

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Neues Elektrolysiergefäß für die quantitative Elektroanalyse

Von **Leopold Wolf**

Mit 3 Figuren

(Eingegangen am 22. Februar 1937)

Die seit Jahrzehnten eingeführte und allgemein benutzte Elektrodenanordnung in den für elektroanalytische Zwecke verwendeten Elektrolysiergefäßen bzw. Elektrolysierstativen bringt bekannte Nachteile mit sich; deren wesentlichste Ursache besteht darin, daß die Einführung von Kathode und Anode in das Elektrolysiergefäß bei beiden Elektroden von derselben Seite her (von oben) geschieht, daß hierbei die Befestigung der Elektroden an den in der Regel eng beieinander angeordneten Elektrodenhaltern erfolgt und die Aufstellung bzw. die gesonderte Befestigung des Elektrolysiergefäßes besonderer Aufmerksamkeit bedarf.

Der Hauptnachteil dieser Anordnungsart pflegt sich denn — wie bekannt — in einer nach längerem oder kürzerem Gebrauch fühlbar werdenden Deformierung oder Beschädigung der Elektroden zu äußern.

Insbesondere darf bezüglich dieser üblichen Anordnungsweise folgendes bemerkt werden: Bei der Befestigung und der Justierung wie beim Waschen und Trocknen bis zur Wägebereitschaft der Kathode, bedürfen — von der Anode abgesehen — zumindest Kathode und Elektrolysiergefäß je einiger Handgriffe für sich, und in jedem Falle wird bei diesem Vorhaben ein längerer unmittelbarer Umgang mit der Kathode (in Sonderfällen mit der Anode) unvermeidlich. Damit häufen sich nicht selten die Möglichkeiten unbeabsichtigten Anstoßens, Verbiegens u. dgl. mechanischer Beanspruchungen.

Eine wünschenswert einwandfreie Befestigung, d. h. straffe Führung und saubere Zentrierung der Elektroden gegeneinander und gegen die Gefäßwand zu Beginn, und die sorgfältige Abnahme der Elektroden nach Beendigung der Abscheidung erfordert daher einen mehr oder minder lästigen Zeitverlust, der übrigens bei der serienmäßigen Durchführung elektroanalytischer Bestimmungen, wie sie bei laufender Betriebskontrolle in der Technik nötig wird, erheblich ins Gewicht fallen kann. Auch bei sehr großer Übung werden die insgesamt nötigen

Operationen niemals als besonders bequem, geschweige denn als außerordentlich rasch empfunden werden.

Dem abzuhelpen, habe ich ein Elektrolyisiergefäß entwickelt und mit bestem Erfolg benutzt, das in Fig. 1 dargestellt ist und kurz beschrieben sei.

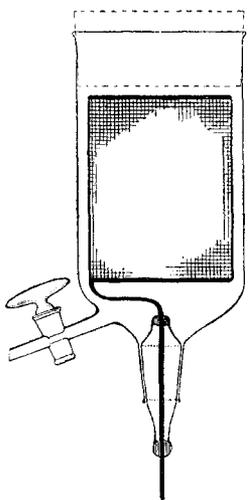


Fig. 1. Elektrolyisiergefäß mit Netzelektrode

Beschreibung: Das wesentliche Merkmal des neuen Elektrolyisiergefäßes besteht darin, daß die beiden Elektroden nach verschiedenen Seiten aus dem Elektrolyisiergefäß herausgeführt sind, und zwar — wie es den weitaus meisten und wichtigsten Fällen entspricht — die Kathode durch einen Schliff durch den Boden des Gefäßes nach unten, während die Anode auf eine der üblichen Arten von oben eingesetzt wird. Die Kathode (Winklersche Netzelektrode) wird bei der Herstellung ein für allemal im Elektrolyisiergefäß exakt zentriert; sie unterliegt dann durch die doppelte Einschmelzung im Hohlsliff-Konus einer sehr straffen Führung, wie sie sich beim Einschrauben oder Einklemmen des Elektrodenschaftes nach bisheriger Art in einen über dem Elektrolyisiergefäß angeordneten Elektrodenhalter niemals erreichen läßt. Die Stromzuführung erfolgt an dem aus dem Schliff herausragenden, etwa 1 cm langen Ende des Elektrodenschaftes durch Anlegen einer straffen Federklemme, die nach Art der in der Elektrotechnik für Probeschaltungen gebräuchlichen „Krokodilschnauzen“ ausgebildet ist. Die Stromzufuhr kann also durch einen Fingerdruck her-

gestellt und gelöst werden, wobei weder Gefäß noch Elektrode einer Berührung von Hand bedarf. Auch die Elektrolysierstative gestalten sich bei dieser Anordnung wesentlich einfacher. Dicht oberhalb des Schliffansatzes und dicht an der Gefäßwand ist ein Hahn angeschmolzen, welcher in bekannter Weise zum Ablassen des Elektrolyts und der Wasch- und Trockenflüssigkeiten benutzt werden kann. Das Gefäß kann aus gewöhnlichem oder auch aus Jenaer Geräteglas hergestellt werden, doch empfiehlt es sich, für den auf den Elektroden-schaft aufzuschmelzenden Konus stets das Jenaer Glas zu verwenden. Gewünschtenfalls kann man Gefäß samt Elektrode vor der erstmaligen Ingebrauchnahme mit Chlorwasserstoff ausdämpfen und einer nachfolgenden Behandlung mit Natronlauge unterziehen.

Arbeitsweise: Aufbewahrung und Transport der Elektrode geschieht stets im Gefäß, so daß bei Anstoß, Erschütterungen u. dgl. die größtmögliche Schonung der Elektrode gewährleistet ist, da das Netz mit den Gefäßwandungen niemals in Berührung kommt¹⁾. Bei sämtlichen Operationen am Elektrolysierstativ geschieht die Handhabung von Gefäß und Elektrode bequem, sicher und rasch stets in einem Griff; jede unmittelbare Berührung der Elektrode durch die Hand ist ausgeschaltet. Auch beim Waschen und Trocknen verbleibt die Elektrode im Elektrolysiergefäß. Das Trocknen mittels Alkohols und Äthers erfolgt hier bei abgenommenem Gefäß besonders leicht und sicher. Der Schliff wird zu diesem Zwecke gerade so weit gelüpft, daß eben eine Benetzung der Schliff-Flächen mit der Trockenflüssigkeit eintritt; alsdann läßt sich durch Drehen des aus dem Schliff herausführenden Elektrodeneendes zwischen Daumen und Zeigefinger die Elektrode, bei fast waagrecht gehaltenem Gefäß, spielend leicht in Rotation versetzen und mit wenig Trockenmittel eine vorzügliche Benetzung des Niederschlags mit Alkohol bzw. Äther herbeiführen. Zur völligen Trocknung läßt man hierauf die Trockenflüssigkeit ab, setzt einen Stopfen auf und evakuiert²⁾, wobei man leicht über freier Flamme erwärmen kann. Auch die

¹⁾ Das Elektrolysiergefäß ist hierbei mit einem Gummistopfen verschlossen.

²⁾ Schliff halten!

meist angängigen einfacheren Trocknungsmethoden: Erwärmen über freier Flamme oder im Trockenschrank gestalten sich, wie ohne weiteres ersichtlich ist, weitaus bequemer und sicherer.

Wird für die Elektrolyse eine Heizung erforderlich, so benutzt man am einfachsten einen Gabelbrenner mit einigen Mikroflämmchen; er wird in geeigneter Entfernung unter dem Elektrolysiergefäß am Elektrolysierstativ angebracht, so daß die Heißluft an den Gefäßwandungen emporströmt.

Ausschließlich vor der Waage¹⁾ wird die Elektrode dem Gefäß entnommen, wobei man folgendermaßen verfährt: Man faßt Gefäß nebst Elektrode an dem hervorstehenden Platinende bzw. an der äußeren Abschmelzung des Elektroden-schaftes, stülpt auf einer glatten Unterlage (Kartenblatt) um, läßt die Elektrode zu Boden und hebt das Gefäß ab. Der Schliff wird in analoger Weise wie die Absorptionsröhrchen bei der Mikroanalyse vor der Wägung mit einem Rehlederläppchen gewischt²⁾. Da die Gesamtlänge der Elektrode durch die Biegung des Schaftes verkürzt ist, wird auch das Aufbringen auf die Waagschale bequemer und der Stand darauf sicherer.

Die bequeme Handhabung, die Zeitersparnis, insbesondere bei Schnellektrolysen, sowie die allgemeine Schonung der Elektroden bei dieser Arbeitsweise sind verblüffend³⁾.

Ich bin im Begriff, auch die Verwendung schalenförmiger bzw. becherförmiger Kathoden als auch Anoden in entsprechender Anordnung auszuprobieren, für welche sich außer den genannten noch weitere Vorteile ergeben, z. B. das bequeme und sichere Auswaschen oxydischer Niederschläge (PbO_2) sowie deren Trocknung und Überführung in andere Oxydationsstufen, gegebenenfalls im indifferenten Gasstrom. Fig. 2 zeigt eine Anordnung zur anodischen Abscheidung des Bleies als Bleidioxyd.

¹⁾ Gegebenenfalls noch beim etwaigen Ausglühen. Das Ablösen der Niederschläge wird gleichfalls im Elektrolysiergefäß vorgenommen.

²⁾ Der „ätherdichte“ Schliff bleibt stets ungefettet.

³⁾ Es bedarf ziemlicher Gewaltigkeit bzw. sehr grober Unachtsamkeit, um die Elektrode im Innern des Gefäßes zu verbiegen, verdrücken u. dgl. Falls dies doch geschieht, wird die Elektrode außerhalb des Gefäßes vorsichtig wieder gerichtet.

Erklärung zu Fig. 2: In das nach Fig. 1 hergestellte Glasgefäß *G* sind in etwa halber Höhe 4 Glasdorne *D* eingeschmolzen (zwei davon sind im Schnitt sichtbar); sie dienen zur Führung und Stabilisierung des Platin-Anodenbeckers *B*, der den Elektrolyt (Bleisalzlösung) aufnimmt. Das Glasgefäß enthält destilliertes Wasser und dient als Wasserbad. Die Entfernung des Elektrolyts bei Beendigung der Abscheidung geschieht folgendermaßen: Zunächst wird bei geöffnetem Hahn der Wassermantel entleert, alsdann wird die Elektrolytflüssigkeit mittels einer Niveaubirne mit Schlauch, Quetschhahn und einem dünnen Röhrchen, das bequem längs der Kathode bis nahe an den Boden des Bechers hinabgeführt werden kann, einfach durch destilliertes Wasser abgedrückt bzw. fortgespült (Überlauf über den Becherrand in das Gefäß *G* und Abfluß durch den Hahn). Alle übrigen Operationen vollziehen sich wie oben geschildert. Die einfache Spülvorrichtung, bestehend aus

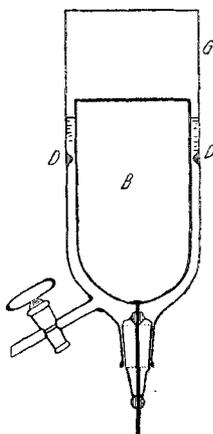


Fig. 2

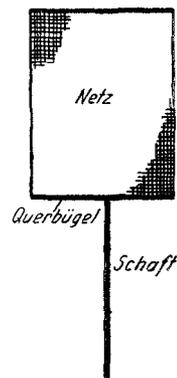


Fig. 3

Druckbirne, Schlauch, Quetschhahn und Mundstück hat sich übrigens bei Elektrolysen jeder Art bestens bewährt.

Es ließe sich daran denken, die Winklersche Netzelektrode anstatt in der üblichen Form eines längsgeschlitzten Zylinders ungeschlitzt zu verwenden, lediglich auf einer Seite mit einem Querbügel versehen, in dessen Mitte der Elektrodenenschaft eingeschweißt bzw. eingelötet ist (Fig. 3). Wir haben jedoch mit bestem Erfolg ältere, lange in Gebrauch gewesene Winklersche Netzelektroden in die hier beschriebene Form umgewandelt.

Herrn A. Trültzsch, Laborant am hiesigen Laboratorium, danke ich für die Anfertigung der Gefäße nach den vorstehenden Angaben.