DIE ELEKTROLYTISCHE AUSFÄLLUNG VON METALLISCHEM BLEI AUS LÖSUNGEN UND DIE BLEISCHWAMMBILDUNG.

Von L. Glaser.

ie technische Gewinnung von metallischem Zink durch Elektrolyse wird in hohem Grade durch das Auftreten des sogen. Zinkschwamms weniger einfach als die entsprechende Elektrolyse des Kupfers. Es ist von vielen Forschern, besonders aber durch die Arbeiten Foersters, mit grosser Klarheit nachgewiesen worden, dass zur Abscheidung von kompaktem metallischen Zink gewisse Bedingungen einzuhalten sind. F. Foerster und O. Günther¹⁾ kamen in einer Arbeit über die Elektrolyse von Zinkchloridlösungen zu dem Schluss, dass nicht die Bildung einer Wasserstoffmetall-Legierung die Schwammbildung bedingt, sondern dass Zinkschwamm in neutraler oder schwach basischer Zinksulfat- oder Zinkchloridlösung entsteht, wenn bei gleichzeitiger Entladung von Zink- und Wasserstoffionen an der Kathode durch die zurückbleibenden *OH*-Ionen basische Salze entstehen, deren Löslichkeitsprodukt überschritten wird. Hierdurch wird das gleichmässige Ankrystallisieren des Zinks an der Kathode gestört und der Zinkschwamm gebildet. Diese Ansicht glauben die Verfasser in einer zweiten Arbeit²⁾ aufgeben zu müssen, weil hiernach in alkalischer Lösung metallisches Zink in fester Form erhalten werden müsse, was jedoch keineswegs der Fall war. So sieht man, dass die Vorgänge bei der Elektrolyse von Zinksalzlösungen keineswegs völlig geklärt sind.

Interessant ist es deswegen, die elektrolytische Abscheidung eines anderen schwammbildenden Metalls, des Bleis, mit in den Bereich der Untersuchungen zu ziehen, da man von den hier gefundenen Resultaten wieder Schlüsse auf die bei der Zinkabscheidung vorkommenden Vorgänge an der Kathode ziehen kann.

Die elektrolytische Behandlung von gelösten Bleisalzen ist allerdings technisch nicht von

so grossem Interesse, wie die Zinkelektrolyse, doch können Verhältnisse vorkommen, wo eine Gewinnung auf diesem Wege nicht ausgeschlossen ist. Hauptsächlich fällt hier die grosse Differenz der Atomgewichte von Zink und Blei, 65, bzw. 206, ins Gewicht. Nimmt man nach Borchers an, dass 100 kg Zink ca. 300 bis 450 PS-Stunden, also rund 375 PS-Stunden gebrauchen, so müssen zur Abscheidung der gleichen Menge Blei nur ca. 117 PS-Stunden aufgewendet werden, gleiche Klemmenspannung vorausgesetzt. Dies ist aber um so schwerwiegender, als nach den letzten Marktberichten der Preis für 100 kg Zink 44,50 Mk., für 100 kg Blei 35,50 Mk. beträgt. Leider ist die Anzahl der leicht löslichen Bleisalze nicht so zahlreich, wie die entsprechenden Zinksalze und deswegen ein Auslaugen des Bleies aus Mineralien, die nur geringe Prozente Metall enthalten, nicht so einfach.

Becquerel¹⁾, der wohl zuerst die Trennung von Silber und Blei auf elektrochemischem Wege versuchte, denn nur um diese handelt es sich bei allen Verfahren, behandelt die silberhaltigen Bleierze vorher so, dass sie in einer konzentrierten Chlornatriumlösung löslich sind. Diese Verbindungen sind das Bleisulfat und das Silberchlorid. Durch Einhängen von Blei- oder Zinkplatten in diese Lösung scheidet er zuerst das Silber ab. Verstärkt er danach den Strom, so kann er auch Blei abscheiden. Nach diesem Verfahren wurden in 24 Stunden ca. 2 kg Silber gewonnen bei Anwendung von Erzmengen bis zu 1000 kg. Nach einem weiteren Bericht²⁾ sind nach dieser Methode in Paris 20000 kg Erze mit Erfolg verarbeitet worden.

In anderer Weise will Keith³⁾ zu demselben Resultat kommen. Er zersetzt silberhaltiges Werkblei in einer Lösung von Bleiacetat. Der

1) Zeitschr. für Elektrochemie 5, 16 bis 23.

2) Zeitschr. für Elektrochemie 6, 301 bis 303.

1) Compt. rend. 1854, 26.

2) Dinglers polyt. Journal, Bd. CXVII, 1869, S. 471.

3) Engineering and Mining Journal 1878, S. 26.

an der Kathode sich bildende Bleischwamm wird herausgeschaufelt. An der Anode finden sich im Schlamm die Edelmetalle, auch Eisen und Kupfer, die in einem anderen Prozess getrennt werden. Ich werde im folgenden auf diese Arbeit noch zurückkommen. Der sehr voluminöse Bleischwamm füllt rasch die Bäder an, die Verarbeitung desselben auf metallisches Blei ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Wir sehen demnach, dass eine technische Verarbeitung von Bleisalzlösungen auf elektrolytischem Wege durch die Schwammbildung sehr erheblich erschwert wird, besonders da das Blei sich gewöhnlich in Form von Aesten absondert, die binnen kurzer Zeit zwischen Anode und Kathode Kurzschluss veranlassen können, da sie auch durch die Diaphragmen rasch hindurchwachsen.

Im folgenden will ich an der Hand von Versuchen erörtern, unter welchen Bedingungen man festes Blei an der Kathode bekommen muss, und im Anschluss daran die Natur des sogenannten Bleischwammes untersuchen. Da nun Zinkschwamm und Bleischwamm fast unter denselben Bedingungen entstehen, so will ich es versuchen, die hier gefundenen Resultate mit denen von Foerster und Günther in Einklang zu bringen.

Die Untersuchung wird sich erstrecken auf die elektrolytische Abscheidung aus sauren, neutralen und alkalischen Lösungen.

Die sauren Lösungen.

Für die Abscheidung eines Metalls an der Kathode sind neben der Konzentration der Metallionen des Elektrolyten in erster Linie die elektrolytischen Kathodenpotentiale maassgebend. Unter der Annahme, dass Wasserstoff gegen eine Lösung von normalem Wasserstoffionengehalt das Potential 0 hat, finden wir als Lösungstension für Zink gegen eine Lösung von normalem Zinkionengehalt $= +0,770$ Volt, für eine entsprechende Bleilösung aber den Wert $0,148$ Volt. Unter Berücksichtigung dieser Werte müsste man eigentlich annehmen, dass eine Ausfällung von Zink aus einer schwachsauren Lösung unmöglich ist, da ja genügend Wasserstoffionen bei einem bedeutend niedrigeren Potential entladen werden können. Erst bei der hypothetischen normalen Zinkhydroxydlösung $Zn(OH)_2$ ist Wasserstoff auf $+0,8$ Volt aufgerückt und müsste deswegen

Zink aus dieser Lösung ohne Abscheidung von Wasserstoff gewonnen werden können. Nun zeigt aber die Erfahrung, dass es trotzdem gelingt, Zink ebenso wie Blei aus schwach saurer Lösung abzuscheiden, ohne dass eine merkbare Wasserstoffentwicklung sich geltend macht. Durch die Untersuchungen von Caspari¹⁾ ist nun dieser scheinbare Widerspruch aufgeklärt worden. Er fand, dass sichtbar Wasserstoff nur am Platin bei einem Potential, das von 0 nicht viel verschieden war, entwickelt würde; bei den meisten anderen Metallen muss eine dem betreffenden Metall eigentümliche Konstante, die sogenannte Ueberspannung, dem Werte 0 noch hinzugefügt werden, um Wasserstoff sichtbar in Bläschenform zu erhalten. Für Zink findet Caspari $0,7$ Volt, für Blei $0,64$ Volt, beide also mit sehr hohen Ueberspannungen. Ob diese Werte wirklich so hoch wie angegeben sind, oder kleiner, thut nichts zur Sache. Jedenfalls ist eine starke Verzögerung der Wasserstoffentwicklung sicher zu erkennen. Die im folgenden angegebenen Versuche scheinen ebenfalls für eine solche zu sprechen. Während nun Zink aus schwach saurer Lösung nur innerhalb des sogenannten Ueberspannungsgebietes abgeschieden werden kann, da seine Lösungstension die des Wasserstoffes um $0,77$ Volt überragt, kann man beim Blei schon Verhältnisse schaffen, die eine Abscheidung von Wasserstoff auch gesetzmässig nicht mehr zulassen. Es gelingt leicht, Bleinitratlösungen herzustellen, die ein- bis zweifach normal sind. Vermindere ich die Wasserstoffionen-Konzentration des Bades auf $1/1000$ normal, so kann aus dieser Lösung, ohne dass man die Ueberspannung zu Hilfe nimmt, nur Blei und kein Wasserstoff ausgeschieden werden. Verstärke ich allerdings den Säuregehalt bedeutend, so kann man dann bei Stromdurchgang an der Kathode eine Abscheidung von Gasbläschen beobachten.

Wenn nun bei der Abscheidung eines Metalls im Bade bei Stromdurchgang Säure verbraucht wird, so ist das ein Zeichen dafür, dass Wasserstoffionen bei der Elektrolyse ihre Ladung abgeben.

Wie der Versuch zeigt, ist ein Ansäuern des Bades unbedingt notwendig, um

1) Caspari, Zeitschr. für Elektrochemie 1898.

glänzendes, homogenes Blei an der Kathode abzuscheiden.

Die Abnahme der Säurekonzentration.

Eine konzentrierte Lösung von Bleinitrat wurde ganz schwach angesäuert und mit einem Strom von 0,4 Amp. pro Quadratdecimeter und 0,1 Volt Spannung während einer Reihe von Stunden elektrolysiert. Die zur Abscheidung von festem Blei gefundenen Bedingungen, welche im folgenden genauer dargelegt werden, wurden eingehalten. Nachdem das Kathodenblei etwa 2 mm stark geworden war, wurde die Platte herausgenommen, und es ergab sich, dass besonders der obere Teil der Platte nicht aus reinem Blei bestand, sondern mit Oxyd durchsetzt war, obwohl eine Schwammbildung noch nicht zu erkennen war.

Scheinbar haben wir es hier mit dem Einfluss des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft zu thun, der in die Lösung diffundiert und oxydierend wirkt. Die in dem Bade befindlichen Wasserstoffionen werden nun auch bei bedeutend niedrigerem Potential entladen und sich mit dem Sauerstoff zu Wasser vereinigen.

Der Beweis, dass ebenfalls wie bei andern elektrolytischen Prozessen die Säure langsam verschwindet, wurde in folgender Weise geführt:

Bei Verwendung von Platinelektroden fällt aus einer stark sauren Bleinitratlösung bei der Elektrolyse an der Kathode Wasserstoff, an der Anode das gesamte Blei als Bleisuperoxyd aus. Hierauf beruht ja bekanntlich die analytische Bestimmung des Bleis als Bleisuperoxyd. Vermindere ich die Säurekonzentration, so kann an der Kathode auch Blei niedergeschlagen werden. Ob $\overline{Pb}O_2$ -Ionen in Lösung sind oder Bleisuperoxyd durch sekundäre Reaktionen gebildet wird, soll hier dahingestellt bleiben.

Arbeitet man mit einer löslichen Bleianode, so werden an dieser die NO_3 -Ionen und Bleiionen zusammen Bleinitrat bilden, kathodisch wird meist Wasserstoff abgeschieden. Dieser Vorgang geht nun weiter, bis ein grosser Teil der Wasserstoffionen heraus elektrolysiert ist. Nun scheidet sich immer mehr Blei ab, und man kommt in ein Gebiet, wo scheinbar kein Wasserstoff mehr abgeschieden wird. Ist nun in dem Gebiete der sogenannten Ueberspannung absolut die Abscheidung von Wasserstoff ausgeschlossen,

so muss auch eine Abnahme der nunmehr vorhandenen Säure ausgeschlossen sein.

Versuch: In einem Zersetzungsgefässe, das etwa 500 ccm fasste, befand sich als Kathode ein blankes Kupferblech von etwa 50 qcm Oberfläche, als Anode ein gleich grosses Bleiblech. Die Lösung enthielt im Liter 400 g Bleinitrat und 100 g Natriumnitrat. Die freie Säure betrug 6,3 g HNO_3 im Liter, eine Zehntel-Normal-Lösung. Durch Titration mit Kongorot konnte der Gehalt an freier Säure leicht ermittelt werden. Strom 0,8 Amp. pro Quadratdecimeter. Die Spannung betrug im vorliegenden Fall etwa 0,05 Volt, war also äusserst niedrig. Hieraus können wir schliessen, dass ein Prozess vor sich geht, der nur mit geringem Energieverbrauch verbunden ist. Es ist eben nur die Arbeit, welche notwendig ist, um Blei von der Anode nach der Kathode zu transportieren.

Die Abnahme der Säure ergibt sich aus folgender Tabelle:

Zeit	Gehalt an freier Säure
0 Stunden	6,3 g in 100 ccm
1 "	4,1 " " " "
2 "	2,5 " " " "
3 "	1,4 " " " "
4 "	1,2 " " " "
5 "	1,0 " " " "
6 "	1,0 " " " "

Wir sehen also, dass trotzdem die freie Säure im Bade allmählich verschwindet, und zwar anfangs schneller, später langsamer. Das an der Kathode abgeschiedene Blei zeigt nunmehr keine Spur mehr von Oxyd, sondern ist völlig homogen und glänzend. Es lässt sich auch genau so biegen, wie ein Bleiblech, ohne zu zerbrechen. Die Anionen scheinen im wesentlichen hier Bleinitrat gebildet zu haben, wodurch sich die Bäder allmählich konzentrieren; eine Entwicklung von Stickoxyden etc. konnte nicht beobachtet werden.

Da Borchers¹⁾ in der Besprechung der Arbeit von Keith annimmt, dass die hier verwendete Essigsäure sich im Laufe des Prozesses zersetzt, wurde auch diese, und zwar nun die Vorgänge an der Anode, untersucht.

1) Borchers: Elektrometallurgie, Blei.

In 100 ccm sind gelöst 55 g Bleiacetat und 14 g essigsäures Kali. Das Ganze wird mit etwas freier Essigsäure versetzt.

Anodisch müsste sich bei einer Zersetzung neben Wasser Kohlensäure bilden, die gasförmig entweichen müsste. Bei Verwendung von Bleianoden, die nicht zu sehr verunreinigt sind, tritt allerdings dieser Vorgang nicht ein, wie nachstehender Versuch beweist (Fig. 137):

Die an einer Seite offenen Flaschen sind durch ein Diaphragma aus Pergament *d* getrennt und durch Klammer *k* zusammengehalten. Die beiden Bleielektroden erhalten ihre Stromzuführung durch die beiden gut gedichteten Korke. In den Anodenraum ragt eine Glasröhre, die zum Teil mit Wasser gefüllt ist, so dass ein Druck im Innern ein Zurückweichen der Flüssigkeitssäule bewirken muss.

Fig. 137.

Obwohl nun mit einem Strom von 2 Amp. pro Quadratdecimeter gearbeitet wurde und mehrere Stunden der Versuch ging, konnte doch weder eine Entwicklung von Gas an der Anode bemerkt werden, noch zeigte sich in dem Glasrohr irgend welche Druckdifferenz an. Bei Verwendung von löslichen Anoden verschwindet demnach die freie Säure im Bade, aber Essigsäure und Salpetersäure bilden mit dem Anodenblei Bleiacetat, bzw. Bleinitrat, ohne sich merklich bei den angewandten geringen Spannungen weiter zu zersetzen.

Die Konzentration der Bleiionen und die Schwammbildung.

Behandelt man in der Kombination: kleine Bleikathode — verdünnte Bleisalzlösung — grosse Bleianode, mit steigender Spannung die Lösung, so findet man, dass die Kurve, mit *e* als Abscisse und *i* als Ordinate, nicht dem Ohmschen Gesetz gemäss linear ansteigt,

sondern allmählich abfällt. Es werden offenbar an der Kathode anfangs mehr Ionen abgeschieden, als nachgeliefert werden können. Ist die Spannung so niedrig, dass die anderen Kationen nicht mit ausgefällt werden können, so stellt sich ein Gleichgewichtszustand für jede Spannung ein. Steigert man letztere aber soweit, dass nunmehr das nächste Kation, in unserem Fall das Wasserstoffion, abgeschieden werden kann, so steigt die Kurve steiler an. Es ist bekannt, dass man deswegen beim Messen der Zersetzungsspannung die Menge der in Lösung befindlichen Kationen oder Anionen recht gross wählt. Hat man nun eine verdünnte Bleisalzlösung, so wird bei entsprechendem Strom dieselbe in der Nähe der Kathode bald an Bleiionen verarmen, und Wasserstoff wird abgeschieden werden. Im folgenden sind einige Versuche angegeben, die das oben Gesagte bestätigen.

Versuch 1. Die Lösung, welche in das früher beschriebene Zersetzungsgefäss eingefüllt wurde, hatte einen Gehalt von 0,5 g Bleinitrat in 100 ccm H_2O .

Die Lösungen von chemisch reinem Bleinitrat in Wasser tragen alle einen sauren Charakter, sie röten Lackmuspapier, enthalten also freie *H*-Ionen. Verdünnte Lösungen trübten sich manchmal, und es müssen die basischen Salze durch einige Tropfen Säure in Lösung gebracht werden. Strom = 0,4 Amp. pro Quadratdecimeter. Spannung = 4 Volt. Durch Zusatz von 0,8 g $NaNO_3$ sinkt die Spannung auf 1,67 Volt. Der Niederschlag ist sehr schwammig, und es scheiden sich hier an der Kathode weisse Flocken und Fäden ab. Daneben entwickelt sich auch Wasserstoff. Dadurch ist die Bildung von Bleihydroxyd, oder besser von basischen Bleinitratsalzen an der Kathode erwiesen. Der Bleiniederschlag bestand aus ganz feinen, mit dem blossen Auge nicht sichtbaren Teilchen.

Versuch 2. Die Lösung enthält nunmehr 6 g Bleinitrat in 100 H_2O und 4 g $NaNO_3$. Charakteristisch ist, dass nunmehr sofort die Spannung bei 0,4 Amp. pro Quadratdecimeter auf 0,1 Volt fällt. Es bilden sich an der Kathode feine Bleikristalle, dieselben lassen sich jedoch durch Darüberstreichen mit dem Finger entfernen. Der Niederschlag haftet also noch nicht fest, ist aber deutlich krystallinisch.

Das Bild verändert sich nicht wesentlich bei Anwendung von 8 g Bleinitrat und 4 g NaNO_3 in 100 ccm H_2O .

Versuch 3. Die Lösung enthält 25 g Bleinitrat und 10 g Natriumnitrat in 100 ccm H_2O . Die Spannung ist nunmehr 0,05 Volt bei gleichem Strom wie vorher. Ganz kleine, dicht nebeneinander liegende Krystalle, die sich nach einigen Stunden zu einem festen, homogenen Niederschlag vereinigen. Nur an den Rändern der Kathode befindet sich ein Kranz von dichten, festen Krystallen. Durch starkes Rühren konnte auch dies fast vermieden werden.

Versuch 4. In Lösung 35 g Bleinitrat und 10 ccm Natriumnitrat in 100 ccm H_2O . Es bildet sich ein dichter, festhaftender Ueberzug, der sich bei geeignetem Säurezusatz und entsprechender Laugencirkulation weiter verstärken lässt. Das abgeschiedene Blei ist von grosser Reinheit, ausser einer Spur Cu konnten nennenswerte Beimischungen nicht nachgewiesen werden.

Da ein Liter einer gesättigten Bleinitratlösung 461,49 g Salz enthält, so kann man die Konzentration noch steigern und den Strom infolgedessen etwas verstärken.

Mit gesättigten Bädern zu arbeiten ist nicht gerade empfehlenswert.

Da der Einfluss des zugemischten Natriumnitrats ebenfalls von Interesse ist, wurden der Reihe nach Versuche angestellt, die etwa alle 10 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in 100 ccm H_2O und dann 3 g, 10 g, 15 g, 20 g, und so weiter bis 40 g NaNO_3 in 100 ccm enthalten. Ebenso wie bei Bleinitrat konnte auch hier bei starker Konzentration ein besseres Anhaften und eine kompaktere Verbindung des Bleis an der Kathode konstatiert werden, so dass man als Norm auf-

stellen kann: Die Lösung muss hinreichend Bleikationen enthalten, muss aber entweder in Bezug auf Bleinitrat oder Natriumnitrat konzentriert sein.

Wie Foerster und Günther in ihrer Arbeit zeigten, besitzen Lösungen von Zinkchlorid ein grosses Lösungsvermögen für Zinkhydroxyd, besonders für basische Salze. Vier Teile Zinkchlorid lösen einen Teil ZnO auf.

Dieselben Erscheinungen zeigten sich auch bei dem Bleinitrat.

Es wurde frisch gefälltes Bleihydroxyd mit kochender Bleinitratlösung behandelt. Das Bleinitrat wirkt allerdings nicht so stark lösend wie Zinkchlorid, doch wurde konstatiert, dass bei Bleinitrat mit zunehmendem Gehalt der Lösung auch das Lösungsvermögen für basische Salze Hand in Hand ging.

Dieselbe Eigenschaft zeigt aber auch das Natriumnitrat in Lösung.

Versuch 5. Eine Lösung von 40 g Bleinitrat und 10 g NaNO_3 in 100 ccm H_2O wurde mit frisch gefälltem Bleihydroxyd kochend behandelt. Die heiss abfiltrierte Lösung zeigte immer noch eine schwach saure Reaktion. Beim Abkühlen fällt ein Teil des Bleies als basisches Salz wieder aus. Strom 0,4 Amp. Spannung 0,1 Volt.

Es tritt sofort deutliche Schwammbildung an der Kathode auf. Der Bleiniederschlag ist mit festen, zusammenhängenden Aesten versehen. Man bemerkt auch in der Nähe der Kathode das Auftreten von weissen Wolken. Hiermit ist festgestellt, dass die Lösung durch Behandeln mit Hydrat ihre Eigenschaft, festes Blei niederzuschlagen, verloren hat.

(Schluss folgt.)

REPERTORIUM.

ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Krystallisiertes Monocalciumaluminat. E. Dufau. Comptes rendus, 131, 541—544 (1900). Die in der Litteratur vorhandenen Angaben über Calciumaluminat sind auseinandergehend, ob CaAl_2O_4 , $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$, oder $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, oder alle drei existenzfähig sind. Verfasser schmolz nun 100 Teile stark calcinierter Thonerde mit 60 Teilen Calciumoxyd im elektrischen Ofen mit 1000 Amp. und 45 Volt zusammen und erhielt eine filzige Masse, aus

glänzenden feinen Nadeln bestehend. Aus Krystalldrüsen konnten die Nadeln ausgebrochen und mikroskopisch untersucht werden. Das pulverisierte Schmelzprodukt wurde mit heisser alkoholischer Salpetersäurelösung (1%) behandelt, der Rückstand mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen, getrocknet und analysiert; man fand das Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}$ entsprechend der Formel $\text{Al}_2\text{O}_4\text{Ca}$. — Eigenschaften: Farblose, durchscheinende Nadeln; weicher als Glas; Dichte 3,67 bei 20°; haltbar in trockener Luft; durch