

## ABSCHEIDUNG KLEINER METALLMENGEN AUS GROSSEM FLÜSSIGKEITSVOLUMEN DURCH ELEKTROLYSE.

Von

F. HERNLER und R. PFENIGBERGER.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

*(Eingelangt am 5. August 1936.)*

Nicht selten kommt man in die Zwangslage, aus einem verhältnismäßig großen Flüssigkeitsvolumen kleine Substanzmengen ab scheiden zu müssen. Wohl jedem Analytiker ist es zur Genüge bekannt, mit welchen Schwierigkeiten diese Arbeiten verbunden sind und daß sich dabei oft schwer zu vermeidende Fehler in die Arbeitsweise einschleichen können; denn nicht immer führt das immerhin mit einem erheblichen Zeitaufwand verbundene, entsprechend weite Einengen des großen Flüssigkeitsvolumens zum Ziel und besonders dann, wenn neben dieser kleinen zu bestimmenden Substanzmenge noch größere Mengen anderer Salze in der Lösung enthalten sind, steigern sich die Schwierigkeiten noch mehr, da ein Entfernen derselben oft nur schwer, wenn überhaupt möglich ist und stets die Gefahr eines Mitreißen eines Teiles des zu bestimmenden Elementes bestehen bleibt. Es lag daher der Gedanke nahe, die elektrolytische Abscheidung kleiner Metallmengen aus einem großen Flüssigkeitsvolumen zu versuchen, in welcher Richtung auch schon BEVERLY L. CLARK und H. W. HERMANCE<sup>1</sup> gearbeitet haben und die neuerdings<sup>2</sup> über eine Apparatur berichten, mit der sie aus einem Flüssigkeitsvolumen bis zu zwei Litern kleine Substanzmengen, und zwar bis herunter zu 0,1 mg, durch Elektrolyse in der Weise zur Abscheidung bringen, daß sie den Elektro-

<sup>1</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 877 (1932).

<sup>2</sup> Dieselben, Mikrochemie **20**, 126 (1936).

lyten, der sich in einem Becherglas befindet, mit Hilfe eines mit der Wasserstrahlpumpe erzeugten Unterdruckes im kontinuierlichen Strom durch die Elektrolysezelle bis zur vollständigen Abscheidung des Metalls befördern, was sie in 2—5 Stunden erreichen.

Unabhängig von dieser Arbeit haben wir ebenfalls derartige Versuche angestellt, dabei aber nicht im kontinuierlichen Kreislauf gearbeitet, sondern wir ließen die Lösung mit Hilfe eines Hebers aus dem Flüssigkeitsbehälter, der ein Becherglas von geeigneter Größe war, zunächst durch eine einfache Elektrolysezelle hindurchströmen. Um eine besonders innige Berührung des Elektrolyten mit der Kathode zu erreichen, verwendeten wir dazu nicht eine einfache Netzelektrode, sondern schlossen den unteren Teil der zylindrischen Elektrode ebenfalls mit einem Platindrahtnetz ab, so daß wir ein kleines Körbchen aus Platindrahtnetz erhielten. Die damit angestellten Versuche zeigten aber die Unzweckmäßigkeit dieser Elektrode, denn sowohl die beim Erwärmen der Flüssigkeit sich bildenden Gasbläschen, wie auch anodisch entwickelter Sauerstoff sammelten sich unterhalb des Körbchens an und verhinderten damit nicht nur die beabsichtigte, innige Berührung des Elektrolyten mit der Kathode, sondern auch ein gleichmäßiges Durchströmen des Apparates.

Der Ersatz des Körbchens durch eine einfache Platinnetzelektrode wirkte zwar in dem Sinne günstiger, als eine unerwünschte Gasansammlung unter der Kathode nicht mehr auftreten konnte und damit auch ein gleichmäßiges Durchfließen der Lösung erreicht wurde, dagegen zeigte es sich aber, daß bei den Ausmaßen der verwendeten Netzelektrode (22 mm Höhe und 9 mm Durchmesser) eine quantitative Abscheidung nicht erreicht werden konnte; die erhebliche Menge des zu bestimmenden Metalls, welche nach einmaliger Elektrolyse noch in der Flüssigkeit verblieb, konnte wohl durch wiederholtes Durchfließenlassen des Elektrolyten durch die Elektrolysezelle zur Abscheidung gebracht werden, bedingte aber den großen Nachteil eines übermäßigen Zeitaufwandes. Besser gestalteten sich die Verhältnisse durch Hintereinanderschalten zweier Elektrolysezellen bei Anwendung der einfachen kleinen Netzelektroden, wobei aber auch die quantitative Abscheidung

nicht ganz erreicht werden konnte. Diese war erst dann möglich, als wir die Netzelektroden im Inneren durch ihre ganze Höhe mit einem 0,4 mm starken Platindraht sternförmig verflochten, wodurch eine genügend vollständige Berührung der Flüssigkeit mit der Kathode erreicht wurde.

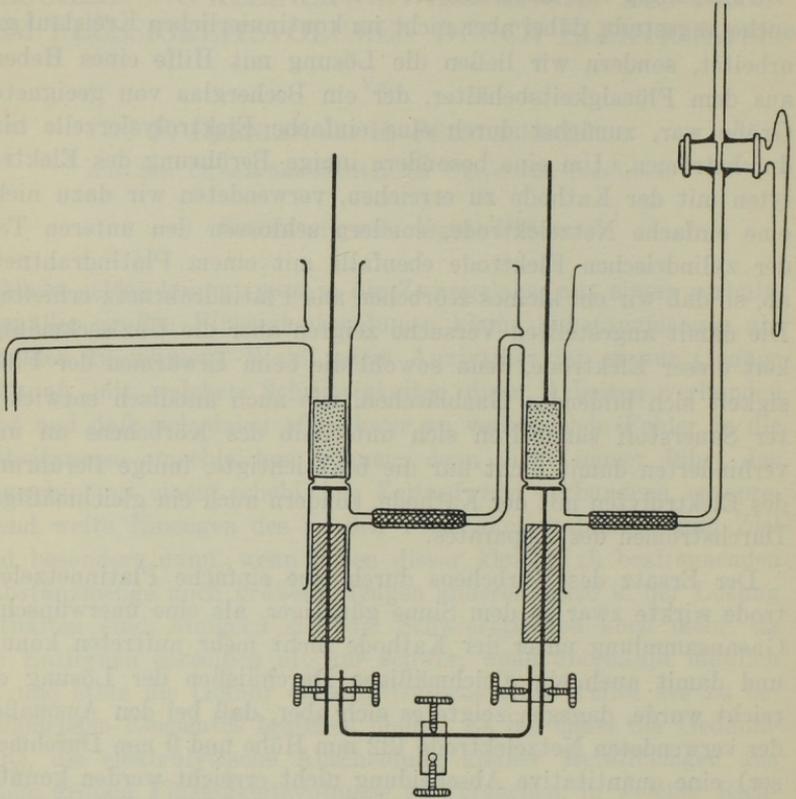


Abb. 1 ( $\frac{1}{2}$  natürl. Gr.).

Der Apparat, der sich durch große Einfachheit auszeichnet und leicht selbst hergestellt werden kann, besteht im wesentlichen aus den beiden hintereinander geschalteten Elektrolysezellen, die aus 10 mm weiten und 55 mm langen Glasröhren gebildet werden, deren oberer Teil auf einer Länge von etwa 20 mm auf einen Durchmesser von 14 mm erweitert ist. Wie die Abbildung zeigt, besitzen

die Rohre außerdem in ihrem unteren Drittel eine Einschnürung bis zu 8 mm Weite, auf der die Kathoden aufsitzen. Beide Zellen sind miteinander durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr von rund 2 mm lichter Weite, in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise, verbunden. Die eine Elektrolysezelle ist außerdem in ihrem unteren Teil noch mit dem Heberrohr verschmolzen, das eine Höhe von 30—40 cm und eine lichte Weite von ebenfalls 2 mm besitzt und als Zuleitung für den Elektrolyten aus dem Becherglas dient. Im unteren Teil des Heberrohres ist ein Glashahn mit verlängertem Griff eingeschmolzen, dessen Spindel in bekannter Weise kurz gerillt und zweckmäßig mit einer Gummisicherung versehen ist und mit dem leicht die Stromgeschwindigkeit auf die gewünschte Stärke eingestellt werden kann. Die zweite Elektrolysezelle besitzt in ihrem oberen Teil noch eine schwach nach abwärts gerichtete Abflußröhre von ebenfalls ungefähr 2 mm lichter Weite angeschmolzen, deren Ende nach abwärts gebogen ist. Die waagrechten Teile der Zuleitungsröhren zu den beiden Elektrolysezellen sind noch mit Drahtnetzröllchen versehen, um sie an diesen Stellen mit Mikrobrennern erhitzen zu können, falls die Elektrolyse in der Wärme durchgeführt werden soll, wobei man dann aber auch schon zweckmäßig den Elektrolyten im Becherglas mit der Flamme eines Bunsenbrenners vorwärmt.

Als Kathode dienen die schon erwähnten Platinnetzelektroden von 22 mm Höhe und 9 mm Durchmesser, die, wie schon oben beschrieben, innen mit einem dünnen Platindraht sternförmig verflochten sind. Sie werden in stromführende Klemmen eingespannt und von oben in die Elektrolysezellen bis zur Verengung derselben eingeführt. Als Anoden werden 0,5 mm starke Platindrähte verwendet, die zu Scheiben zusammengedreht sind und den Querschnitt der Zellen fast vollständig ausfüllen. Sie werden mit Hilfe von gut passenden Korken von unten in die Zellen eingeführt und damit auch ein dichter Abschluß erzielt. Dabei werden die Korke aber soweit in die Zellen eingeschoben, daß ihr oberer Teil bis an die Zuleitungsröhren reicht.

Das Wägen der beiden Kathoden erfolgte mit einer mikrochemischen Waage von KUHLMANN, wobei natürlich alle nötigen Vorsichtsmaßregeln eingehalten und etwaige Nullpunktsschwankungen

genau berücksichtigt wurden. Die Gewichtsbestimmung erfolgte dabei sowohl im leeren wie auch beladenen Zustande stets durch eine gemeinsame Wägung, um Wägefehler möglichst weitgehend auszuschalten, bzw. zu vermindern.

Bisher wurde nur die Bestimmung von Kupfer mit Hilfe dieses Apparates durchgeführt. Die Kathoden wurden dabei in der bekannten Weise mit Wasser, Alkohol und Äther behandelt. Die Elektrolysendauer betrug bei einem Flüssigkeitsvolumen von 1 Liter 5—7 Stunden. Von der verdünnten, neutralen Kupfersulfatlösung, deren Gehalt makro- und auch mikro-analytisch genau festgestellt worden war, wurden die jeweils erforderlichen Mengen mit geeichten Pipetten abgemessen, im Becherglas auf ca. 1 Liter verdünnt, mit 15—18 ccm konz. Schwefelsäure angesäuert und die Elektrolyse bei einer Spannung von 2,2 Volt und bei einer Temperatur von 70° C durchgeführt.

Die erhaltenen Werte für Kupfer sind bis herunter zu 0,1 mg zufriedenstellend, wie nachstehende, kleine Tabelle ersehen läßt:

Angew. Menge Cu in $\gamma$	Volumen d. Lösg. in ccm	Elektrolysen- dauer in St.	Gef. Menge Cu in $\gamma$	$\Delta$ in $\gamma$
993	800	6	974	— 19
993	900	7	990	— 3
126	1000	6	118	— 8
126	1000	5	120	— 6

Eine noch weitere Verkleinerung der Einwaage hatte bei einer Analysenzeit von 5—6 Stunden bereits eine unvollständige Abscheidung zur Folge. Bei Anwendung von 63  $\gamma$  wurden im Durchschnitt nur mehr 47  $\gamma$  Cu gefunden, wobei allerdings bei nochmaligem Durchfließenlassen des Elektrolyten durch die Zelle die gesamte angewandte Cu-Menge zur Abscheidung gebracht werden konnte. Immerhin muß im einfachen Arbeitsgang die untere bestimmbare Menge Cu mit rund 100  $\gamma$  angesehen werden, was bei Anwendung eines Volumens von 1 Liter immerhin einer Verdünnung von 1 : 10,000.000 entspricht.

Da die Apparatur, wenn die Strömungsgeschwindigkeit einmal richtig eingestellt ist, fast vollständig selbsttätig läuft und nur

geringer Wartung bedarf, ist wohl die verhältnismäßig lange Elektrolysendauer nicht schwer ins Gewicht fallend, besonders wenn man sich der Schwierigkeiten erinnert, die die Abscheidung solch kleiner Substanzmengen aus so verdünnten Lösungen nach anderen analytischen Methoden mit sich bringt und deren Überwindung mit einer wesentlichen Mehrarbeit und ebenfalls einem erheblichen Zeitaufwand verbunden ist.

Die Arbeitsweise mit diesem Apparat ist einfach und kurz folgende: zunächst werden die beiden Anoden in die Elektrolysierzellen eingesetzt und nun der Apparat mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, indem man am Abflußrohr mit einem angesteckten Schlauch ansaugt, während man die Öffnungen der beiden Zellen verschließt und das Heberrohr in verdünnte Schwefelsäure eintaucht. Nun wird der Hahn geschlossen und der Apparat in ein geeignetes Stativ eingespannt, wozu wir das PREGL'sche Elektrolysierstativ verwenden. Dann bringt man das Becherglas mit dem Elektrolyten unter das Heberrohr, so daß sein Ende bis auf den Boden reicht. Soll die Elektrolyse in der Wärme durchgeführt werden, wie dies bei den Kupferbestimmungen zweckmäßig ist, so erwärmt man mit einem Bunsenbrenner auf ca. 70°. Inzwischen werden die gewogenen Kathoden in die beiden Klemmen eingesetzt und in die Elektrolysierzellen soweit eingeführt, daß sie auf den Verjüngungen der Zellen aufsitzen. Nun schaltet man den Strom ein, reguliert auf eine Spannung von ungefähr zwei Volt, öffnet vorsichtig den Hahn des Heberrohres und stellt auf die gewünschte Stromgeschwindigkeit ein. (Soll ein Liter Flüssigkeit in 5—6 Stunden durch den Apparat fließen, dann bringt man den Hahn in die Stellung, daß in der Minute ca. 22—24 Tropfen aus der Abflußröhre abtropfen.) Nun stellt man die Spannung genau auf 2,2 Volt ein, entzündet beim Arbeiten in der Wärme die beiden Mikrobrenner unter den beiden Zuleitungsröhren und überprüft nur von Zeit zu Zeit einmal die Spannung und Strömungsgeschwindigkeit. Bevor die ganze Lösung aus dem Becherglas abgelaufen ist, spült man die Wandungen mit verdünnter Schwefelsäure nach, wiederholt dies schließlich mit destilliertem Wasser und wenn die Stromstärke auf Null gesunken ist, hebt man die Klemmen mit den beiden Kathoden hoch, spült mit Wasser nach, taucht sie in Alkohol und Äther und trocknet hoch über der Bunsenflamme. Nach erreichter Gewichtskonstanz, also nach 10—15 Minuten, werden die beiden Kathoden wieder gemeinsam gewogen und ihre Gewichtszunahme bestimmt. Grundsätzlich werden bei allen Arbeiten die Kathoden nie mit der bloßen Hand, sondern nur mit entfetteten Rehlederhandschuhen angefaßt.

Über die Brauchbarkeit dieses Apparates zur Bestimmung anderer Elemente, insbesondere über die Abscheidung kleiner Metallmengen bei Gegenwart großer Mengen anderer Salze, soll später noch berichtet werden.