

Beitrag zur elektrolytischen Zinkbestimmung an Messingnetzelektroden.

I. Über die Zinkabscheidung aus mit Natriumacetat gepufferter Lösung.

Von

M. Karschulin und S. Ban.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Technischen Fakultät der Universität in Zagreb. (Vorstand: Prof. Dr. V. Njegovan.)

[Eingegangen am 20. Juli 1940.]

Trotz der sehr umfangreichen Literatur über die elektrolytische Zinkabscheidung sind die Angaben über die Verwendbarkeit der verschiedenen Arbeitsmethoden sehr widersprechend¹⁾. Im folgenden soll daher über eine Reihe von Versuchen berichtet werden, die zur Aufgabe hatte, eine einfache und zuverlässige Arbeitsvorschrift zur elektrolytischen Zinkbestimmung auszuarbeiten, wobei in erster Linie an die Bedürfnisse des Betriebslaboratoriums gedacht wurde.

Da aus den Literaturangaben hervorgeht, daß die elektroanalytische Abscheidung des Zinks aus essigsaurer Lösung recht gute Resultate gibt, wurde das kathodische Verhalten von Zink- sowie auch von Messingelektroden in solchen Lösungen eingehender untersucht. Zu diesem Zweck wurden zunächst die kathodischen Stromdichte-Potentialkurven an diesen Elektroden aufgenommen, und zwar bei der Zinkabscheidung aus Lösungen, die mittels Natriumacetat-Essigsäurelösungen auf verschiedene p_H -Werte gepuffert waren. Verwendet wurden Zinkacetat, -chlorid und -sulfat als Lösungen mit einem Gehalt von 12,4 g Zn/100 ccm Lösung. Die Arbeitsweise war die bei diesen Messungen gebräuchliche; die polarisierende Spannung wurde mittels einer Potentiometerschaltung angelegt, die Stromstärke mit einem Milliampereometer, das Potential mit einem Röhrenvoltmeter gemessen. Die Messungen wurden durchweg bei 20° C ausgeführt. Es sollen hier nur die Resultate dieser Messungen mitgeteilt werden, die für die vorliegende Arbeit von Interesse sind.

Es wurde festgestellt, daß das Abscheidungspotential des Zinks aus Acetatlösung an Messingelektroden im p_H -Bereich von 3,9 bis 6,0 konstant ist und etwa —0,820 Volt beträgt. Auch ein Zusatz von NaCl bzw. Na_2SO_4 zum Elektrolyten hatte keinen Einfluß auf das Abscheidungspotential.

Anders hingegen verhielten sich Kathoden aus Zink. An diesen wurde eine starke Abhängigkeit des Abscheidungspotentials von der

¹⁾ Es kann hier nur auf die Literaturangaben in den zahlreichen Monographien über Elektroanalyse verwiesen werden, insbesondere auf W. Böttger, Physikalische Methoden der analytischen Chemie, II (1936).

Wasserstoff-Ionen-Konzentration des Elektrolyten festgestellt, und zwar trat mit wachsendem p_H -Wert eine starke Erhöhung des Abscheidungs-potentials auf, wie Abb. 28 erkennen läßt. An Aluminiumelektroden fiel hingegen das Abscheidungspotential mit steigendem p_H -Wert. Es ist somit bei der elektrolytischen Zinkbestimmung der Tatsache Rechnung zu tragen, daß bei fortschreitender Bedeckung der Messingelektrode mit Zink das Abscheidungspotential des Zinks stark erhöht wird. Dieses Verhalten der Zinkelektroden ist übrigens vom elektrochemischen Standpunkt interessant, weil dadurch der Befund von Erna Brennecke¹⁾, daß nämlich die Abscheidungsspannung des Zinks an Kupferelektroden von der abgeschiedenen Zinkmenge abhängt, erklärt werden kann. Darüber soll später berichtet werden. Es wurde ferner festgestellt, daß auch der Verlauf bzw. die Neigung des ansteigenden Astes der Stromdichte-Potentialkurve vom Kathodenmetall abhängt. So verläuft an Messingkathoden die Kurve nach dem Verlassen des Reststromgebietes fast senkrecht, also nahezu unabhängig vom Potential. An Zinkkathoden macht sich hingegen eine starke Polarisierung bemerkbar, die jedoch mit zunehmendem p_H -Wert der Lösung abnimmt, aber auch noch beim p_H -Wert 6 deutlich vorhanden ist.

Auf Grund der Ergebnisse dieser Versuche wurden nun quantitative Zinkbestimmungen aus gepufferten Lösungen vorgenommen.

Als Elektrolyt wurden Zinkchlorid-, -sulfat- und -acetatlösungen, die mit Natriumacetat-Essigsäure gepuffert waren, verwendet. Als Kathode diente ein Messingdrahtnetz von etwa 55 *qcm* Oberfläche, als Anode eine Platinspirale. Der Elektrolyt wurde während der Abscheidung gerührt, die Temperatur und die p_H -Werte wurden vor und nach der Elektrolyse bestimmt. Die p_H -Bestimmungen wurden mittels Lyphanpapiers vorgenommen. Von 10 zu 10 Minuten wurden die Elektroden gewogen; so wurde die zeitliche Abhängigkeit der abgeschiedenen Zinkmengen bestimmt. Diese Arbeitsweise brachte es natürlich mit sich, daß die erhaltenen Werte nicht als exakt anzusehen sind; es wurde jedoch ein guter Einblick in die Verhältnisse gewonnen, der später auszuführenden genauen Versuchen zugute kommen wird. Die Abb. 29, 30 und 31 (S. 246 u. 247) zeigen den Verlauf der Messungen an Zinkacetat und -sulfatlösungen bei verschiedenen

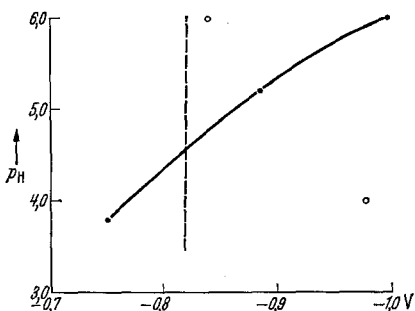


Abb. 28.

---- = Verhältnisse an der Messingelektrode.
 ——— = Verhältnisse an der Zinkelektrode.
 o o = Verhältnisse an der Aluminiumelektrode.

¹⁾ Diese Ztschrft. 75, 321 (1928).

Stromstärken und p_H -Werten. Als Ordinaten sind die Zinkmengen in Gramm, als Abszisse ist die Zeit in Minuten aufgetragen; die theoretische Zinkmenge ist durch die gestrichelte Linie angegeben. Die Stromstärken sowie auch die Temperatur und die p_H -Werte vor und nach der Elektrolyse sind auch auf den Abbildungen eingezeichnet. Aus Abb. 29 ist demnach ersichtlich, daß die elektrolytische Abscheidung des Zinks aus

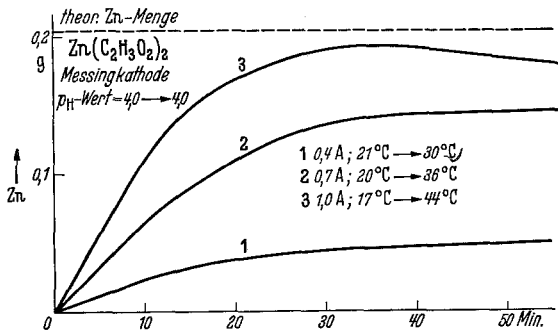


Abb. 29.

gepufferten Acetatlösungen beim p_H -Wert 4 auch bei hohen Stromstärken nicht erfolgen kann. Dagegen ist die Abscheidung beim p_H -Wert 6 quantitativ, wie Abb. 30 zeigt.

Besonders instruktiv ist der Einfluß der Wasserstoff-Ionen-Konzentration auf die elektrolytische Abscheidung des Zinks aus Sulfatlösung

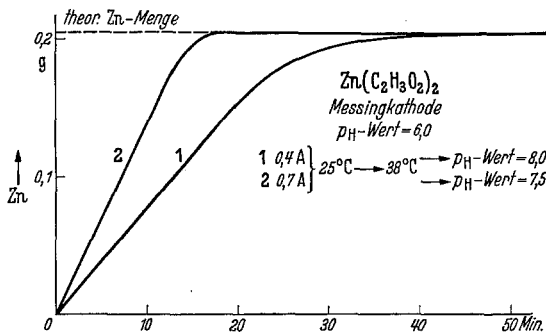


Abb. 30.

aus Abb. 31 (S. 247) ersichtlich. Hier wird beim p_H -Wert 4 der anfangs gebildete Zinkniederschlag beim weiteren Verlauf der Elektrolyse wieder aufgelöst, während beim p_H -Wert 6 die Abscheidung des Zinks nach etwa 25 Min. Elektrolysendauer quantitativ wird.

Zinkchloridlösungen zeigen ein analoges Verhalten; das Aussehen der Niederschläge ist jedoch nicht so schön hellgrau, wie dies bei den Acetat- und Sulfatlösungen der Fall war, was wahrscheinlich auf die

anodisch erfolgende Chlorentwicklung zurückgeführt werden muß. Die Resultate waren jedoch gut.

Auf Grund der oben beschriebenen Versuche kann nun folgende Arbeitsvorschrift für die elektrolytische Zinkabscheidung aus Chlorid-, Acetat- und Sulfatlösungen angegeben werden:

Die etwa 0,15–0,20 g Zink enthaltende Lösung wird mit NaOH vorsichtig neutralisiert, darauf werden etwa 180 ccm Acetatpufferlösung zugegeben. Die Pufferlösung besteht aus 5 ccm 2 n-Essigsäure und 95 ccm 0,2 n-Natriumacetatlösung. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit werden zu 200 ccm Elektrolytlösung 2–3 g festes Natriumsulfat zugegeben. Mit einer Messingnetzelektrode von etwa 55 qcm Oberfläche wird mit 0,7 Amp. bei einer Zellenspannung von etwa 6 Volt, bei 20° C und Rühren des Elektrolyten 30 Min. lang elektrolysiert. Dann wird die Kathode unter

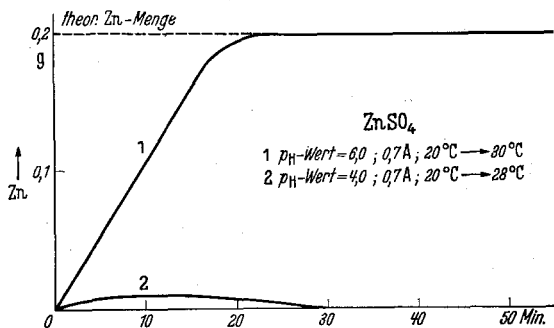


Abb. 31.

Strom aus dem Bad genommen, mit Wasser und Alkohol gewaschen, getrocknet und zur Wägung gebracht.

Zusammenfassung.

Die kathodische Abscheidung des Zinks aus mit Acetat gepufferten Lösungen auf Zink- bzw. Messingkathoden wurde elektrochemisch untersucht und das Abscheidungspotential bestimmt. An Messingkathoden ist das Abscheidungspotential des Zinks unabhängig vom p_H -Wert und beträgt $-0,820$ Volt. An Zinkkathoden steigt das Abscheidungspotential mit steigendem p_H -Wert.

Aus Lösungen mit einem p_H -Wert kleiner als 6 kann das Zink nicht quantitativ elektrolytisch abgeschieden werden. Aus Lösungen mit dem p_H -Wert 6 läßt sich hingegen das Zink sehr gut an Messingnetzkatoden abscheiden.

Auf Grund der durchgeführten Versuche wurde eine Arbeitsvorschrift zur elektrolytischen Abscheidung des Zinks an Messingnetzelektroden aus Chlorid-, Acetat- und Sulfatlösungen, die mit Acetat auf den p_H -Wert 6 gepuffert sind, mitgeteilt.

Über das Analysenmaterial wird in der folgenden Arbeit berichtet.