

Zeitschrift für Elektrochemie.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn Prof. Dr. W. Ostwald-Leipzig,
herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen
als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil

und

Prof. Dr. W. Borchers-Aachen
als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

No. 10.

20. November 1897.

IV. Jahrgang.

Die „Zeitschrift für Elektrochemie“ erscheint 2 mal monatlich und kostet vierteljährlich Mk. 4.—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Cat. Nr. 8031), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilh. Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen. Inserate werden für die 3 gespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein. Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erhalten auf Anzeigen einen Rabatt von 25 %.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Professor Dr. W. Nernst, Göttingen, sonst an Professor Dr. W. Borchers, Aachen, Lousbergstrasse 3, einzusenden. Sämtliche Arbeiten werden gut honoriert. Die Herren Mitarbeiter erhalten 25 Freixemplare derjenigen Nummer, welche ihre Arbeiten bringt, wenn auf den Manuskripten andere Wünsche nicht geäußert werden.

STUDIEN ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE TRENNUNG VON CADMIUM UND ZINK, ZINK UND KOBALT UND ANTIMON UND ZINN.

Von A. Waller.

(Mitteilung aus dem elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.)

I. Trennung von Cadmium und Zink.

Die Potentiale von Zink und Cadmium gegen äquivalent normale Lösungen ihrer Salze betragen nach den Messungen von B. Neumann (Zeitschr. phys. Chem. **14**, 229) für die

	Sulfate	Chloride	Nitrate
Zink . .	— 0,524 Volt	— 0,503 Volt	— 0,473 Volt
Cadmium	— 0,162 „	— 0,174 „	— 0,122 „
Differenz	— 0,362 Volt	— 0,329 Volt	— 0,351 Volt.

Bei der nahen chemischen Verwandtschaft beider Metalle wird man sicher nicht fehl gehen, wenn man auch für die Lösungen anderer korrespondierender Salze eine ähnliche Differenz in Rechnung setzt. Leblanc (Zeitschr. phys. Chem. **8**, 299) fand für die Zersetzungsspannungen normaler Lösungen der beiden Sulfate die Werte:

Zink	2,35 Volt
Cadmium . .	2,03 „
Differenz . .	0,32 Volt.

Diese Differenz entspricht ungefähr der nach obigen Zahlen zu erwartenden.

Weil also die Zersetzungsspannungen der entsprechenden Cadmium- und Zinksalze weit auseinanderliegen, ist es zu erwarten, dass die elektrolytische Trennung durch Anwendung einer Spannung, die zwischen beiden Werten liegt, ohne Schwierig-

keiten auszuführen sein wird. Wie bereits erwähnt wurde, liegt kein Grund zu der Annahme vor, dass die Differenz für irgend ein Salzpaar besonders erheblich sein wird; sie wird stets etwa 0,3 Volt betragen. Hieraus ergibt sich also keine Direktive für die Natur der zu wählenden Lösung. Wir werden vielmehr einzig darauf zu achten haben, dass das ausgeschiedene Metall (Cadmium) aus der Lösung gut ausfällt und dass die übrigbleibende Lösung leicht weiter auf Zink zu verarbeiten ist. Die hauptsächlichsten typischen Methoden für die elektrolytische Fällung des Cadmiums sind folgende:

I. Abscheidung aus saurer Lösung. Weil das Cadmium aus neutralen Lösungen meist schwammig ausfällt, ist ein Säurezusatz empfehlenswert, und zwar sind — soweit bis jetzt bekannt — alle Säuren etwa gleich gut verwendbar. Heidenreich (Zeitschr. Elektr. **3**, 151) empfiehlt schwefelsaure und essigsaure Lösungen, Smith und Luckow arbeiteten gleichfalls mit essigsauren Lösungen unter Zusatz von Natriumacetat.

II. Abscheidung aus dem komplexen Cyankalium-Cyankadmiumsals. (Beilstein und Jawein, Ber. **12**, 759.)

III. Abscheidung aus dem komplexen Ammoniumoxalat-Cadmiumoxalat unter Ansäuern mit Oxalsäure oder Weinsäure (Classen, Ber. 14, 1628; 27, 2060).

Bei Gegenwart von Zink würde die erste Methode sehr geeignet sein, da Zink aus stark sauren Lösungen nur schwierig gefällt wird, also auch ohne sorgfältiges Einhalten der Spannung in Lösung bleiben würde. A. Iver (Bull. soc. chim. de Paris 34, 18; Zeitschr. anal. Chem. 20, 417), Eliasberg (Zeitschr. phys. Chem. 24, 548) und Freudenberg (Zeitschr. phys. Chem. 12, 122) haben nach diesem Verfahren gearbeitet und gute Resultate erhalten. Ein Nachteil ist freilich, dass die Lösung nach Ausfällung des Cadmiums erst wieder neutralisiert werden muss, ehe man das Zink abscheiden kann.

Die Trennung nach der zweiten Methode wurde von Freudenberg (Zeitschr. phys. Chem. 12, 122) ausgeführt. Er erhielt auch hier gute Resultate, aber jedenfalls beansprucht die Fällung eine lange Dauer und die Ausscheidung wird leicht schwammig.

Als bestes Verfahren zur Cadmiumfällung aus Zink-Cadmiumlösungen wird von Classen (Lehrb. 4. Aufl., 175) die Oxalat-Methode vorgeschlagen. Auf die Anregung desselben hat Eliasberg diesbezügliche Versuche gemacht. Die aus den Oxyden dargestellten reinen Chloride wurden mit Ammonium- und Kaliumoxalat gelöst und unter Erwärmen elektrolysiert. Die „Stromstärke“ betrug 0,01—0,015 Amp., die Dauer des Versuchs 6—7 Stunden. Das Cadmium wurde grösstenteils mit glatter Oberfläche ausgefällt, teils aber auch krystallinisch niedergeschlagen. Die quantitativen Resultate waren auffallend gut bis zum Bruchteil von Prozenten:

Angewandt	Gefunden	Angewandt	Gefunden
<i>Cd</i>	<i>Cd</i>	<i>Zn</i>	<i>Zn</i>
0,1022	0,1016	0,0847	0,0843
0,1184	0,1188	0,1543	0,1543.

Bei der Nachprüfung dieser Resultate ging ich ebenso wie Eliasberg von den Metallchloriden aus. Zu der Herstellung wurden zunächst die Oxyde aus den mehrfach durch Umkrystallisieren gereinigten Sulfaten gewonnen. Abgewogene Mengen derselben wurden in der Elektrolyschale mit Salzsäure gelöst, der Rest der letzteren wurde durch Eindampfen entfernt. Die Chloride wurden sodann in etwa 120 ccm Wasser aufgenommen, mit 8 g Kaliumoxalat und 2 g Ammoniumoxalat versetzt und der Elektrolyse unterworfen. Eliasberg giebt keine bestimmte Versuchstemperatur an, er erwähnt nur,

dass es vorteilhaft wäre, „bis nahe zum Sieden“ zu erhitzen. Weil es sich nun zeigte, dass bei Temperaturen über 90° ungenaue Resultate erhalten wurden — das Cadmium schied sich zwar glatt ab, blätterte aber beim Auswaschen leicht an den Rändern —, war es zunächst von Interesse, die günstigsten Temperaturbedingungen für den Versuch festzustellen. Ich ging deshalb bei einer Reihe von Messungen mit der Temperatur in jedem Falle um 1—2° herunter und fand so, dass es am vorteilhaftesten ist, bei etwa 80—85° zu arbeiten. Innerhalb dieser Grenzen wurden denn auch die folgenden Versuche ausgeführt. Die Spannung des zersetzenden Stromes darf an den Elektroden höchstens 0,3 Volt über der Zersetzungsspannung des Cadmiumsalzes liegen, falls nicht Zink mit ausfallen soll. Der durchschnittliche Widerstand der Zersetzungszone betrug 10 Ohm. Es folgt hieraus, dass Stromstärken von höchstens $\frac{0,3}{10}$ Amp. = 0,03 Amp. angewendet werden durften.

Eliasberg arbeitete mit 0,01—0,015 Amp. Ich fand es zulässig, bis 0,02 Amp. mit der Intensität des Stromes herauf zu gehen, ohne schwammige Ausscheidung des Cadmiums oder Ausfällungen von Zink zu erhalten.

Wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen, sind die quantitativen Resultate der Trennung durchaus befriedigend.

	Angewandt <i>ZnO = Zn</i>		Gefunden <i>Zn</i>	Angewandt <i>CdO = Cd</i>		Gefunden <i>Cd</i>
1	0,1247	0,10008	0,0987	0,1419	0,1241	0,1238
2	0,0995	0,0812	0,0803	0,1203	0,1052	0,1057
3	0,1263	0,1012	0,1001	0,1432	0,1252	0,1249
4	0,1469	0,1178	0,1171	0,1136	0,0993	0,1002
5	0,1514	—	—	0,1326	0,1160	0,1165
6	0,1328	—	—	0,1415	0,1238	0,1237

Bei den ersten vier Versuchen wurde zur Kontrolle auch noch das Zink bestimmt.

Die beim Auswaschen stark verdünnte Lösung wurde dazu entsprechend eingedampft und in einer verkupferten Platinschale nach der von Classen angegebenen Methode unter Zusatz von Weinsäure elektrolysiert. Die Stromspannung musste hierbei natürlich bis über die Zersetzungsspannung der Zinklösung erhöht werden. Zunächst wurde etwa 3—5 Minuten ohne Säurezusatz bei einer Temperatur von 50—60° mit einer Stromstärke von 1—1,5 Amp. gearbeitet, dann liess ich aus einer Bürette tropfenweise Weinsäurelösung zufließen.

Nach beendigter Reduktion wurde die Lösung ohne Stromunterbrechung ausgewaschen. Die Resultate sind in der obigen Tabelle unter „Zink gefunden“ angegeben.

Die Oxalat-Methode kann demnach als durchaus geeignet zur elektrolytischen Trennung von Cadmium und Zink empfohlen werden. Die Versuche von Eliasberg wurden durch meine Messungen durchaus bestätigt.

II. Trennung von Zink und Kobalt.

Die von B. Neumann (Zeitschr. phys. Chem. **14**, 229) gemessenen Potentiale der Metalle gegen die normalen Lösungen ihrer Salze betragen in Volt

	Sulfate	Chloride	Nitrate	Acetate
Zink . .	— 0,524	— 0,503	— 0,473	— 0,522
Kobalt .	+ 0,019	+ 0,015	+ 0,078	+ 0,004
Differenz	— 0,543	— 0,518	— 0,551	— 0,526.

Wir werden demnach in solchen Lösungen, wo die beiden Metalle trotz ihrer chemischen Verschiedenheit sich ähnlich verhalten, einen Unterschied der Zersetzungsspannungen von etwa 0,5 Volt zu erwarten haben. Die Messungen von Leblanc ergaben folgende Zersetzungswerte:

$ZnSO_4$.	2,35 Volt	$(ZnCl_2$.	2,20 Volt)
$CoSO_4$.	1,92 „	$CoCl_2$.	1,78 „
Differenz	0,43 Volt	Differenz	0,42 Volt.

Der Wert für $ZnCl_2$ wurde berechnet aus der Leblanc'schen Zahl für $ZnBr_2 = 1,80$ Volt. Die Differenz der Spannungen ist zwar nicht ganz so gross, als zu erwarten stand, aber immerhin noch gross genug, um eine sichere Trennung möglich zu machen.

Die Methoden für die elektrolytische Fällung des Kobalts aus seiner Lösung sind folgende:

I. Die von Fresenius und Bergmann angegebene Methode, nach welcher das Kobalt aus ammoniakalischer Lösung gefällt wird.

Diese Methode liefert für Kobalt zwar gute Resultate, jedoch würde das Zink sich nachher nicht glatt ausscheiden lassen und müsste die Lösung dann erst wieder neutralisiert und schwach angesäuert werden.

Auch die Anwendung von Natronlauge anstatt Ammoniak giebt bei Zink nicht immer gute Resultate.

II. Eine zweite Methode zur Abscheidung des Kobalts ist die aus dem komplexen Kobaltammoniumoxalat. Dieses ist aber noch nicht zur Trennung von Zink und Kobalt benutzt worden und hierbei würde eine Schwierigkeit sich insofern

bieten, weil, um alles Kobalt zum Schlusse auszufällen, man die Stromstärke erhöhen muss und hierbei auch Zink ausfallen würde.

III. Eine dritte Abscheidung des Kobalts geschieht aus anderen komplexen Salzen.

Vortmann empfiehlt dazu das Weinsäure-Salz (Elektrochem. Zeitschr. **I**, 6). Er versetzt die Sulfate der beiden Metalle mit Seignette-Salz zur Bildung der entsprechenden komplexen Salze und elektrolysiert bei erhöhter Temperatur und einer Stromstärke von 0,07—0,1 Amp. bei einer Spannung von höchstens 2 Volt.

Einen grossen Übelstand bietet aber die Weinsäure-Lösung des Kobalts dar, welche bei anderen Kobalt-Lösungen wegfällt.

Weil nämlich das dreiwertige Kobalt besonders leicht existenzfähig ist in den Salzen mit schwachen Säuren (besonders organischen), ist die Gefahr vorhanden, dass die Kobalt-Salze hier an der Anode oxydiert werden, was bei den Kobalt-Salzen in den Lösungen des Sulfats, Oxalats u. s. w. ausgeschlossen ist.

Es schlägt sich daher an der Anode Kobaltoxyd (Co_2O_3) nieder. Es handelt sich darum, ein Mittel zu finden, um diese Abscheidung zu verhindern. Es würde wohl am einfachsten sein, eine andere Säure zu nehmen, die stärker als die Weinsäure ist, z. B. Pyro-Phosphorsäure, welche auch ein komplexes Salz mit Kobalt bildet. Aber auch bei der Anwendung von Weinsäure kann der erwähnte Übelstand zum Teil vermieden werden, indem man die Spannung an der Anode durch Zusatz eines Depolarisators erniedrigt. Es bezweckt dies, dass bei dem verminderten Potentialabfall zwischen Elektrode und Lösung die eintretende positive Elektrizität weniger leicht die zweiwertigen Kobalto-Ionen in dreiwertige überführen kann. Der von Vortmann empfohlene Zusatz von Natronhydrat und Jodkalium wirkt in eben dieser Weise depolarisierend. Das Potential einer mit Sauerstoff geladenen Platin-Elektrode gegen normale Säuren beträgt — 1,36 Volt, gegen Alkalien — 0,56 Volt, gegen $J_2 + \frac{1}{2} KOH$ — 0,49 Volt und gegen Hydroxylamin $+ \frac{1}{2} KOH + 0,056$ Volt (W. D. Bancroft, Zeitschr. phys. Chem. **14**, 193). Die Spannung wird also durch Zusatz von Jodkalium und Natronhydrat an der Anode um etwa 0,5 Volt erniedrigt. Hiermit hat Vortmann erreicht, dass die Abscheidung von Kobaltoxyd an der Anode verringert wird; ganz hat er sie jedoch nicht vermeiden können.

Vielleicht wäre dies vollständig zu erreichen durch Anwendung eines noch stärkeren Depolarisators, wie z. B. Hydroxylamin und Natronhydrat. Die Potentialdifferenz an der Anode würde in diesem Falle, wie aus den oben erwähnten Zahlen ersichtlich ist, um etwa 1 Volt erniedrigt werden.)*

Ich wiederholte die Vortmann'schen Versuche genau in der von demselben angegebenen Weise.

Als Ausgangsprodukt benutzte ich Kobalt-Kaliumsulfat und Zink-Ammoniumsulfat. Die abgewogenen Salze wurden in Wasser gelöst mit 6 g Seignettesalz, 1—1,5 g Jodkalium versetzt und mit 10 ccm einer Natronlauge-Lösung (Gehalt an $NaOH$ 2—3 g) alkalisch gemacht, hierauf auf 150 ccm verdünnt und bei 60° — 65° C. der Elektrolyse unterworfen. Die Spannung betrug etwa zwei Volt, die Stromstärke 0,05—0,1 Ampère. Weil die vollkommene Vermeidung der Oxydabscheidung an der Anode jedoch nicht möglich war, musste nach Vortmann auch die Anode vor und nach der Analyse gewogen werden. Nach beendeter Elektrolyse wurde die Anode mit Wasser vorsichtig abgespült und im Luftbade bei 110° getrocknet. Die so gefundene Menge Kobaltoxyd, Co_2O_3 , wurde neben dem metallisch gefällten Kobalt in Rechnung gesetzt.

Ich erhielt die folgenden Resultate:

Angewandt $CoSO_4$ K_2SO_4	Gefunden		Prozente Co (Theor. 13,40)	Angewandt $(NH_4)_2SO_4$ $ZnSO_4$
	Co	Co_2O_3		
0,4092	0,0514	0,009	13,34 %	0,1918
0,3067	0,0359	0,0047	13,23 „	0,3142
0,4249	0,0526	0,0102	13,39 „	0,1697
0,3985	0,0504	0,0028	13,31 „	0,3075

Die in Lösung vorhandene Menge Kobalt wurde also stets bis auf weniger als 1 Prozent ausgefällt, was als durchaus befriedigendes Resultat zu bezeichnen ist.

Auch Vortmann erzielte gleich günstige Ergebnisse, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist.

*) Einige von Herrn Dr. Burckhardt im hiesigen Laboratorium ausgeführte Versuche haben dies in der That in ausgezeichneter Weise bestätigt. Das Kobalt schied sich sowohl aus der reinen weinsäuren Lösung von Kobaltsulfat, wie auch aus einem Gemisch mit Zinksalz bei Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin und Kalihydrat quantitativ auf der Kathode ab, ohne die geringste Oxydabscheidung an der Anode.

Angewandt $CoSO_4$ K_2SO_4	Gefunden		Prozente Co	Angewandt K_2SO_4 $ZnSO_4$
	Co	Co_2O_3		
0,5810	0,0772	Spuren	13,28 %	0,1063
0,3067	0,0356	0,0078	13,40 „	0,2302
0,4465	0,0585	0,0014	13,32 „	—
0,5152	0,0666	0,0023	13,24 „	—

Die Trennung des Kobalts vom Zink nach dieser Methode ist also vollständig und leicht auszuführen, wenn auch der Niederschlag von Co_2O_3 an der Anode ein Übelstand bleibt.

III. Trennung von Antimon und Zinn.

Die Potentialdifferenzen des Antimon und Zinn gegen die Lösungen ihrer Chloride sind nach den Messungen von B. Neumann

Zinn	— 0,085 Volt
Antimon	— 0,376 Volt
Differenz	0,291 Volt.

Die von Neumann benutzten Lösungen enthielten freie Salzsäure; ein sicherer Schluss auf die Differenz der Zersetzungsspannungen in alkalischen Lösungen — wie in unserm Falle — ist aus diesen Zahlen daher nicht möglich, nur soviel wird man mit einiger Gewissheit voraussagen können, dass nämlich das Antimonsalz leichter zersetzt werden wird als das Zinnsalz unter analogen Bedingungen.

Das Antimon lässt sich am vorteilhaftesten aus den Lösungen seiner Sulfosalze abscheiden und zwar besonders gut aus der Lösung des Natriumsulfo-Antimonats. (Classen.)

Zinnsalze gehen mit Schwefelnatrium ebenfalls in Lösung und bilden Natriumsulfostannat. Daher ist das Schwefelnatrium sehr geeignet, um bei der Trennung von Antimon und Zinn als Lösungsmittel zu dienen. (Classen.)

Ein Nachteil ist hierbei jedoch, dass Zinn nicht nach beendigter Abscheidung des Antimons aus derselben Lösung des Natriumsulfostannats gefällt werden kann, sondern erst jedes Mal in das entsprechende Ammonsalz übergeführt werden muss. (Classen.)

Es gibt aber keine andere geeignete Methode zur Fällung des Antimons und muss man diesen Umweg daher in Kauf nehmen.

Nach Classen lässt sich aus einer Schwefelnatriumlösung bei höheren Temperaturen Antimon in Abwesenheit von Zinn auch unter Anwendung

von stärkeren Strömen gut abscheiden, man muss aber den Strom rechtzeitig unterbrechen, da sonst das Antimon wieder aufgelöst wird. Es hat dies seinen Grund wahrscheinlich nicht in einer Polysulfidbildung — wie gewöhnlich angenommen wurde — sondern einfach darin, dass nach Abscheidung des Antimons auch das Schwefelnatrium zersetzt wird, der Widerstand der Lösung infolgedessen wächst und die Stromstärke dadurch so vermindert wird, dass die Spannung an den Elektroden unter den Zersetzungswert des Antimons herabsinkt. Die elektromotorische Kraft der Polarisationskette Antimon-Lösung-Platin treibt das Antimon dann wieder bis zu einem gewissen Grade in Lösung.

Aus Lösungen, welche neben Antimon auch Zinn enthalten, hat Classen das Antimon sowohl mit schwachen wie mit starken Strömen in befriedigender Weise abgeschieden, wobei eine Fällung von Zinn niemals stattfand.

Ost (Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, Heft 10) hat nun im Gegenteil beobachtet, dass Zinn aus Schwefelnatrium-Lösung nur dann nicht fällt, wenn „weniger als 0,3 Ampère Stromstärke“, vorhanden waren.

Bei höherer Stromstärke wurden aus Zinnlösungen erhebliche Mengen Zinn niedergeschlagen. Hieraus würde hervorgehen, dass eine Trennung von Antimon und Zinn nur möglich wäre bei „schwachen Strömen“, indem ja sonst Zinn mit ausgefällt wird. Ost giebt folgende zwei Tabellen von Versuchen, wo er mit starken und schwachen Strömen gearbeitet hat*) und besonders im ersten Falle ungenaue Resultate erhielt.

Starke Ströme.

Angewandt	Temperatur	Dauer Stdn.	Stromstärke Amp.	Spannung Volt	Gefällt g
0,1 Sb } 0,4 Sn }	70°	1½	1	1,3—1,0	0,1055
0,1 Sb } 0,4 Sn }	70°	2	1	1,3—1,0	0,1375
0,1 Sb } 0,4 Sn }	70°	5½	1	1,3—1,0	0,1150
0,1 Sb } 0,4 Sn }	20—30°	3½	1	1,9—1,5	0,0960
0,4 Sb } 0,4 Sn }	kalt	15	0,5	1,3	0,4025
0,4 Sb } 0,4 Sn }	kalt	15	0,5	1,0	0,3620

*) Vergl. den Schlusssatz dieser Mitteilung.

Schwache Ströme.

Angewandt	Temperatur	Dauer Stdn.	Stromstärke Amp.	Spannung Volt	Gefällt g
0,2 Sb } 0,5 Sn }	kalt	14	0,3—0,32	1,2	0,2007
0,2 Sb } 0,5 Sn }	kalt	14	0,23—0,28	1,1	0,2003
0,2 Sb } 0,5 Sn }	kalt	14	0,2	1,3	0,2010
0,1 Sb } 0,4 Sn }	—	15	0,1	1,0	0,1000
0,1 Sb } 0,4 Sn }	—	15	0,1	1,0	0,1003
0,2 Sb } 0,5 Sn }	—	15	0,1	1,0	0,1985
0,4 Sb } 0,5 Sn }	—	15	0,2	1,1	0,3875
0,4 Sb } 0,5 Sn }	—	15	0,2	1,1	0,3734

Durch eine zahlenmässige Berechnung dieser Versuche ist es nun möglich, einen näheren Einblick in die vorliegenden Verhältnisse zu gewinnen. Eine Berechnung der Zersetzungsspannung des Antimonsalzes ist nämlich in folgender Weise annähernd durchzuführen. Ost giebt z. B. an:

Angewandt	Temperatur	Volt	Ampère
I. { 0,4 g Sb } { 0,4 g Sn }	kalt	1,3	0,5
II. { 0,4 g Sb } { 0,5 g Sn }	kalt	1,1	0,2

(Diese beiden Versuche sind mit einander vergleichbar, weil es hier nur auf die Menge des gelösten Antimons ankommt.) Setzen wir nun die Zersetzungsspannung = x , den Widerstand der Zellen = w . (Da beide Lösungen nahezu identisch sind, so ist auch der Widerstand annähernd als gleich anzusehen.) Das Ohm'sche Gesetz giebt uns dann die Beziehung:

$$I \quad i = \frac{e - x}{w} \quad \text{und} \quad II \quad i_1 = \frac{e_1 - x}{w}.$$

Hieraus ist w und x zu berechnen und man findet aus den obigen Zahlen:

$$w = 0,64 \, \Omega \quad \text{und} \quad x = 0,96 \, \text{Volt.}$$

Zwei andere Versuche geben folgende Zahlen:

Angewandt	Temperatur	Volt	Ampère
I. { 0,1 g Sb } { 0,4 g Sn }	25°	1,7	1,0
II. { 0,1 g Sb } { 0,4 g Sn }	kalt	1,0	0,1

Hieraus die beiden Gleichungen:

$$1,0 = \frac{1,7 - x}{w} \quad \text{und} \quad 0,1 = \frac{1,0 - x}{w},$$

welche ergeben:

$$w = 0,78 \, \Omega \quad \text{und} \quad x = 0,92 \, \text{Volt},$$

also etwa die nämlichen Werte wie oben. Der Widerstand ist trotz der höheren Temperatur etwas grösser, weil die Antimonkonzentration geringer ist.

Um eine ungefähre Schätzung für die Veränderung der Zersetzungsspannung mit der Temperatur zu gewinnen, können wir einen Versuch benutzen, den Ost mit den gleichen Konzentrationsverhältnissen wie im letzten Falle, aber bei einer um 50° höheren Temperatur (70°) anstellte. Er giebt folgende Zahlen:

Angewandt	Temperatur	Volt	Ampère
0,1 g Sb 0,4 g Sn	70°	1,15	1,0

Der Widerstand der Zelle berechnet sich aus dem obigen Werte $w = 0,78$ mit Benutzung des Temperaturkoeffizienten 0,02 zu:

$$w_1 = \frac{0,78}{1 + 0,02 \cdot 50} \, \Omega = 0,39 \, \Omega. \quad \text{Das Ohm'sche Gesetz giebt uns so:}$$

$$1 = \frac{1,15 - x}{0,39}$$

$$x = 0,76 \, \text{Volt}.$$

Die Zersetzungsspannung ist demnach bei der höheren Temperatur erheblich geringer.

Wir werden also unter den Ost'schen Versuchsbedingungen Spannungen von etwa 0,9 Volt bei gewöhnlicher Temperatur, von etwa 0,8 Volt bei 70° gebrauchen, um überhaupt Antimon auszufällen. In der That liegen die von Ost angegebenen Elektrodenspannungen stets oberhalb dieses Wertes. Die Zersetzungsspannung des Zinns dürfte ungefähr 0,3 Volt höher liegen; sowie die Elektrodenpotentiale also die Werte 1,2 resp. 1,1 Volt überschreiten, fällt Zinn neben Antimon aus. Die Ost'sche Tabelle bestätigt dies auch im Allgemeinen, nicht nur für starke Ströme, sondern auch für schwache, indem allemal, wo die Spannungen zu hoch sind, die Metallniederschläge zu schwer d. h. zinnhaltig ausfielen.

Bei niedrigen Temperaturen ist die Trennung nach den Versuchen von Ost also möglich, sofern man nur Sorge trägt, dass die Spannung nicht den Wert von etwa 1—1,1 Volt überschreitet. Die Stromstärke ist an und für sich belanglos, da sie

ja ($i = \frac{e}{w}$) ebenso von dem inneren Widerstand der Zelle wie von der Spannung bedingt wird.

Da Antimon aber besser aus heisser Lösung gefällt wird, so war es von Interesse, die gleichen Verhältnisse bei höheren Temperaturen eingehender zu studieren.

Ich arbeitete im Übrigen genau nach den Vorschriften von Ost. Eine Bedingung für die gute Abscheidung des Antimons ist, dass das angewandte Natriumsulfid vollkommen rein ist. Deshalb habe ich mir zuerst, nach der Vorschrift von Classen, (Lehrb. 4. Aufl. 248) reines Natriumsulfid dargestellt, indem etwa 500 g aus Alkohol gereinigtes Natronhydrat in soviel Wasser gelöst wurden, dass die Lösung ein spezifisches Gewicht von 1,25 hatte. Die Flüssigkeit wurde in zwei Hälften geteilt und deren eine wurde bei Luftabschluss mit reinem Schwefelwasserstoffgas gesättigt, abfiltriert und wieder mit der anderen Hälfte vermischt. Hierein wurde neuerdings Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, die Lösung wurde schliesslich nach abermaliger Filtration eingedampft.

Die abgewogenen Mengen Antimon- und Zinnsalz wurden in etwa 80 ccm dieser Schwefelnatriumlösung aufgenommen, mit soviel einer reinen Natronlauge versetzt, dass etwa 2—3 g NaOH in der Lösung enthalten waren, auf 120 ccm verdünnt und der Elektrolyse bei 60° unterworfen. Die Polspannung betrug 1,6—0,65 Volt, die Stromstärke 1,5—0,3 Ampère. Ich erhielt folgende Resultate.

Nr.	Temperatur ° C.	Amp.	Volt	Angewandte Subst. Theor. berechn. Menge		Gefunden Sb	Fehler
				Sb	Sn		
1.	60—70	1,0	1,4	0,1798	0,4423	0,2230	0,0432
2.	60—70	1,0	1,3	0,1671	0,4615	0,2065	0,0394
3.	60—70	1,5	1,6	0,1045	0,3987	0,1300	0,0255
4.	70	1,0	1,3	0,3737	0,3256	0,3770	0,0033
5.	65—70	1,0	1,2	0,3504	0,1430	0,3880	0,0376
6.	65—70	1,0	1,4	0,1954	0,3108	0,2313	0,0359
7.	65—70	1,0	1,2	0,3529	0,3936	0,3675	0,0146
8.	65—70	1,0	1,1	0,3563	0,3427	0,3743	0,0180
9.	60	1,0	1,4	0,3685	0,4418	0,3790	0,0105
10.	60	1,0	1,3	0,3567	0,4501	0,3735	0,0168
11.	65—70	0,7	1,0	0,1824	0,3890	0,1998	0,0174
12.	65—70	0,6	0,9	0,3781	0,4051	0,3910	0,0129
13.	65—70	0,5	0,75	0,1936	0,2315	0,2001	0,0065
14.	65—70	0,4	0,7	0,3631	0,4236	0,3685	0,0054
15.	kalt	0,3	0,65	0,3548	0,3819	0,3551	0,0011
16.	kalt	0,3	0,65	0,1764	0,2795	0,1759	—0,005

Die Zersetzungsspannung nimmt mit steigender Temperatur ab, wie oben nach den Ost'schen Ver-

suchen berechnet wurde. Wir fanden dort für 70° etwa 0,76 Volt. Bei meinen Messungen lag die Spannung noch erheblich tiefer; mit 0,75 Volt Spannung erhielt ich bereits einen Strom von 0,5 Amp. Wahrscheinlich erklärt sich dies daraus, dass meine Lösungen mehr freies Alkali enthielten, und mithin die Potentialdifferenzen an der Anode geringer waren als bei Ost. Aus meinen Versuchen 8 und 14 ergaben sich die beiden Gleichungen:

$$1 = \frac{1,1 - x}{w}, \quad 0,4 = \frac{0,7 - x}{w}$$

und daraus:

$$w = 0,67 \Omega \text{ und } x = 0,43 \text{ Volt.}$$

Die Zersetzungsspannung des Zinnsalzes liegt ungefähr 0,3 Volt höher, also bei 0,75 Volt. Sowie die Elektrodenspannung der elektrolytischen Zelle diesen Betrag erreicht oder übersteigt, fällt neben dem Antimon auch Zinn aus und die Niederschläge werden zu schwer gefunden. Die Tabelle meiner Versuche bestätigt dies vollkommen. Bei den Versuchen 13 und 14, sowie bei 15 und 16, bei welchen letzteren die Zersetzungsspannungen infolge der niederen Temperatur noch höher liegen, sind nur geringe Überschüsse des gefundenen Gewichts über das berechnete zu verzeichnen. Dieselben wachsen nahezu proportional der Elektrodenspannung; dass dies nicht genau der Fall ist, liegt möglicherweise daran, dass einigemal die Versuche

etwas zeitiger unterbrochen wurden und so die Fällung des Antimons vielleicht noch nicht vollständig beendet war.

Soll die Trennung daher bei 65° glatt vor sich gehen, so muss man dafür sorgen, dass die Spannung nicht den Wert von etwa 0,7 Volt überschreitet, welche „Stromstärke“ man auch anwenden will. Starke Ströme freilich bedingen — bei demselben inneren Widerstande der Zelle — immer, dass auch der Überschuss $\epsilon - x$ (wo x die Zersetzungsspannung des Antimons ist) gross wird. Sobald dieser den Wert von etwa 0,3 Volt übersteigt, fällt Zinn neben dem Antimon aus, und zwar mit der Intensität $\frac{\epsilon - x_1}{w}$ (wo x_1 die Zersetzungsspannung des Zinns ist.)

Von „starken“ oder „schwachen“ Strömen bei Angabe elektrolytischer Versuchsbedingungen zu reden, ist durchaus unzulässig. Denn hat man eine Zelle vom inneren Widerstande 0,1 Ω , so wird ein Strom von 3 Amp. — also gewiss ein starker Strom — an den Elektroden erst eine Spannung von 0,3 Volt erzeugen, die zur Abscheidung von Antimon noch nicht hinreicht. Hat man andererseits eine Zelle von 20 Ω Widerstand, so erzeugt ein Strom von 0,1 Amp. schon eine Elektrodenspannung von 2 Volt, bei welcher bereits Zinn in grosser Menge neben Antimon ausfällt.

ZUR KOCHSALZ-ZERLEGUNG.

Von Richard Lorenz.

(Mitteilung aus dem elektrochemischen Laboratorium des eidg. Polytechnikums in Zürich.)



weck der folgenden Zeilen ist, zu zeigen, wie einerseits in manchen Fällen die Praxis den Begriff der Zersetzungsspannung zu handhaben hat, um in Übereinstimmung mit der Theorie zu bleiben, andererseits wie die Bestimmung dieser Grösse modifiziert werden kann, um auch für gewisse praktische Fälle direkt dienen zu können. Die Zersetzungsspannung ϵ ist bekanntlich durch die Gleichung $\epsilon = E - iw$ gegeben, in der E die Klemmenspannung, i die Stromstärke, w den Widerstand des Bades bedeutet. Sie ist insofern für die Praxis wichtig, als in ihr die Bedingungen des Beginnes der Elektrolyse gegeben sind. Ändert sich diese Grösse

nicht weiter, so ist sie auch während der Elektrolyse massgebend, auf alle Fälle ist sie oder eine ähnliche Grösse aber eine Quelle dauernder Betriebsunkosten. Die Zersetzungsspannung von Kochsalzlösungen wurde bereits von Le Blanc zwischen zwei dünnen blanken Platindrähten zu 1,95 Volt bestimmt. Da es wichtig ist, diese Grösse sehr genau zu kennen, wurden im hiesigen Laboratorium Messungen derselben vorgenommen. Die Versuchsanordnung war folgende. Einige Akkumulatoren wurden über einen ausgespannten Widerstandsdraht kurz geschlossen. Auf dem Drahte sind die Längen den elektromotorischen Kräften proportional, durch einen Gleitkontakt kann somit der elektrolytische