

Eine neue Variante der Methode der inneren Elektrolyse

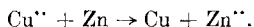
Von B. SAGORTSCHEW, AL. LIPTSCHINSKY und CHR. SCHEJTANOW

Mit 8 Abbildungen

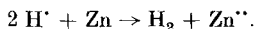
Inhaltsübersicht

Nach einem Rückblick auf die geschichtliche Entwicklung und einer kritischen Darstellung der bisher üblichen Verfahren wird eine neue einfache Versuchsanordnung erläutert, die infolge Vermeidung von Zementation auch bei hohen Konzentrationen der zu bestimmenden Metallionen sehr genaue Ergebnisse liefert. Es ist die Möglichkeit gegeben, auch sehr unedle Metalle zu bestimmen.

Es ist bekannt, daß sich beim Eintauchen eines Metalls mit negativem elektrolytischem Potential in eine Metallsalzlösung, dessen Metall ein positives Potential besitzt, dieses zweite Metall auf der Oberfläche des ersten abscheidet. Das ist z. B. der Fall beim Eintauchen von Zinkgranularien in eine Lösung von Kupfersulfat. Nach kurzer Zeit bedeckt sich die Oberfläche des Zinks mit einer Kupferschicht. Gleichzeitig geht eine äquivalente Menge von Zinkionen aus der Oberfläche der Granularien in die Lösung:

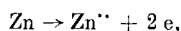


Trotz der vollständigen Kupferabscheidung kann der angegebene Redoxvorgang zu analytischen Zwecken nicht benützt werden: Einerseits haftet das abgeschiedene Kupfer auf den Granularien nicht fest und fällt — besonders beim Niederschlag größerer Mengen — von ihrer Oberfläche ab; andererseits ist im allgemeinen die in Lösung gegangene Menge Zink größer als das Äquivalent, weil die Auflösung von Zink auch eine Folge anderer Vorgänge sein kann. So setzt z. B. in saurer Lösung nach Abschluß der Kupferabscheidung auch die folgende Reaktion ein:

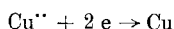


Dennoch kann der erwähnte Vorgang zur quantitativen Bestimmung von Kupfer herangezogen werden, wenn nämlich durch Änderung der Reaktionsbedingungen Oxydationsprozeß ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{++}$) und Reduktions-

prozeß ($\text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu}$) voneinander getrennt werden. Bei der Oxydation des Zinks bleiben im Metall Elektronen im Überschuß zurück. Ersetzt man im Versuch die Granularien durch einen Zinkstab und verbindet diesen durch einen außerhalb der Elektrolytlösung angeordneten Leiter mit einem Platinstab, der gleichfalls in die Kupfersulfatlösung eintaucht, so fließt ein Teil der überschüssigen Elektronen infolge ihres Bestrebens, sich in beiden Metallen gleichmäßig zu verteilen, zum Platinstab. Hier neutralisieren sie die elektrischen Ladungen der Kupferionen, und an der Platinoberfläche scheidet sich metallisches Kupfer ab. An der Zinkoberfläche findet die Oxydation (Lösungsvorgang)



an der Platinoberfläche die Reduktion (Fällungsvorgang)



statt.

Vor ungefähr 30 Jahren kennzeichnete A. CLASSEN¹⁾ in seinem Buch „Die quantitative Analyse durch Elektrolyse“ das oben beschriebene analytische Prinzip und die drei bis dahin auf seiner Grundlage ausgearbeiteten Methoden folgendermaßen: „Elektroanalytische Fällung innerhalb eines galvanischen Elementes hat vorläufig ein Kuriositätsinteresse.“ Seither ist aber die Methode der inneren Elektrolyse in mehreren Modifikationen entwickelt worden; es wurden zahlreiche Methoden für die Bestimmung von Metallionen in verschiedenartigen Objekten gefunden, und das Gebiet der inneren Elektrolyse gewinnt für die analytische Praxis ständig zunehmende Bedeutung.

Der Begriff „innere Elektrolyse“, eingeführt von H. J. S. SAND²⁾ und E. COLLIN³⁾ wird von der Tatsache abgeleitet, daß für die Elektrolyse keine äußere Stromquelle gebraucht wird, daß also im galvanischen Element verlaufende Vorgänge benutzt werden.

Der Gedanke, die elektrochemischen Vorgänge, die sich in galvanischen Elementen abspielen, für quantitative Untersuchungen zu verwenden, ist nicht neu. Schon im Jahre 1868 schlug C. ULLGREN⁴⁾ eine Methode für die elektroanalytische Bestimmung von Kupfer ohne äußere Stromquelle vor, deren Versuchsanordnung aus Abb. 1 zu ersehen ist.

Als Kathode dient eine Platinschale, als Anode ein vom Katholyt durch eine Tiermembrane (Diaphragma) abgetrennter Zinkstab.

¹⁾ A. CLASSEN, Quantitative Analyse durch Elektrolyse (1927).

²⁾ H. J. S. SAND, *Analyst* **55**, 309 (1930); **56**, 90 (1931).

³⁾ E. M. COLLIN, *Analyst* **55**, 312 (1930); **55**, 680 (1930); **56**, 90 (1931).

⁴⁾ CL. ULLGREN, *Z. analyt. Ch.* **7**, 442 (1868).

Lange verblieb der Vorschlag von CL. ULLGREN ein Einzelfall in der Fachliteratur. Erst 1903 kam A. HOLLARD⁵⁾ auf dieses Prinzip zurück und entwickelte eine Methode zur Bestimmung von Nickel. Als Kathode benutzte er ein Platinnetz mit zylindrischer Form, als Anode eine Zinkscheibe. Katholyt und Anolyt sind auch in diesem Falle durch eine Membrane getrennt:

Im Jahre 1919 beobachtete M. FRANÇOIS⁶⁾, der offenbar die Arbeiten seiner beiden Vorgänger nicht kannte, daß sich aus einer Quecksilbersalzlösung, die sich in einem Platintiegel befindet, das gesamte Quecksilber auf dem Platin niederschlägt, wenn in die Lösung ein Zinkstab eintaucht, der durch eine auf dem Tiegelrand aufliegende Gabel

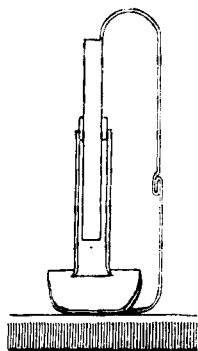


Abb. 1. Gerät von ULLGREN

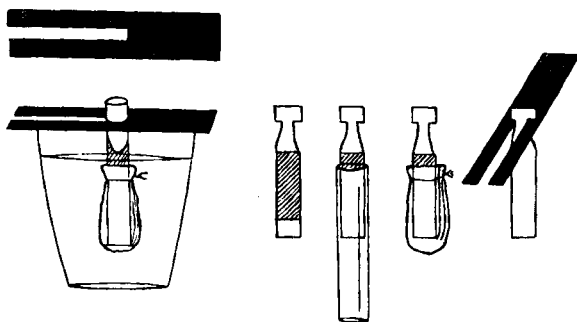


Abb. 2. Gerät von FRANÇOIS

aus Nickel gehalten wird. Auf Grund dieser Beobachtung entwickelte FRANÇOIS eine Methode zur Bestimmung von Quecksilber, Silber und Gold. Die einzelnen Teile des vom Verfasser benutzten Geräts sind in Abb. 2 zu sehen.

Auf diese ersten Arbeiten bezieht sich CLASSEN, wenn er die Methode der inneren Elektrolyse als „Kuriosität“ bezeichnet.

Seit 1930, als die Arbeiten von SAND und Mitarbeitern veröffentlicht wurden, setzte in zunehmendem Maße eine Weiterentwicklung der Methoden der inneren Elektrolyse ein. Zur selben Zeit erschienen auch die Arbeiten von P. TUTUNDŽIĆ⁷⁾ über die Bestimmung von Kupfer und Silber in einem Gerät, das sehr stark dem DANIELLSchen Element ähnelt. SAND⁸⁾ konstruierte eine verhältnismäßig komplizierte Appara-

⁵⁾ A. HOLLARD, Bull. Soc. chim. France **3**, 29, 116 (1903).

⁶⁾ M. FRANÇOIS, Ann. Chim. **9/12**, 178 (1919).

⁷⁾ P. TUTUNDŽIĆ, Z. anorg. allg. Chem. **190**, 59 (1930); **237**, 38 (1938).

tur, mit deren Hilfe es ihm und später auch E. COLLIN³⁾ gelang, den Bleigehalt im Brechweinstein und den Wismutgehalt im Weichblei zu bestimmen. Auch J. G. FIFE⁸⁾ benutzte die Versuchsanordnung von SAND zur Bestimmung von Nickel und Cadmium in technischem Zink; B. L. CLARKE, L. A. WOOTEN und C. L. LUCKE⁹⁾ bestimmten Wismut in technischem Kupfer und Blei. Nacheinander erschienen die Arbeiten von S. KRUPENIO¹⁰⁾, von FIFE und S. TORRANCE¹¹⁾, von N. N. EBERG¹²⁾, von A. SCHLEICHER¹³⁾ und T. TODOROFF¹⁴⁾ und vielen anderen, die sich mit der Bestimmung verschiedener Metalle in reinen Lösungen, im Gemisch mit anderen Metallen, in natürlichen oder in künstlich zusammengesetzten Produkten, wie Erzen, Konzentraten, technischen Metallen und Legierungen, befaßten. Unlängst entwickelten A. OKÁČ und L. SOMMER¹⁵⁾ Mikromethoden zur Bestimmung von Wismut, Antimon und Kupfer mit Hilfe einer von ihnen geschaffenen Versuchsanordnung.

Einige bei den genannten Methoden angewandten Geräte sind in den Abb. 3, 4 und 5 wiedergegeben.

Eine große Anzahl von Arbeiten wurden von sowjetischen Autoren (von LURJE, KOLLOSSOW, TROITZKAJA und GINSBURG, von TSCHERNICHOW, BOLSCHAKOWA und STUTZER, sowie von FOGELSON, KALMYKOWA, SOTOWA und anderen¹⁶⁻²¹⁾ veröffentlicht. Die sowjetischen Arbeiten werden später gesondert behandelt, weil sie sich ihrer Versuchsanordnung nach grundsätzlich von den übrigen unterscheiden.

In den meisten Arbeiten wird wegen seines hohen elektronegativen Potentials Zink als Anodenmaterial verwendet. Zur Verminderung der

⁸⁾ J. G. FIFE, *Analyst* **61**, 681 (1936).

⁹⁾ B. L. CLARKE, L. A. WOOTEN u. C. L. LUCKE, *Ind. Engng. Chem. Analyt. Ed.* **8**, 411 (1936).

¹⁰⁾ S. KRUPENIO, *Betriebs-Lab. (russ.)*, **5**, 592 (1936).

¹¹⁾ J. G. FIFE u. S. TORRANCE, *Analyst* **62** (1937).

¹²⁾ N. N. EBERG, *Betriebs-Lab. (russ.)*, **7**, 239 (1938).

¹³⁾ A. SCHLEICHER, *Erzmetall (B) II*, 210 (1949).

¹⁴⁾ A. SCHLEICHER u. T. TODOROFF, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **50**, 2 (1944).

¹⁵⁾ A. OKÁČ u. L. SOMMER, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun* **XX**, I, 95 (1955).

¹⁶⁾ W. I. KOLLOSSOW u. J. J. LURJE, *Z. analyt. Ch.* **107**, 34 (1936).

¹⁷⁾ J. J. LURJE u. M. I. TROITZKAJA, *Betriebs-Lab. (russ.)* **12**, 1420 (1936); **1**, 33 (1937).

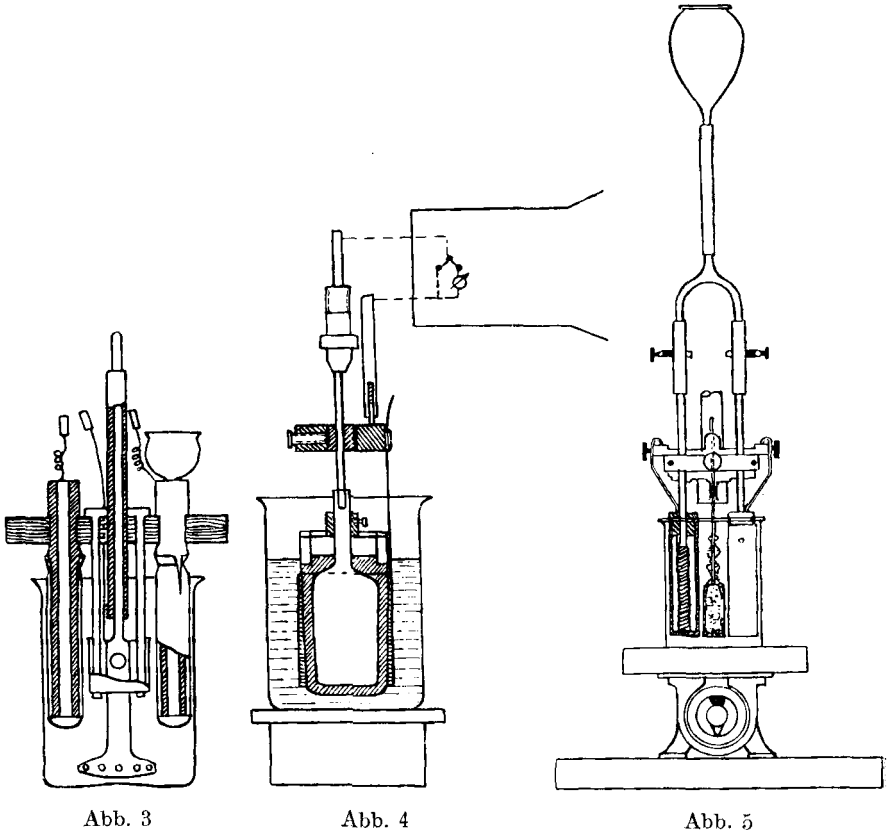
¹⁸⁾ J. J. LURJE u. L. B. GINSBURG, *Betriebs-Lab. (russ.) I* (1938), **5**, 535 (1938); *Ind. Engng. Chem. Analyt. Ed.* **9** (1937).

¹⁹⁾ J. A. TSCHERNICHOW u. E. B. STUTZER, *Betriebs-Lab. (russ.)* **8**, 801 (1939), **5-6**, 531 (1940); **7**, 7 (1940).

²⁰⁾ J. A. TSCHERNICHOW u. G. A. BOLSCHAKOWA, *Betriebs-Lab. (russ.)* **14**, 3 (1948).

²¹⁾ N. J. SOTOWA, *Betriebs-Lab. (russ.)*, **7**, 870 (1938).

elektromotorischen Kraft des galvanischen Elements und zur besseren Trennung mancher Metallionen voneinander benutzten mehrere Autoren auch andere Metalle als Anodenmaterial: Aluminium, Blei, Nickel oder Kadmium. Bei den verschiedenen Modifikationen der Methode (die sowjetischen Arbeiten teilweise ausgeschlossen) sind Kathode und



Geräte von SAND (3), SCHLEICHER und TODOROFF (4), CLARKE, WOOTEN und LUCKE (5)

Anode durch ein Diaphragma getrennt, das die Diffusion der Metallionen zur Anode und ihre dortige Abscheidung verhindert. Um durch besseren Transport von Metallionen in den an ihnen verarmten Kathodenraum die Fällung zu beschleunigen, verwenden fast alle Methoden eine elektrisch betriebene Rührung (sei es durch einen Glasrührer, durch Drehen der Kathode, der Anode oder auch beider). Wie aus den Abbildungen zu ersehen ist, werden dadurch die Versuchsanordnungen be-

trächtlich kompliziert, und diese Komplizierung bildete ein Hindernis für die breite Anwendung der Methode der inneren Elektrolyse.

Aus diesen Erwägungen heraus schufen im Jahre 1936 die sowjetischen Analytiker LURJE, KOLLOSSOW und TROITZKAJA¹⁶⁾ 17) die Grundlagen einer neuen Etappe in der Entwicklung der inneren Elektrolyse, indem sie eine diaphragmenlose Variante der Methode vorschlugen. Ihre einfache, aus Abb. 6 zu ersehende Versuchsanordnung besteht aus einer WINKLERSchen Netzelektrode, einer mit ihr kurzgeschlossenen Zinkplatte, die in die zu untersuchende Lösung eintauchen. Hier sind Diaphragma, Rührer, elektrische Meßgeräte und alles weitere, was die Diaphragmenmethode kompliziert, vermieden, ohne daß dabei die Genauigkeit leidet. Die ausgesprochene Einfachheit der Methode trägt dazu bei, daß sie für jedes Laboratorium zugänglich wird.

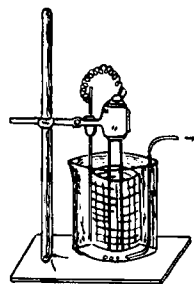


Abb. 6. Gerät von LURJE

Bei der Anwendung dieses Gerätes muß mit der Möglichkeit einer teilweisen Abscheidung der zu fällenden Metallionen an der Anode gerechnet werden, eine Erscheinung, die LURJE als „Zementation“ bezeichnete. Sie kann jedoch bei kleinen Konzentrationen der zu bestimmenden Metallionen (von der Größenordnung 20 mg/200 ml Lösung) praktisch völlig vermieden werden.

Es ist klar, daß außer durch hohe Konzentrationen die Zementation auch durch folgende Faktoren begünstigt wird:

1. Durch eine große Potentialdifferenz zwischen dem anodischen und dem zu bestimmenden Metall.
2. Durch ungenügende Reinheit des Anodenmaterials. Falls es Beimengungen von edlen Metallen enthält, bilden sich an der Anodenoberfläche galvanische Mikroelemente, unter deren Wirkung ein Teil des Stroms über die Anodenoberfläche statt durch das System fließt, wobei eine teilweise Abscheidung von Metall stattfindet.
3. Durch die physikalische Beschaffenheit der Anodenoberfläche. Die Zementation erfolgt nämlich um so stärker, je rauher die Oberfläche ist.
4. Durch die Temperatur, die überhaupt die Diffusion der Ionen günstig beeinflusst.
5. Durch die Verbindung zwischen Anode und Kathode. Wackelkontakte führen zu Unterbrechungen des Stromes und dadurch zur Zementation.

Eine zweite Schule von sowjetischen Analytikern (unter der Leitung TSCHERNICHOWS) schlug unter Berücksichtigung der obigen Momente eine neue Variante der Methode vor. Die entsprechende Versuchsanordnung ist fast so einfach (s. Abb. 7) wie diejenige der ersten sowjetischen Variante. Um die Zementation zu vermeiden und auch mit höheren Konzentrationen arbeiten zu können, bedeckt TSCHERNICHOW die Anode mit einer Kollodiumschicht. Auf diese Weise verknüpft er die Vorzüge der älteren und neueren Methoden, nämlich die Abwesenheit

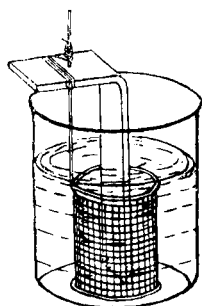


Abb. 7. Gerät von
TSCHERNICHOW

von Zementation der Diaphragmenmethoden mit der Einfachheit der diaphragmenlosen Methoden, und es gelingt ihm, an der Kathode bis 100 mg Metall auszufällen. An Stelle der elektrisch betriebenen Rührwerke der Diaphragmenmethoden verwendet TSCHERNICHOW einen Strom indifferenten Gases.

Die Variante von TSCHERNICHOW hat auch ihre Nachteile:

1. Der Umstand, daß während der Elektrolyse eine Auflösung der Anode einsetzt, läßt darauf schließen, daß Bedingungen vorhanden sind, durch die eine Abtrennung der Kollodiumschicht (Zerreißen) und damit eine Zementation möglich wird.
2. Die Abwesenheit eines Anolyts verhindert die Möglichkeit, die Stromstärke im System sowie die Spannung zwischen den Elektroden zu regulieren, während gerade dies in vielen Fällen eine wichtige Bedingung für den regelmäßigen Verlauf des Elektrolysevorgangs ist und den Hauptvorteil der Diaphragmenmethoden bildet.
3. Bei verhältnismäßig hohen Konzentrationen (über 100 mg pro 200 ml Lösung) ist eine Zementation nicht zu vermeiden.

Vor kurzem schlugen wir eine weitere Variante der Methode der inneren Elektrolyse vor, die die Vorteile der Diaphragmenmethoden mit der Einfachheit der diaphragmenlosen Methoden in noch viel höherem Maße als die Variante von TSCHERNICHOW verbindet. Unsere Variante benutzt auch ein Diaphragma. Sie besteht aus einer Kollodiumschicht, die in den Poren einer Zellstoffhülse mit entsprechenden Ausmaßen erzeugt wird. Der Aufbau der Apparatur (Abb. 8) und die Durchführung der Bestimmung ergeben sich aus folgendem:

Die Zellstoffhülse (Höhe 9 cm, Durchmesser 3 cm und Wanddicke 1,5 mm, d. h. eine beim Soxhletextraktionsapparat benutzte Hülse) wird zur Herstellung des Diaphragmas etwa 1 Minute lang in 4proz. Kollodiumätherlösung eingetaucht und an der Luft trocknen gelassen. In

dieses Diaphragma wird eine 12–13 cm lange, 1,5–2 cm breite und 1–2 mm dicke Zinkplatte (oder Platte eines anderen unedlen Metalls) als Anode eingeführt. Die Ausmaße der Platte sind von keiner besonderen Bedeutung; jedoch verläuft die Elektrolyse unter sonst gleichen Versuchsbedingungen um so schneller, je größer die Anodenoberfläche ist. Mit Hilfe eines MOHRschen Quetschhahns wird die Zinkplatte mit einer WINKLERschen Netzelektrode kurzgeschlossen, die als Kathode dient und das Diaphragma umhüllt, ohne es jedoch zu berühren. Das untere Ende der Zinkplatte muß 0,5 cm über dem Boden der Hülse hängen, damit die Kollodiumschicht nicht verletzt wird. Diaphragma und Elektroden werden in einem Becherglas von 150 ml untergebracht. Die Zellstoffhülse wird fast bis zum Rand mit der Anolytlösung gefüllt, die bei Verwendung einer Zn-Anode aus einer 5proz., mit 1–2 Tropfen konzentrierter H_2SO_4 angesäuerten ZnSO_4 -Lösung besteht. In das Becherglas kommen etwa 80 ml der zu untersuchenden Lösung (z. B. verdünnte CuSO_4 -Lösung, die mit 7 bis 8 ml 2 n- H_2SO_4 und 2 bis 3 ml 2 n- HNO_3 versetzt ist); nötigenfalls ist soviel Wasser zuzugeben, daß der obere Rand der Kathode bedeckt ist. Das Niveau des Anolyts muß höher als dasjenige des Katholyts sein, damit eine etwaige Diffusion der zu bestimmenden Ionen vom Katholyt- zum Anolytraum hydrostatisch gehemmt wird. Der Katholyt wird durch einen langsamen, mit Hilfe eines Aspirators eingeführten Luftstrom gerührt. Außerdem läßt sich der Elektrolysevorgang durch Anwärmen beschleunigen. Nach Abschluß der Fällung, der wie bei den anderen Methoden — sei es durch Einsetzen einer konstanten Stromstärke im System oder mit Hilfe einer geeigneten Tüpfelreaktion — nachgewiesen wird, werden die Elektroden aus der Lösung herausgenommen und durch kurzes Eintauchen in destilliertes Wasser abgespült; danach wird die Kathode in reinem Alkohol gespült, getrocknet und gewogen.

Traditionsgemäß wurde unsere Variante auch an Hand der Kupferbestimmung geprüft. Kupfermengen von der Größenordnung 200–400 mg werden (ohne Anwärmen der Lösung) innerhalb 1–1½ Stunden niedergeschlagen. Bei kleineren Mengen und beim Erwärmen kann natürlich die Dauer der Elektrolyse stark herabgesetzt werden. Der relative

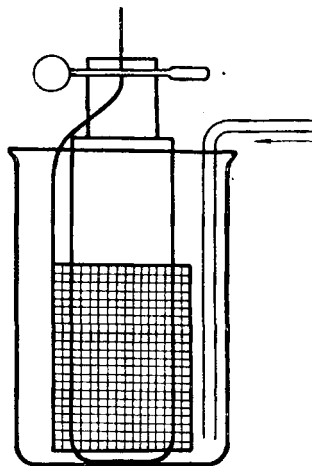


Abb. 8. Gerät von SAGORTSCHEW, LIPTSCHINSKY und SCHEJTANOW

Fehler beträgt $\pm 0,1\%$. Dabei wurde bei keiner der zahlreichen Bestimmungen, trotz der hohen Konzentrationen, Zementation beobachtet.

Die Methode ist außerordentlich anspruchslos. Als Anodenmaterial kann jedes Metall mit entsprechendem Elektrodenpotential, unbeschadet seiner Reinheit, angewandt werden. Die Form und die Oberflächenbeschaffenheit der Anode sind ohne Bedeutung, so daß sich jegliches Schleifen erübrigt. Als Kuriosität sei erwähnt, daß bei der Kupferbestimmung als Anode sogar ein gewöhnlicher eiserner Nagel angewandt wurde, ohne daß das Ergebnis der Bestimmung im geringsten beeinflusst wurde oder Zementation einsetzte.

Aus den Versuchen ergibt sich, daß die vorstehend geschilderte Variante vollkommen sichere Ergebnisse liefert, was weder von den komplizierten Diaphragmenmethoden noch von den diaphragmenlosen Methoden behauptet werden kann.

Ein weiterer Vorteil, durch den sich die vorgeschlagene Variante beträchtlich von den übrigen Methoden unterscheidet, ist der folgende: Als Anode kann ein Alkali- oder Erdalkalimetall verwendet werden, das sich als flüssiges Amalgam auf dem Boden der Diaphragmenhülse befindet und mit Hilfe eines Metalleiters mit der Kathode verbunden wird. Als Anolyt ist hierbei jedoch eine Flüssigkeit zu benutzen, in der die Lösungstension des im Amalgam enthaltenen Metalls gering ist. Auf diese Weise ist die Möglichkeit gegeben, an der Kathode auch Metalle mit hohem elektronegativem Potential, wie Zn, Mn, Al und eventuell auch Mg abzuscheiden. Diese Modifikation der Methode wurde bei der Bestimmung von Zn mit Hilfe von Na-Amalgam und nichtwäßrigem Lösungsmittel als Anolyt untersucht. Die endgültigen Bedingungen der Bestimmung sind jedoch noch nicht festgesetzt.

Auf Grund der neuen Variante wurde eine Methode für die Bestimmung von Silber aus KCN-Lösung in Abwesenheit von anderen Metallen ausgearbeitet. An der Bestimmung von Cu und Ag in zahnärztlichen Legierungen wird noch gearbeitet. Es sind ferner Versuche unternommen worden, Mo in Erzen und Konzentraten zu bestimmen.

Zusammenfassung

Es ist eine neue Variante der Methode der inneren Elektrolyse entwickelt worden, die folgende wertvolle Eigenschaften besitzt:

1. Einfache Versuchsanordnung, die der von LURJE und TSCHERNICHOV ähnlich ist.
2. Die Zementation wird sogar bei hohen Konzentrationen der zu bestimmenden Metallionen völlig vermieden. Dadurch werden genaue Ergebnisse gesichert.

3. Infolge des niedrigen inneren Widerstandes der Zelle ist eine rasche Bestimmung möglich.

4. Die Verwendung chemisch reiner Metalle als Anodenmaterial und ein Abschleifen der Anode ist nicht erforderlich.

5. Trotz der einfachen Versuchsanordnung sichert die Anwendung eines Diaphragmas und damit auch eines Anolyts der vorgeschlagenen Methode die Möglichkeiten und die Vorteile der komplizierten Diaphragmenmethoden.

6. Durch Einsatz entsprechenden Amalgams ist die Möglichkeit gegeben, auch sehr unedle Metalle zu bestimmen.

7. Die Einfachheit des Geräts macht die vorgeschlagene Variante sogar für sehr kleine Laboratorien zugänglich.

Zum Schluß sei der Hinweis gestattet, daß der Aufsatz lediglich den Charakter einer vorläufigen Mitteilung besitzt. Untersuchungen über weitere praktische Anwendungen der Methode gleichzeitig mit dem Ziel der Aufklärung theoretischer Fragen, die sich aus der neuen Versuchsanordnung ergeben, werden zur Zeit noch durchgeführt oder sind geplant.

Sofia, Chemisch-technologisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Juli 1955.