

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1901. Heft 33.

Die Fällung des Zinns aus seinen Sulfosalzen und seine Trennung von Antimon durch Elektrolyse.

(Mittheilung aus dem Technisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover.)

Von H. Ost und W. Klapproth.

Eine der wichtigsten elektroanalytischen Methoden ist die Trennung und Bestimmung des Antimons und Zinns aus ihren Sulfosalzlösungen nach Classen. Jedoch haften dieser Methode verschiedene Übelstände an, die sich aus der Vermischung der Anoden- und Kathodenflüssigkeit ergeben. Wir haben deshalb versucht, diese Elektrolyse in einer Zelle mit Diaphragma auszuführen und haben zunächst den Verlauf der Antimonfällung im Einzelnen verfolgt¹⁾. Es ergab sich, dass bei Verwendung einer concentrirten Schwefelnatriumlösung der Strom in der Regel primär nur Na_2S zerlegt, und dass das Antimon bei geringer Badspannung secundär durch das Natrium-Ion ausgefällt wird. Beteiligt sich dagegen bei grossem Spannungsgefälle auch das Antimonsalz an der Stromleitung, so wandert das Antimon als complexes Anion SbS_4^- zur Anode. Vorliegende Arbeit giebt über das Verhalten der Sulfosalze des Zinns bei der Elektrolyse Auskunft und zeigt einen Weg, Zinn und Antimon in Zellen mit Diaphragma quantitativ zu bestimmen und von einander zu trennen.

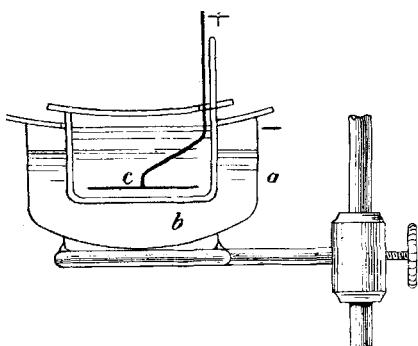


Fig. 1.

Zu den folgenden Versuchen diente zunächst (Tabellen I, II und III) derselbe Apparat, welcher von uns zur Antimonbestimmung benutzt wurde (Fig. 1). Eine

¹⁾ Diese Zeitschrift 1900, S. 827.

mattirte Platinschale *a*, in welche ein schalenförmiges Diaphragma *b* eingehängt wurde, diente als Kathode; eine Platinplatte *c* wurde zur Anode gemacht und beide Schalen mit ausgeschnittenen Uhrgläsern bedeckt. Da jedoch diese Einrichtung sehr unhandlich ist — das Diaphragma muss durch ein besonderes Stativ gehalten werden —, wurde für die Versuche der Tabellen IV—X, besonders bei Verwendung einer Kohlenanode, der folgenden Anordnung der Vorzug gegeben (Fig. 2):

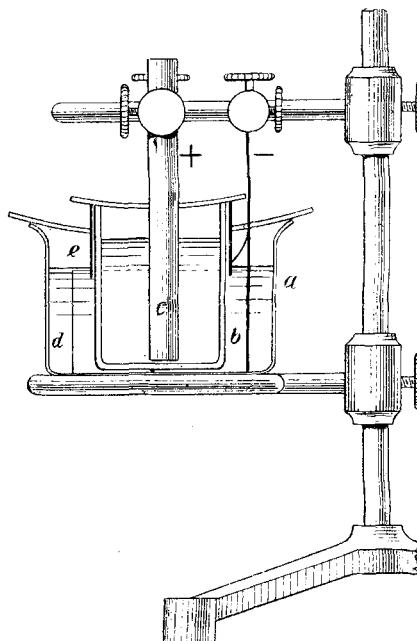


Fig. 2.

In einem niedrigen Becherglase *a* steht das cylinderförmige Diaphragma *b*; ein Kohlestab *c* innerhalb der Diaphragmazelle wird zur Anode und ein gebogenes Platinblech oder Platinnetz *d* zur Kathode gemacht. Ausgeschnittene Uhrgläser bedecken auch in diesem Falle Becherglas und Diaphragma. Letzteres bestand bei beiden Anordnungen aus Pukallmasse von der Berliner Porzellan-Manufaktur. Da für Pukallmasse eine genügend widerstandsfähige, bleifreie Glasur bis jetzt nicht herstellbar ist, wurde das Diaphragma, so weit es aus der Kathodenflüssigkeit herausragte, mit einem passenden Gummiring *e* überzogen, um die an dem Uhrglase

herabbrinnenden Tropfen ohne Verlust wieder in den Kathodenraum gelangen zu lassen. Die gut gereinigten Diaphragmen wurden stets unter Wasser aufbewahrt. Die Anodenlösung wurde immer schon einige Zeit vor Beginn der Elektrolyse in die Diaphragmenzelle eingetragen und erst, wenn diese Lösung das Diaphragma ganz durchdrungen hatte, der Apparat zusammengestellt. Das Niveau

der die Concentration des Schwefelnatriums und die Menge des Zinns, sowie Temperatur, Dauer des Versuchs und Stromdichte variiert wurden. Bei den Versuchen 1 bis 16 wurde Zinn nur in den Kathodenraum, bei Versuchen 17 und 18 nur in den Anodenraum eingetragen. Die angeführten Mengen Schwefelnatriumlösung verstehen sich für 125 ccm der Gesamtlösung.

Tabelle I.
Zinnsulfid in Na_2S gelöst; mit Diaphragma.

| No. | Na ₂ S-Lösung ccm | Temp. | Stromstärke Amp. | Spannung Volt | Angewandte Sn-Menge g | An der Kathode ausgesch. g | Sn S ₃ zur Anode gewandert | Dauer Stunden |
|------------------------------------|------------------------------|-------|------------------|---------------|-----------------------|----------------------------|---------------------------------------|-----------------|
| a) Zinnlösung nur im Kathodenraum: | | | | | | | | |
| 1 | 20 | kalt | 0,7 | 5,0 | 0,100 | 0,010 | viel | 2 $\frac{1}{2}$ |
| 2 | 20 | " | 0,6 | 4,5 | 0,400 | 0,075 | " | 2 $\frac{1}{2}$ |
| 3 | 30 | " | 0,55 | 3,0 | 0,100 | — | " | 7 |
| 4 | 35 | " | 1,0 | 3,7 | 0,400 | 0,012 | " | 2 |
| 5 | 35 | 50° | 1,1 | 2,5 | 0,400 | 0,071 | " | 2 $\frac{1}{2}$ |
| 6 | 35 | kalt | 0,25 | 1,7 | 0,400 | 0,270 | " | 15 |
| 7 | 40 | " | 1,0 | 3,7 | 0,100 | — | " | 7 |
| 8 | 45 | " | 1,0 | 2,3 | 0,400 | 0,0068 | " | 2 |
| 9 | 60 | " | 0,25 | 1,7 | 0,400 | 0,0055 | wenig | 15 |
| 10 | 80 | " | 1,1 | 1,8 | 0,400 | 0,0065 | Spuren | 6 |
| 11 | 80 | 60° | 1,0 | 1,7 | 0,200 | 0,004 | " | 2 |
| 12 | 80 | 60° | 1,0 | 1,4 | 0,400 | 0,066 | " | 1 |
| 13 | 80 | 60° | 1,0 | 1,5 | 0,400 | 0,131 | " | 6 |
| 14 | 80 | kalt | 0,9 | 1,9 | 0,400 | — | ? | 2 |
| 15 | 80 | " | 0,15 | 0,9 | 0,200 | — | — | 6 |
| 16 | 80 | " | 0,15 | 0,9 | 0,400 | — | — | 20 |
| b) Zinnlösung nur im Anodenraum: | | | | | | | | |
| 17 | 35 | kalt | 0,4 | 4,1 | 0,300 | — | — | 7 |
| 18 | 50 | " | 0,5 | 3,7 | 0,300 | — | — | 7 |

der Anodenlösung wurde während der Elektrolyse dauernd $\frac{1}{2}$ bis 1 cm höher gehalten, als das der Kathodenlösung, so dass in der Diaphragmenzelle ein hydrostatischer Überdruck vorhanden war. Bei beiden Apparaten nahm der Anodenraum 40 bis 50 ccm Lösung, der Kathodenraum 80—100 ccm auf, zusammen also 120 bis 150 ccm. Die angewandten Kathoden hatten eine nutzbare Oberfläche von ca. 1 qdcm, so dass die in den folgenden Tabellen angeführten Zahlen über Stromstärke gleichzeitig die Stromdichte in $\frac{\text{Amp.}}{\text{qdcm}}$ bedeuten.

Als Versuchsflüssigkeiten dienten eine Lösung von reinem Schwefelnatrium, 195 g $\text{Na}_2\text{S} = 200$ g Na OH im Liter enthaltend, und eine äquivalente Schwefelammonium-Lösung. Das Antimon wurde in Form einer Lösung von Schlippe'schem Salz, $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, und das Zinn als chemisch reines Pinksalz $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ verwendet.

Zinn in Schwefelnatriumlösung.

In der folgenden Tabelle I sind die Resultate einer Versuchsreihe niedergelegt, bei

Nach den Versuchen 1—16 wird durch Wärme und hohe Stromdichte die Zinnabscheidung begünstigt, durch concentrirtere Schwefelnatriumlösung aber beeinträchtigt; in allen Fällen war die Fällung sehr unvollständig. Sehr wichtig ist die Thatsache, dass auch aus concentrirtester Natriumsulfidlösung in der Wärme, bei grösserer Stromdichte, erhebliche Mengen Zinn an der Kathode niedergeschlagen werden können (Versuch 10—13), was bereits früher von Ost durch Versuche ohne Diaphragma festgestellt worden ist²⁾.

Wie beim Antimonsulfosalz³⁾, so geht auch hier unter Umständen ein Theil des Zinns als complexes Ion Sn S_3 zur Anode. Die Menge des letzteren ist in erster Linie dem Spannungsgefälle im Elektrolyten proportional, und zwar lässt sich selbst in concentrirter Schwefelnatriumlösung schon bei ca. 2 Volt eine merkliche Wanderung in den Anodenraum nachweisen.

Wurde das Zinn nur in den Anodenraum eingetragen, so fiel an der Kathode kein

²⁾ Diese Zeitschrift 1897, S. 325.

³⁾ Diese Zeitschrift 1900, S. 827.

Metall, dagegen ein dicker brauner Niederschlag von Schwefelzinn an der Anode. Am Schlusse der Elektrolyse, nach sieben Stunden,

d. h. plötzlicher Übergänge von hoher Stromstärke bei niedriger Spannung zu geringer Stromstärke bei hoher Spannung.

Tabelle II.
Fällung von Zinn aus $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösungen ohne Diaphragma.
* mit Kohlenanode.

| No. | $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung cem | Temp. | Stromstärke Amp. | Spannung Volt | Angew. Sn-Menge g | An der Kathode ausgesch. g | Zahl der Stromstöße p. Minute | D. Anode hat an Gewicht verloren mg | Dauer Stunden |
|-----|--|----------|---------------------|------------------|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|------------------|
| 1 | 15 | kalt | 1,0 | 4,8 | 0,250 | 0,249 | — | — | 1 |
| 2 | 15 | 65° | 1,0 | 3,2 | 0,250 | 0,251 | — | — | 3 |
| 3 | 25 | kalt | 1,4 | 3,9 | 0,250 | 0,250 | — | — | 2 |
| | | zul. 42° | | | | | | | |
| 4 | 30 | 60° | { 1,4 1,8 | { 3,7 2,5 } | 0,250 | 0,252 | 15 | 2,2 | 1 |
| 5 | 30 | 60° | { 0,7 0,9 | { 3,2 2,0 } | 0,250 | 0,015 | 5 | 2,7 | 3 |
| 6* | 30 | 60° | 1,9 | 3,6 | 0,250 | 0,251 | — | — | 2 |

liessen sich höchstens geringe Spuren von Zinn im Kathodenraum nachweisen, die in Folge Überführung der ganzen Anodenflüssigkeit durch das Diaphragma in die negative Zellflüssigkeit gelangt sein können. Ein Transport von Sn-Ionen nach der Kathode findet also nicht statt.

Dass SnS_3 schon bei einer Badspannung von 2 Volt merklich zur Anode wandert, während das entsprechende komplexe Ion des Antimons SbS_3 sich erst bei einem wesentlich höheren Spannungsgefälle wahrnehmbar an der Stromleitung betheiligt (> 4 Volt), hat seine Ursache darin, dass Zinnsulfid stärker sauer ist als Antimonsulfid und somit das Zinnsulfosalz stärker dissociirt ist als das Antimonsulfosalz.

Zinn in Schwefelammoniumlösung.

Während Zinn aus Natriumsulfidlösung nur zum geringsten Theile ausgefällt wird, lässt es sich nach Classen⁴⁾ aus verdünnten Ammonsulfidlösungen leicht und quantitativ niederschlagen. Aber bei der Elektrolyse ohne Diaphragma wirken die anodisch gebildeten Polysulfide, wie beim Antimon, so auch beim Zinn störend. Ein grosser Theil der Stromarbeit wird dann lediglich dazu verbraucht, das Polysulfid an der Kathode zu reduciren und an der Anode zu Thiosulfat zu oxydiren, so dass schliesslich Wasserstoff und Sauerstoff nicht mehr entwickelt werden. Bei dem geringeren Aufwand an Spannung, den diese chemischen Vorgänge erfordern, fallen schwächere Ströme das Zinn überhaupt nicht mehr aus. (Tabelle II, Versuch 5.)

Gleichzeitig tritt noch eine andere Störung hinzu in Form überaus heftiger Stromstösse,

Tabelle II enthält die Daten über einige Versuche ohne Diaphragma. Die bei den Versuchen 4 und 5 angeführten beiden Werthe für Stromstärke und Spannung bedeuten die obere und untere Grenze der Stromstöße, und zwar geben die oberen Zahlen die normale Stellung der Messinstrumente an.

Wird Kohle als Anode verwendet, so bleiben die Stromstösse völlig aus (Versuch 6). In den beiden Fällen (Versuch 4 und 5), wo starke Stromstösse beobachtet wurden, blieben beim Lösen des Zinnniederschlages in concentrirter Salzsäure schwarze Flocken von Platinzinn zurück, die erst in Königswasser löslich waren.

Die umstehende Tabelle III enthält einige Versuche mit Diaphragma.

Die Einschaltung eines Diaphragmas beseitigt die durch die Polysulfide eintretenden Störungen vollständig. Schwache Ströme genügen schon, um selbst aus concentrirten Schwefelammoniumlösungen das im Kathodenraum vorhandene Zinn vollständig auszuscheiden. Der Ersatz der Platinanode durch einen Kohlestab beseitigte auch hier die Stromstösse.

Die Elektrolyse wurde in allen Fällen so lange fortgesetzt, bis kein Zinn mehr im Kathodenraum vorhanden war. Die Differenz der angewandten und ausgeschiedenen Zinnmengen stellt also annähernd den in Form des complexen Ions SnS_3 in den Anodenraum gewanderten Bruchtheil dar. Bei Spannungen unter 2 Volt lässt sich eine merkliche Wanderung von SnS_3 zur Anode nicht mehr nachweisen.

Giebt man die Zinnlösung nur in den Anodenraum, so fällt, wie bei der Elektrolyse in Schwefelnatriumlösung, an der Kathode keine Spur Metall, während sich die Anode mit einer dicken Schicht von SnS_3 bedeckt.

⁴⁾ Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, 1897, S. 198.

Aber selbst wenn kein Zinn zur Anode gewandert und keine Zinnlösung in die positive Zelle eingetragen war, überzog sich die Platinanode unter gleichzeitigem Auftreten von Stromstößen mit einem dunkelbraunen Niederschlag, und die Anodenlösung gab beim Ansäuern eine tiefbraune schwere Fällung.

Stromleitung und haben sonst auf die Zinnabscheidung keinen Einfluss.

Sehr wichtig ist nun die Thatsache, dass sich Schwefelnatrium und Schwefelammonium gegenseitig und damit auch die Fällung des Zinns an der Kathode erheblich beeinflussen, wie folgende Versuche der Tabelle IV zeigen.

Tabelle III.
Fällung von Zinn aus $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung mit Diaphragma.
* Versuche 8 bis 12 mit Kohlenanode.

| No. | ($\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung ccm | Temp. | Stromstärke Amp | Spannung Volt | Angew. Sn g | Ausgeschied. Sn g | Differenz g | Zahl der Stromstöße p. Minute | Anode hat an Gewicht verloren mg | Dauer Stdn. |
|------------------------------------|--|-------|-----------------|---------------|-------------|---------------------|-------------|-------------------------------|----------------------------------|------------------|
| a) Zinnlösung nur im Kathodenraum: | | | | | | | | | | |
| 1 | 30 | kalt | 0,5 | 3,5 | 0,250 | 0,235 | 0,015 | — | — | 2 |
| 2 | 30 | ” | 0,35 | 5,0 | 0,500 | 0,484 | 0,016 | — | — | 5 |
| 3 | 30 | 60° | 0,4 | 3,4 | 0,250 | 0,234 | 0,016 | — | — | 2 |
| 4 | 50 | kalt | 0,4 0,6 | 3,1 1,7 | 0,500 | 0,458 | 0,042 | 5 | 4,7 | 5 |
| 5 | 50 | 60° | 0,3 0,7 | 3,3 2,5 | 0,250 | 0,244 | 0,006 | 5 | 3,0 | 1½ |
| 6 | 80 | kalt | 0,4 0,6 | 2,6 1,8 | 0,250 | 0,245 | 0,005 | 15 | 3,7 | 2½ |
| 7 | 80 | ” | 0,35 0,45 | 2,1 1,5 | 0,250 | 0,250 | — | 15 | 17,5 | 4 |
| 8* | 80 | 60° | 0,4 | 1,2 | 0,250 | 0,252 ⁵⁾ | — | — | — | 1½ ⁵⁾ |
| 9* | 80 | 60° | 0,3 | 1,1 | 0,250 | 0,276 ⁵⁾ | — | — | — | 3 ⁵⁾ |
| 10* | 80 | 60° | 0,35 | 1,1 | 0,500 | 0,504 ⁵⁾ | — | — | — | 2 ⁵⁾ |
| b) Zinnlösung nur im Anodenraum: | | | | | | | | | | |
| 11* | 30 | kalt | 0,2 | 3,75 | 0,250 | — | — | — | — | 16 |
| 12* | 50 | ” | 0,25 | 3,25 | 0,250 | — | — | — | — | 16 |

Mit steigender Concentration der Schwefelammoniumlösung wurde die Beschaffenheit des Zinnniederschlages immer schlechter. Ein immer grösserer Theil des Zinns schied sich in schwammiger Form ab. Ferner hatte der aus concentrirten Lösungen erhaltene Niederschlag bisweilen ein zu grosses Gewicht (Tabelle III, Versuche 8—10) und entwickelte dann beim Lösen in concentrirter Salzsäure neben Wasserstoff noch beträchtliche Mengen Schwefelwasserstoffs in Folge von beigemengtem Zinnsulfür, worüber unten Näheres. Schwarze Flocken von Platinzinn traten hierbei nicht auf.

Zinn in einem Gemisch von Schwefelnatrium- und Schwefelammoniumlösung.

Bei der Trennung des Antimons und Zinns nach Classen wird nach dem Ausfällen des Antimons der rückständigen, ca. 80 ccm Natriumsulfidlösung enthaltenden Flüssigkeit 20—25 g Ammonsulfat zugesetzt und 10 bis 15 Minuten gekocht, wodurch ein grosser Theil des Sulfids als Ammonsulfid verjagt wird. Es sind dann in der Lösung ausser dem Zinnsalze: Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Na_2SO_4 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ im Gleichgewicht vorhanden. Natrium- und Ammonsulfat dienen nur zur

Bei den ersten sieben dieser Versuche ohne Diaphragma wurden je 30 ccm Na_2S -Lösung mit 0, 15, 30, 50 und 95 ccm äquivalenter Schwefelammoniumlösung versetzt und mit Wasser auf 125 ccm aufgefüllt. Die Menge des reducirten Zinns steigt mit der Menge des zugefügten Ammonsulfids. Bei den Vers. 6 und 7 war das Zinn zwar ganz ausgeschieden, allein in so schwammiger Form, dass sich beim Auswaschen ein Theil loslöste und ein genaues Wägen unmöglich war. Auch traten in diesen Fällen die Stromstöße in besonders heftiger Weise ein und die Lösung nahm in Folge aufgelösten Platins eine rubinrothe Färbung an. Die Versuche mit Kohlenanode und mit Diaphragma zeigen im Wesentlichen dasselbe Bild, wie die entsprechenden Versuche mit reiner Ammonsulfidlösung, die mit Kohle auch hier ohne Stromstöße.

Aus dieser Versuchsreihe ergiebt sich die interessante Thatsache, dass auch aus Na_2S -Lösungen das Zinn völlig ausgeschieden werden kann, wenn Schwefelammonium im Überschuss zugesetzt wird. Es lässt sich daraus schliessen, dass Na_2S durch $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ in weitgehender Weise beeinflusst wird.

⁵⁾ Gewicht zu hoch, wegen beigemengten Zinnsulfürs, siehe u.

Tabelle IV.

Fällung von Zinn aus einem Gemisch von Na_2S - und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung.
* Anode aus Kohle.

| No. | Na_2S -Lösung ccm | $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung ccm | Temp. | Stromstärke Amp. | Spannung Volt | Ange-wandt Sn g | Gefällt Sn g | Zur Anode gewandert ca. g | Zahl der Strom- stöße p. Min. | Verlust der Anode mg | Dauer Stdn. |
|--|--------------------------------------|--|------------------------------|---------------------|------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------------|--|----------------------------|-----------------|
| a) Ohne Diaphragma: | | | | | | | | | | | |
| 1 | 30 | 0 | kalt | 1,2 | 2,4 zul. 3,7 | 0,250 | 0,047 | — | — | — | 5 $\frac{1}{2}$ |
| 2 | 30 | 15 | kalt zul. 42 ³ | 1,3 | 3,4 zul. 3,8 | 0,250 | 0,096 | — | — | — | 5 $\frac{1}{2}$ |
| 3 | 30 | 30 | " | { 1,0 1,3 | { 3,1 2,4 | 0,250 | 0,2307 | — | 5 | 2,5 | 5 $\frac{1}{2}$ |
| 4 | 30 | 50 | " | { 1,2 1,8 | { 2,6 1,5 | 0,100 | 0,101 | — | 30 | 16,0 | 3 |
| 5 | 30 | 50 | " | { 1,4 1,8 | { 3,4 2,6 | 0,200 | 0,2134 ⁶) | — | 20 | 11,2 | 5 |
| 6 | 30 | 50 | " | { 1,2 1,6 | { 3,6 2,2 | 0,250 | zu schwamm. | — | 50 | 75,3 | 5 $\frac{1}{2}$ |
| 7 | 30 | 95 | " | { 1,1 1,4 | { 3,4 2,0 | 0,250 | desgl. | — | 100 | 98,3 | 5 $\frac{1}{2}$ |
| 8* | 20 | 35 | " | 0,7 | 3,1 | 0,200 | 0,200 | — | — | — | 4 |
| b) Mit Diaphragma: Sn nur im Kathodenraum: | | | | | | | | | | | |
| 9 | 45 | 75 | kalt | { 0,1 0,2 | { 2,8 1,2 | 0,200 | 0,2005 | wenig | 30 | 15,8 | 6 |
| 10* | 40 | 70 | " | 1,0 | 3,9 | 0,200 | 0,1925 | ca. 0,0075 | — | — | 4 |
| 11* | 40 | 70 | " | 0,6 | 3,3 | 0,200 | 0,2015 | ? | — | — | 5 |
| Sn nur im Anodenraum: | | | | | | | | | | | |
| 12* | 40 | 70 | kalt | 0,1 | 2,6 | 0,200 | — | — | — | — | 16 |

Tabelle V.
Temperatur 15°.

| No. | Lösung | 1. Versuchsreihe | | 2. Versuchsreihe | |
|-----|--|-------------------|------------------------------------|-------------------|------------------------------------|
| | | Widerstand Ohm | Leitvermögen $10^4 \times 15^0$ | Widerstand Ohm | Leitvermögen $10^4 \times 15^0$ |
| 1 | H_2SO_4 von 30,4 Proc. | 20,5 Ω | 7028 | 22,4 Ω | 7028 |
| 2 | { 30 ccm Na_2S 0 - $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 95 - H_2O | 125,7 - | 1146 | 142,5 - | 1124 |
| 3 | { 30 - Na_2S 15 - $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 80 - H_2O | 151,3 - | 953 | 181,8 - | 881 |
| 4 | { 30 - Na_2S 30 - $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 65 - H_2O | 190,0 - | 758 | 211,8 - | 757 |
| 5 | { 30 - Na_2S 50 - $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 45 - H_2O | 144,0 - | 1001 | 176,8 - | 906 |
| 6 | { 30 - Na_2S 95 - $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 0 - H_2O | 102,5 - | 1408 | 119,6 - | 1340 |

Ein Mittel zur Erforschung dieses Einflusses bietet die Bestimmung des Leitvermögens. Je 30 ccm der Schwefelnatriumlösung wurden mit 0, 15, 30, 50 und 95 ccm äquivalenter Ammonsulfidlösung versetzt und auf 125 ccm aufgefüllt. Zur Bestimmung der Leitfähigkeit dieser Lösungen diente die Methode von Kohlrausch mit Telephon nach nachstehender Skizze (Fig. 3). Die Kapazität des Widerstandsgefäßes wurde so gross ge-

wählt, dass der Widerstand der Zuleitungsdrähte nicht in Betracht kam. Die Kapazität wurde mit Maximal-Schwefelsäure von 30,4 Proc. H_2SO_4 ermittelt. In der beistehenden Tabelle V bedeutet \times nach der Definition von Kohlrausch und Holborn⁷⁾ das elek-

⁶⁾ Enthält SnS.⁷⁾ Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898.

trische Leitvermögen, ausgedrückt in $\frac{1}{\text{cm } \Omega}$. Bei allen Versuchen wurde die Temperatur mittels Wasserbades constant auf 15° gehalten.

Zu den beiden Versuchsreihen sind verschiedene Lösungen und verschiedene Widerstandsgefäße verwandt. Obwohl die Versuchsflüssigkeiten nur annähernd richtig eingestellt waren, dürfte die Übereinstimmung der Versuchsergebnisse beider Reihen für unsern Zweck genügen. Bei Zusatz von Ammonsulfid sinkt zunächst das Leitvermögen der Lösung trotz gleichbleibenden Gehaltes an Schwefelnatrium, erreicht in Versuch 4 bei Zusatz von 30 ccm $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung ein Minimum, um schliesslich bei Anwesenheit grösserer Mengen von Schwefelammonium den für reine Na_2S -Lösung gefundenen Werth zu erreichen und im letzten Falle zu überschreiten.

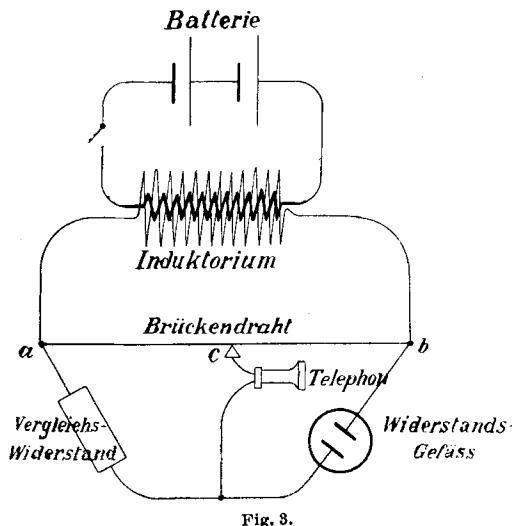
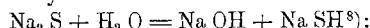


Fig. 3.

Die Ursache dieser Verminderung des Leitvermögens der Schwefelnatriumlösung durch Zusatz von Schwefelammonium lässt sich durch die hydrolytische Dissociation beider Sulfide erklären. Schwefelnatrium ist in wässriger Lösung grösstentheils gespalten in Ätnatron und Sulfhydrat:



und es verdankt seine grosse Leitfähigkeit vermutlich dem Ätnatron. Die Schwefelammoniumlösung enthält das schlecht leitende Ammoniak, und wenn Schwefelnatrium- und Schwefelammoniumlösungen vermischt werden, so wird auch das Ätnatron durch Ammoniumsulfhydrat in schlecht leitendes Ammoniak umgesetzt.

Oder man kann sich vorstellen, dass die Sulfide elektrolytisch dissociirt sind, wobei das Ammonsulfid vielleicht ein Anion $(\text{NH}_4)_2\text{S}^{\circ}$

⁸⁾ Thomsen, Pogg. 140, 522. Kolbe, J. pr. Chem. (2) 4, 414; (2) 5, 247.

zu bilden vermag. Gemische von Schwefelnatrium und -ammonium könnten ein schlecht leitendes Doppelsalz $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{S}$ bilden, dessen Ionen Na^+ und $(\text{NH}_4)_2\text{S}^{\circ}$ wären. Der Versuch 4 der Tabelle V zeigt, dass das Leitvermögen — bei gleicher Concentration des Na_2S — am geringsten ist, wenn die beiden Sulfide in äquivalenten Mengen gemischt werden.

Die Ursache, weshalb Zinn aus einer Schwefelammoniumlösung leicht völlig ausfällt, aus reinem Schwefelnatrium dagegen nicht, dürfte in der Verschiedenheit der Zersetzungsspannung des Zinnsalzes in beiden Lösungen liegen. Es kommt hinzu, dass das Zinnsalz in Schwefelnatriumlösungen bedeutend stärker dissociirt ist und als negatives Ion SnS° , leichter zur Anode wandert, als in Schwefelammoniumlösungen.

Die Stromstösse.

Die auffallenden Stromstösse, welche bei der Elektrolyse in $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung mit Platinanode entstehen, rufen zwei Übelstände hervor. Einmal löst sich Platin von der Anode auf und ferner beeinträchtigt bei der Zinfällung ohne Diaphragma das mit an der Kathode ausgeschiedene Platin erheblich die Genauigkeit des Resultats.

Die Begleiterscheinungen bei den Stromstösse sind folgende: Die Anode bedeckt sich mit einem dunkelbraunen Bezug von PtS_2 ; in der Lösung lässt sich nach einiger Dauer des Stromdurchgangs Platin in Form eines Sulfosalzes nachweisen, beim Ansäuern entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag von PtS_2 ; die Platinanode verliert an Gewicht; beim Lösen des Zinnniederschages in concentrirter Salzsäure hinterbleiben schwarze Flocken einer Platinzinnlegirung, die sich erst in Königswasser lösen. Nach Einschaltung eines Diaphragmas findet sich weder im Kathodenraum gelöstes Platin, noch bilden sich beim Lösen des Niederschages schwarze Flocken. Demnach liegt die Ursache der Stromstösse in Vorgängen an der Anode.

Eine völlige Aufklärung über die Art dieser Processe lässt sich nur durch ein genaues Studium der chemischen Vorgänge an der Anode beim Stromdurchgang erreichen. Wir haben bisher nur die Erscheinungen näher festgestellt durch Bestimmung der Potentialsprünge an Anode und Kathode. Die Zelle wurde mit Natrium- bez. Ammonsulfidlösung sowie mit Gemischen beider beschickt. Als Anoden dienten Platin, Kohle, Zinn, Antimon und Kupfer. Die Untersuchungen wurden ausgeführt nach der Compensationsmethode mit Hülfe der von Ostwald construirten Normalelektrode.

Die Kohlenanode verhält sich in allen Versuchslösungen durchaus gleichartig; bei längerem Stromdurchgang wird sie durch den zur Ausscheidung gelangenden Sauerstoff allmählich zerstört. Stromstöße finden nicht statt.

Eine Platinanode zeigt dagegen in den einzelnen Lösungen ein sehr verschiedenes Verhalten. Während in reiner Na_2S -Lösung ein Auflösen von Platin und Stromstöße bei unseren schwachen Strömen nicht beobachtet wurden, tritt bei Ammonsulfid sowie bei Gemischen beider Sulfide, Lösung ein, begleitet von Stromstößen. Die Skizzen (Fig. 4 und 5) geben ein graphisches Bild derartiger Stromstöße, bei denen der Abfall der Stromstärke mit einem Ansteigen der Spannung zusammenfällt, und umgekehrt.

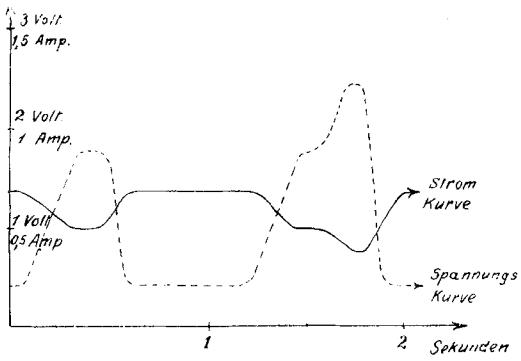


Fig. 4.

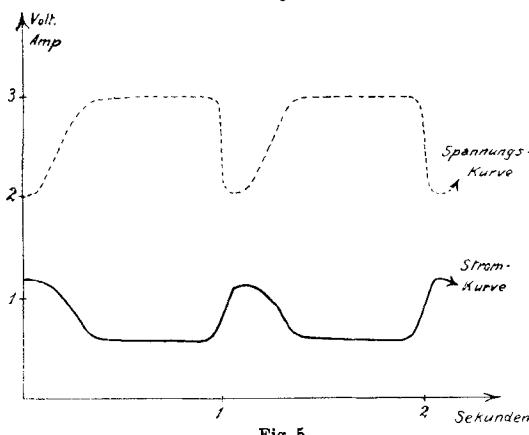


Fig. 5.

Ähnlich wie bei der Platinanode treten die Stromstöße nur noch beim Zinn, und auch hier nur in sehr abgeschwächtem Maasse, auf. Bemerkenswerth ist, dass sich die Zinnanode in $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -haltigen Lösungen bedeutend schneller löst, als in reinen Natriumsulfidlösungen.

Antimon löst sich in Na_2S -Lösung bei geringer anodischer Polarisation glatt auf, während sich in Lösungen, die reich an $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ sind, die Antimonanode sehr bald nach dem Stromschluss mit einer schlecht

leitenden, dünnen, schön gelbroth gefärbten Schicht überzieht (Antimonsulfid oder -oxy-sulfid (?)). Gleichzeitig stellt sich eine sehr hohe anodische Polarisation ein.

Bei einer Anode aus Kupfer bildete sich in allen Versuchslösungen bei constantem Strom unter geringer Polarisation CuS , das in schwarzen Flocken zu Boden fiel⁹⁾.

Inzwischen hat K. Koelichen ebenfalls die Stromstöße bei der Elektrolyse von Schwefelalkali-Lösungen, welche er auch in Schwefelnatrium bei stärkeren Strömen beobachtete, näher studirt¹⁰⁾ und übereinstimmend mit uns gefunden, dass sie nur an der Anode ihren Sitz haben. Es scheint uns aber zweifelhaft, dass sie nur von einem Wechsel des Leitungswiderstandes an der Anode herrühren sollen. Man übersehe nicht, dass sich an der Anode sehr verschiedenartige chemische Vorgänge abspielen: Abscheidung von Schwefel, Lösung desselben zu Polysulfid, Entwicklung von Sauerstoff und Bindung desselben zu Thiosulfat; dazu noch bei Schwefelammonium Lösung von Platin. Ein periodischer Wechsel dieser chemischen Vorgänge muss periodische Schwankungen der Badspannung und damit auch der Stromstärke zur Folge haben; ähnlich wie Coehn¹¹⁾ dies für die kathodischen Spannungsschwankungen bei der Elektrolyse von Alkalosalzen mit Quecksilberkathode beobachtet hat.

Endlich mögen hier noch zwei Versuche Platz finden, welche die stark depolarisirende Wirkung der anodisch gebildeten Producte, in erster Linie Polysulfid, an der Kathode zeigen. Zwei äquivalente Lösungen, von denen die eine 80 ccm Natriumsulfidlösung = 16 g Na_2S , die andere 22,6 g Na_2S_2 , durch Lösen von Schwefel in Na_2S hergestellt, enthielt, wurden bei gleicher Stromdichte, 1,0 Amp. p. qdcm, elektrolysiert und die Potentialsprünge an den Elektroden bestimmt.

| Lösung | Stromstärke Amp. | Spannung Volt | Potentialsprung Volt | |
|-------------------------------------|---------------------|------------------|-------------------------|---------|
| | | | Anode | Kathode |
| I. Na_2S -Lösung | 1,0 | 2,1 | 0,976 | 1,181 |
| II. Na_2S_2 -Lösung | 1,0 | 1,45 | 0,803 | 0,663 |

Die geringe Polarisation im zweiten Falle lässt es erklärlich erscheinen, dass die Metalle Sn und Sb aus derartigen Lösungen nicht mehr ausgeschieden werden.

⁹⁾ Die Einzelheiten dieser Untersuchungen finden sich in der Dissertation von Dr. W. Klapproth, Hannover, Vereinsbuchdruckerei, 1901.

¹⁰⁾ Zeitschrift für Elektrochemie 7, 629.

¹¹⁾ Ebenda 7, 633.

Trennung und Bestimmung von
Antimon und Zinn.

Die bisherigen Ergebnisse sollen nun zur Ausarbeitung einer praktisch brauchbaren Methode zur elektrolytischen Trennung und Bestimmung von Antimon und Zinn verwendet werden.

Wie wir früher gezeigt haben, wird Antimon aus Zellen mit Diaphragma unter Beobachtung der nötigen Vorsichtsmaassregeln leicht und quantitativ aus dem Kathoden-

Bei Versuch 9, bei welchem auf 0,150 g Sb 0,500 g Sn angewandt wurden, ist vielleicht eine Spur Zinn mit ausgeschieden. Im letzten Versuch ist der Kathodenlösung absichtlich Polysulfid zugesetzt. Die Antimonfällung beginnt erst, wenn die Polysulfide zum Theil reducirt sind. Zweckmässig wendet man in diesem Falle Anfangs eine etwas höhere Stromdichte, 0,5 $\frac{\text{Amp.}}{\text{qdem}}$ an, um die Reduction zu beschleunigen.

Tabelle VI.

Trennung von Zinn und Antimon. Mit Diaphragma und Kohlenanode.

Sb und Sn nur im Kathodenraum.

| No. | Im Kathodenraum auf 90 ccm Lösung | | | Im Anodenraum auf 50 ccm | Temp. | Stromstärke Amp. | Spannung Volt | Gefunden Sb g | Dauer Std. | Bemerkung. Sn S ₃ gewandert zur Anode |
|-------------------------|--------------------------------------|---------|---------|--|-------|---------------------|------------------|-----------------------|---------------|---|
| | Na ₂ S ccm | Sb g | Sn g | | | | | | | |
| 1 | 40 | 0,150 | 0,250 | 30 Na ₂ S | 20° | 0,08 | 0,9 | 0,1505 | 16 | — |
| 2 | 30 | 0,150 | 0,250 | 25 - | 20° | 0,15 | 1,45 | 0,1505 | 7 | etwas |
| 3 | 35 | 0,150 | 0,250 | 30 - | 38° | 0,21 | 0,95 | 0,1528 ¹²⁾ | 6 | — |
| 4 | 40 | 0,150 | 0,250 | 30 - | 20° | 0,2 | 0,9 | 0,150 | 16 | — |
| | | | | | | | zul. 1,4 | | | |
| 5 | 40 | 0,150 | 0,250 | 30 - | 20° | 0,19 | 1,1 | 0,1496 | 7 | — |
| 6 | 40 | 0,150 | 0,250 | 30 - | 20° | 0,15 | 1,4 | 0,1507 | 6 | etwas |
| 7 | 40 | 0,150 | 0,250 | { 20 (NH ₄) ₂ S 30 (NH ₄) ₂ SO ₄ | 20° | 0,15 | 1,4 | 0,1506 | 5 | - |
| 8 | 50 | 0,150 | 0,250 | desgl. | 20° | 0,1 | 0,6 | 0,151 | 16 | 0 |
| | | | | | | | zul. 1,8 | | | |
| 9 | 60 | 0,150 | 0,500 | desgl. | 20° | 0,2 | 0,5 | 0,152 | 16 | 0 |
| 10 | 40 | 0,300 | 0,250 | desgl. | 20° | 0,15 | 1,2 | 0,299 | 7 | 0 |
| | | | | | | | zul. 1,8 | | | |
| 11 | 50 | 0,150 | 0,250 | desgl. | 20° | 0,5 | 1,0 | 0,1495 | 16 | 0 |
| | | | | | | | zul. 2,5 | | | |
| viel Poly- sulfid | | | | | | | | | | |

raum niedergeschlagen. Aus Tabelle I, Vers. 14—16 lässt sich ferner entnehmen, dass Zinn aus concentrirter Schwefelnatriumlösung bei gewöhnlicher Temperatur und geringer Stromdichte nicht ausgefällt wird. Um daher Antimon zinnfrei auszuscheiden, müssen diese Bedingungen innegehalten werden.

Bei den Versuchen 1—6 der vorstehenden Tabelle VI ist innerhalb wie ausserhalb des Diaphragmas nur Na₂S-Lösung verwandt. Bei den Versuchen 7—11, bei welchen in der rückständigen Lösung noch das Zinn bestimmt wurde, diente als Anodenflüssigkeit ein Gemisch von (NH₄)₂S-Lösung und einer äquivalenten (NH₄)₂SO₄-Lösung (330 g (NH₄)₂SO₄ im Liter). Dadurch wird einmal ein Wandern von Sn S₃ in den Anodenraum gänzlich vermieden (bei 1,4 Volt) und ferner kommt man, beim Umsetzen des im Kathodenraum vorhandenen Natriumsulfids bez. NaOH in Na₂SO₄ durch Ammonsulfat, zur Zinnfällung nach Classen, mit weniger (NH₄)₂SO₄ aus, da in diesem Falle nur NH₄-Ionen durch das Diaphragma wandern. Die Antimonfällung wird dadurch nicht gestört.

Aus dieser Versuchsreihe geht hervor, dass Antimon aus Na₂S-Lösung von genügender Stärke in der Kälte und bei Stromdichten von nicht über 0,2 $\frac{\text{Amp.}}{\text{qdem}}$ vollkommen zinnfrei ausfällt.

Aus der von Antimon befreiten Lösung kann man das Zinn nach Classen durch Umsetzen des rückständigen Natriumsulfids mit (NH₄)₂SO₄ in Ammonsulfid ohne Diaphragma ausfällen. Eine Erschwerung liegt in unserem Falle jedoch darin, die zinnhaltige Lösung quantitativ aus dem Diaphragma zu entfernen. Zu diesem Zweck wurde das Diaphragma samt Anodenlösung herausgehoben und über dem Kathoden-Becherglase $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter mehrfachem Abspülen mit Wasser abtropfen gelassen. Schneller lässt sich dieses Auswaschen in der Weise erreichen, dass man die herausgehobene Diaphragmazelle mit einem Stopfen verschließt und mittels Wasserdruckpumpe so lange die

¹²⁾ Etwas zinnhaltig, da die Temp. zu hoch ist.

Lösung durch das Diaphragma hindurchpresst, bis die abtropfende Flüssigkeit kein Zinn mehr enthält. Die Kathodenlösung sammelt den Waschwässern wird nach Zusatz von 15—20 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ auf 125 ccm eingeengt und das Zinn ohne Diaphragma heiß in ca. 2 Stunden ausgefällt (Tabelle VII, Versuch 1 bis 6).

Wege für die elektrolytische Zinnbestimmung gesucht.

Nach Classen lässt sich Antimon aus $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösungen ohne Diaphragma nicht quantitativ niederschlagen, da die Polysulfide sowie freies Ammoniak die Ausscheidung beeinträchtigen. Mit Diaphragma dagegen bietet diese Fällung aus verdünnten $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lö-

Tabelle VII.
Fällung von Zinn aus der von Sb befreiten Lösung.
* Mit Kohlenanode.

| No. | Im Kathodenraum auf 90 ccm | | | Im Anodenraum auf 50 ccm | Temp. | Strom- stärke Amp. | Span- nung Volt | Gefun- den Sn g | Dauer Std. | Bemer- kungen |
|-------------------|-------------------------------|----|-------|---|-------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|---------------|--|
| In 125 ccm-Lösung | | | | | | | | | | |
| 1 | 50 | 70 | 0,200 | — | kalt | { 1,0 1,3 | { 2,6 1,0 | 0,205 | 5 | Strom- stöße |
| 2* | 40 | 50 | 0,200 | — | | 1,0 | 3,5 | 0,198 | 4 | — |
| 3* | 60 | 80 | 0,250 | — | 60° | 1,5 | 2,1 | 0,248 | 2 | — |
| 4* | 40 | 50 | 0,250 | — | | ” | 3,6 | 0,251 | 2 | — |
| 5* | 40 | 50 | 0,200 | — | kalt | 0,8 | 1,5 | 0,199 | 2½ | — |
| 6* | 50 | 50 | 0,200 | — | 60° | 1,5 | zul. 2,8 1,5 | 0,253 | 2½ | — |
| In 90 ccm-Lösung | | | | | | | | | | |
| 7* | 50 | 70 | 0,200 | { 25 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 25 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ desgl. | kalt | 0,4 | 2,5 | 0,202 | 4 | — |
| 8* | 50 | 70 | 0,250 | ” | ” | 0,6 | 3,5 | 0,218 | 4 | Sn_3S gew. z. Anode |
| 9* | 45 | 50 | 0,250 | ” | 60° | 0,35 | 1,2 | 0,248 | 3 | — |
| 10* | 45 | 50 | 0,500 | ” | 60° | 0,3 | 0,7 | 0,539 | 2 | — |

Anstatt das Diaphragma zu entfernen, kann das Zinn auch unter Beibehaltung des Diaphragmas ausgefällt werden. Die wie oben behandelte Kathodenlösung wird auf 90 ccm eingedampft und die Anodenlösung, die während der Antimonfällung in Folge des an der Anode ausgeschiedenen Schwefels und Sauerstoffs unbrauchbar geworden ist, erneuert. Die Ausscheidung von 0,25 g Sn nimmt dann in der Wärme (70°) 2 bis 3 Stunden in Anspruch. Die Spannung ist dabei unter 2 Volt zu halten. Das Ammonsulfat wurde in Form einer der angewandten Na_2S -Lösung äquivalenten Lösung zugesetzt, welche 330 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ im Liter enthielt und mit Ammonsulfid versetzt war. Die Tabelle VII gibt Versuche mit und ohne Diaphragma. Bisweilen hatte der Zinnniederschlag in Folge beigemengten Sn S ein zu hohes Gewicht (Versuch 1, 6 und 10).

Beide Methoden der Zinnfällung aus der vom Antimon befreiten Lösung sind indessen sehr zeitraubend und umständlich, erfordern eine peinliche Aufmerksamkeit und haben daher kaum einen Vorzug vor der gewöhnlichen, rein chemischen Methode der Analyse. Es wurde daher nach einem bequemeren

sungen keine Schwierigkeiten (Tabelle VIII, 1 und 2). Somit musste es auch gelingen, Zinn und Antimon gemeinsam aus Ammonsulfidlösungen in Zellen mit Diaphragma niederschlagen. Um Verluste durch Wandern von SnS_3 in den Anodenraum zu vermeiden, ist es erforderlich, die Anfangsspannung unter 2 Volt zu halten. (Vergleiche Tabelle III.)

Da das überschüssige $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, so weit es nicht zum Lösen der Sulfide erforderlich ist, lediglich den Zweck hat, die Stromleitung zu übernehmen, so ist es wegen seines unangenehmen Geruches angebracht, einen Theil durch einen anderen Elektrolyten zu ersetzen. Hierzu sind Ammonsulfat und Glaubersalz geeignet. Bei den Versuchen der Tabelle VIII sind beide in Form von Lösungen angewendet, die der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung äquivalent sind, also 330 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bez. 800 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ im Liter enthalten. Das Glaubersalz muss vor jedem Versuch erst durch Erwärmen völlig in Lösung gebracht werden. Die Ausfällung von 0,4 g Sn + Sb nahm bei 0,3—0,5 Amp. qdem und 70° etwa zwei Stunden in Anspruch. Der mattgraue Niederschlag war festhaftend und besonders bei Anwendung

einer Elektrode von mattirtem Platinnetz von ausgezeichneter Beschaffenheit.

wird die Färbung etwas heller. Nach dem Stromdurchgang enthielt der Elektrolyt ziem-

Tabelle VIII.
Fällung von Sn + Sb mit Kohlenanode und Diaphragma.

| No. | Im Kathodenraum auf 90 ccm | | | Im Anoden- raum in 50 ccm | Temp. | Strom- stärke Amp. | Span- nung g | Gefunden Sn + Sb g | Dauer Std. |
|-----|--|---|------------------------|--|-------|--------------------------|--------------------|--------------------------|---------------|
| | (NH ₄) ₂ S ccm | Na ₂ SO ₄ bez. (NH ₄) ₂ SO ₄ ccm | ∫ Sb Sn g | | | | | | |
| 1 | 30 | — | 0,150 Sb | 20 (NH ₄) ₂ S | kalt | 0,15 | 3,2 | 0,1505 | 4 |
| 2 | 20 | 50 Na ₂ SO ₄ | 0,150 Sb | 10 (NH ₄) ₂ S 40 Na ₂ SO ₄ | ” | 0,4 | 3,5 | 0,1495 | 2 |
| 3 | 55 | — | ∫ 0,150 Sb 0,250 Sn | 35 (NH ₄) ₂ S | 70° | 0,3 | 1,2 | 0,418 | 4 |
| 4 | 50 | — | desgl. | 20 (NH ₄) ₂ S 30 (NH ₄) ₂ SO ₄ | ” | 0,4 | 1,5 | 0,415 | 1 1/2 |
| 5 | 40 | 10 Na ₂ SO ₄ 10 (NH ₄) ₂ SO ₄ | desgl. | desgl. | ” | 0,5 | 1,5 zul. 2,5 | 0,4265 | 2 |
| 6 | 30 | 25 Na ₂ SO ₄ | desgl. | desgl. | ” | 0,45 | 1,0 zul. 3,0 | 0,4074 | 2 |
| 7 | 30 | desgl. | desgl. | desgl. | ” | 0,5 | 1,3 | 0,405 | 4 |
| 8 | 30 | desgl. | desgl. | desgl. | ” | 0,4 | 1,4 | 0,403 | 6 |
| 9 | 30 | desgl. | 0,300 Sb 0,250 Sn | desgl. | ” | 0,3 | 1,4 zul. 2,5 | 0,559 | 2 |
| 10 | 5 | 50 Na ₂ SO ₄ 5 (NH ₄) ₂ SO ₄ | 0,150 Sb 0,250 Sn | 10 (NH ₄) ₂ S 40 (NH ₄) ₂ SO ₄ | ” | 0,3 | 1,5 | 0,4359 | 1 |
| 11 | 5 | desgl. | desgl. | desgl. | ” | 0,25 | 1,5 zul. 0,1 | 0,431 | 3 |
| 12 | 10 | desgl. | desgl. | desgl. | ” | 0,3 | 1,3 | 0,4815 | 2 |
| 13 | 10 | desgl. | desgl. | 10 (NH ₄) ₂ S 40 Na ₂ SO ₄ | ” | 0,2 | 1,5 zul. 3,0 | 0,4457 | 3 |
| 14 | 10 | desgl. | desgl. | desgl. | ” | 0,3 | 1,5 | 0,4148 | 2 |
| 15 | 10 | desgl. | desgl. | desgl. | ” | 0,3 | 1,8 | 0,440 | 2 |
| 16 | 10 | desgl. | desgl. | desgl. | ” | 0,3 | 2,0 | 0,443 | 1 1/2 |

Leider fällt das Zinn, besonders bei geringer Stromdichte, stark schwefelhaltig aus und entwickelt dann mit Salzsäure viel Schwefelwasserstoff. Der Fehler kann, wie die Tabelle zeigt, 20—25 Proc. betragen; er lässt sich aber leicht beseitigen. Elektrolysiert man, nachdem Alles ausgefällt ist, mit erhöhter Stromstärke, ca. 1 Amp., noch weiter, so verringert sich das Gewicht des Niederschlags, um nach 1—1 1/2 Stunden schliesslich das richtige Gewicht zu erreichen. Eine weitere Einwirkung des Stromes hat keine Abnahme mehr zur Folge.

Schneller und bequemer lässt sich diese Entschwefelung des Niederschlags in einer frischen Na₂SO₄-Lösung ausführen. Die aus der ersten Zelle herausgenommene und gut abgespülte Kathode wird mit dem Niederschlag in einer Lösung, die in 130 ccm 25 g Glaubersalz enthält, mit 0,5 Amp. bei 3,5 Volt der weiteren Stromwirkung ausgesetzt (Tabelle IX).

Zweckmässig wendet man als Anode in diesem Falle eine Platinspirale an, da Kohle durch den anodisch gebildeten Sauerstoff rasch zerstört wird. Schon nach 1/4 bis 1/2 Stunde ist der Niederschlag schwefelfrei. Dabei verändert sich die physikalische Beschaffenheit des Niederschlags in keiner Weise, höchstens

liche Mengen von Schwefelwasserstoff, und das Metall löste sich in HCl ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

Tabelle IX.

| Nummer der Tabelle VIII | Gewicht des Niederschlags | | | | |
|----------------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|--|
| | vorher g | nach 1/4 Stunde g | nach 1/2 Stunde g | nach 5 Stunden g | |
| 6 | 0,4074 | 0,401 | 0,3995 | 0,3995 | |
| 7 | 0,405 | 0,400 | 0,400 | 0,400 | |
| 9 | 0,559 | 0,549 | 0,549 | 0,549 | |
| 10 | 0,436 | 0,4005 | 0,3997 | 0,3995 | |
| 11 | 0,431 | 0,410 | 0,4015 | 0,4015 | |
| 15 | 0,440 | 0,412 | 0,3985 | 0,3975 | |

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei der Reduction des Zinnsulfosalzes an der Kathode — beim Antimon ist diese Erscheinung nicht beobachtet — Schwefel in grossen Mengen (bis zu 25 Proc.) mit ausgeschieden werden kann, und zwar als Zinnsulfür. Bekanntlich bildet SnS eine graue krystallinische Modification, die ein Leiter für den elektrischen Strom ist. Es wird also das Zinnsalz durch den Strom zunächst nur bis zum Zinnsulfür an der Kathode reducirt, und erst die Wirkung eines stärkeren Stromes vermag die Reduction zu metallischem Zinn zu vollenden.

Zur elektrolytischen Trennung und Bestimmung von Antimon und Zinn empfiehlt sich nach Vorstehendem folgendes Verfahren:

Im Gange der chemischen Analyse werden Antimon und Zinn gewöhnlich als Sulfide erhalten. Man löst diese in möglichst wenig Schwefelnatrium und füllt in einem Messkölbchen bis zur Marke auf. In einem Theile dieser Lösung wird Antimon allein, in einem zweiten Theile werden Antimon und Zinn zusammen bestimmt. Die Anwesenheit von Polysulfid hat keine Bedenken; da die Lösung nur in den Kathodenraum gebracht wird, erfolgt die Reduction glatt durch den Strom. Ist indessen viel Polysulfid zugegen, so ist es nöthig, die Anodenlösung während der Elektrolyse einmal zu erneuern oder besser nach Classen vorher durch Wasserstoffsuperoxyd zu zerstören. Abgemessene Mengen obiger Lösung, nicht über 0,25 Sb, bez. nicht über 0,5 g Sb + Sn enthaltend, werden in den Kathodenraum eingetragen.

Als Versuchssapparat hat sich der auf S. 817 dargestellte bewährt. Zur Bestimmung des Antimons allein wird die Sulfosalzlösung der Metalle mit 8 g Na_2S versetzt und auf 80—96 ccm aufgefüllt. Die Diaphragmazelle enthält auf 50 ccm 5—6 g Na_2S . Die Ausfällung von 0,25 g Sb geschieht kalt mit einer Stromstärke von 0,1—0,2 Amp. in etwa sieben Stunden.

Gleichzeitig wird die gemeinsame Bestimmung von Sb + Sn ausgeführt. Man versetzt die zu untersuchende Lösung im kathodischen Becherglase mit so viel $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, dass alles vorhandene Natriumsulfid in Na_2SO_4 umgewandelt wird, trägt außerdem noch 10 ccm $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung mit 2 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, sowie 40 g kryst. Glaubersalz ein und erwärmt die Lösung, deren Volumen auf 80—90 ccm gebracht ist, auf ca. 70°. 50 ccm der Anodenlösung in der Diaphragmazelle enthalten 2 g Ammonsulfid und 30 g Glaubersalz. Das Glaubersalz wird zweckmäßig als warme concentrirte Lösung zugesetzt. Man elektrolysiert bei einer Temperatur von 60—70° und einer Anfangsspannung unter 2 Volt, wobei die Stromstärke etwa 0,3—0,5 Amp. beträgt. Ein späteres Ansteigen der Badspannung röhrt grösstenteils von einer Steigerung der anodischen Polarisation her und hat daher auf die Ausscheidung keinen schädlichen Einfluss. Nach etwa zwei Stunden ist die Ausfällung beendet. Die Kathode mit dem schwefelhaltigen Niederschlag wird dann aus der ersten Zelle herausgehoben und in einer zweiten, die auf 125 ccm 25 g Glaubersalz enthält, mit 0,5—1 Amp. noch $\frac{1}{2}$ Stunde weiter elektrolysiert.

Für beide Fällungen sind folgende Regeln zu beachten: Das Diaphragma wird erst dann in das kathodische Becherglas eingesetzt, wenn die Anodenlösung die Poren ganz durchdrungen hat, da sonst sein Widerstand zu hoch ist. Das Niveau der Anodenlösung ist während der Elektrolyse $\frac{1}{2}$ —1 cm über dem Stande der Kathodenlösung zu halten. Als Kathode eignet sich am besten ein mattiertes Platindrahtnetz in Form eines aufgeschnittenen Cylinders (12 g Gewicht mit Stiel, von C. W. Heraeus); als Anode genügt bei den schwachen Strömen ein Kohlestab. Stärkere Ströme, z. B. bei der Entschwefelung, machen die Kohle nach einigen Versuchen schon unbrauchbar. Gegen Ende der Analyse sind Becherglas, Diaphragma sowie das bedeckende Uhrglas gut abzuspülen. Ein Auswaschen der Niederschläge ohne Stromunterbrechung ist nicht erforderlich, da Polysulfide im Kathodenraum nicht zugegen sind. Man hebt die Kathode schnell heraus und spült ab.

Zur Entfernung des aus Sb und Sn bestehenden Niederschlages taucht man die Elektrode zunächst in ein Becherglas mit concentrirter Salzsäure. Sobald die Gasentwicklung aufgehört hat, spült man ab und bringt die Kathode in ein zweites Becherglas, das mit concentrirter Salpetersäure- und Weinsäurelösung beschickt ist. Letztere Lösung bleibt lange brauchbar.

Die Verwendung eines Diaphragmas bei der quantitativen Elektroanalyse erscheint zunächst etwas bedenklich. Sowohl durch die Wanderung der complexen Ionen, wie durch Diffusion können Zinn und Antimon aus dem Kathodenraum durch das Diaphragma in den Anodenraum gelangen. Beachtet man indessen die oben angeführten Regeln und zieht man in Betracht, dass die bekannte Fortbewegung der gesamten Flüssigkeitsmasse durch das Diaphragma in der Richtung des positiven Stromes ein Eindringen der Kathodenlösung in das Diaphragma erschwert, so dürften die Analysenfehler mit Diaphragma keinen nennenswerten Einfluss auf das Resultat ausüben. Die mitgetheilten Analysen (Tabellen VI und VIII) zeigen dieses, und so kann für die Elektroanalyse von Antimonzinn-Mischungen das Diaphragma, und zwar der Apparat Fig. 2, durchaus empfohlen werden. Man ist dann sicher, dass das Antimon zinnfrei ausfällt und die Metalle bei längerem Stromdurchgang nicht wieder gelöst werden.

Wir sind damit beschäftigt, die Elektroanalyse mit Diaphragma auch auf andere Metalle auszudehnen und hoffen damit z. B. die Trennung von Eisen und Mangan zu erzielen.