ZUR KENNTNIS DER ELEKTROLYTISCHEN RAFFINATION VON BLEI IN KIESELFLUORWASSERSTOFFSAURER LÖSUNG.

Von *Hans Senn*.

Einleitung.

ines der vielen wertvollen Ergebnisse, welche die im Jahre 1902 ausgeführte Studienreise von F. Haber nach Nordamerika gezeitigt hat, war, dass er auf ein neues Verfahren zur elektrolytischen Raffination von Werkblei aufmerksam machte. Es rührt her von dem Amerikaner A. Betts und wird in Amerika im technischen Maassstabe ausgeführt. Der Erfinder selbst hat später den Prozess und die Anlage genau¹⁾ und in Uebereinstimmung mit Habers Angaben²⁾ beschrieben, ich werde später etwas eingehender darauf zurückkommen.

Im Prinzip besteht das Betts'sche Verfahren darin, dass er in einer Lösung von kieselfluorwasserstoffsaurer Blei, welcher etwas Gelatine zugesetzt war, einen billigen Elektrolyten fand, aus welchem das Blei, nicht wie es sonst geschieht, als Metallschwamm oder in einzelnen Nadeln und Blättern, sondern als fest zusammenhängender, gleichförmiger Niederschlag abgeschieden wird.

Angesichts dieser Tatsachen entstand die Frage, ob es wesentlich die Benutzung des kieselfluorwasserstoffsaurer Salzes oder der Gelatinezusatz oder beides gemeinsam war, was die Gleichmässigkeit des erhaltenen Bleiniederschlages bedingte.

Nach den vorliegenden Erfahrungen erschien ein günstiger und starker Einfluss eines Gelatinezusatzes wohl möglich. So fand von Hübl³⁾ bei der Elektrolyse von Kupfersulfatlösung, dass, wenn man dem Elektrolyten Gelatine zusetzte, ein glatter, sammtartiger, freilich brüchiger Kupferniederschlag entstand. Aehnlich fand Foerster⁴⁾, dass Spuren von Kautschuk auf das abgeschiedene Metall dieselbe Wirkung wie Gelatine haben.

Allgemein soll nach Patenten von Placet und Bonnet⁵⁾ ein Zusatz kleiner Mengen (1 bis 2 g auf 10 Liter) Gelatine, Gummi u. s. w. für die Beschaffenheit elektrolytischer Metallniederschläge günstig sein.

Es war also die Frage, ob in dem Betts'schen Verfahren lediglich eine Benutzung dieser Erfahrungen vorlag oder nicht. Betts äusserte sich hierüber wie folgt: Die Lösung von Bleifluorsilikat besitzt ebenso wie andere Bleielektrolyte die schlechte Eigenschaft, eine mangelhafte Abscheidung von Blei zu liefern, welches in kristallinen Zweigen gegen die Anode wächst und dann Kurzschluss verursacht. Aber wenn der Lösung ein Zusatz von Gelatine oder Leim gemacht wird, so erhält man eine vollständig dichte Abscheidung, welche nahezu dieselbe Struktur hat, wie elektrolytisch abgeschiedenes Kupfer. Hiernach scheint es, als ob lediglich der Gelatinezusatz die günstigen Ergebnisse von Betts veranlasst. In diesem ersten Falle müsste wohl ein Gelatinezusatz auch auf die Form der Bleiniederschläge aus Nitrat- oder Acetatlösung günstig wirken. Nach Glaser¹⁾ kann ja aus ersteren auch zusammenhängendes Blei niedergeschlagen werden, doch nur wenn der Elektrolyt sehr konzentriert ist²⁾, aus letzteren ist das aber bisher nicht gelungen.

Im Falle aber, dass das kieselfluorwasserstoffsaurer Salz bestimmend ist für die Form, in welcher das Blei ausfällt, erschien es möglich, auch andere leicht zur Ausbildung einzelner Kristalle neigende Metalle durch Wahl eines solchen Elektrolyten in dichter Form niederschlagen. Eine nähere Untersuchung der die Form der Bleiabscheidung beim Betts'schen Verfahren bedingenden Umstände war um so einladender, als Betts nichts darüber angibt, welche Aenderungen in der Stromdichte, Temperatur, Lösungskonzentration zulässig sind, also der Faktoren, welche bekanntlich für die Form und mechanische Beschaffenheit anderer elektrolytisch niedergeschlagener Metalle, wie Kupfer, Nickel, Zink ausschlaggebend sind. Mit diesen Fragen beschäftigt sich der erste Teil der folgenden Untersuchungen.

Eine zweite wichtige Beobachtung von Betts liegt darin, dass er auch sehr unreine Bleianoden erfolgreich raffinieren kann, z. B. solche mit nur 87 % Blei.

Er gibt hierfür beispielsweise folgende Analysen von Anode, kathodischem Raffinationsblei und Schlamm. —

1) Elektrochemical Industry 1, 407.

2) Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 390.

3) Mitteilungen des k. u. k. militär-geographischen Instituts 6, 51 (1886).

4) Zeitschr. f. Elektrochemie 5, 508.

5) Le Blanc, Monographien über angewandte Elektrochemie 3, 5.

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 365, 381.

2) Die Lösung soll 400 g $Pb(NO_3)_2$ und 100 g $NaNO_3$ pro Liter enthalten.

Prozent	Pb	Cu	Bi	Ag	Sb	As
Anode	87,14	1,40	0,14	0,64	4,00	7,40
kath. Blei	—	0,0010	0,0022	—	0,0017	Spuren
Schlamm	10,30	9,30	0,52	4,70	25,32	44,58

Bis jetzt lehrte die Erfahrung, dass es meist nicht möglich sei, bei der elektrolytischen Raffination eines Metalles eine Anode zu verwenden, welche grosse Mengen von Verunreinigungen enthielt, ohne dass das Kathodenmaterial dadurch beeinflusst worden wäre oder sehr grosse Mengen des zu raffinierenden Metalles im Schlamm bleiben.

Es erschien daher interessant, zu untersuchen, wie weit man Legierungen des Bleies, z. B. mit Kupfer, Antimon oder Wismut, nach dem Betts'schen Verfahren auf reines Blei und bleiarne Anodenrückstände würde verarbeiten können.

Technisch nicht unwichtig schien es ferner, die Untersuchung auf Platinbleilegierungen auszudehnen, welche bei der technischen Trennung von Platin und Iridium seit langem schon eine Rolle spielen.

Die Trennung von Platin und Iridium geschieht heute mit Erfolg nach dem Verfahren von Deville und Debray¹⁾, welches im grossen zuerst von Johnson und Matthey²⁾ durchgeführt wurde. Dieses Verfahren gründet sich auf die Herstellung von Platin-Bleilegierungen.

Nach Deville und Debray schmilzt man das Rohplatin mit der zehnfachen Bleimenge bei 1000° zusammen. Es entsteht ein Regulus, welcher in der Wärme mit verdünnter Salpetersäure so lange behandelt wird, bis keine Gasentwicklung mehr auftritt. Die Lösung enthält fast alles Blei, sehr wenig Platin, Rhodium und Eisen, alles Palladium und Kupfer. Der Rückstand, ein schwarzes Pulver, wird mit verdünntem Königswasser behandelt. Gelöst werden der Rest des Bleies, sowie Platin und Rhodium, zurück bleibt in grauen Blättern eine Legierung, welche alles Iridium und Ruthenium, sowie einen Teil des Eisens enthält.

Aus der Lösung in Königswasser wird das Blei durch Schwefelsäure gefällt, filtriert und aus dem Filtrat das Platin als Platinsalmiak gefällt. Aus dem eingedampften Filtrat können nochmals kleine Mengen Blei und Platin abgeschieden werden. Der bei Behandlung mit Königswasser ungelöst gebliebene graue Rückstand, welcher das ganze Iridium enthält, wird dann für sich zur Trennung von Iridium, Ruthenium und Eisen verarbeitet.

Unter der Voraussetzung, dass es mir gelingen sollte, Platin-Bleilegierungen so elektrolytisch zu raffinieren, dass ich kathodisch reines Blei, anodisch ein möglichst bleifreies Material

erhalten würde, wäre es denkbar, das erwähnte technische Verfahren zu vereinfachen. An der Stelle der Behandlung des Bleiregulus mit Salpetersäure träte dann eine einfache Elektrolyse.

Nicht nur die einfachere Trennung, sondern eine Ersparnis an Salpetersäure und die Möglichkeit, das Blei als Metall und nicht als Nitrat aus der Legierung zu erhalten, müssten eine bedeutende Vereinfachung bilden. Die Aufarbeitung des Anodenrückstandes hätte natürlich wieder nach Deville und Debray zu geschehen, ganz so wie es für den, nach der Salpetersäure-Extraktion verbleibenden Rückstand besprochen ist.

Ich möchte an dieser Stelle vorausschicken, dass die gedachte elektrolytische Aufarbeitung von Platinbleilegierungen nicht ganz erreicht wurde, aber die Gründe, welche sich der vollen Lösung des Problems widersetzen, genau erkannt worden sind.

Erster Teil.

In diesem Kapitel soll der Einfluss verschiedener Faktoren auf die Form des kathodischen Metallniederschlags bei der elektrolytischen Bleiabscheidung nach dem Betts'schen Verfahren näher festgestellt werden.

Die Darstellung des Elektrolyten führt Betts wie folgt aus: 35 prozentige Flusssäure wird durch eine Reihe von Gefässen fliessen gelassen, in welchen sich eine zwei Fuss dicke Quarzschicht befindet. Hier bildet sich die Kieselfluorwasserstoffsäure. In einem nächsten Behälter befindet sich Bleikarbonat in der nötigen Menge, welches nun durch die Kieselfluorwasserstoffsäure unter Bildung von Bleisilikofluorid gelöst wird.

Vorhandene Flusssäure oder Schwefelsäure fallen als Bleifluorid, resp. Bleisulfat aus. Die von Betts gebrauchte Lösung enthält etwa 6% Blei und 11% überschüssige Kieselfluorwasserstoffsäure.

Titus Ulke¹⁾, welcher das Betts'sche Werk ebenfalls besuchte, fand einen Elektrolyten vor, enthaltend 8% Blei und einen Ueberschuss von 11% Säure.

Was die angewandte Stromdichte anbetrifft, so macht uns der Erfinder darüber keine näheren Angaben. Haber²⁾ gibt dieselbe zu 107 Amp/qm an.

A) Herstellung der Lösung von kieselfluorwasserstoffsäurem Blei.

Da die Herstellung des Elektrolyten Kieselfluorblei lange nicht so einfach vor sich geht, wie es Betts beschreibt, sondern im Gegenteil verbunden ist mit einer Reihe interessanter Er-

1) Vergl. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 25, I, 682.

2) Jahresberichte 1879, 1100; Chemical News 39, 175.

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 23.

2) Ebenda 9, 391.

scheinungen, so möchte ich die hierüber gemachten Erfahrungen zunächst eingehend erörtern.

Dabei ging ich aus von käuflichem Bleikarbonat und käuflicher Kieselfluorwasserstoffsäure. Das im Handel erhältliche Bleikarbonat oder Bleiweiss, ein basisches Salz, konnte ich, weil rein genug, direkt verwenden. Seine Analyse ergab:

Gehalt an Bleioxyd = 83,98 % PbO ,

Spuren von Sulfat und Chlorid.

Die Analyse der bei Merck in Darmstadt erhältlichen 32,5 prozentigen Säure zeigte starke Verunreinigung durch Flusssäure, indem einige Tropfen Bleinitratlösung jeweilen einen starken Niederschlag von Bleifluorid erzeugten.

Um den Betts'schen Angaben über die Stärke der Säure näher zu kommen, verdünnte ich diese vorerst auf eine etwa 20 prozentige Säure, diese reinigte ich dann so, dass ich darin enthaltene Flusssäure mittels der eben erforderlichen Menge Bleikarbonat als Bleifluorid ausfällte. Der so gereinigten Kieselfluorwasserstoffsäure suchte ich, den Angaben Habers entsprechend, einen Gehalt von 100 g Blei pro Liter zu erteilen, dies entspricht 128,28 g käuflichem Bleikarbonat. Diese Menge setzte ich der klaren Lösung portionenweise zu, wobei sich die einfache Reaktion

$H_2SiFl_6 + PbCO_3 \longrightarrow PbSiFl_6 + CO_2 + H_2O$ abspielen sollte. Anfänglich blieb die Lösung ziemlich klar, begann aber mit steigendem Zusatz von Bleikarbonat sich stark zu trüben. Sie zeigte nach vollendetem Zusatz einen dicken, voluminösen Niederschlag. Dessen qualitative Prüfung ergab Kieselsäure und Bleifluorid.

Quantitative Prüfung: 100 g 19,2 prozentige H_2SiFl_6 erhielten einen Bleizusatz von 100 g Pb im Liter. Der entstandene Niederschlag wurde filtriert, gewaschen, getrocknet und schwach erhitzt. Er wog 3,2940 g.

Darin gefunden:

$2,7445 \text{ g } PbFl_2 = 83,31 \% = 2,3186 \text{ g } Pb,$
 $0,5495 \text{ g } SiO_2 = 16,68 \% = 1,5743 \text{ g } H_2SiFl_6,$
 99,99 %

seine Menge entspricht also einem Verlust von 2,31 % Blei und von 8,19 % H_2SiFl_6 .

Durch langsameren und verminderten Zusatz von Bleikarbonat suchte ich diese Ausscheidungen zu verhindern, was mir aber, auch bei verschiedener Säurekonzentration, nie gelang. Der Grund zu diesen Erscheinungen ist zu erklären durch Gleichgewichtsstörungen.

Im Einklange mit den während meiner Versuche darüber gemachten Erfahrungen stehen die Resultate einer Arbeit von Baur¹⁾, welcher die in einer Lösung von Kieselfluorwasserstoff-

säure vorhandenen Gleichgewichte quantitativ genau untersuchte.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure in wässriger Lösung ist dissociiert in H' und $SiFl_6''$

Das komplexe Anion $SiFl_6''$ wird aber zu einem Teil in den neutralen Teil $SiFl_4$ und $2Fl'$ zerlegt sein.

$SiFl_4$ selbst gibt aber durch Hydrolyse Kieselsäure und Flusssäure, was wiederum zum Gleichgewicht führt:

HFl müssen wir uns ebenfalls im Gleichgewicht denken mit den H' und Fl' der Lösung.

Durch die neutralisierende Wirkung des Bleikarbonates vermindert man, zumal an der Stelle, wo es sich löst, die H' -Ionenkonzentration. Die starke Kieselfluorwasserstoffsäure hält die Dissociation der HFl nach Gleichung 4 stark zurück. Je mehr also die H' verschwinden, muss auch die undissociierte Flusssäure als solche durch Dissociation verschwinden, muss aber zugleich mit Kieselsäure nach Gleichung 3 nachgebildet werden. Die Kieselsäure fällt nun aus und mithin verschiebt sich das Gleichgewicht 3 weiter nach rechts. Dabei tritt, wie aus Gleichung 2 und 4 ersichtlich, eine fortwährende Erhöhung der Fl' -Ionenkonzentration auf. Ist diese gross genug, so fällt Bleifluorid aus. Damit wird also im weiteren Verlauf der Neutralisation auch die Konzentration der Fl' klein gehalten, d. h. die Hydrolyse nach Gleichung 3 noch mehr begünstigt. Setzt man Bleikarbonat ganz langsam unter genauerem Beobachten der Lösung zu, so kann man die einzelnen Phasen des Prozesses verfolgen, indem zunächst die flockige Kieselsäure und dann das pulverige Bleifluorid neben Kieselsäure ausfallen. Es konnte mir also nie gelingen, dieses Ausfallen von Kieselsäure und Bleifluorid zu verhindern. Da, wie die Analyse ergab, durch den Niederschlag der Verlust an Blei nur 2,31 % des Bleizusatzes und an H_2SiFl_6 8,19 % des Säurezusatzes beträgt, so habe ich seine Entstehung in Kauf genommen und ihn nach Zusatz des gesamten Bleikarbonates abfiltriert. In 100 g Elektrolyten waren dann enthalten 8,3 g Blei und 11,7 g freie Kieselfluorwasserstoffsäure. Eine solche Lösung wurde bei den Versuchen des ersten Teiles stets verwendet.

Da ich aber für die Folge auch einen Elektrolyten haben wollte, dessen Zusammensetzung ich genau kannte, so habe ich das kristallisierte, leicht lösliche Bleisilikofluorid $PbSiFl_6 + 4H_2O$ dargestellt.

Ich versetzte eine 19,2 prozentige Kieselfluorwasserstoffsäure mit genau soviel käuflichem Bleikarbonat, als nötig war zur Umwandlung von

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 48, 483.

H_2SiFl_6 in $PbSiFl_6$. Das Bleikarbonat wurde portionenweise unter Umrühren zugesetzt, die Lösung nachher filtriert und nun das klare Filtrat langsam bei 70° auf dem Wasserbade eingengt. Betts gibt an, dass beim Eindampfen einer neutralen Lösung von Bleisilikofluorid in der Hitze zunächst Bildung eines unlöslichen, basischen Salzes und freier Kieselfluorwasserstoffsäure eintritt. Die Zerlegung ist aber beendet, wenn die Lösung ungefähr 2% freie Säure enthält, von da an kann sie ohne weitere Zersetzung verdampft werden. Es lag mir wenig daran, diese Zersetzungsverhältnisse weiter zu prüfen, doch war ich möglichst darauf bedacht, durch Anwendung niedriger Temperaturen die hydrolytische Zersetzung zu verhindern. Beim Eindampfen erhielt ich jeweils am Gefässboden ebenfalls dieses unlösliche, basische Salz in kleiner Menge. Sobald die Lösung bis auf ein gewisses Volumen eingengt war, fing auch die durch Zersetzung entstandene freie Kieselfluorwasserstoffsäure an sich zu zerlegen, und zwar in $SiFl_4$ und HFl .

Ohne hierauf Rücksicht zu nehmen, verdampfte ich zur Sirupkonsistenz, rührte dann mit einem Glasstab um oder kühlte rasch ab, wobei eine plötzliche Kristallbildung eintrat. Die feuchten Kristalle, welche kleine Mengen des basischen Salzes enthielten, wurden abgesaugt und lufttrocken gemacht. Auf obige Weise stellte ich mir dann grössere Mengen dar. Das Ergebnis der Analyse des rohen Salzes war:

Angewandte Substanz	0,5000 g,
PbO_2 (elektrolytisch bestimmt)	0,2702 "
gefunden Pb	46,80 %.
Angewandte Substanz	1,0000 g,
K_2SiFl_6	0,5002 "
gefunden $SiFl_6$	32,27 %

Für $PbSiFl_6 + 4H_2O$ berechnet	gefunden
49,02 % Blei	46,80 % Blei
33,80 % $SiFl_6$	32,27 % $SiFl_6$

Das Äquivalentverhältnis $Pb:SiFl_6$ war auch in meinem Präparat = 1:1 vorhanden, der bei den Analysen beobachtete Fehlbetrag rührt wesentlich von der meinem Präparat noch anhaftenden Feuchtigkeit her.

Für die Darstellung des Elektrolyten wurde obiges Analysenergebnis zu Grunde gelegt.

B) Ueber die Art der

Wirkung der Kieselfluorwasserstoffsäure und der Gelatine auf die elektrolytische Abcheidung des Bleies.

I. Versuchsanordnung.

Durch die folgenden Versuche sollte der Einfluss des Gelatinezusatzes, von Stromdichten,

Temperatur- und Konzentrationsänderungen auf die Beschaffenheit des Bleiniederschlages festgestellt werden. Ich nahm dazu immer dieselbe Versuchsanordnung zu Hilfe. Als Elektrolysiergefässe dienten mir 16 cm hohe und 6 cm breite Glaströge, welche jeweilen mit etwa 450 ccm Elektrolyten beschickt wurden. So lange es sich lediglich um die Beschaffenheit des Kathodenmaterials unter den verschiedenen Bedingungen handelte, wurde eine Kathode inmitten und parallel zwischen zwei Anoden angewandt, und zwar alle Elektroden senkrecht hängend. Als Anode benutzte ich hier 2 mm starke Bleche aus gewöhnlichem Werkblei. Die Form der Anoden wurde den Gefässwandungen angepasst, sie waren 9 cm lang und 4,7 cm breit. Die Kathoden, anfänglich Platinbleche, wurden für alle späteren Untersuchungen durch solche aus gewöhnlichem Eisenblech ersetzt, deren Grösse derjenigen der Anoden gleich war. Die Anoden versah ich mit einer Hülle von Pergament, um einer mechanischen Verunreinigung des Elektrolyten durch den Anodenschlamm vorzubeugen und um den letzteren für Analysen aufzusammeln.

Selbstverständlich musste der Elektrolyt, um Entmischung während der Elektrolyse zu verhindern, dauernd gerührt werden. Als Rührer dienten in Zickzack gebogene Glasstäbe, welche durch einen kleinen Elektromotor bewegt wurden, und zwar übertrug der eine dem andern seine Bewegung durch Friktion.

Wie bereits in der Einleitung gesagt, war es fraglich, ob die Gelatine das einzig bestimmende Moment sei für die günstige Bleiabscheidung; in diesem Falle müsste diese auch günstig wirken bei der Bleiausscheidung aus Nitrat oder Acetatlösung. Nebst den Versuchen über Wirkung von Gelatine, Stromdichte, Temperatur und Konzentration auf die Beschaffenheit des Bleies in kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung, waren also auch solche auszuführen mit den Elektrolyten Bleinitrat- und Bleiacetatlösung. Bei den letzteren kam jedoch nur die Wirkung der Gelatine in Betracht.

II. Bleisilikofluoridlösung.

Der hier verwendete Elektrolyt enthielt in 100 g: 8,3 g Blei und 11,7 g freie Säure.

a) Zusatz von Gelatine und Aenderung der Stromdichte.

Versuch 1. $DK=1,07$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,77 Amp. Dauer: 24 Stunden. Badspannung: 0,13 Volt. Kein Gelatinezusatz.

Die Stromdichte entspricht der von Haber angegebenen. Am Schluss der Elektrolyse war auf der Kathode eine ziemlich dicke Bleischicht niedergeschlagen. An deren Rändern

aber bemerkte man teils spitzige, zackige lange Gebilde, die gegen die Anode gerichtet waren, teils kürzere Auswüchse nierenförmiger Art. Diese Schicht liess sich aber leicht als zusammenhängende Platte vom Eisenblech trennen. Die Ablösungsfläche zeigte Metallglanz und war ganz glatt, die andere Seite, infolge der etwas grobkörnigen Kristallisation des Bleies, war rau. Das Blech zeigte die charakteristische Biegsamkeit des Bleies. Es ist also eine kieselfluorwasserstoffsaure Lösung schon an sich ein zur Bleiabscheidung sehr günstiger Elektrolyt.

Versuch 2. $D_K = 1,07$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,77 Amp. Dauer: 37 Stunden. Badspannung: 0,11 bis 0,12 Volt. Gelatinezusatz: 0,1 g im Liter.

Während des Ganges dieses Versuches war ein ganz glattes, gleichmässiges Abscheiden des Bleies zu sehen. Im Verlaufe von 24 Stunden, wo bereits etwa 90 g Blei übertragen waren, erschien die Kathode bedeckt mit einer gleichförmigen, metallglänzenden Bleischicht. An den Rändern waren keine Auswachsungen mehr aufgetreten. Doch war die Bleiabscheidung hier etwas dicker als in der Mitte der Kathode, weil ja an den Rändern eine etwas höhere Stromdichte herrschte. Das erhaltene Bleiblech, 2 mm stark, liess sich wiederum ganz zusammenhängend vom Eisenblech ablösen.

Analyse des Kathodenbleies: In ungefähr 10 g wurden keine metallischen Verunreinigungen gefunden. Glüht man von dem Blei eine kleine Menge im Glührohr, so tritt ein Geruch nach organischen Stoffen auf, herrührend von der Gelatine, welche sich wahrscheinlich an der Abscheidung des Bleies beteiligt und von diesem spurenweise eingeschlossen wird.

Einige Vorversuche hatten gezeigt, dass ein kleinerer Gelatinegehalt wenig Einfluss ausübt auf die Bleiabscheidung, ebenso zeigte sich, dass mehr als 0,1 g pro Liter deren Wirkung nicht verstärken. Es wurde deshalb 0,1 g Gelatinezusatz als der richtige angenommen.

Versuch 3. $D_K = 0,42$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,3 Amp. Dauer: 144 Stunden. Gelatinezusatz: 0,1 g pro Liter.

Im Vergleich zu den beiden vorigen Versuchen zeitigte die niedere Stromdichte eine sehr schöne, besonders feinkörnige, kristallinische und dichte Metallfläche. Sie war sammetartig anzufühlen. Da auch keine Auswachsungen aufgetreten waren, so liess ich den Versuch möglichst lange gehen. Es gelang mir, so etwa 165 g Blei in einer Operation zu raffinieren.

Versuch 4. $D_K = 1,72$ Amp/qdm. Stromstärke: 1,24 Amp. Dauer: 25 Stunden. Badspannung: 0,23 Volt. Gelatinezusatz: 0,1 g pro Liter.

Die Abscheidung erfolgte regelmässig, aber grobkörniger. Es traten aber auf der Kathode

auch vereinzelte, und zwar ganz lange Verästelungen und Zweige auf, welche von Zeit zu Zeit abgestossen werden mussten, um nicht Kurzschluss zu erhalten.

Diese Versuche lehren unzweideutig den Einfluss der Gelatine. Traten in Versuch 1 noch reichliche, die verschiedensten Formen annehmende Auswachsungen an den Kathodenrändern auf, so verschwanden diese unter der Wirkung des Gehaltes an Gelatine, und der passenden Stromdichte, ganz. Somit war bewiesen, dass bei der von Betts angewendeten mittleren Stromdichte von 1,07 Amp/qdm und einem Gelatinegehalt von 0,1 g im Liter Elektrolyt, nie Kurzschluss durch Auswuchern des abgeschiedenen Bleies eintreten wird, und dass die Metallabscheidung eine gleichmässig glatte ist.

Die Anoden hinterliessen bei diesen Versuchen einen reichlich kupferhaltigen Schlamm, doch war niemals in etwa 10 g des Kathodenbleies Kupfer oder eine andere metallische Verunreinigung wahrnehmbar. Verschiedene Proben des raffinierten Bleies zeigten, dass immer darin Spuren von Gelatine enthalten sind.

b) Aenderung der Stromdichte.

Um den Einfluss der Stromdichte auf die Eigenschaften des Kathodenbleies zu untersuchen, musste ein Zusatz von Gelatine unterbleiben.

Versuch 5. $D_K = 0,419$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,3 Amp. Dauer: 50 Stunden. Spannung: 0,05 Volt.

Mit blossem Auge erkannte man eine ganz feinkörnige Kristallisation. An den Rändern hafteten einige wenige lange, dünne Fäden, die sich nie so ausdehnten, dass Kurzschluss entstand. Die Metallflächen waren etwas uneben. Man konnte sie als zusammenhängende Schicht von der Kathode lösen.

Versuch 6. $D_K = 1,72$ Amp/qdm. Stromstärke: 1,24 Amp. Dauer: 5 Stunden. Spannung 0,25 Volt.

Wie voraus zu sehen war, musste eine noch höhere Stromdichte eine sehr unregelmässige, grobe Kristallisation und stärkere Ansätze an Ecken und Rändern der Kathode bewirken als dies bei der niederen (Versuch 5) und mittleren (Versuch 1) Stromdichte der Fall. Ein ganzes Netz von langen, dünnen, stark verzweigten Aesten, die den Anoden zustrebten, zwangen nach 5 Stunden zum Stromunterbruch.

Die Versuchsreihe lehrt, dass ohne Anwendung von Gelatine eine geringere Stromdichte allein schon eine gleichmässige und dichte Beschaffenheit des Kathodenmaterials veranlassen kann. Mit steigender Stromdichte nimmt die Grobkörnigkeit sowie die Bildung von langen Auswüchsen zu.

c) Einfluss der Temperatur auf die Bleiabscheidung.

Versuch 7. $D_K = 1,07$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,81 Amp. Dauer: 48 Stunden. Temperatur: 50° . Gelatinezusatz: 0,1 g im Liter.

Damit eine Niveauänderung durch Verdampfen von Wasser aus dem Elektrolyten nicht eintrat, verwendete ich eine Mariotte'sche Flasche. Das bei dem Versuch erhaltene Kathodenblei zeigte, was Struktur und Abscheidung betraf, keine wesentlichen Vorzüge vor den, bei gewöhnlicher Temperatur und sonst gleichen Bedingungen erhaltenen Bleiplatten.

Versuch 8 wurde ausgeführt bei einer Temperatur von -5 bis -10° . $D_K = 1,07$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,81 Amp. Dauer: 5 Stunden. Gelatinezusatz: 0,1 g pro Liter.

Auch hier blieb die Temperaturänderung ohne Wirkung auf die Bleiabscheidung. Temperaturschwankungen sind also für eine elektrolitische Bleiabscheidung aus kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung ohne Wirkung.

d) Einfluss der Konzentration des Elektrolyten.

Den Elektrolyten, aus 19,2prozentiger H_2SiF_6 und 100 g Blei pro Liter hergestellt, verdünnte ich mit Wasser im Verhältnis 1 : 2.

Versuch 9. $D_K = 1,07$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,77 Amp. Dauer: 24 Stunden. Spannung 0,3 Volt. Kein Gelatinezusatz.

Die Abscheidung erfolgte im wesentlichen dicht und zusammenhängend, jedoch unter Bildung von mächtigen, blättrigen, zackigen Ansätzen an den Rändern, welche Gefahr von Kurzschluss verursachten. Das Blei liess sich als zusammenhängendes Blech ablösen. Auf der Blechmitte bemerkte ich ebenfalls feine kristallinische Auswüchse.

Versuch 10. $D_K = 0,419$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,3 Amp. Dauer: 16 Stunden. Spannung: 0,14 Volt. Kein Gelatinezusatz.

Diese blattartigen, zackigen Aeste wiederholten sich, ebenso zeigte auch die Fläche wieder eine rauhe Beschaffenheit.

Versuch 11. $D_K = 1,72$ Amp/qdm. Stromstärke: 1,24 Amp. Dauer $5\frac{1}{2}$ Stunden. Spannung: 0,51 Volt. Kein Gelatinezusatz.

Die hohe Stromdichte ergab genau wie bei Versuch 6 schlechte Resultate, weshalb der Versuch nicht längere Zeit fortgesetzt wurde.

Versuch 12. $D_K = 1,72$ Amp/qdm. Stromstärke: 1,24 Amp. Dauer: 37 Stunden. Spannung: 0,53 Volt. Gelatinezusatz: 0,1 g im Liter.

Während die drei obigen Versuche ohne Gelatinezusatz ausgeführt wurden, so sollte bei

der ganz ungünstigen Stromdichte nochmals die Einwirkung der Gelatine festgestellt werden. Vor den Resultaten der drei vorigen Elektrolysen zeigte dieser den Vorzug, dass sich die Entwicklung der Bleiäste unter dem Einfluss der Gelatine meistens auf den unteren Rand der Kathode lokalisierte. Die Seitenränder hatten wenige Auswüchse. Sie mussten ihrer zunehmenden Länge wegen von Zeit zu Zeit abgestossen werden.

Ein soweit verdünnter Elektrolyt, wie bei obigen Versuchen, ist somit für eine gute Bleiabscheidung auch auf Zusatz von Gelatine nicht mit Vorteil zu verwenden. Die Gelatine vermag freilich auch hier, diese von den Rändern der Kathode auswachsenden Aeste erheblich zu vermindern.

Eine weitere Frage war es, welchen Einfluss bei gleichbleibender Gesamtkonzentration des Elektrolyten an H_2SiF_6 eine Aenderung im Verhältnis des Bleisalzes zur freien Säure, ausübt? Im zweiten Teil dieser Arbeit werden Versuche beschrieben, bei denen der Elektrolyt nach längerem Gebrauch beispielsweise von

9,01 % Blei und 11 % freier H_2SiF_6
auf 4,83 % " " 8,56 % freier H_2SiF_6

sich änderte. Die Form der Bleiabscheidung aber blieb ganz dieselbe, also ist eine Aenderung wie die genannte im Bleisalz- oder Säuregehalt ohne Wirkung auf die Metallabscheidung. Wohl aber sei hier bemerkt, dass der Gehalt an freier Säure von grossem Einfluss auf die Leitfähigkeit des Elektrolyten ist, also aus diesem Grunde nicht all zu stark vermindert werden darf.

III. Bleinitratlösung.

Der Elektrolyt bestand aus einer Lösung reinen Bleinitrats, welche pro Liter 132,5 g $Pb(NO_3)_2$ entsprechend 82,84 g Blei, enthielt.

Versuch 13. $D_K = 1$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,76 Amp. Kein Gelatinezusatz.

Glaser gelang es, wie bereits eingangs erwähnt, unter Zuhilfenahme einer ganz konzentrierten Bleinitratlösung, Blei in zusammenhängender Form niederzuschlagen. Bei diesen Versuchen kam es mir lediglich auf die Wirkung der Gelatine an, was der Grund war, dass ich absichtlich einen verdünnteren Elektrolyten als Glaser anwandte. Es war daher nicht verwunderlich, dass ich bei dem Versuch ein ganz anderes Resultat erhielt, indem mir in kürzerer Zeit grosse Bleikristalle von blättriger Struktur gegen die Anode wuchsen, und zur Unterbrechung des Versuches zwangen. Von einer zusammenhängenden Schicht konnte hier um so weniger die Rede sein, als die Elektrolyse zu kurze Zeit dauerte.

Versuch 14. $D_K = 1$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,76 Amp. Versuchsdauer: $1\frac{1}{2}$ Stunden. Gelatinezusatz: 0,04 g pro Liter.

Auf den beiden Kathodenflächen erschien anfänglich eine regelmässige Schicht feinsten Bleikriställchen. Während deren Mitte diese Struktur beibehielt, zeichneten sich am Ende des Versuches die Ränder wiederum aus durch die blätterigen, oft scharfkantigen und zackigen Gebilde wie beim vorigen Versuch. Zum Unterschiede davon liess sich hier eine ganz dünne, aber spröde Platte von dem Eisenblech ablösen.

Versuch 15. $D_K = 0,8$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,63 Amp. Versuchsdauer: 6 Stunden. Gelatinezusatz: 0,1 g pro Liter.

Wiederum zeigte das Centrum der Kathode einen Metallniederschlag feinsten Art, fast so dicht und schön wie Elektrolytkupfer. Während längerer Zeit blieb auch das Ansetzen von Nadeln und Blättern an den Rändern aus, was ich der etwas erniedrigten Stromdichte und dem höheren Gelatinegehalt zuschreibe. Gegen Schluss der Elektrolyse wuchsen aber wieder starke Kristallnadeln und Blätter. Die Metallschicht liess sich als Blech glatt entfernen.

Versuch 16. $D_K = 0,8$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,63 Amp. Dauer: 9 Stunden. Gelatinezusatz: 0,2 g im Liter.

Die Mitte der Kathode, ähnlich den beiden letzten Versuchen, blieb ziemlich glatt. Die Wucherungen traten etwas zurück, sie richteten sich weniger gegen die Anode, als in die Breite. Ein mit zackigen Rändern versehenes, $\frac{1}{2}$ mm dickes, sprödes Blech resultierte aus dem Versuch.

Das unter Zusatz von Gelatine aus Nitratlösung von mittlerer Konzentration abgeschiedene Blei ist stets als zusammenhängendes Blech von der Kathode ablösbar. Dasselbe ist aber spröde, zerbröckelt leicht und zeigt in keiner Weise die sonst für Blei typische Eigenschaft der leichten Biegsamkeit. Obwohl auch hier ein Gelatinezusatz, sowie eine Stromdichte von 0,5 bis 1 Amp/qdm das Wachstum der blätterig, kristallinen Auswüchse wesentlich vermindern, so sind doch die Eigenschaften des Kathodenbleis sehr verschieden von denen des dichten und biegsamen Materials, wie es aus kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung erhalten wurde.

IV. Bleiacetatlösung.

Der Elektrolyt war hergestellt aus einer Lösung von 151,7 g Bleiacetat, $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$, pro Liter, entsprechend 82,84 g Blei.

Glaser hatte auch diesen Elektrolyten auf seine Fähigkeit, einen zusammenhängenden, guten Bleiniederschlag zu liefern, untersucht. Es ist ihm dies aber nie gelungen, ohne dass dabei Bildungen einzelner Kriställchen aufgetreten sind,

weshalb ich auch hier an einigen Versuchen die Wirkung der Gelatine feststellen wollte.

Versuch 17. $D_K = 1$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,76 Amp. Kein Gelatinezusatz.

Sofort bei Beginn der Elektrolyse erfolgte von Rändern und Flächen der Kathode aus ein momentanes Wachstum von kleinen Aesten, welche sich wiederum weiter verzweigten. Im Gegensatz zu den aus Nitratlösung erhaltenen grossen blattartigen Kristallen waren diese Aeste dünn und so schwach, dass sie bald abfielen.

Versuch 18. $D_K = 1$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,76 Amp. Dauer: 35 Minuten. Gelatinezusatz: 0,1 g pro Liter.

Ausser diesen Verzweigungen und Verästelungen, welche wieder auftraten, bemerkte ich hier, dass das zuerst abgeschiedene Metall auf dem Eisenblech in Form einzelner unzusammenhängender Metallschuppen lose haftete. Es konnte denn auch der ganze Niederschlag von Hand abgestreift, aber nicht als Blech abgehoben werden.

Versuch 19. $D_K = 1$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,76 Amp. Gelatinezusatz 0,2 g pro Liter.

An der Beschaffenheit des Bleiniederschlages änderte sich wenig, indem er auch hier lose am Eisenblech haftete und abgestreift werden konnte. Der Mehrgehalt an Gelatine schien jedoch die Bildung der Wucherungen etwas zu beschränken.

Versuch 20. $D_K = 1$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,76 Amp. Gelatinezusatz: 0,3 g pro Liter.

Während die Metallschuppen bei den bereits beschriebenen Elektrolysen gross waren, trat jetzt ein dichter, aus feinen Metallblättchen bestehender Ueberzug auf, welcher zwar noch eine in sich nicht zusammenhängende Masse bildete. Der Ansatz von den in die Länge wachsenden Aesten geschah kaum mehr auf den Flächen, sondern eher am Rande, auch war ihr Wachstum beschränkt.

Zwei weitere Versuche mit gleicher Stromdichte und je 0,4 und 0,8 g Gelatinegehalt, ergaben keine Verbesserung des Niederschlags.

Versuch 21. $D_K = 1$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,76 Amp. Gelatinezusatz: 2 g im Liter.

Jetzt begann der hohe Gelatinegehalt die Abscheidung stark zu beeinflussen. Die auf tretenden Auswachsungen waren ganz feine, bärtige Fäden. Das Blei war weniger schuppig, sondern mehr zusammenhängend und dicht.

Versuch 22. $D_K = 1$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,76 Amp. Gelatinezusatz: 4 g im Liter.

Nunmehr war der Einfluss der Gelatine so gross geworden, dass eine zwar spröde, aber zusammenhängende glatte Abscheidung auftrat. Entstanden feine Fäden, so fielen sie gleich ab.

Versuch 23. $D_K = 1$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,76 Amp. Gelatinezusatz: 8 g im Liter.

Trotz nochmaliger Erhöhung des Gelatinezusatzes wurde eine Verbesserung der Bleiabscheidung nicht erzielt.

Wie bei den Versuchen mit Nitratlösung ist auch hier der Zusatz von Gelatine von deutlichem Einfluss auf die Form der Metallabscheidung. Bei hohem Gelatinegehalt (4 g im Liter) und mittlerer Stromdichte erhalten wir einen einigermassen zusammenhängenden Niederschlag, welcher ziemlich glatt, aber ganz spröde ist. Die Beschaffenheit des aus Acetatlösung niedergeschlagenen Bleies ist noch schlechter als diejenige des aus Bleinitratlösung abgeschiedenen Materials.

Diese Versuche zeigen, dass zwar stets ein Gelatinezusatz das Elektrolytblei an der Bildung grösserer vereinzelter Kristalle hindert, dass aber für die ausgezeichnete Form, in welcher nach dem Betts'schen Verfahren das Elektrolytblei gewonnen wird, in erster Linie die Benutzung kieselfluorwasserstoffsaurer Bleies bestimmend ist; die Gelatine beseitigt hierbei nur die letzten, auch in diesem Elektrolyt hervortretenden Neigungen zur Bildung vereinzelter Kristalle.

C) Elektrolytische Raffination von Kadmium aus kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung.

Es war nun zu erwarten, dass es auch gelingen müsste, unter Zuhilfenahme eines Silicofluorids als Elektrolyten irgend ein anderes Metall, das bei der Elektrolyse sonst zu einzelnen Kristallbildungen neigt, in dichter Form niederzuschlagen.

Kadmium beispielsweise ist ein Metall, welches sich zwar in geringen Mengen, wie sie zur Elektroanalyse verwendet werden, recht schön auf dem Platindrahtnetz aus schwefelsaurer Lösung abscheiden lässt. Versucht man aber in einem Elektrolyten, bestehend aus Kadmiumsulfat und Schwefelsäure, Kadmium in grösserer Menge elektrolytisch zu raffinieren, so erhalten wir an der Kathode ein Material, welches zwar anfangs in dichter Schicht sich niederschlägt, aber sehr bald dazu neigt, Aeste gegen die Anode anzusetzen. Es wurde daher die elektrolytische Uebertragung des Kadmiams in kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung versucht.

Die Versuchsanordnung blieb ungefähr dieselbe wie bei den früheren Versuchen. An Stelle der Kathode nahm ich in die Mitte die Anode, bestehend aus einer aus käuflichem Kadmium gegossenen Platte (33,75 qcm). An die Gefässwände lehnte ich die Kathoden, aus Eisenblech bestehend. Als Elektrolyt verwendete ich etwa 300 ccm einer 20prozentigen Kieselfluor-

wasserstoffsäure. Diesem setzte ich 10 g kristallisiertes Kadmiumsulfat $3 \text{ Cd SO}_4 + 8 \text{ H}_2 \text{ O}$ zu.

Versuch 24. Anodische Stromdichte: $D_A = 0,59$ Amp/qdm. Dauer: $18\frac{1}{4}$ Stunden. Stromstärke: 0,4 Amp. Gelatinezusatz: 0,1 g pro Liter.

Am Schlusse hatte ich an den Kathoden eine feinkristallinische, aber sehr ungleichmässige Abscheidung von Kadmium, bei welcher die Neigung zur Bildung einzelner Kristalle noch sehr stark hervortrat.

Versuch 25. Bei diesem Versuch erhöhte ich sowohl die Stromdichte als auch den Gelatinegehalt. $D_A = 1,07$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,72 Amp. Dauer: 19 Stunden. Gelatinegehalt: 0,2 g pro Liter.

Es gelang mir diesmal, ein viel kompakteres, zusammenhängendes Blech zu erhalten. Die Oberflächen waren auch hier noch rauh, wie beim obigen Versuch, jedoch bewirkte der verstärkte Gelatinezusatz ein fast vollständiges Zurückbleiben der Auswüchse.

Versuch 26. Bei dieser scheinbar richtigen Stromdichte erhöhte ich nochmals den Gelatinegehalt und elektrolysierte nun eine Kadmiumanode, bis die Platte fast völlig aufgebraucht war. $D_A = 1,07$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,47 Amp. Dauer: $67\frac{1}{2}$ Stunden. Gelatinezusatz: 0,3 g pro Liter.

Es gelang mir die Abscheidung zweier glatten, mit keinerlei Auswüchsen versehenen Kadmiumplatten von je 1 mm Stärke zu erhalten. Die Abscheidung war so dicht und fein, dass auch die sonst ziemlich grosse Sprödigkeit des Kadmiams verschwand. Die Bleche liessen sich leicht biegen.

Im Anfange dieser Untersuchungen ging ein Teil des Kadmiams in den Elektrolyten über. Die durch denselben aufgenommenen Kadmiumionen verdrängten Wasserstoffionen, welche anfänglich an den Kathoden zur Ausscheidung gelangten. Dieses Auftreten von Gasblasen mochte mit ein Grund sein, weshalb die Metallabscheidung bei Versuchen 24 und 25 noch so unregelmässig war.

Die Analyse des Elektrolyten ergab:

Vor dem Versuch	Nach dem Versuch
$\text{Si Fl}_6 = 20,79\%$	$\text{Si Fl}_6 = 20,17\%$
$\text{Cd} = 1,23\%$	$\text{Cd} = 2,59\%$

Obige Versuche lehren uns somit, dass die günstige Wirkung auf die Metallabscheidung nicht dem Zusatz von Gelatine allein zuzuschreiben ist, sondern dass das vielmehr eine spezifische Eigenschaft des Elektrolyten ist.

Die günstige Wirkung der Gelatine ist aber trotzdem sehr deutlich. So stände noch die Frage offen, in welcher Weise sich diese dem Strome und der Metallausscheidung gegenüber

an der Kathode verhält. Einen Anhaltspunkt haben wir ja, indem die Gelatine von dem zur Ausscheidung gelangenden Metall teilweise eingeschlossen wird.

Die Untersuchung der Frage fällt zwar ausserhalb meiner Betrachtungen, doch ist vielleicht das Verhalten der Gelatine dem elektrischen Strome gegenüber ein Aehnliches wie dasjenige von Torf, Eiweiss, Suspensionen von Ton oder Kolloiden, es spielt also vielleicht eine Wirkung der elektrischen Endosmose mit hinein.

D) Resultate des ersten Teiles.

1. Aus kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung gelingt es, Blei und Kadmium elektrolytisch so zu raffinieren, dass an der Kathode zusammenhängende Metallplatten erhalten werden.

2. Ein dem Elektrolyten gemachter Zusatz von Gelatine verhindert die Bildung einzelner Kristalle oder ganzer Verästelungen an der Kathode.

3. Mit steigender Verdünnung des Elektrolyten oder steigender Stromdichte nehmen die guten Eigenschaften des Metallniederschlags ab. Der Gelatinezusatz vermag auch hier dieselben zu verbessern.

4. Die für eine günstige Blei- oder Kadmiumabscheidung zu wählenden Bedingungen sind:

Elektrolyt: Gehalt an freier

H_2SiF_6 : etwa 11 %.

Metallgehalt: 4 bis 8 % Blei, 2,5 % Kadmium.

Stromdichte: 0,5 bis 1 Amp/qdm.

Gelatinezusatz für Blei: 0,1 g, für Kadmium: 0,3 g pro Liter Elektrolyt.

Zweiter Teil.

Die folgenden Versuche sollten zeigen, wie weit auch stark verunreinigtes Anodenblei der elektrolytischen Refinement nach dem Verfahren von Betts erfolgreich unterworfen werden kann. Bei diesen verwendete ich einen Elektrolyten, gewonnen aus dem Salz $PbSiF_6 + 4H_2O$, und versetzte die Lösung noch mit einem Ueberschuss von freier Kieselfluorwasserstoffsäure, so dass der Elektrolyt 9 % Blei und 11 % freie Säure enthielt. Auch wurden dem Elektrolyten 0,1 g Gelatine pro Liter zugegeben. Für die verschiedenen Versuchsreihen stellte ich mir Legierungen aus Blei und Kupfer, Blei und Wismut und Blei und Antimon her. Zu deren Darstellung genügte ein Zusammenschmelzen der erforderlichen Mengen beider Metalle im hessischen Tiegel im Gasgebläse.

Die Platin-Bleilegierungen, wie sie verwendet werden bei der Trennung von Platin und Iridium, machte ich durch Zusammenschmelzen von Platin und Blei im Schmelzofen bei etwa 1000°. Ich wählte diese Temperatur, weil, wenn es sich um die Trennung von Platin und Iridium handelt,

diese so hoch sein muss, um das Auskristallisieren des Iridiums herbeizuführen. Als Schmelztiegel diente ein aus einem Stück Achesongraphit gedrehter Tiegel. Derselbe wurde mit abwechselnden Schichten von Platin und Blei beschickt. Den Tiegel bettete ich in gepulverte Holzkohle in einen grösseren hessischen Tiegel ein. Nach fünf- bis sechsständigem Erhitzen war die Legierung fertig.

Um möglichst reines Blei für die Legierungen zu verwenden, bezog ich vom reinsten Freiburger Blei (Marke Saxonia mit der Krone), welches einen Gehalt von 99,98 % Blei hat. Eine vorhergehende Elektrolyse dieses Bleies und Analyse des Anodenschlammes bewies dessen Reinheit.

Das für die Legierung gebrauchte Kupfer setzte ich zu in Form von elektrolytisch dargestelltem Raffinationskupfer; Wismut und Antimon in ihrer im Handel käuflichen Form. Für die Platin-Bleilegierung nahm ich Platinabfälle, welche, wie mir Analysen ergaben, iridiumfrei waren.

Als Anodenform behielt ich die in der früher beschriebenen Versuchsanordnung gewählte bei und goss zu dem Zwecke aus der flüssigen Legierung in eine entsprechend ausgeeisselte Backsteinform Platten von 9 cm Länge und 4,7 cm Breite, für die Platin-Bleilegierungen solche von 5 cm Länge und 4,7 cm Breite.

Bei diesen Versuchen wurde stets die Anode zwischen zwei Kathoden angebracht.

Kupfer lässt sich mit Blei nicht in beliebigen Verhältnissen legieren. Blei löst Kupfer langsam und in geringen Mengen. Eine einprozentige Legierung konnte ich jedoch gut erhalten.

Antimon und Wismut hingegen lösen sich leicht und in beliebigen Verhältnissen in Blei auf.

A) Versuche mit Legierungen von Blei und Kupfer.

Die quantitativen Analysen der Kupfer und Blei enthaltenden Legierungen oder Schlämme führte ich wie folgt aus:

Bestimmung von Kupfer neben Blei. Ich löste die zu untersuchende Substanz in verdünnter Salpetersäure, entfernte aus der Lösung das Blei in Form von Bleisulfat möglichst quantitativ. Dabei blieben in der Lösung Spuren von Blei zurück. Die Lösung säuerte ich mit HNO_3 an und elektrolysierte bei 2 Volt unter Anwendung von Drahtnetzelektrode und dem von Denso beschriebenen Rührwerk¹⁾. Wie gewöhnlich schied sich an der Kathode Kupfer, an der Anode eine ganz dünne Schicht von Bleisuperoxyd aus. Meine ersten Bestimmungen zeigten aber regelmässig die Eigentümlichkeit, dass, sobald das Rührwerk abgestellt

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 465.

Tabelle 1.

Nr. des Versuchs	Zusammensetzung der Anode	Stromdichte DA in Amp/qdm	Stromstärke in Amp.	Versuchsdauer in Stunden	Blei niedergeschlagen an der Kathode in Gramm	Schlammmenge an der Anode in Gramm	Zusammensetzung des Kathodenbleies. In 25 g Substanz gefunden Kupfer	Zusammensetzung des Anodenschlammes in Prozent		
								Pb	Cu	SiO ₂
27	Blei + 0,92 % Cu	0,59	0,5	29	55,9	1,64	keines	—	23,41	—
28	Blei + 0,92 % Cu	1,07	0,9	24	83,3	0,87	keines	—	36,31	24,87
29	Blei + 1,006 % Cu	1,55	1,3	18	90,2	3,11	keines	—	19,47	—
30	Blei + 1,006 % Cu	2,30	2	9	69,4	1,10	keines	10,03	57,96	25,12

wurde, sich das Kupfer momentan mit Blei überzog. Dies schien mir aus folgenden Gründen geschehen zu müssen. Die in der Lösung befindliche Salpetersäure wird an der Kathode zu Ammoniak reduziert. Rührt man fortwährend, so gelangt immer neue Salpetersäure an die Kathode, diese verhindert dort, indem ihre Reduktion leichter erfolgt als die Bleiausscheidung, die letztere, so dass das Blei schliesslich an der Anode als Superoxyd ausfällt. Stellt man das Rühren ein, und ist nicht genügend Salpetersäure in der Lösung, so dass diese auch ohne Rühren an die Kathode gelangen kann, so begünstigt dort die Ammoniakbildung schon ein Fernhalten der Säure und es muss daher dann Blei ausgeschieden werden. Es muss daher auch stets für einen Ueberschuss an Salpetersäure gesorgt sein, der die Kupferbestimmung nicht stört.

Ich schlug durchschnittlich 0,3 g Kupfer nieder und verwendete dazu einen Ueberschuss von 3 bis 4 ccm Salpetersäure (1,4 spezifisches Gewicht).

Bestimmung des Bleies. Sie geschah entweder durch Fällen mit Schwefelsäure und Bestimmung als Sulfat oder aber ich fällte das Blei elektrolytisch als PbO_2 . Für die letztere Methode benutzte ich die Angaben Nissensons¹⁾.

Die Elektrolysen mit Anoden aus Kupferbleilegierungen wurden bei verschiedenen Stromdichten ausgeführt. Das an der Kathode erhaltene Blei war in seiner Beschaffenheit dasselbe, wie bei den entsprechenden Versuchen mit reinen Anoden.

Nach den in Tabelle 1 zusammengestellten Versuchsergebnissen ist es möglich, eine Legierung, enthaltend 1 % Kupfer, so zu elektrolysieren, dass an der Kathode kein Kupfer niedergeschlagen wird. Sobald natürlich die ursprüngliche Legierung fast ganz aufgebraucht ist, fängt auch der Anodenschlamm an, in Lösung zu gehen, und das in diese eindringende Kupfer wird alsbald auf der Kathode niedergeschlagen, was mir ein zu lange fortgesetzter Versuch zeigte.

Benutzt man dieselbe Legierung bei zunehmender Stromdichte (siehe Versuche 27 und 28; 29 und 30), so nimmt der Kupfergehalt des Schlammes zu.

Das ist dieselbe Erscheinung wie bei der Auflösung von schwach verunreinigten Anoden aus anderen Metallen. Sie erklärt sich dadurch, dass das auf der Anode zurückbleibende edlere Metall stets auch gewisse Mengen des positiveren Metalles einschliesst. Die leicht vom Elektrolyten zu durchdringenden dünnen Schlammschichten werden bei höherer Stromdichte deshalb stärker extrahiert, weil hierbei der Strom besonders schnell seine lösende Wirkung ausüben muss, diese also so weit wie möglich in den oberflächlichen, am leichtesten zu erreichenden Schichten vollzieht. Auch wenn die das edlere Metall umgebenden Teile des positiveren von jenem kleine Anteile in fester Lösung halten und dadurch ihren Lösungsdruck verkleinert haben, erlaubt ihnen das bei höherer Stromdichte negativere Anodenpotential in Lösung zu gehen.

Beim Lösen des Schlammes für die Analyse hinterblieb mir stets ein Rückstand, welcher sich als Kieselsäure erwies und welchen ich bei den Versuchen 28 und 30 quantitativ bestimmte. Die Kieselsäure trat in allen späteren Versuchen im Schlamm auf.

Da darin auch Fluor gefunden wurde, musste geschlossen werden, dass sich der Elektrolyt an der Anode allmählich zersetzt. Ich komme später hierauf zurück.

Die Badspannung bei allen Versuchen, von Zeit zu Zeit gemessen, betrug je nach der Stromdichte 0,1 bis 0,5 Volt.

Kupferhaltiges Blei ist also unter Hinterlassung von einem mindestens 10 % Blei enthaltenden Schlamm durch elektrolytische Raffination in kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung sehr gut auf Reinblei zu verarbeiten.

B) Versuche mit Legierungen von Blei und Wismut.

Die hier zur Raffination gelangenden Legierungen hatten verschiedenen Wismutgehalt. Ich machte Versuche mit 12-prozentigen und 26-prozentigen Legierungen.

Die Bestimmung des Wismuts¹⁾ geschah durch Ausfällen als basisches Salz aus der salpetersauren Lösung mit Wasser. Die Lösung wurde stark eingedampft, derselben

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 760.

1) Treadwell, Quantitative Analyse 129.

Wasser zugesetzt und wiederum eingeengt, und dies wurde wiederholt, bis auf Zusatz von Wasser keine weisse Fällung mehr entstand. Der Rückstand wurde dann filtriert, das Filter eingäschert und das Wismut in Form von Bi_2O_3 bestimmt.

Die Raffination wurde wiederum bei verschiedenen Stromdichten ausgeführt. Die kathodischen Bleiniederschläge unterschieden sich nicht von denjenigen, welche bei Benutzung reiner Bleianoden erhalten wurden.

Ganz anders als bei der Kupferbleilegierung lagen die Verhältnisse beim Anodenschlamm dieser Legierungen. Während dort derselbe als lockere pulverige Masse an der Anode haftete und leicht abgespritzt und entfernt werden konnte, bedeckte er hier, den von Betts für unreines Werkblei gemachten Beobachtungen entsprechend, die Legierung mit einer fast millimeterdicken, grauschwarzen, harten, aber spröden Schicht, die nur mit dem Messer entfernt werden konnte. An der so überzogenen Anode erkannte man im Querschnitt genau die Schichten von Schlamm und Legierung. Die bei den vorigen Versuchen wahrgenommene Abscheidung von Kieselsäure zeigte sich auch hier. Die Kieselsäuremenge war hier eine verhältnismässig kleine, da die Schlammmenge eine sehr grosse war.

Bestimmungen des Bleies und der Kieselsäure im Schlamm wurden nicht jedesmal ausgeführt. Wie Versuch 34 in Tabelle 2 zeigt, gelang es auch hier, den Bleigehalt des Schlammes bis auf 12,4 % herunterzubringen, doch sieht man, dass hier mit zunehmender Stromdichte die Menge des edleren Metalles im Anodenschlamm abnimmt.

Anoden, enthaltend 12 % Wismut und 88 % Blei, lassen sich bei einer Stromdichte von 0,5 bis 1,5 Amp/qdm auf wismutfreies Blei verarbeiten, bei der elektrolytischen Raffination in kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung. Beträgt der Wismutgehalt 25 bis 26 %, so gelingt das nur bei Stromdichten von 0,5 bis 1 Amp/qdm. Gehen wir hier mit der Stromdichte höher, so enthält das Kathodenblei, wie Versuch 35 zeigt, auch Wismut.

Die Klemmenspannung betrug wieder je nach der Stromdichte 0,1 bis 0,5 Volt.

C) Versuche mit Blei und Antimonlegierungen.

Es kamen nur Legierungen mit etwa dem gleichen, gegen 10 % liegenden Antimongehalt zur Untersuchung.

Die Antimonbestimmung führte ich durch Elektroanalyse aus.

Für dessen Bestimmung befolgte ich wesentlich die von Nissenson beschriebene Arbeits-

weise ¹⁾. Die zu untersuchende Masse wurde in Salpetersäure und wenig Weinsäure gelöst. Aus der Lösung entfernte ich Blei in Form von Bleisulfat, vertrieb durch Eindampfen die überschüssige HNO_3 und setzte dann Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion hinzu. Das entstandene Natriumantimonyltartrat wurde hierauf mit einer kaltgesättigten Lösung von Natriumsulfid versetzt, wobei Spuren von Blei als Sulfid ausfielen und abfiltriert wurden. Aus der Lösung, welche nunmehr Natriumsulfoantimonit enthielt, wurde das Antimon elektrolytisch gefällt.

Die Abscheidung erfolgte leicht und in schöner Form auf einer Winkler'schen Drahtnetzelektrode, und zwar bei einer Stromstärke von 0,7 bis 0,8 Amp. in 4 bis 5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur.

Ich fand, dass, wenn die ursprünglich angewandte Substanz über 0,5 g Antimon enthält, die Bestimmung dadurch Gefahr leidet, dass der Antimonniederschlag nach dem Abspritzen mit Alkohol beim Trocknen über der Flamme leicht abspringt. Man sollte daher stets weniger als 0,5 g Antimon niederschlagen.

Der bei der Raffination mit niederer und mittlerer Stromdichte erhaltene kathodische Metallniederschlag hatte wiederum eine sehr gute Beschaffenheit und unterschied sich nicht von dem bei früheren Versuchen erhaltenen Material. Die Bleiabscheidungen bei den Versuchen 38 und 39 (Tabelle 3) waren aber von den vorigen wesentlich verschieden. Sie zeigten schon nicht die glatten, hellglänzenden Metallflächen, sondern waren rau und dunkelgrau aussehend. Der Niederschlag war schuppig, weniger zusammenhängend und wies überall Bildung von grösseren, blätterigen Kristallen auf, welche bis zur Anode wuchsen und Kurzschluss zu verursachen suchten.

Die Versuche lehren als Grund dieser Erscheinung, dass bei einer Legierung von Blei und Antimon die Raffination des Bleies nicht immer glatt geht. Wohl gelingt es, wenn man mit der Stromdichte nicht über 1 Amp/qdm geht, antimonfreies und auch mechanisch gut beschaffenes Blei zu erhalten. Steigert man die Stromdichte, so geht Antimon, wenn auch in geringer Menge, an die Kathode über und bedingt die veränderte Beschaffenheit des Kathodenbleies. Dies haben mir neben den Versuchen 38 und 39 noch zwei weitere Versuche bewiesen.

Die Spannung bei diesen Versuchen überschritt 0,5 Volt nicht.

Der Anodenschlamm, ein schwarzes, glänzendes Pulver, liess sich, weil ganz lose an der Anode haftend, leicht entfernen. Sein Antimongehalt war ähnlich wie es für die Wismutlegierungen

¹⁾ Nissenson, Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 760.

Tabelle 2.

Nr. des Versuchs	Zusammensetzung der Anode	Stromdichte DA in Amp/qdm	Stromstärke in Amp.	Versuchsdauer in Stunden	Blei niedergeschlagen an der Kathode in Gramm	Schlammmenge an der Anode in Gramm	Zusammensetzung des Kathodenbleies. In 25 g Substanz gefunden Wismut	Zusammensetzung des Anodenschlammes in Prozent		
								Pb	Bi	SiO ₂
31	Blei + 12 % Wismut	0,59	0,5	24	48,3	—	keines	—	70,49	—
32	Blei + 12 % Wismut	1,07	0,9	7,25	25	12,72	keines	—	42,46	—
33	Blei + 12 % Wismut	1,55	1,3	11	55,1	12,60	keines	—	35,44	—
34	Blei + 26,67 % Wismut	1,07	0,9	17	59	13,25	keines	12,4	83,97	1,82
35	Blei + 26,67 % Wismut	1,55	1,3	16,5	82,6	36,38	0,94 % Bi	34,83	60,15	1,26

Tabelle 3.

Nr. des Versuchs	Zusammensetzung der Anode	Stromdichte DA in Amp/qdm	Stromstärke in Amp.	Versuchsdauer in Stunden	Blei niedergeschlagen an der Kathode in Gramm	Schlammmenge an der Anode in Gramm	Zusammensetzung des Kathodenbleies. In 5 g Substanz gefunden Antimon	Zusammensetzung des Anodenschlammes in Prozent		
								Sb	SiO ₂	Fl
36	Blei + 10,03 % Sb	0,59	0,5	30	57,9	8,58	keines	67,71	—	0,9
37	Blei + 10,03 % Sb	1,07	0,9	8,5	29,5	5,19	keines	47,52	1,04	—
38	Blei + 10,03 % Sb	1,55	1,3	22	110,3	18,52	0,13 % Sb	53,47	—	—
39	Blei + 9,81 % Sb	1,55	1,3	18	90,3	10,43	0,05 % Sb	45,00	—	—

gefunden wurde, bei der niedrigsten Stromdichte der höchste Kieselsäure und Fluor wies ich in allen Schlämmen nach. Die quantitative Bestimmung von Fluor in Versuch 36 ergab 0,9 % Fluor. Das letztere bestimmte ich als Calciumfluorid¹⁾. Zu dem Zweck schloss ich den Schlamm durch Schmelzen mit Alkalikarbonat unter Zusatz von etwas Kieselsäure auf. Die Schmelze wurde mit Wasser behandelt. Das alkalische Filtrat, welches alles Fluor und viel Kieselsäure enthielt, versetzte ich mit Ammonkarbonat und trennte so die Kieselsäure vom Fluor. Das Filtrat hiervon wurde nun vorsichtig mit Salzsäure neutralisiert und hierauf mit überschüssigem Calciumchlorid, Calciumfluorid und Calciumkarbonat gefällt. Der Niederschlag wurde dann getrocknet, im Platintiegel geglüht, nachher der Kalk durch Essigsäure in Acetat verwandelt. Das Acetat wurde dann mit Wasser gelöst, das unlösliche Calciumfluorid filtriert, getrocknet, geglüht und gewogen.

Die Raffination von antimonhaltigem Blei geht also nicht so leicht von statten, wie die des Wismut enthaltenden Bleies. Das ist auch leicht zu verstehen. Denn soweit wir über die Potentiale von Antimon und Wismut durch Neumanns²⁾ Messungen unterrichtet sind, ist das Wismut erheblich edler als Antimon, die zu seiner anodischen Auflösung erforderliche Arbeit also gegenüber der zur Bleiauflösung nötigen, viel grösser als die, welche Antimon lösen sollte. Dagegen sind die von mir benutzten Bleiwismut- und Bleiantimonlegierungen einander darin ähnlich und von den Bleikupferlegierungen verschieden, dass bei ihnen im Anodenschlamm der

verunreinigende Körper mit abnehmender Stromdichte immer mehr überwiegt.

In den von mir dargestellten Bleiwismut- und Bleiantimonlegierungen ist die Menge von Wismut und Antimon viel grösser als diejenige des Kupfers in der Bleikupferlegierung war.

Aus Bleiantimon- und Bleiwismutlegierungen, in denen Blei überwiegt, scheidet sich beim Erkalten aus dem Schmelzfluss zunächst dieses aus, und dann erfüllt die eutektische Mischung den Zwischenraum zwischen den Bleikristallen. Die eutektische Legierung ist hier aber, bei der grossen Löslichkeit des Antimons und Wismuts im Blei sehr viel bleiärmer als bei den Legierungen des Bleies mit dem in ihm schwer löslichen Kupfer. Der Strom wird in der eutektischen Legierung das Blei daher nur schwer vollständig herauslösen können, da die feinporige Struktur der angegriffenen eutektischen Mischung das Herandringen ungesättigter Lösung an das Blei immer mehr erschwert. Der Strom wird daher vorzüglich die grösseren Kristalle des reinen Bleies aufsuchen und die eutektische Legierung um so weniger angreifen, aber um so mehr untergraben, je schneller die Auflösung erfolgen soll, je höher also die Stromdichte ist. Damit würde sich vielleicht erklären, dass, je höher die Stromdichte ist, um so mehr Blei im Schlamm sich befindet.

Nach diesen Versuchen schien mir auch eine von Haber¹⁾ aufgeworfene Frage ohne weiteres gelöst zu sein, nämlich die, ob sich der Betrieb einer elektrolytischen Raffination auch gleich glatt abwickle, wenn es sich um ganz unreine Werkbleisorten handelt. Die von mir gewählten Wismut- und Antimonlegierungen sind auf jeden

1) Treadwell, Quantitative Analyse 314, 315.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 14, 193.

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 391, 392.

Fall viel bleiärmer als sehr unreines Werkblei. Man wird also ein solches sehr gut raffinieren können, natürlich nur unter Berücksichtigung geeigneter Stromdichten, welche man, zumal nach den bei Antimonblei gewonnenen Erfahrungen, am besten nicht über 1 Amp/qdm, sicherheitshalber eher etwas tiefer halten wird. Haber berichtet auch, dass gelegentlich im technischen Betrieb auf 0,9 Amp/qdm herabgegangen wird.

D) Ueber die Aenderungen einer längere Zeit als Elektrolyt gebrauchten $Pb\ Si\ Fl_6$ -Lösung.

Bei sämtlichen Versuchen über Blei-Kupfer- und Blei-Antimonlegierungen wurde stets derselbe Elektrolyt angewandt, welcher dabei etwa 180 Amp.-Stunden auf 350 ccm erhielt. Dergleichen diente für die Wismutbleilegierungen für alle Versuche ein besonderer Elektrolyt, welchen auf 360 ccm etwa 78 Amp.-Stunden passierten. Dadurch erfuhren allmählich beide Lösungen Aenderungen in ihren Zusammensetzungen, welche sich schon am Auftreten von Kieselsäure und Fluor in den Schlämmen ankündigten. Hierauf soll zunächst etwas näher eingegangen werden.

Die hierbei erforderliche Bestimmung des Kieselfluorwasserstoffes führt man am zweckmässigsten aus nach Treadwell¹⁾, indem man zu der zu titrierenden Lösung das gleiche Volumen an absolutem Alkohol hinzufügt und nun mit KOH oder $Ba(OH)_2$ titriert. $NaOH$ darf man nicht anwenden, da das Natriumsilikofluorid in Alkohol etwas löslich, der Endpunkt der Reaktion daher undeutlich ist. Ich fand, dass bei Benutzung von Normalkalilauge und Phenolphthalein die Ausföhrung der Titration am sichersten gelang. Die bis zur Rotfärbung erforderlichen Mengen KOH neutralisieren nicht nur die freie H_2SiFl_6 , sondern sie fällen auch das gebundene $SiFl_6$ in Form von K_2SiFl_6 aus, da das $Pb(OH)_2$ nicht in Lösung bleibt, also auch mit dem Phenolphthalein nicht reagiert. Wir bestimmen also nach dieser Methode die Gesamt-Kieselfluorwasserstoffsäure in der Bleisilikofluoridlösung. Die freie Kieselfluorwasserstoffsäure ergibt sich dann, wenn man die dem Bleigehalt äquivalente Menge derselben von der Gesamtmenge der $SiFl_6$ abzieht.

Die angewandten Elektrolyten hatten ursprünglich die Zusammensetzung

9 % Blei und 11 % freie H_2SiFl_6 .

Nach deren Gebrauch fand ich folgende Analysenresultate:

Qualitative Prüfung:

I. Im Elektrolyt, gebraucht für Kupferblei- und Antimonbleilegierungen

Pb, Sb, Fe, H_2SiFl_6 .

II. Im Elektrolyt, gebraucht für Wismutbleilegierungen

Pb, Fe, H_2SiFl_6 .

Quantitative Prüfung:

Elektrolyt I 4,83 % Blei; 8,56 % freie H_2SiFl_6 .
Elektrolyt II 2,48 % Blei; 11,5 % freie H_2SiFl_6 .

Die Zahlen sagen uns, dass der Elektrolyt eine bedeutende Abnahme des Bleigehaltes erfahren hat, während dem sich der Gehalt an freier Säure im Elektrolyt I etwas verminderte, im Elektrolyt II nicht wesentlich änderte.

Die früheren Analysenergebnisse lehren ferner überall das Auftreten von Kieselsäure und Fluor in den Schlämmen, und zwar fand sich bei der gleichen Anodenart etwa derselbe Kieselsäuregehalt im Schlamm. In dem Falle, in welchem bei den Antimonlegierungen SiO_2 und Fluor genauer bestimmt wurden, ergaben sich 1,4 % SiO_2 und 0,9 % Fluor, letzteres in Gestalt von Bleifluorid. Das zeigt, dass an der Anode Bleisilikofluorid sich zersetzt hat, und zwar durch Hydrolyse, und dass durch Uebergang seiner Zersetzungsprodukte in den Anodenschlamm dieses Salz aus der Lösung verschwunden ist. Vergewärtigt man sich, dass in den Poren des Anodenschlammes gesättigte Lösungen von Bleisilikofluorid als vorhanden anzunehmen sind und hier in Berührung mit anodisch polarisiertem Blei stehen, so folgt, dass derartige eingeschlossene Lösungen basisch werden können, dann aber muss die wiederholt erwähnte Hydrolyse des Salzes eintreten und Kieselsäure und Fluorblei sich abscheiden.

In bester Uebereinstimmung hiermit steht die immer wieder von mir gemachte Beobachtung, dass nur da, wo etwas grössere Mengen von Anodenschlamm auf den Anoden verblieben, wo also ein Abschluss gewisser Teile der Bleisilikofluoridlösung geschehen konnte, Kieselsäure an der Anode sich abschied, dass aber an Anoden aus Reinblei dies niemals erfolgte.

Bemerkenswert ist übrigens, dass auch freie Kieselfluorwasserstoffsäure bei der Elektrolyse zwischen Platinelektroden, Kieselsäure und Flusssäure liefert, wie folgender Versuch Nr. 40 lehrt: Bei ihm wurden 250 ccm Kieselfluorwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,267 während 19 Stunden mit 0,45 Amp., $D_A = D_K$ etwa = 0,01 Amp/qcm, elektrolysiert. Es wurden dabei 0,1841 g SiO_2 als gallertiger Niederschlag abgeschieden, und der Elektrolyt hatte den eigentümlichen Geruch nach Flusssäure, welche die Glaswände angegriffen hatte.

Bei dieser Gelegenheit wurden auch die Stromausbeuten festgestellt, mit denen Blei an der Kathode aus saurer Bleisilikofluorid-

1) Treadwell, Quantitative Analyse.

lösung abgeschieden wird und mit der es von einer reinen Anode aus in Lösung geht.

Ich verwendete dabei als Anoden und Kathoden reines Blei, welches ich bei den früheren Versuchen durch elektrolytische Raffination erhalten hatte.

Als Elektrolyt verwendete ich einmal einen solchen, welcher dem lange Zeit hindurch gebrauchten entsprach, d. h. einen mit etwa 4% Blei und 8% freier Säure, alsdann einen mit etwa 8% Blei und 4% freier Säure. In das Bad hängte ich nur je eine Anode und eine Kathode. Der Elektrolyt wurde auch hier durch ein Rührwerk bewegt. In den Stromkreis schaltete ich ein Kupfercoulometer mit der Oettel'schen Füllung.

Versuch 41. Elektrolyt: etwa 4% Blei, 8% freie H_2SiFl_6 . $D_K = 1,07$ Amp/qdm. Dauer: 15 Stunden. Stromstärke: 0,21 Amp.

Abgeschieden: 4,2067 g Kupfer, entsprechend 3,549 Amp.-Stunden und 13,702 g Blei.

In Lösung gingen: 13,71 g Blei = 100,05%, abgeschieden: 13,50 g Blei = 98,52% der theoretischen Menge.

Versuch 42. Kleinere Stromdichte. $D_K = 0,59$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,08 Amp. Dauer: 3 Stunden. Klemmenspannung: 0,15 Volt.

Abgeschieden: 0,3156 g Kupfer, entsprechend 0,2663 Amp.-Stunden.

In Lösung gingen: 1,051 g Blei = 102,22%, abgeschieden: 0,9984 g = 97,11% der theoretischen Menge.

Versuch 43. Höhere Stromdichte. $D_K = 1,55$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,23 Amp. Dauer: 2 Stunden 38 Minuten.

Abgeschieden: 0,6885 g Kupfer, entsprechend 0,581 Amp.-Stunden.

In Lösung gingen: 2,2740 g Blei = 101,37%, abgeschieden: 2,2120 g = 98,60% der theoretischen Menge.

Versuch 44. Elektrolyt enthält 7,9% Blei und 3,6% freie H_2SiFl_6 . Stromverhältnisse wie bei Versuch 43. $D_K = 1,55$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,23 Amp. Dauer: 3 Stunden 25 Minuten. Spannung: 0,7 Volt.

Abgeschieden: 0,8949 g Kupfer, entsprechend 0,7551 Amp.-Stunden.

In Lösung gingen: 2,9600 g Blei = 101,52%, abgeschieden: 2,8292 g = 97,04% der theoretischen Menge.

Man sieht also, dass an der Kathode der Bleiniederschlag seiner Menge nach ein wenig kleiner ist, als er der Strommenge entspräche, an der Anode aber etwas mehr Blei in Lösung geht. Letzteres hängt jedenfalls von der Einwirkung des Luftsauerstoffs ab, welcher Blei oxydiert, ersteres dürfte von geringer H^+ -Ent-

ladung herrühren. Beide Momente vermindern die freie Säure im Elektrolyten.

Da aber bei der an der Anode vor sich gehenden Zersetzung

$PbSiFl_6 + 2H_2O = PbFl_2 + 4HFl + SiO_2$
vielleicht auch etwas freie Säure aus den Poren des Anodenschlammes in den äusseren Elektrolyten gelangen kann, ist die Gesamtänderung des Säuregehaltes nur gering.

E) Versuche mit Legierungen von Blei und Platin.

In der Einleitung wurde hervorgehoben, dass mit Hilfe der elektrolytischen Bleiraffination die Aufarbeitung von Platiniridium möglicherweise sehr vereinfacht werden könne. Nachdem im Vorangehenden die Bedingungen für die elektrolytische Raffination auch stark verunreinigten Bleies geklärt waren, wurde nun die elektrolytische Aufarbeitung einer zehnprozentigen Bleiplatinlegierung, wie sie bei der Platin- und Iridiumseparation nach Deville und Debray erhalten wird, und zwar ohne Iridiumzusatz untersucht.

Es musste festgestellt werden, ob eine solche Legierung bei ihrer elektrolytischen Raffination reines Blei liefert, und ferner, ob im Schlamm der Hauptsache nach Platin ohne erhebliche Bleimengen zurückbleibt. Die Darstellung solcher Legierungen ist bereits geschildert worden.

Die Bestimmung des Platins führte ich genau nach dem von Treadwell angegebenen Verfahren¹⁾ aus. Ich machte dabei nur die Abweichung, dass ich den mit Alkohol gewaschenen Niederschlag von Platinsalmiak direkt im Porzellantiegel vorsichtig glühte und dann so das Platin bestimmte.

Versuch 45. Die als Anode gebrauchte Legierung enthielt 10,01% Platin. Die Versuchsanordnung war gleich den früheren. Zusammensetzung des Elektrolyten: 8,32% Blei, 9,86% freie H_2SiFl_6 . $D_A = 0,59$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,28 Amp. Dauer: 16 Stunden. Gelatinezusatz: 0,1 g pro Liter.

Das an der Kathode ausgeschiedene Blei hatte eine sehr gute Beschaffenheit, und in 6,5 g desselben konnte kein Platin nachgewiesen werden. Während bei den Elektrolysen anderer Legierungen eine mehr oder weniger grosse und leicht entfernbare Schlammsschicht die Anoden bedeckte, so war davon hier nichts zu bemerken. Die Anode hatte ihre Form und die glänzende Oberfläche beibehalten. Nur mit einem Messer war ein festsitzender, aus deutlichen Kristallen bestehender Beschlag abzulösen. Dieser enthielt, wie mir ein Lösen in Salpetersäure bewies, Blei und Platin. Weil darin scheinbar

1) Treadwell, Quantitative Analyse.

noch viel Blei zugegen war, entfernte ich diese Schicht nicht weiter, sondern benutzte die Anode zu einem weiteren Versuch, um derselben möglichst viel Blei zu entziehen.

Versuch 46. Stromdichte und Versuchszeit wurden erhöht. $D_A = 1,07$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,5 Amp. Dauer: $18\frac{1}{2}$ Stunden.

Auch hier bildete das Kathodenblei ein schönes, in seiner Struktur ganz feinkörniges Blech. In 6 g dieses Bleies war kein Platin zu finden. Aeusserlich war auch bei dieser Elektrolyse die Anode in ihrer Form gleich geblieben.

Die durch die beiden Elektrolysen gewonnenen Mengen dieses Schlammes wurden von dem Rest der ursprünglichen Legierung vollständig getrennt, gewaschen, im Vakuumexsikkator getrocknet und zur Analyse verwendet. Beim Abkratzen des Schlammes fand ich, dass unter der die Anode überziehenden Metallhaut fast die ganze Legierung bis auf eine dünne Seele, bereits korrodiert war.

Die den Schlamm bildenden Kristalle erweckten in mir den Gedanken, wir könnten es in der Legierung mit einer chemischen Verbindung von Platin und Blei zu tun haben; dass also die Platinbleilegierungen sich bei anodischer Auflösung ähnlich wie z. B. Zinnkupfer-¹⁾ oder Kadmiumkupfer-Legierungen²⁾ verhielten, aus denen ebenfalls kristalline Anodenschlämme von Kupferzinn-, bezw. Kupferkadmium-Verbindungen erhalten wurden.

Eine Blei- und Kieselsäurebestimmung des Schlammes ergaben als Mittel:

Kieselsäure	0,16 %
Blei	70,45 %

Wenn man annimmt, dass eine der Kieselsäure entsprechende Menge Fluor in Form von $PbFl_2$ im Schlamm vorhanden ist, und, dies in Berücksichtigung ziehend, das Platin aus den gefundenen Zahlen als das zu 100 % fehlende berechnet, so erhalten wir für Blei und Platin die Atomverhältnisse

$$Pt : Pb = 0,150 : 0,337, \\ 1 : 2,23.$$

Es entsprächen somit die Kristalle wahrscheinlich der Verbindung $PtPb_2$, welche noch durch überschüssiges Blei verunreinigt wäre.

Zur genaueren Feststellung der Zusammensetzung, dieser in der Platinbleilegierung möglicherweise vorhandenen Verbindung beider Metalle, machte ich einen besonderen Versuch.

Versuch 47. Zur Elektrolyse verwendete ich eine Platinbleilegierung mit etwa 10 % Platingehalt. Gewicht der Legierung: 71,5 g, Versuchsanordnung gleich wie bei Versuchen 45

und 46. $D_A = 1,07$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,45 Amp. Dauer: 24 Stunden.

Der Anodenschlamm, welcher sorgfältig entfernt und gewaschen wurde, bestand wieder aus Kristallen in Form von schönen, glänzenden Blättchen. Er wurde im Wasserstoffstrom getrocknet und analysiert.

Resultat der Analyse:

Kieselsäure	1,08 %
Blei	65,30 %
Platin	32,93 %

Setzt man den an 100 % fehlenden Rest bei dieser Analyse, also 0,69 %, als Fluor in Rechnung, welches wieder als Bleifluorid anzunehmen ist, so ergibt sich für die Legierung das Atomverhältnis:

$$Pt : Pb = 0,168 : 0,297 \\ 1 : 1,77.$$

Die Zahlen geben uns kleinere Werte für Blei als dies bei der vorigen Analyse der Fall. Es ist aber auch klar, dass wir hier nur mit Annäherungswerten rechnen können. Erstens haben wir es in der Legierung nicht bloss mit der Platinbleiverbindung zu tun, sondern auch mit einzelnen Bleiteilchen, von denen einige vom Schlamm eingeschlossen werden können. Andererseits kann aber auch die Verbindung leicht etwas Blei abgeben.

Man überzeugt sich, dass der Verbindung, den Zahlen nach zu schliessen, am ehesten die Formel $PtPb_2$ zukommt¹⁾.

Unser Anodenschlamm enthält, wie sich leicht berechnet, noch etwa $\frac{2}{9}$ des in der Anode ursprünglich vorhandenen Bleies. Das Auftreten der Platinverbindung macht also die elektrolytische Aufarbeitung einer Platinbleilegierung zu einer unvollständigen. Es wurde daher versucht, ob vielleicht mit Hilfe einer sehr hohen Strömdichte es möglich sei, mehr Blei aus der Anode herauszuschaffen, in der Erwartung, dass nur eine starke Erhöhung des Anodenpotentials auch das Blei aus der Verbindung in Lösung führen könnte.

Bei der vorhergehenden Versuchsanordnung wäre es nicht angängig gewesen, eine starke Vergrösserung der Strömdichte herbeizuführen, da diese dann die kathodische Abscheidung des Bleies ungünstig beeinflusst hätte. Um nun die anodische Strömdichte zu vergrössern, wurde die Anode zu einem cylindrischen Stab gegossen und als Achse in der Mitte der einen Cylindermantel bildenden Kathode eingesetzt.

Versuch 48. In einer Graphitform goss ich eine Anode von 6,4 cm Höhe und 1,3 cm Durchmesser als Stab, sie bestand ebenfalls aus einer Legierung, enthaltend etwa 10 % Platin.

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie 10, 309.

2) Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 135.

1) Ueber das Vorkommen von kristallinischen Platinbleiverbindungen siehe Mylius und Fromm. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 27, 639.

Als Elektrolysiergefäß diente ein Becherglas. Ein Eisencylinder, welcher den Glaswandungen angepasst war, diente als Kathode. Auf diese Weise erhielt ich eine sehr grosse Kathodenoberfläche von 168 qcm. Der Elektrolyt war derselbe wie bei den vorigen Versuchen. Machte ich jetzt die Stromdichte an der Kathode wie sonst wieder $D_K = 1,07$ Amp/qdm, so belief sich an der central angeordneten Anode die Stromdichte auf $D_A = 6,5$ Amp/qdm. Stromstärke: 1,8 Amp. Dauer 13 Stunden.

An der Kathode war über einem schönen glatten Bleiniederschlag am Schluss des Versuchs eine schwammige Schicht von Blei zu finden. Die Stromstärke war gesunken und der Elektrolyt sehr warm geworden. Auf dem Gefässboden, sowie an der Anode sassen braune, teils körnige, teils pulverige Massen. Die Analyse derselben ergab Bleisuperoxyd. Die Beobachtung einer Gasentwicklung an der Anode war mir hier, da der Versuch nachts ging, entgangen.

Der Versuch zeigte, dass sich anfänglich anodisch Blei löste und sich auch vollkommen glatt an der Kathode niederschlug. Dies geschah aber nur, solange der Strom noch lösliche Bleiteilchen an der Anode vorfand. Es bildete sich dann ein Ueberzug über der Legierung, der aus lauter unlöslichen Teilchen bestand und den Strom nur noch dadurch durchliess, dass er an der Anode Superoxyd bildete, bezw. Sauerstoff entwickelte. Dadurch verarmte die Lösung immer mehr an Blei, und schliesslich schied sich auf der Kathode eine schwammige Schicht über dem zuerst glatten Bleiniederschlag ab.

Diese Stromdichte musste hiermit schon wieder zu hoch sein für eine vollkommene Bleiabscheidung, es wurde deshalb der Versuch bei einer mittleren Stromdichte nochmals wiederholt mit demselben Elektrolyten.

Versuch 49. $D_A = 0,26$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,45 Amp. $D_K = 1,6$ Amp/qdm.

Den Gang der Elektrolyse verfolgte ich am Voltmeter. Während 2 Stunden 10 Minuten war die Spannung etwa 0,5 Volt, stieg dann aber allmählich, bis sie am Schluss 3 Volt betrug.

Da auch diesmal an der Kathode zuerst eine schöne, nachher eine schwammige Metallfläche, sowie an der Anode Bleisuperoxydbildung auftrat, so schien mir tatsächlich nur noch die Möglichkeit zu bestehen, dass die Platinbleilegierung, sobald das leichter lösliche Blei entfernt ist, den Rest der Legierung wie eine Haut überzieht und ihrerseits zur unlöslichen Anode, gleich einer Platinelektrode, wird. Und zwar wird es dann das Blei der schon beschriebenen Verbindung $Pt Pb_2$ sein, welches darin einen so niederen Lösungsdruck hat, dass auch bei

hoher Stromdichte sich dasselbe nicht mehr löst, so dass das zur Sauerstoffentwicklung erforderliche Potential erreicht wird. Bei diesem Versuch trat auch wirklich Sauerstoffentwicklung auf. Daneben entstand Bleisuperoxyd. Dass dieses nicht nur aus der Anode, sondern auch aus dem Elektrolyten stammt, ergab folgender Versuch.

Hängte ich an Stelle der Platinbleilegierung ein Platinblech als Anode in den eben benutzten Elektrolyten ein, so stieg die Spannung, die Anode überzog sich mit einer Schicht von Bleisuperoxyd. Dies bewies mir, dass sich Platinbleilegierung und Platin tatsächlich gleich verhalten.

Es war also auch auf die Weise nicht möglich, die Platinbleilegierung zu zerlegen.

In Erwartung einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit führte ich schliesslich noch einen Versuch bei erhöhter Temperatur aus und versuchte so einen anodischen Angriff der Platinbleiverbindung bei höheren Stromdichten zu erzielen.

Versuch 50. Elektrolyt: vorige Lösung, welcher wieder ein Gehalt von 100 g Blei im Liter gegeben war. Die Anode von Versuch 49 wurde direkt weiter verwendet. $D_K = 0,26$ Amp/qdm. Stromstärke: 0,45 Amp. $D_A = 1,6$ Amp/qdm. Dauer: 29 Stunden. Temperatur 60°.

Die Spannung betrug in den ersten 2 Stunden 0,2 Volt, stieg aber von da an bis zum Schluss konstant und war auf 2 Volt. Im übrigen waren die Resultate absolut gleich geblieben wie oben. Der Versuch wurde dann unterbrochen und der Anodenschlamm analysiert.

Schlammanalyse Mittel von zwei Bestimmungen.

Kieselsäure	1,58 ⁰ / ₀ ,
Blei	61,31 ⁰ / ₀ ,
Platin	37,36 ⁰ / ₀ .

Der Schlamm war also nur wenig bleiärmer als die Verbindung. Es gelang also nicht, durch Elektrolyse in kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung die gewünschte weitgehende Wiedergewinnung des mit dem Platin zusammengeschmolzenen Bleies durchzuführen.

Wollte man diesen Weg zur Aufarbeitung einer etwa 10% Platin enthaltenden Platinbleilegierung einschlagen, so würde man zunächst durch Elektrolyse die Anode auf die Platinbleiverbindung $Pt Pb_2$ hin verarbeiten und etwa 78% des Bleies der Anode an der Kathode gewinnen. Den kristallinen Anodenschlamm würde man dann mit verdünnter Salpetersäure zersetzen, wobei das sehr bleiarme, schwarze Platinpulver zurückbleibt, welches auch bei der unmittelbaren Auflösung der ganzen Bleiplatinlegierung gewonnen wird. Da mir dieser doppelte Weg verhältnismässig umständlich erschien, im

Vergleich zu dem von mir angestrebten Verfahren, habe ich die Trennung des Platins und Iridiums mit Hilfe der Elektrolyse nicht weiter verfolgt. Will man sie ausführen, so ist ja klar, dass das Iridium leicht im Anodenschlamm zurückbleiben wird, und dass es aus diesem ohne weiteres nach Deville und Debray zu gewinnen ist.

Meine Versuche zeigen aber auch klar, worauf die Trennung des Platins und Iridiums bei diesem Verfahren beruht. Das Platin kristallisiert aus der Legierung als die zuerst durch die vorstehenden Versuche nachgewiesene Verbindung $PtPb_2$, das Iridium aber als solches aus. Das beim Angriff jener Verbindung durch Salpetersäure verbleibende Platin ist in verdünntem Königswasser sehr leicht, die Iridiumkristalle aber gar nicht löslich.

F) Resultate des zweiten Teils.

1. In kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung kann man Anoden aus einer Kupferbleilegierung, welche das Maximum von in Blei löslichem Kupfer enthält, bei Stromdichten von 0,5 bis 1,5 Amp/qdm zu reinem Blei elektrolytisch raffinieren, während an der Anode ein noch etwa 10% Blei enthaltender Anodenschlamm verbleibt.

2. Eine Legierung von Blei und Wismut, enthaltend 12% Wismut, kann bei 0,5 bis 1,5 Amp/qdm auf Reinblei und einen etwa 20% Blei enthaltenden Anodenschlamm verarbeitet werden. Steigert man den Wismutgehalt auf

26%, so gelingt die elektrolytische Raffination im gleichen Umfange nur noch bei Stromdichten von 0,5 bis 1 Amp/qdm. Geht man mit der Stromdichte weiter, so löst sich auch Wismut an der Anode und scheidet sich an der Kathode aus.

3. Antimonbleilegierungen mit 10% Antimongehalt sind nur bei Stromdichten von 0,5 bis 1 Amp/qdm auf Reinblei zu verarbeiten, wobei ungefähr 30% Blei im Antimonschlamm bleiben. Bei 1,5 Amp/qdm geht Antimon an der Anode in Lösung und scheidet sich kathodisch neben Blei aus.

4. Legierungen von Blei und 10% Platin geben bei der Raffination in kieselfluorwasserstoffsaurer Lösung an der Kathode reines Blei, an der Anode einen Schlamm, welcher aus der kristallinen Verbindung $PtPb_2$ besteht. Letztere lässt anodisch nicht mehr erhebliche Bleimengen in Lösung gehen.

5. Hand in Hand mit der elektrolytischen Raffination von Bleilegierungen geht eine allmähliche Zersetzung des Elektrolyten, indem an der Anode $PbSiF_6$ zerfällt und SiO_2 und PbF_2 gibt, welche im Anodenschlamm auftreten.

6. Die kathodischen Stromausbeuten betragen durchschnittlich 98%, die anodisch in Lösung gehenden Bleimengen dagegen bei Anwendung von reinem Blei stets etwas mehr als 100%. Dies bedingt einen langsamen Verbrauch der freien Kieselfluorwasserstoffsäure im Elektrolyten.

TECHNISCHES REPERTORIUM.

ZEITSCHRIFTEN-AUSZÜGE.

Electrochemical Industry (April 04), 137 — 138. L. W. Wickes. The relation between Arsenic and Electromotive Force in Copper Electrolysis. Der schädliche Einfluss des Arsens im Elektrolytkupfer veranlasste Verf., die Bedingungen auszuarbeiten, unter denen Arsen kathodisch entsteht. Er elektrolysierte eine Lösung von $CuSO_4 + H_2SO_4$ mit Anoden aus arsenhaltigem Cu; der As-Gehalt des Cu betrug 3,56, 2,24 oder 0,96%. Er fand, dass der Gehalt des Kathodenkupfers an As bei konstanter Stromdichte unabhängig sei von der Spannung. Die Spannung variierte Verf., indem er die Elektroden bei konstant gehaltener Stromstärke mehr oder weniger weit auseinander schob. Es ist das ein häufig wiederkehrender Fehler, denn in Wirklichkeit lässt sich wohl die Spannung des ganzen Bades durch dieses Verfahren variieren, nicht aber das Potential an den einzelnen Elektroden. Der Schluss des Verf., dass der As-Gehalt von der Spannung direkt nicht abhängig sei, ist also nicht bindend. Nach Unterbrechen des Hauptstromes zeigte das Element stets eine Polarisationsspannung in derselben Richtung wie der Hauptstrom. Das ist nach Ansicht des Referenten so merkwürdig, dass genauere Versuche darüber erwünscht wären. Verf. glaubt, dass der Einfluss der Stromdichte auf den As-Gehalt des Kathodenkupfers der Hydrolyse des anodisch gebildeten As-Sulfates zuzuschreiben sei; diese Hydrolyse soll so langsam eintreten, dass bei hohen Stromdichten das As

schneller als Kation zur Kathode kommt, bevor die Hydrolyse eingetreten ist, dass dem Salz aber bei niedriger Stromdichte Zeit zur Hydrolyse und zum Verschwinden der As-Kationen bleibt. Auch diese Erklärung bedarf nach Ansicht des Referenten einer weiteren Prüfung.

H. D.

ib. 138 — 139. P. Mc. N. Bennie. Aluminium: A New Process of M. Gustave Gin. Eine Beschreibung des im vorigen Jahre in der L'Industrie Electro-Chimique beschriebenen Verfahrens. H. D.

ib. 139 — 145. R. S. Hutton und J. E. Petavel. Preparation and Compression of Pure Gases for Experimental Work. Der Artikel (ein Auszug aus anderen Veröffentlichungen) enthält die Beschreibung für die Darstellung und Anwendung des Wasserstoffes, des Stickstoffes, des CO, des Aethylens und verschiedener anderer Gase. Die Apparate, die Verf. beschreibt, sind Laboratoriumsapparate zur Darstellung und Reinigung von etwa einem Liter pro Sekunde. Wasserstoff wird aus Zn- und As-freier H_2SO_4 gemacht. N_2 wird am besten dargestellt, indem man Luft und NH_3 über rotglühendes Cu leitet. NH_3 muss im Ueberschuss sein, sonst entstehen Stickstoffoxyde. Das so gewonnene N_2 enthält etwa 4% H_2 . CO entsteht aus käuflicher Ameisensäure und konzentrierter H_2SO_4 , Temperatur 150 bis 170°. Aethylen wird aus Methylalkohol und H_2SO_4 gemacht, zwischen 160 und 165°. Bei hoher Tempe-