

DIE ANWENDUNG DER ELEKTROLYTISCHEN GLEICH- RICHTUNG VON WECHSELSTROM IN DER ELEKTRO- TÜPFELANALYSE.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

H. FRITZ.

Wien.

(Eingelangt am 6. Oktober 1936.)

Schon seit langem ist es bekannt¹, daß gewisse Metalle die Eigenschaft besitzen, den Durchgang eines elektrischen Stromes in der Richtung von der Anode zur Kathode zu sperren, wenn sie in einer Zelle, die mit einem geeigneten Elektrolyten gefüllt ist, neben einer elektrochemisch unangreifbaren Kathode als Anode geschaltet werden. Man nennt diese Sperrwirkung gewisser Metalle „elektrische Ventilwirkung“ und die betreffenden Metalle „Ventilmetalle“.

Läßt man durch eine elektrolytische Zelle der vorerwähnten Art einen Gleichstrom fließen, so wird dieser immer schwächer, bis er schließlich vollständig abgedrosselt ist. Anders verhält es sich, wenn Wechselstrom durch eine solche Zelle geschickt wird. In diesem Falle wird zwar der in der Richtung von der Elektrode, die elektrische Ventilwirkung besitzt, zu der unangreifbaren Elektrode fließende elektrische Strom allmählich vollkommen abgedrosselt, nicht aber der in umgekehrter Richtung durch die Zelle hindurchgehende elektrische Strom. Man kann also mit Hilfe einer solchen elektrolytischen Zelle jene Halbperiode des Wechselstromes, während welcher das Ventilmetall als Anode fungiert, zum Verschwinden bringen und erhält einen nur in einer Richtung fließenden Strom, den sogenannten „pulsierenden“ Gleichstrom. Der Wechselstrom wird „gleichgerichtet“. Die

¹ H. BUFF, A. 102, 265 (1857).

elektrolytische Gleichrichtung von Wechselstrom beruht also auf der elektrischen Ventilwirkung gewisser Metalle, die zuerst wohl von L. GRÄTZ² und später von F. FISCHER³ am Aluminium-Gleichrichter näher untersucht wurde. Auf die Theorie der elektrolytischen Gleichrichtung von Wechselstrom kann hier nicht eingegangen werden. Einen guten Überblick über die auf diesem Gebiete durchgeführten Forschungen brachten M. ROLOFF und E. SIEDE⁴, während GÜNTHERSCHULZE⁵ eine sehr eingehende Untersuchung mit einer großen Zahl interessanter Oscillogramme veröffentlicht hat. Der gegenwärtige Stand von Theorie und Praxis der elektrischen Gleichrichter und Ventile ist aus A. GÜNTHERSCHULZES ausgezeichnetem Buch⁶ zu ersehen.

Die bekannte Versuchsanordnung bei Elektro-Tüpfelarbeiten, bestehend aus zwei Elektroden und einem mit Reagenslösung befeuchteten Papierstreifen, stellt nun im Wesen nichts anderes dar als die eingangs erwähnte elektrolytische Zelle, die durch Verwendung eines Ventilmetalles als eine Elektrode zur Gleichrichterzelle wird. Durch Anwendung dieses Kunstgriffes ist es ohne komplizierte Apparaturen mit den allereinfachsten Mitteln möglich, den heute fast überall zum Betrieb des Lichtnetzes verwendeten Wechselstrom nach entsprechender Transformierung in pulsierenden Gleichstrom zu verwandeln, und diesen sogleich zur anodischen Auflösung des als zweite Elektrode geschalteten Untersuchungsmaterials zu verwenden. Um die mit Wechselstrom gespeiste Anordnung auf Lieferung von Gleichstrom umzustellen, genügt nämlich der bloße Austausch der ohnehin vielfach verwendeten unformierten Aluminium-Elektrode gegen eine *f o r m i e r t e*, also *e i n z i g e r H a n d g r i f f*.

In der Zeitschrift Mikrochemie⁷ wurde kürzlich ein Überblick über die derzeit bekannten Verfahren und Ausführungsformen der qualitativen Elektro-Tüpfelanalyse gebracht und u. a. auch die

² Ztschr. Elektrochem. 4, 67 (1897).

³ Ztschr. Elektrochem. 10, 869 (1904).

⁴ Ztschr. Elektrochem. 12, 671 (1906).

⁵ Ztschr. Elektrochem. 14, 333 (1908).

⁶ Elektrische Gleichrichter und Ventile, 2. Aufl., Verlag Springer, Berlin 1929.

⁷ H. FRITZ, Mikrochemie, 19, 6 (1935).

Anwendung von Wechselstrom⁸ beschrieben, die für die meisten praktisch vorkommenden Fälle zulässig sein dürfte. Es wird sich jedoch bei Elektro-Tüpfelarbeiten manchmal die Verwendung von Gleichstrom nicht umgehen lassen und für solche Fälle bedeutet die Einführung der elektrolytischen Gleichrichtung in die Praxis der Elektro-Tüpfelanalyse eine ganz wesentliche Vereinfachung in der Bedienung und Handhabung der Apparatur. Da in diesem Falle durchwegs mit dem Lichtnetz-Wechselstrom gearbeitet werden kann, entfällt das zeitraubende Umschalten auf Gleichstrombetrieb sowie überhaupt die Notwendigkeit, eine besondere Gleichstromquelle besitzen zu müssen.

Die Anwendung der elektrolytischen Gleichrichtung von Wechselstrom in der vorerwähnten Art bedeutet praktisch die Vereinigung der elektrochemischen Vorgänge der Gleichrichtung und der anodischen Auflösung des Untersuchungsmaterials in der Gleichrichterzelle selbst. Die bereits vorhin erwähnte besondere Beschaffenheit der Elektro-Tüpfelanordnung — nämlich die Verteilung des Elektrolyten auf einem saugfähigen oder quellfähigen Trägermaterial wie Papier u. dgl. — macht es möglich, sowohl jenen Forderungen zu entsprechen, welche an den Elektrolyten hinsichtlich eines einwandfreien Arbeitens des Gleichrichters gestellt werden müssen, als insbesondere auch jene Bedingungen zu erfüllen, welchen das jeweils verwendete Reagens entsprechen muß. In der schon zitierten Arbeit⁸ wurde ja die Präparierung eines Papierstreifens mit verschiedenen Reagenslösungen an den beiden Elektroden sowie die Verbindung dieser Stellen durch Befeuchtung mit der Lösung eines Leitsalzes beschrieben, sodaß also auf einem einzigen Papierstreifen gleichzeitig drei chemisch verschiedenartig zusammengesetzte Lösungen vorhanden sein können. Bezüglich der Wichtigkeit, die Gleichrichterzelle mit dem richtigen Elektrolyten zu beschicken, sei auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen^{5, 6}.

Die Möglichkeit einer chemisch verschiedenartigen Zusammensetzung des Elektrolyten auf dem saugfähigen Trägermaterial der kombinierten Elektrotüpfel-Gleichrichterzelle bedeutet einen sehr wichtigen Vorteil gegenüber der normalen Ausführung elektro-

⁸ H. FRITZ, Mikrochemie, 21, 47 (1936).

lytischer Gleichrichter. Der Grundgedanke der vorliegenden Veröffentlichung bedeutet einen weiteren Schritt nach vorwärts auf dem Wege zur Konstruktion einer mit Lichtnetz-Wechselstrom betriebenen Universal-Elektro-Tüpfelapparatur, die ganz den jeweiligen Versuchserfordernissen entsprechend mit Gleich- oder Wechselstrom arbeiten kann.

In der qualitativen Elektro-Tüpfelanalyse spielt es keine Rolle, daß die Apparatur pulsierenden Gleichstrom liefert, also bloß mit Halbweg-Gleichrichtung arbeitet. Denn es genügt für qualitative Nachweise vollkommen, wenn der Gegenstromstoß abgedrosselt wird und auf diese Weise in jenen Spezialfällen, die unbedingt Gleichstrom erfordern, die anodische Auflösung des Untersuchungsmaterials regelmäßig und ohne Gefahr einer kathodischen Wiederabscheidung der in Lösung gegangenen Ionen vor sich geht.

Von den Ventilmetallen kommen für Zwecke der Elektro-Tüpfelanalyse Aluminium, Magnesium und Tantal in Betracht. Da es sich bei Elektro-Tüpfelarbeiten stets nur um Betriebsströme niedriger Spannung und sehr geringer Stromdichte handelt, ist keine so strenge Beachtung der sehr zahlreichen Bedingungen, wie sie für technische Gleichrichter bestehen, notwendig. Dies ist speziell hinsichtlich der richtigen Konzentration des Elektrolyten, welche bekanntlich die Maximalspannung des Gleichrichters weitgehend beeinflußt, sehr erwünscht. Auch der Nutzeffekt spielt für Zwecke der Elektro-Tüpfelanalyse keine Rolle. Es werden daher alle drei vorgenannten Metalle Verwendung finden können. Über die für elektrolytische Gleichrichter günstigsten Elektrolyten besteht eine umfangreiche Literatur, vor allem auf dem Patentgebiete⁶. Bewährte Kombinationen, die für die Elektro-Tüpfelanalyse in Frage kommen, sind beispielsweise Aluminium in Ammonkarbonatlösung bzw. Tantal in 25% Schwefelsäure mit einem Zusatz von 0,8% Ferrosulfat. 7 aq. Besonders die letztgenannte Kombination besitzt eine ganz vorzügliche Sperrwirkung.

Wichtig ist die Beachtung der Mindestspannung der jeweils verwendeten Gleichrichterkombination, weil unterhalb dieser charakteristischen Spannung die Zelle auch in der Flußrichtung des Stromes undurchlässig ist. Die Mindestspannung von Tantal beträgt etwa das $1\frac{1}{2}$ fache von der des Alu-

miniums, wenn beide Metalle bis zur gleichen Spannung formiert sind.

Die Formierung der Ventilmittel-Elektroden wird zweckmäßig mit Wechselstrom vorgenommen, da einerseits nach den Untersuchungen GÜNTHER SCHULZE's⁵ eine Formierung mit Gleichstrom zwecklos ist, andererseits die Anwendung der elektrolytischen Gleichrichtung in der Elektro-Tüpfelanalyse das Fehlen einer besonderen Gleichstromquelle zur Voraussetzung hat. Nach GÜNTHER-SCHULZE⁵ ist bei Verwendung von Wechselstrom die Ventilwirkung zur Formierung von Aluminium in Ammoniumborat nach 40 Minuten vollständig ausgebildet.

Die praktische Anwendung des Grundgedankens der vorliegenden Arbeit in der Elektro-Tüpfelanalyse ist weder an die äußere Form der Apparatkonstruktion noch an die Form der Elektroden gebunden. Auch die Ausbildung der kombinierten Elektrotüpfel-Gleichrichterzelle selbst kann in verschiedener Weise erfolgen. Dies bedeutet einen großen Vorteil, weil eine weitgehende Anpassung an die jeweiligen Versuchsbedingungen möglich ist. Diese Anpassungsfähigkeit ist besonders im Hinblick auf den zu erwartenden Ausbau der Elektro-Tüpfelanalyse für quantitative Bestimmungen von Bedeutung. Denn die größten Schwierigkeiten, die hier zu überwinden sind, liegen zum Großteil auf apparativem Gebiete. Je einfacher in der Konstruktion und Handhabung die Universal-Elektro-Tüpfelapparatur sein wird, desto rascher wird sich diese elegante Methode in der Praxis einbürgern und umso eher wird das erstrebte Ziel, nämlich eine möglichst universelle Anwendung der Elektro-Tüpfelanalyse sowohl zu qualitativen als auch quantitativen Bestimmungen, erreicht werden. Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet trägt jede Verbesserung und Vereinfachung auf apparativem Gebiete wesentlich zum Ausbau der Elektro-Tüpfelanalyse bei. Mit der Einführung der elektrolytischen Gleichrichtung in die Elektro-Tüpfelanalyse ist die Konstruktion einer mit Lichtnetz-Wechselstrom betriebenen Universal-Elektro-Tüpfelapparatur in greifbare Nähe gerückt.