalische Flüssigkeit ein

¹⁾ Als gleich geeignet erwies sich das Kaliumantimoniat (KSbO_3), weniger brauchbar hingegen eine Lösung von Antimonpentachlorid in Weinsäure und Cyankalium, aus der Antimon schon bei 2.4 Volt gefällt wurde.

²⁾ Ich verwandte mit Vortheil Cyankalium v. h. p. puriss. von der Chem. Fabrik Dr. Schuchardt, Görlitz.

und verfährt im Uebrigen wie bei der Trennung aus salpetersaurer Lösung angegeben. Die Fällung des Antimons ist in 2—3 Stunden beendet¹⁾. Tabelle II enthält die Daten einiger, nach der Cyankaliummethode ausgeführter Trennungen.

Tabelle II.

Nr.	Angew. Sb	Angew. Ag	Gef. Ag	Diff. mg	Volt	Amp.	Temp.	Dauer Stdn.	Ges.-Vol. ccm	Gef. Sb
1	0.2249	0.2488	0.2487	— 0.1	2.5— 2.6	0.1— 0.02	gew.	19	175	—
2	0.2364	0.3097	0.3093	— 0.4	2.5— 2.6	0.12— 0.03	gew.	20	150	—
3	0.2512	0.2579	0.2577	— 0.2	2.6	0.18— 0.04	40— 50°	9 ¹ / ₂	150	0.2505
4	0.2635	0.2895	0.2891	— 0.4	2.5— 2.6	0.12— 0.03	40— 50°	8	180	0.2633
5	0.2462	0.3542	0.3539	— 0.3	2.5— 2.6	0.12— 0.03	40— 50°	15	180	—

Die gegebenen Ausführungen zeigen, dass die elektrolytische Trennung des Silbers vom Antimon, in der Wärme vorgenommen, als Beitrag zur quantitativen Scheidung dieser Metalle nicht zu verwerfen ist.

Die Anwendung der salpetersauren Lösung empfiehlt sich für ein Mengenverhältniss $\frac{C_{Ag}}{C_{Sb}} < 1$. Die Cyankaliummethode dürfte sich hingegen wegen der sehr beschränkten Löslichkeit der Antimoniate für ein Verhältniss $\frac{C_{Ag}}{C_{Sb}} > 1$ eignen.

Der mit der elektrolytischen Trennung dieser Metalle verbundene Nachtheil einer etwas langen Fällungsdauer wird durch die erreichbare Genauigkeit, die bei einem Metall wie Silber in die Waagschale fallen dürfte, mehr als aufgewogen.

Aachen, den 3. September 1903.

¹⁾ Es empfiehlt sich, im Verlaufe derselben gleichfalls weiteres Cyankalium zuzusetzen.