

Die Anwendung einer rotierenden Kathode bei der elektrolytischen Bestimmung von Metallen.

Von

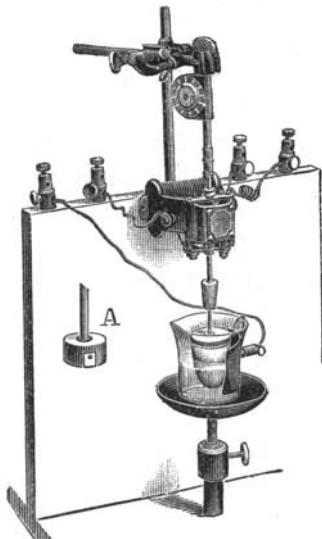
F. A. GOOCH und H. E. MEDWAY.¹

Mit 1 Figur im Text.

Rotierende Kathoden sind in der Technik bereits angewendet worden, um galvanische Metallniederschläge in recht kompaktem Zustande zu erhalten. In diesem Falle wird eine lösliche Anode benutzt, und die elektromotorische Kraft des Stromes ist im allgemeinen gering. Soweit uns bekannt ist, sind bisher jedoch noch keine Versuche gemacht worden, die rotierende Kathode auch bei analytischen Trennungen zu verwenden, wo es sich darum handelt, Metalle vollständig aus ihren Lösungen zu entfernen. Hierbei werden keine löslichen Anoden benutzt, und die zur Überwindung des Widerstandes und zur schnelleren Ausfällung des Metalles erforderliche, ziemlich hohe elektromotorische Kraft bedingt eine erhebliche Wasserstoffentwicklung, die zur Folge hat, daß der Metallniederschlag nicht kompakt und festhaftend ist. Die durch die Wasserstoffentwicklung verursachten Unregelmäßigkeiten bei der Abscheidung scheinen der Hauptgrund dafür zu sein, daß bei den gewöhnlichen elektrolytischen Verfahren nur geringe Stromintensitäten und Stromdichten verwendet werden. Wir haben deswegen einige Versuche ausgeführt, um zu sehen, ob es nicht möglich ist, die störende Wirkung der Wasserstoffentwicklung durch Anwendung einer rotierenden Kathode soweit aufzuheben, daß auch bei hohen Stromstärken in kurzer Zeit hinreichend festhaftende und homogene Niederschläge gebildet werden, die für analytische Zwecke geeignet sind. Wie sich zeigen wird, haben wir günstige Resultate erhalten.

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

Als Kathode benutzten wir einen gewöhnlichen Platintiegel von 20 ccm Inhalt, der mit etwa 600—800 Umdrehungen in der Minute rotierte. Der Tiegel wird in Bewegung gesetzt durch einen kleinen billigen Elektromotor, der so aufgestellt ist, daß seine Welle vertikal steht. Auf dieser Welle wird der Tiegel durch einen Gummistopfen befestigt, durch dessen zentrale Bohrung die Welle hindurchgeht, und der in den Tiegel hineingedrückt wird (Fig. A). Um den elektrischen Kontakt zwischen Tiegel und Welle herzustellen, wird ein schmaler Streifen Platinblech an die Welle gelötet, an der Seite des Stopfens aufwärts gebogen und so zwischen Stopfen und Tiegel festgeklemmt. Die Welle wird zweckmäßsigg aus zwei Teilen hergestellt, damit der Tiegel leicht abgenommen werden kann. Die beiden Teile wurden durch ein Stück Gummischlauch verbunden, welches hinreichend kräftig ist, um seitliche Bewegungen des Tiegels bei der Rotation zu verhindern. Bei der Verbindung der beiden Teile der Welle muß auf guten elektrischen Kontakt geachtet werden.



Die zu elektrolysierende Lösung wird in einem Becherglase auf einem kleinen, verstellbaren Stativ aufgestellt, so daß der Tiegel bis zu einer beliebigen Tiefe in die Flüssigkeit eingetaucht werden kann. Als Anode benutzt man ein Platinblech, das mit dem positiven Pol einer Batterie von vier in Serien geschalteten Akkumulatoren verbunden ist; der negative Pol ist angeschlossen an das Lager, in dem die Welle rotiert. Der Strom geht dann von dem Platinblech durch die Lösung zum Tiegel und von dort durch die Welle des Motors zur Batterie zurück.

Der Motor wird vom Hauptelektrizitätsanschluß aus in Betrieb gesetzt.

Zuerst untersuchten wir die Fällung des Kupfers aus einer Sulfatlösung, und zwar arbeiteten wir folgendermaßen: 50 ccm der Lösung wurden in ein Becherglas von 150 ccm Inhalt hineingebracht und etwas angesäuert, um das Leitvermögen zu erhöhen. Das Becherglas wurde so hoch gestellt, daß die Flüssigkeit etwa $\frac{2}{3}$ des an der Welle befestigten Tiegels bedeckte, so daß die Kathoden-

oberfläche im ganzen etwa 30 qcm betrug. Nach dem Einsetzen der Anode wurde der Motor in Gang gesetzt; sodann schlossen wir die Batterie an und ließen den Strom durch die Lösung gehen. Die Dauer der Elektrolyse wurde nach der angewendeten Stromstärke bemessen. Bei allen Versuchen unterbrachen wir den Batteriestrom, wenn die Ausfällung des Metalls fast vollendet war, hielten sodann den Motor an und spritzten die Wandungen des Glases, die Platinanode und den Tiegel sorgfältig mit Wasser ab, sodann ließen wir den Motor wieder laufen und führten die Elektrolyse zu Ende.

Nach Vollendung der Fällung wurde der Tiegel herausgenommen und zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen; schließlich wurde er über einer Flamme getrocknet.

Zum Ansäuern der Lösung benutzten wir gewöhnlich Schwefelsäure (6—7 Tropfen einer verdünnten Säure 1 : 4), da wir festgestellt hatten, daß Kupfer in Gegenwart von Schwefelsäure schneller gefällt wird, als bei Anwesenheit von Salpetersäure. Wir führten jedoch auch einige Versuche unter Zusatz von kleinen Mengen Salpetersäure aus, um zu zeigen, daß das Kupfer auch unter diesen Verhältnissen vollständig niedergeschlagen wird.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate einer Reihe von Versuchen, die mit schwefelsauren Lösungen in der oben beschriebenen Weise ausgeführt waren. Den Gehalt der Kupferlösung hatten wir nach der gewöhnlichen Methode elektrolytisch bestimmt.

Tabelle A.

Nr.	Angew. Kupfer g	Gef. Kupfer g	Fehler g	Strom- stärke in Amp.	Stromdichte für 100 qcm	Zeitdauer in Minuten
1	0.0651	0.0652	+0.0001	0.8	2.7	25
2	0.0651	0.0652	+0.0001	0.8	2.7	15
3	0.0651	0.0651	0.0000	1	3.3	10
4	0.0651	0.0649	—0.0002	1	3.3	10
5	0.0651	0.0648	—0.0003	1	3.3	10
6	0.1272	0.1272	0.0000	2.5	8.3	15
7	0.1272	0.1271	—0.0001	2.5	8.3	15
8	0.1272	0.1271	—0.0001	2.5	8.3	15
9	0.1272	0.1270	—0.0002	3	10	13
10	0.1272	0.1268	—0.0004	3	10	12
11	0.2548	0.2548	0.0000	3	10	20
12	0.2548	0.2548	0.0000	4	13.3	20
13	0.2548	0.2550	+0.0002	4	13.3	20
14	0.2548	0.2546	—0.0002	4	13.3	15
15	0.2548	0.2545	—0.0003	4	13.3	15

Daß Kupfer — wenngleich etwas langsamer — auch vollständig aus salpetersaurer Lösung gefällt werden kann, ergibt sich aus der folgenden Tabelle. Bei den unter B verzeichneten Versuchen enthielt die Lösung 6 Tropfen verdünnter Salpetersäure (1 : 4), bei den Versuchen unter C enthielt sie 9 Tropfen derselben Säure.

Tabelle B.

Angew. Kupfer g	Gef. Kupfer g	Fehler g	Strom- stärke in Amp.	Stromdichte für 100 qcm	Zeitdauer in Minuten
0.0651	0.0648	−0.0003	1	3.3	35
0.0651	0.0652	+0.0001	0.8	2.7	30
0.0651	0.0650	−0.0001	0.8	2.7	25
0.0651	0.0649	−0.0002	1	3.3	25
0.0651	0.0650	−0.0001	0.8	2.7	25

Tabelle C.

0.0651	0.0652	+0.0001	1	3.3	35
0.0651	0.0648	−0.0003	1	3.3	30
0.0651	0.0650	−0.0001	1.5	5	25
0.0651	0.0650	−0.0001	1.5	5	25
0.0651	0.0647	−0.0004	1.8	6	20

Wir gingen sodann zur schnellen Ausfällung des Silbers über. Zu 50 ccm der Silbernitratlösung wurde soviel Kaliumcyanidlösung hinzugesetzt, daß der zuerst gebildete Niederschlag von Silbercyanid sich wieder löste. Sodann wurde die Lösung mit 3 ccm verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit soviel Ammoniak versetzt, daß sie stark alkalisch reagierte. Im übrigen war die Arbeitsweise genau wie beim Kupfer.

Die folgende Tabelle enthält die Bestimmungen mit einer Silbernitratlösung, deren Gehalt an Silber als Silberchlorid bestimmt war.

(Siehe Tabelle D, S. 418.)

Ebenso liefs sich die schnelle Ausfällung von Nickel erfolgreich ausführen. Nickelammoniumsulfat wurde in 25 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm starkem Ammoniak versetzt. In dieser Flüssigkeit lösten wir etwa 1 g Ammonsulfat und behandelten sie sodann ebenso wie die Kupfer- und Silberlösungen. Es ist jedoch besonders zu betonen, daß die angegebenen Konzentrationen eingehalten werden

Tabelle D.

Nr.	Angew. Silber g	Gef. Silber g	Fehler g	Strom- stärke in Amp.	Stromdichte auf 100 qcm	Zeitdauer in Minuten
1	0.0968	0.0966	-0.0002	1.8	6	15
2	0.0968	0.0967	-0.0001	1.9	6.3	15
3	0.0968	0.0965	-0.0003	1.8	6	15
4	0.0968	0.0969	+0.0001	2	6.7	10
5	0.0968	0.0965	-0.0003	3	10	8
6	0.1898	0.1901	+0.0003	2.5	8.3	10
7	0.1898	0.1898	± 0.0000	2.5	8.3	10
8	0.1898	0.1900	+0.0002	3	10	10
9	0.1898	0.1893	-0.0005	2.5	8.3	10

müssen, weil eine stärkere Verdünnung die für die vollständige Abscheidung erforderliche Zeit vergrößert.

Tabelle E.

Nr.	Angew. Nickel g	Gef. Nickel g	Fehler g	Strom- stärke in Amp.	Stromdichte auf 100 qcm	Zeitdauer in Minuten
1	0.0954	0.0954	0.0000	1.5	5	30
2	0.0954	0.0953	-0.0001	3	10	25
3	0.0954	0.0956	+0.0002	3	10	25
4	0.0954	0.0953	-0.0001	3.5	11.7	20
5	0.0954	0.0955	+0.0001	3.5	11.7	20
6	0.1738	0.1736	-0.0002	3.5	11.7	25
7	0.1738	0.1740	+0.0002	3.5	11.7	25
8	0.1738	0.1740	+0.0002	4	13.3	25
9	0.1738	0.1737	-0.0001	4	13.3	25
10	0.1738	0.1738	0.0000	4	13.3	25

Aus diesen Zahlen geht deutlich hervor, daß Nickel ebenso wie Kupfer und Silber schnell und vollständig ausgefällt werden kann.

Die auf der rotierenden Kathode erhaltenen Niederschläge dieser Metalle sind hinreichend kohärent und kompakt, um ein genaues Arbeiten und Abwägen zu gestatten, sogar dann, wenn die Stromdichte an der Kathode sehr beträchtlich ist und innerhalb weiter Grenzen verändert wird. Andere Metalle verhalten sich ähnlich;

die Resultate dieser weiteren Versuche sollen später beschrieben werden.

Die Vorteile, die die rotierende Kathode bei analytischen Arbeiten bietet, sind ohne weiteres klar: das Verfahren ist schnell ausführbar, genau und einfach. Der erforderliche Apparat ist außerdem billig; wenn mehrere Bestimmungen gleichzeitig auszuführen sind, so kann man mit einem Motor eine Transmissionsvorrichtung antreiben, von der aus mehrere Wellen in Bewegung gesetzt werden.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. März 1903.