

Eine neue Variante der Methode der inneren Elektrolyse. II

Bestimmung des Zinks

VON B. SAGORTSCHEW, AL. LIPTSCHINSKY, CHR. SCHEJTANOW und
B. JORDANOW

Inhaltsübersicht

Es wird im folgenden eine Methode beschrieben, die es gestattet, Zink durch innere Elektrolyse analytisch zu bestimmen. Seines hohen negativen Abscheidungspotentials wegen, wird als Anode Natriumamalgam verwendet. Zinkmengen von der Größenordnung 100 mg bei 50° C und 50 mg bei Zimmertemperatur werden innerhalb 45 Minuten niedergeschlagen. Die Genauigkeit der Methode wird angegeben.

Mittels innerer Elektrolyse ist das Zink bis jetzt noch nicht bestimmt worden, da es, seines hohen elektronegativen Potentials wegen, dafür kein geeignetes anodisches Material gab. Die unlängst von uns vorgeschlagene neue Variante der Methode der inneren Elektrolyse¹⁾ bietet eine solche Möglichkeit, weil das bei ihr verwendete Hülse- diaphragma das Ausnutzen eines sehr elektronegativen Metalls, z. B. Natrium, in der Form von Amalgam, als Anode erlaubt²⁾. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die entsprechenden Bedingungen für die Bestimmung des Zinks auf dieses Prinzip zu finden.

Versuchsteil

1. Ausgangslösung. Für die Versuche wurde eine Zinksulfatlösung ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, E. Merck, z. A. m. G.), die etwa 40 mg Zn^{++} in 20 ml enthielt, verwendet. Um Fehler bei der Bestimmung der genauen Konzentration der Lösung zu vermeiden, haben wir die Konzentration durch Eindampfen von einigen Proben zu 20,00 ml bis zur Trockenheit und durch Glühen der Reste bei 1000° C bestimmt⁴⁾. Die Lösung enthält in 20,00 ml 35,8 mg Zn^{++} .

¹⁾ B. SAGORTSCHEW, A. LIPTSCHINSKY u. CHR. SCHEJTANOW, J. prakt. Chem. **3**, 1-2, 40 (1956).

²⁾ Sei erwähnt, daß Zn- und Cd-Amalgam für die Bestimmung von Kupfer, Wismut und Quecksilber benutzt wurden³⁾.

³⁾ J. MURAKI, S. ISHIMARU, Electrochem. Soc. Japan **19**, 46 (1951); **19**, 155 (1951).

⁴⁾ G. CHARLOT et D. BEZIER, Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale, Paris 1949.

2. Vorbereitung des Amalgams. Als Anodenmaterial wurde ein Natriumamalgam benutzt. Bei einem Teil der durchgeführten Versuche wurde ein Amalgam verwendet, das wir durch Elektrolyse einer gesättigten Lösung von NaOH auf Quecksilberkathode erhielten, bei Stromstärke 3 A und Klemmenspannung 6 V⁵⁾. Diese Methode für die Bereitung des Amalgams erwies sich als nicht geeignet, weil wir die Natriumkonzentration darin nicht kontrollieren konnten. Die meisten Versuche wurden mit einem Amalgam durchgeführt, das wir durch direktes Auflösen von Natrium in Quecksilber erhielten. Das erhaltene feste 2,2proz. Amalgam wurde vor den Versuchen entsprechend mit Quecksilber verdünnt. Die Menge des für Anode verwendeten flüssigen Amalgams richtete sich, indem wir Rechnung für die verhältnismäßig kleine Stromausnutzung trugen, die versuchsweise festgestellt wurde und von der Größenordnung 10–20% war.

3. Vorbereitung des Hülse-diaphragmas. Es wurde eine Soxhletextraktionszellostoffhülse (Höhe 9 cm, Durchmesser 3 cm und Wanddicke 1,5 mm), in deren Poren eine Kollodiumschicht erzeugt wurde, verwendet. Die Vorbereitung des Diaphragmas findet am besten folgendermaßen statt: die Hülse wird mit Äther eingetränkt, dann in einer 4proz. Kollodiumätherlösung während einer halben Stunde stehen gelassen und nach dem Auströpfeln der Kollodiumlösung an der Luft getrocknet. Die getrocknete Hülse wird danach, während einer Stunde, durch Eintauchen in einer gesättigten, schwach mit NaOH alkalisierter Na₂SO₄-Lösung eingetränkt. Das auf diese Weise vorbereitete Hülse-diaphragma ist gebrauchsfertig. Die Benetzung mit Na₂SO₄-Lösung ist nötig, da sonst die Kollodiumschicht keine elektrische Leitfähigkeit besitzen würde, oder eine solche erst längere Zeit nach dem Beginn des Versuches erhält.

4. Ausführung der Bestimmung. Wie bei der üblichen elektroanalytischen Bestimmung des Zinks, ist auch bei der inneren Elektrolyse dieses Metalls die Bestimmung natürlich, wegen des hohen Abscheidungspotentials des Wasserstoffes, nicht aus neutraler, noch weniger aus saurer Lösung durchzuführen. Die vorläufigen Versuche bewiesen, daß auch die Bestimmung aus einer ammoniakalischer Lösung keine befriedigenden Ergebnisse liefert. Aus diesem Grunde wurden unsere Versuche auf eine Elektrolyse aus alkalischer Lösung gerichtet.

Zu einem bestimmten Volumen der ZnSO₄-Lösung, die sich in einem 150-ml-Becherglas befand, wurde unter heftiger Rührung eine konzentrierte Lösung von NaOH tropfenweise hinzugefügt, so lange, bis das anfänglich gebildete Zinkhydroxyd sich völlig auflöste. Zwecks Steigern der Festigkeit des Diaphragmas und damit die Potentialdifferenz zwischen der Kathode und der Anode, welche eine unvollständige Abscheidung des Zinks verursachen könnte, nicht zu verringern, wurde ein großer Überschuß von NaOH vermieden.

Da das zusammengesetzte Gleichgewicht $Zn^{2+} + 4 OH^{-} \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + 2 H_2O$ sich bei der Elektrolyse schnell genug nach links verschiebt, scheiden sich an der Kathode einfache Zn²⁺-Ionen.

Die alkalische Lösung wurde auf 70–80 ml verdünnt und die kurzgeschlossenen Elektroden wurden darin eingetaucht. Als Kathode wurde eine mit Kupfer bedeckte WINKLERSche Netzelektrode verwendet. Die Verbindung mit der Amalgamenode wurde durch einen Platin- oder Kupferdraht verwirklicht. Die Zinkabscheidung beginnt sofort. Das Rühren des Katholyts erübrigt sich, weil ein solches durch die Wasserstoffabscheidung an der Kathode erreicht wird. (Dieser Vorgang gerade vermindert die Stromausnutzung des galvanischen Elements.) Die Prüfung für vollständige Abscheidung erfolgt wie bei der gewöhnlichen Elektrolyse. Die Spülung wird ohne Unterbrechen

⁵⁾ GMELIN's Handbueh, B. V. 1045.

des galvanischen Stromes mit Hilfe eines Syphons durchgeführt und dauert so lange, bis die Reaktion der Lösung neutral wird. Danach wurde die Kathode von der Anode getrennt, in Alkohol eingetaucht und nach Trocknen gewogen.

5. Versuchsergebnisse. Die Versuche wurden teilweise bei 50° C, die meisten davon aber bei Zimmertemperatur durchgeführt. Im ersten Falle werden Zinkmengen von der Größenordnung 100 mg, im letzten bis 50 mg innerhalb 45 Minuten niedergeschlagen. Bei Zimmertemperatur besitzt die Kollodiumschicht des Diaphragmas größere Festigkeit¹⁾. Die Bestimmung ist sicher und genau, wenn die Natriumkonzentration im Amalgam genügend groß aufrechterhalten wird, d. h. wenn die Potentialdifferenz zwischen der Kathode und der Anode für die vollständige Ausscheidung des Zinks ausreicht, und die Kollodiumschicht während der Versuchsdauer nicht beschädigt wird. In dem letzten Falle findet eine Reduktion der Zn⁺⁺-Ionen an der Anode statt (Zementation).

Die Ergebnisse mancher der zahlreichen Versuche sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, beträgt der relative Fehler 0,3%.

Nr.	ber.Menge Zn in mg	gef.Menge Zn in mg	Differenz in mg	Relative Fehler %
1	5,0	5,0	±0,0	±0,0
2	25,0	24,0	-0,2	-1,0
3	35,8	35,6	-0,2	-0,6
4	35,8	35,8	±0,0	±0,0
5	35,8	35,8	±0,0	±0,0
6	35,8	35,4	-0,4	-1,1
7	50,0	49,9	-0,1	-0,2
8	50,0	49,8	-0,2	-0,4
9	66,0	66,0	±0,0	±0,0
10	99,8	99,6	-0,2	-0,2
11	99,8	99,4	-0,4	-0,4
12	99,8	100,1	+0,3	+0,3

Sofia, Chemisch-technologisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Juni 1956.