

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1895. Heft 21.

Apparat zur quantitativen Elektrolyse.

Von

Max Gröger.

Ein Batterieglas *a* (Fig. 240 und 241) von rechteckigem Querschnitt mit möglichst ebenen Wänden (im Lichten etwa 80 mm breit, 30 mm dick und 120 mm hoch) und oben wagrecht abgeschliffenem Rande ist an beiden Schmalseiten in der Mitte 100 mm über dem Boden durchbohrt. Durch die eine Bohrung geht lose ein 1 mm dicker Platindraht *b*, welcher knapp an der inneren

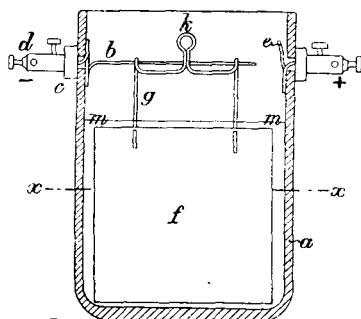


Fig. 240.

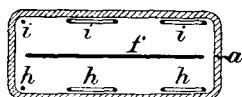


Fig. 241.

Gefässwand nach aufwärts, dann wieder nach abwärts gebogen ist und dann wagrecht in das Gefäss etwa 70 mm weit hineinragt. Festgehalten wird der Draht durch ein Kork- oder Kautschuckscheibchen *c*, durch welches er hindurchgesteckt ist, und durch eine zwei-bohrige Polklemme *d*, die kräftig an den Kork gedrückt und an den Draht geklemmt wird. In derselben Weise ist auf der gegenüberliegenden Seite ein kurzer hakenförmiger Platindraht *e* befestigt. Draht *b* dient als Träger für die Kathode. Diese besteht aus einem quadratischen, etwa 12 g schweren ebenen Platinblech *f* von 70,7 mm Seitenlänge (d. i. 1 qdm Oberfläche), welches mit dem daran festgeklemmten Bügel *g* aus 1 mm starkem Platindraht von der aus Fig. 242 ersichtlichen Form an den Draht *b*

so gehängt wird, dass es den Boden des Glases fast berührt.

Die Anode besteht aus einem 1 mm dicken, etwa 16 g schweren Platindraht, der so gebogen ist, wie Fig. 242 in perspektivischer Darstellung zeigt. Sie wird in den etwas federnden Drahtbaken *e* von oben so eingeschoben, dass die beiden in zwei zueinander parallelen Ebenen liegenden auf- und abwärts gebogenen Drahttheile *h* und *i* sich an die Innenwand der Breitseite des Glasgefäßes anschmiegen und mit den unteren Bügeln auf dessen Boden aufsitzen.

Zur Ausführung der Analyse führt man zunächst den Anodendraht in das Batterieglas ein, verbindet die Polklemmen mit den stromzuführenden Drähten und füllt den

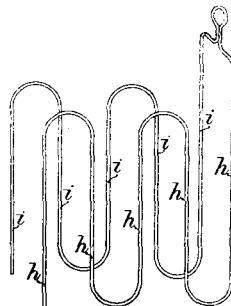


Fig. 242.

Elektrolyten ein. Hierauf fasst man das vorher abgewogene Kathodenblech bei der Öse *k*, senkt es von oben in die Flüssigkeit und hängt es mit dem Bügel *g* an den Draht *b*. Der Strom tritt durch den Haken *e* in den Anodendraht, geht von diesem durch den Elektrolyten zu dem dazwischen senkrecht herabhängenden Kathodenblech *f* und tritt durch den Draht *b* wieder aus. Da die Stromdichte an allen Stellen der Kathode nahezu gleich ist, so setzen sich die Metallniederschläge gleichförmig an der ganzen Oberfläche des Platinbleches ab. Reicht die Oberfläche des Elektrolyten bis über den oberen Rand des Kathodenbleches (bis *m-m* in Fig. 240), so gibt ein in den Stromkreis eingeschaltetes Ampèremeter unmittelbar die Stromstärke für ein qdm, d. i. die Stromdichte, an. Während der Elektrolyse bedeckt man das Gefäss *a* mit einem Glasplättchen, um Verluste durch Gasentwicklung zu vermeiden, und spritzt die an

der Unterseite desselben sich sammelnden Flüssigkeitströpfchen von Zeit zu Zeit mit wenig Wasser in das Gefäß zurück. Nach beendeter Elektrolyse fasst man das Kathodenblech wieder an der Öse *k*, hebt es aus der Flüssigkeit heraus, ohne an den Draht *b* zu streifen, spritzt es beiderseits mit Wasser ab und hängt es mit der Öse an einem Drahthaken frei auf. Wird bei unterbrochenem Strom das abgeschiedene Metall von der Flüssigkeit angegriffen (wie z. B. bei der Abscheidung von Kupfer aus salpetersaurer Lösung), so wird die Kathode möglichst rasch herausgehoben und sogleich in ein bereit stehendes mit Wasser gefülltes Gefäß eingetaucht, dann erst abgespritzt und aufgehängt. Nach vollständigem Ablauen des Wassers, welches man durch sanftes Anlegen eines Filtrirpapierstreifens an den unteren Blechrand *b* schleunigen kann, hängt man das Blech in einem Trockenschränke (oder wenn die Trocknung bei niedriger Temperatur erfolgen muss, in einem Exsiccator) an einem passenden Haken mit der Öse auf, trocknet und wägt. Auch bei der Wägung ist es zweckmäßig, das Kathodenblech an den Haken im Bügel der Wagschale zu hängen.

Nach der Wägung legt man das Platinblech flach in eine Schale mit ebenem Boden, löst den Metallbeschlag durch Übergiessen mit mäßig verdünnter Salpetersäure ab und wäscht es hierauf mit Wasser; nach dem Trocknen ist es zu einer neuen Bestimmung bereit. Das Zersetzungsgefäß kann nach der Elektrolyse entleert und mit Wasser ausgespült werden, ohne dass man nöthig hätte, Elektrodenträger und Anoden draht herauszunehmen.

Wenn sich nach längerem Gebrauch bei der Elektrolyse die Metallniederschläge nicht mehr gleichmäßig absetzen, so reinigt man das Blech, auf einem glatten ebenen Brettchen als Unterlage, durch kräftiges Abreiben mit Seesand, oder durch Bürsten mit Kalkbrei. Etwaige Büge oder schwache Knicke im Blech lassen sich dadurch beseitigen, dass man auf ein ebenes Brettchen eine starke Lage Papier, darauf das Blech, dann wieder eine Lage Papier und ein zweites Brettchen legt und das Ganze einem starken Druck aussetzt.

Vorzüge dieses Apparates sind: das geringe Gewicht bez. der billige Preis der Platin elektroden, Freibeweglichkeit derselben und vollkommene Ausnützung der gesammten Kathodenoberfläche.

K. k. Staatsgewerbeschule Wien I, October 1895.

Elektrochemie.

Herstellung von Salpetersäure und Alkalimetall durch Elektrolyse nach J. D. Darling und H. C. Forrest (D.R.P. No. 83 097). Gerardin hat bereits angegeben (C. r. 53, 728), dass die Kali- und Natronsalze in schmelzflüssigem Zustande durch den elektrischen Strom zersetzt seien. Hierbei wird eine ganze Reihe solcher Salze (Borate, Silicate, Stannate, Chromate, Manganate, Titanate, Molybdate, Uranate, Aluminate, Arseniate, Arsenite, Antimonate, Phosphate, Sulfate, Carbonate, Nitrate) als von Gerardin zersetzt angeführt und angegeben, dass bei der elektrolytischen Zersetzung von schmelzflüssigen Kali- und Natronsalzen der Sauerstoff allein an den positiven Pol, während die beiden Radicale der Säure und der Base an den negativen Pol gingen.

Versuche, welche mit der elektrolytischen Zerlegung von Alkalinitrat angestellt wurden, zeigten, dass letzteres Salz die von Gerardin angegebenen Resultate nicht zeitigt, anscheinend gar nicht für die betreffenden Versuche verwendet worden ist, sondern dass bei der elektrolytischen Zerlegung von schmelzflüssigem Alkalinitrat am positiven Pol nicht nur Sauerstoff, sondern auch das Radical der Säure und am negativen Pol das Metall auftritt, während nach Gerardin am negativen Pol neben dem Metall das Säureradical und am positiven Pol nur Sauerstoff auftreten soll. Dem entsprechend wird folgendes Verfahren vorgeschlagen:

Der Behälter *A* (Fig. 243) aus einem durch geschmolzenes Alkalinitrat nicht angreifbaren Metall, z. B. aus Aluminium bestehend, wird mit Alkalinitrat (Natron-salpeter mag als Beispiel gelten) durch Trichter oder Rohr *J* beschickt und alsdann bis zur Schmelzung des Salpeters erwärmt. Nachdem völlige Schmelzung eingetreten ist, verschliesst man den Behälter mit dem dicht passenden Deckel *B*, gewünschtenfalls unter Anwendung von Schrauben oder Bolzen. Dieser Deckel ist von dem Behälter *A* durch eine Isolirschicht *a* isolirt. Auf der Zeichnung ist der Apparat, welcher einzellig oder auch mehr- bez. vielzellig sein kann, in Form einer Doppelzelle ausgebildet, zu welchem Zweck der Behälter *A* durch eine mittlere Zwischenwand *D* mit unterer Öffnung *b* getheilt ist. In jeder Einzelzelle befindet sich eine Gusseisenelektrode *F*, welche von einer Fassung *F₁* gehalten wird. Letztere ist an dem Deckel *B* angeordnet und besitzt in ihrem oberen Theil eine aus