

des Trinkwassers und des Nutzwassers für die Städte, mit der Reinigung der Abfallwässer beschäftigen; erwähnt sei aus den ersten Jahren seiner Tätigkeit noch die Veröffentlichung über die Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf gasförmige Körper. In seiner Griesheimer Zeit hat er über die Elektrolyse in der Alkaliindustrie, über die Elektrolyse in der chemischen Industrie, über die technische Gewinnung und Verwendung von Wasserstoff Arbeiten veröffentlicht.

Ganz besonders Wertvolles hat Lepsius auf dem Gebiete der Historiographie geleistet. Seine Gedenkblätter, Adressen, Nachrufe sind und bleiben ein dauernder wertvoller Schatz; u. a. seien genannt die Biographien von A. W. von Hofmann, Schönbein, Schlieper, Schrötter, Graf Sickingen, die Adressen an Beckmann, Bernthsen, Mylius, Oppenheim, das Dankschreiben an Wichelhaus, die Nachrufe für Böttlinger, Bunte, Erlenmeyer, Walter Feld, Julius Friedrich Holtz, Mitscherlich, Stroof, Tromsdorff und Wilhelm Will.

In Buchform sind erschienen die Biographie von August Wilhelm von Hofmann, im Jahre 1911 die Denkschrift der I. Internationalen Luftschiffahrts-Ausstellung zu Frankfurt a. M., im Jahre 1914 „Deutschlands

chemische Industrie 1888–1913“, im Jahre 1918 „Die Deutsche Chemische Gesellschaft und Aug. Wilh. von Hofmann“, eine Festschrift zur Feier des 50jährigen Bestehens der Deutschen Chemischen Gesellschaft und des 100. Geburtstages ihres Begründers A. W. von Hofmann, ferner „Wilhelm Will“, die Jubiläumsschrift der Chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), „Lili Parthey, Tagebücher aus der Berliner Biedermeierzeit“.

Auf das glücklichste verheiratet ist Lepsius mit Emma Pauli, der Tochter des englischen Geschichtsforschers Reinhold Pauli, die ihm vier Söhne schenkte, von welchen das Vaterland im Weltkriege zwei forderte. Lepsius selbst hat sich natürlich bei Kriegsausbruch dem Vaterland ebenfalls zur Verfügung gestellt. Als Hauptmann, später als Major im II. Garderegiment zu Fuß, dem er während seiner ganzen militärischen Laufbahn angehört hat, hat er in der Etappe des Westens, namentlich auch in den Verwaltungen in Brüssel, dem Vaterlande in schweren Kriegsjahren die besten Dienste geleistet.

Daß ein gütiges Geschick die Lebenskraft und Schaffensfreude von Bernhard Lepsius noch manches Jahr erhalten möge, sei hier als Glückwunsch zum 75. Geburtstage vom Verein deutscher Chemiker ausgesprochen.  
[A. 13.]

## Die Fortschritte der Elektroanalyse<sup>1)</sup>.

Von Prof. Dr. A. SCHLEICHER, Aachen.

Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

(Eingeg. 9. Januar 1929.)

### Einleitung.

Die elektroanalytischen Methoden scheinen mit der Ausarbeitung der langsamen wie auch der schnellen Fällungsweise, zeitlich also etwa mit dem Kriege, im wesentlichen abgeschlossen zu sein. Ihre weitgehende Einführung in das Unterrichts-, Forschungs- und Betriebslaboratorium ist erfolgt, so daß das Interesse für sie in bezug auf Neuerungen durch das für die elektrometrische Titration abgelöst wurde. Im Kriege selbst und in den Jahren nach ihm traten die Fragen nach Ersatzstoffen für das Elektrodenmaterial in den Vordergrund. Seitdem weist die Elektroanalyse eine ruhige Entwicklung sowohl in die Tiefe wie in die Breite auf, und zwar in die Tiefe insofern, als sie sich die Fortschritte der Elektrochemie zu eigen macht, und in die Breite, als sie bestrebt ist, den Forderungen der Analyse gerecht zu werden und Lücken auszufüllen.

So sehen wir in ihrer Literatur neben gelegentlichen Arbeiten über diese und jene Fällung und Trennung die grundlegenden Werke in neuer vertiefter und erweiterter Auflage, so vor allem A. Classens „Quantitative Analyse durch Elektrolyse“, gemeinschaftlich mit H. Danneel bearbeitet, in 7. Auflage<sup>2)</sup> und eine Neuauflage von A. Fischers „Elektroanalytische Schnellmethoden“<sup>3)</sup>, daneben aber auch eine Schöpfung von A. Lassieur: „Electroanalyse rapide“<sup>4)</sup>.

Elektrochemische Forschungen. Neben den Messungsergebnissen der elektrochemischen Forschungen über die Normalpotentiale, die Überspannung und andere wichtige Konstanten sind für die elektrische Fällung die Studien über die Form der erhaltenen

Niederschläge von praktischem Interesse. An sie stellt der Analytiker die Forderung der Dichte und Haftfestigkeit. Die eingehenden Studien der letzten Jahre<sup>5)</sup>, die sich auch der röntgenographischen Untersuchungsweise bedienten, haben gezeigt, daß das Haften des Niederschlages an die Legierungsbildung mit dem Grundmetall gebunden ist. Erst nach dieser tritt ausgeprägte Kristall- und Faserstruktur auf. Hierbei wird nun ein dem Metall eigener Habitus durchgehends gewahrt, auch dann, wenn bezüglich Stromdichte, Temperatur und Elektrolytzusammensetzung und -konzentration besondere Maßnahmen zur Erzielung eines glatten und festhaftenden Niederschlages getroffen werden. Während die Größe der Kristallindividuen vom Verhältnis des Keimbildungsvermögens zur Wachstumsgeschwindigkeit abhängig ist, wird ihre Verbindung und Gruppierung nicht nur vom Verlauf der Stromlinien, sondern auch von der Größe eines benachbarten, neugebildeten Keimes beeinflusst, so daß man mit zwei Kraftfeldern, einem im Elektrolyt und einem zweiten am Kristall, zu rechnen hat. Besonders das letztere ist bisher bei elektrischen Fällungen wenig beachtet worden, zeigt sich aber in strukturellen Umgestaltungen und Sammel- und Nachkristallisationen.

Man wird die Wirkung eines solchen Kraftfeldes auch beim Grundmetall zu suchen haben. Die Unterlage bewirkt eine ihrer eigenen Struktur entsprechende Verteilung oder Ordnung der Teilchen des abzuscheidenden Metalls und ändert dadurch den Ausgangszustand, aus dem heraus die Nachkristallisation vor sich geht.

Wenn man bedenkt, daß die Metalle ihrem Kristallgitter nach und selbst innerhalb der Kristallformen nicht sehr verschieden sind, so wird man verstehen, daß eine leicht aber gleichmäßig aufgerauhte Platinoberfläche die

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker, Fachgruppe für analytische Chemie, Dresden 1928.

<sup>2)</sup> Bei Springer, Berlin 1927.

<sup>3)</sup> Fischer-Schleicher, bei Enke, Stuttgart 1926.

<sup>4)</sup> Presses universitaires de France, Paris 1927.

<sup>5)</sup> Siehe V. Kohlschütter, Ztschr. Elektrochem. 33. 272 [1927], wo auch weitere Autoren angegeben sind.

Mehrzahl der Metalle in nicht allzu dicker Schicht festzuhalten vermag.

**Analytische Forderungen.** 1. Aus dem Lager der praktisch tätigen Analytiker kommt immer wieder die Forderung nach Vereinfachung der Apparatur. Dies gilt insbesondere für diejenigen Fälle, die eine Überwachung der Analyse verlangen, so bei den Methoden der Beobachtung und Begrenzung des Kathodenpotentials. Die Bemühungen zur Änderung des hierfür von H. J. S. Sand erdachten Verfahrens<sup>6)</sup> sind in dreifacher Richtung von Erfolg gewesen, so daß man heute jenes Verfahren bereits als „klassisch“ bezeichnen kann.

a) Der von Sand eingeschlagene Weg besteht bekanntlich darin, die elektromotorische Kraft  $E$  eines Hilfselementes, dessen Kathode die Niederschlags-elektrode ist, zu beobachten und einen empirisch ermittelten Maximalwert derselben einzuhalten. Zur Messung dieses Wertes dient das bekannte Poggen-dorfsche Kompensationsverfahren. A. Lassieur<sup>7)</sup> umgeht letzteres dadurch, daß er in den zur Messung dienenden Stromkreis einen hohen Widerstand schaltet, so daß ein Stromfluß in diesem praktisch vermieden wird.

Die Schaltung sei durch Abb. 1 veranschaulicht. Die Batterie  $A$  ist über den Widerstand  $R$  kurz geschlossen. Von ihm zweigt bei  $C$  und  $D$ , das beweglich ist, der Analysenstrom-

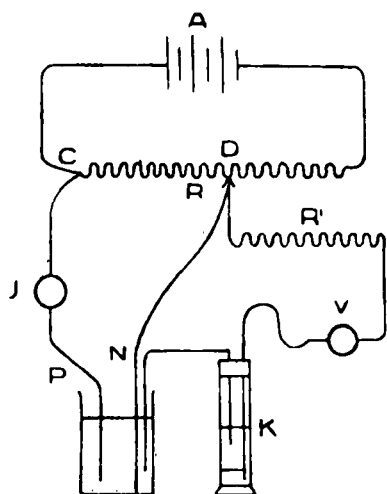


Abb. 1.

kreis ab. Dieser kann in  $J$  gemessen werden.  $N$  ist die Kathode, deren Umgebung durch einen Flüssigkeits-heber mit der Hilfselektrode  $K$  verbunden ist. Diese ist über das Voltmeter  $V$  und einen hohen Widerstand  $R'$  mit  $D$  bzw.  $N$  verbunden. Wird  $R'$  sehr groß gewählt, so zeigt  $V$  die Spannung zwischen  $N$  und  $K$  an. Da nun  $K$  konstant ist, und  $N$  sich nur um geringe Beträge gemäß der Ionenkonzentration, auf welche es an-spricht, ändert, so kann man das Potential von  $N$  so konstant oder begrenzt halten, wie es die Ab-scheidung oder die Trennung von einem unedleren Metall erfordert. Man wird also jede Steigerung in  $V$  durch Herabsetzen der Stromstärke — gemessen in  $J$  — kompensieren können. Lassieur vermeidet die Anwendung von Quecksilbersalzen in der Hilfselektrode, da ja stets die Gefahr ihres Eintretens in den Elektrolyt durch Diffusion besteht. Er setzt daher die Hilfselektrode aus Quecksilber und einer Lösung von  $KCl$  oder  $KNO_3$  zusammen, was durchaus zulässig ist, da ja ein bestimmter Wert nicht erreicht werden soll.

Bei der Ausführung der Elektrolyse verfährt man so, daß man zunächst —  $D$  vom Kontakt mit  $C$  entfernend — einen kleinen, später wachsenden Strom auf-gibt, bis das abzuschcheidende Metall erscheint. Der nun vom Millivoltmeter angezeigte Wert ist derjenige des Hilfspotentials und wird nun durch eine rückläufige Bewegung von  $D$  konstant gehalten. Ist die Stromstärke auf 0,1 Amp. heruntergegangen, so kann man die Elektrolyse unterbrechen und in gleicher Weise ein zweites Metall fällen.

Lassieur hat das Verfahren an einigen Fällungen und Trennungen, so diejenige von Kupfer-Wismut-Blei, erprobt.

<sup>6)</sup> Siehe Fischer-Schleicher, a. a. O., S. 117 u. f.

<sup>7)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 179, 632 [1924].

b) In anderer Weise vereinfacht D. J. Brown<sup>8)</sup> das Sand'sche Verfahren. Hier wird die Hilfselektrode umgangen und an ihre Stelle ein Draht aus dem zu fällenden Metall in den Elektrolyten getaucht. Dieser besitzt jeweils, wie auch am Ende der Fällung, ein Po-tential, wie es dem Ruhepotential der Niederschlags-elektrode im Laufe der Fällung zukommt. Sorgt man nun dafür, daß dieses um einen geringen Betrag nega-tiver ist als dasjenige des Drahtes, so wird eine wesent-liche Überschreitung des zulässigen maximalen Poten-tials nicht eintreten.

Apparatur und Schaltung ist also im übrigen die-jenige Sand's, und in ihrer Ausführung weicht sie von dieser nur insofern ab, als man den Widerstand der Kompensationsschaltung so einstellt, daß zwischen Ka-thode und Draht eine Spannungsdifferenz von etwa 0,2 Volt besteht, welche man bei Metallen wie Wismut, das leicht schwammig ausfällt, auf 0,1 Volt reduziert. Zu beachten ist, daß der Hilfsstromkreis zu einem In-lösunggehen von Metall aus dem Draht führt, da dieser nicht polarisiert ist und als Anode wirkt. Das gelöste Metall wird allerdings unmittelbar auf der Kathode niedergeschlagen und der Verlust größtenteils durch Mitwägen des Drahtes mit der Kathode vor wie nach der Elektrolyse ausgeglichen.

Brown fällt und trennt auf diese Weise Kupfer-Zinn, Wismut-Blei, Antimon-Zinn, Zinn-Cadmium, führt also Trennungen aus, die nicht zu den leichten zählen.

c) Wohl in durchgreifendster Weise erfolgt die Ver-einfachung der Elektroanalyse unter Berücksichtigung des Kathodenpotentials nach einem Verfahren, das W. Böttger schon vor dem Kriege angegeben hat.

Für die Elektrolyse gilt bekanntlich:  $J \cdot W + E = Bd$ , worin  $J$  die Stromstärke,  $W$  der Widerstand,  $E$  die elek-tromotorische Kraft des Polarisationsstromes und  $Bd$  die Badspannung bedeutet.  $W$  kann als im Verlauf der Analyse konstant bleibend angesehen werden, während  $E$  negativeren Werten zustrebt. In den oben genannten Verfahren wird zur Begrenzung von  $E$  die Stromstärke ständig verringert, womit auch  $Bd$  fällt. Man kann nun aber auch mit Böttger  $Bd$  begrenzen und wird dann dasselbe erreichen wie oben, nämlich eine Verminde-rung von  $J$ , entsprechend der Abnahme der zu fällen-den Metallionen.

Mit einer Reihe von Mitarbeitern hat Böttger auf empirischem Wege die zulässigen Maximalspannungen bei verschiedenen Trennungsproblemen, so demjeni-gen Wismut-Blei, Wismut-Kupfer und der Halogene von-einander ermittelt. In gleicher Weise erfolgte neuer-dings die Trennung Quecksilber-Kupfer<sup>9)</sup>, und vor kur-zem diejenige Cadmium-Zink durch Erna Bren-necke<sup>10)</sup>.

2. Die Frage nach einem geeigneten Ersatz-ma-terial für die Elektroden führte dazu, Metalle wie Tantal, Wolfram und Legierungen wie die Nickelchrom-legierung nach Borchers und die technisch bedeuten-den Krupp'schen Legierungen, wie den V2A-Stahl, als Kathodenmaterial zu versuchen<sup>11)</sup>. Wie früher schon, ist auch neuerdings Quecksilber verwendet worden, so insbesondere von H. Paweck<sup>12)</sup> zur sogenannten starren Quecksilberelektrode, einem amalgamierten Messingdrahtnetz. Diese besitzt zwar alle Vorteile des Quecksilbers, welche im Lösungsvermögen für das niedergeschlagene Metall und in der hohen Überspan-

<sup>8)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 48, 582 [1926].

<sup>9)</sup> Ztschr. angew. Chem. 34, 120 [1921].

<sup>10)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 75, 321 [1928].

<sup>11)</sup> Siehe Fischer-Schleicher, a. a. O., S. 101 u. f.

<sup>12)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 72, 225 [1927].

nung für Wasserstoff bestehen, hat jedoch nur ein geringes Aufnahmevermögen. Dies hat den genannten Forscher dazu geführt, nach neuen flüssigen Elektroden zu suchen. Solche sind denn auch in den bekannten niedrig schmelzenden Legierungen von Wood und Lipowitz gefunden worden. Die Elektrolyse wird bei 60–70° ausgeführt, also bei flüssigem oder teigigem Zustand dieser Wismut-, Cadmium-, Blei-, Zinnlegierungen. Die abgeschiedenen Metalle, besonders die genannten Komponenten, werden bis zu einem gewissen Grade glatt verschluckt. Nach Beendigung der Elektrolyse wird mit kaltem Wasser versetzt und die Elektrode wie vorher im festen Zustand gewogen. Die Schwierigkeiten, welche Quecksilber als Elektrode bietet, seine Flüchtigkeit, sein leichtes Verspritzen und die Bildung feiner Oberflächenhäutchen werden damit umgangen.

Ein vollwertiger Platinersatz ist damit nicht gefunden, und so bleibt neben der Forderung einer weitgehenden Schonung des vorhandenen Platins noch die Möglichkeit der sparsamsten Verwendung durch den Gebrauch platinierter Elektroden aus Metall und Glas<sup>13)</sup> oder möglichst kleiner Elektroden, wie sie F. Pregl<sup>14)</sup> und Mitarbeiter in der Mikroelektroanalyse für die Kupfer- und Goldfällung angewandt haben.

<sup>13)</sup> A. Eilert, Ztschr. angew. Chem. 35, 445, 452 [1922].

<sup>14)</sup> Die quant. organ. Mikroanalyse, 2. Aufl., 1923.

3. Eine merkliche Lücke in der Zusammensetzung der Bäder, welche zur Ausführung elektroanalytischer Bestimmungen empfohlen werden, ist dadurch ausgefüllt worden, daß nach den Arbeiten von E. P. Schoch und D. J. Brown<sup>15)</sup> nun auch rein salzsaure Lösungen zur Fällung einer ganzen Reihe von Metallen der Kupfergruppe verwendet werden können. Wegen ihres lösenden Einflusses sowohl auf das Elektrodenmaterial als auch auf die abzuscheidenden Metalle hat man diese Säure bisher zumeist ängstlich vermieden, ganz zu Unrecht ihrer Bedeutung für analytische Arbeiten überhaupt. Durch den Zusatz starker anodischer Depolarisatoren, wie Hydrazin, Hydroxylamin, Formaldehyd u. a. m. wird die störende Wirkung aufgehoben. Die Arbeiten der genannten amerikanischen Forscher sind im Aachen er Laboratorium weitgehend bestätigt worden<sup>15)</sup> und haben auch anderweitig Aufnahme gefunden<sup>16)</sup>.

4. Bezüglich der Fortschritte im einzelnen, der Fällung und Trennung dieser oder jener Metalle oder Metalloide, kann hier auf die fortlaufenden Berichte des Verfassers verwiesen werden<sup>17)</sup>. [A. 4.]

<sup>15)</sup> Siehe Fischer-Schleicher, a. a. O.

<sup>16)</sup> So bei A. Lassieur, op. cit., S. 2.

<sup>17)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 67, 356 [1925/26]; 68, 416 [1926]; 75, 244, 407 [1928].

## Kritische Studien an gasanalytischen Bestimmungsmethoden des Stickoxyduls.

Von Priv.-Doz. Dr.-Ing. HEINRICH MENZEL und Dipl.-Ing. WALTER KRETZSCHMAR\*).

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden.

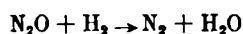
(Eingeg. 1. November 1928.)

Studien an der thermischen Zersetzung des Ammonperborates<sup>1)</sup> ließen neben anderen Reaktionsprodukten auch Ammonnitrat beobachten. Bei Aufstellung der Sauerstoff- und Stickstoffbilanzen für Umsetzungen bei höheren Temperaturen wird daher eine Bestimmung der Zerfallsprodukte des Ammonnitrats, also auch die des Stickoxyduls erforderlich.

Zur gasanalytischen Bestimmung des N<sub>2</sub>O sind bisher in der Literatur folgende verschiedene Wege angegeben worden:

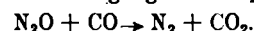
1. Absorption des Gases: N<sub>2</sub>O ist in einer Reihe von Flüssigkeiten<sup>2)</sup> leicht löslich, so leicht, daß etwa Wasser oder wässrige Salzlösungen keineswegs als Absperrflüssigkeiten benutzt werden dürfen, sondern lediglich Quecksilber. Freilich ist auf der andern Seite die Löslichkeit des Gases in Alkohol beispielsweise nicht ausreichend, um eine exakte N<sub>2</sub>O-Bestimmung mit diesem als Absorptionsmittel zu ermöglichen. In diesem Sinne wird daher auch die Bestimmungsmethode von G. Lunge<sup>3)</sup> in der Folgezeit durch Knorre und Arndt<sup>4)</sup> sowie im Lehrbuch von Winkler-Brunk<sup>5)</sup> angefochten.

2. Reduktion des Stickoxyduls: Bunsen<sup>6)</sup> hat zuerst N<sub>2</sub>O durch Umsetzung mit überschüssigem Wasserstoff (bisweilen unter Knallgaszusatz) in der Explosionspipette volumetrisch bestimmt.



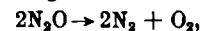
Das ursprüngliche N<sub>2</sub>O-Volumen ist nach erfolgter Kondensation des Wasserdampfes gleich der Kontraktion. Störende Nebenreaktionen (Stickoxyd- oder Ammoniakbildung) wurden bei

dieser Methode von Lunge<sup>3)</sup>, Thomsen<sup>7)</sup>, Kemp<sup>8)</sup> beobachtet, während Hempel<sup>9)</sup> bei genauer Einhaltung der Bunsenschen Arbeitsbedingungen ihre Brauchbarkeit erweisen konnte. Kemp<sup>8)</sup> reduzierte das Gas mit CO und setzte nach Absorption der entstehenden Kohlensäure deren Raummenge gleich dem ausgleichenden N<sub>2</sub>O-Volumen.



Eine gewisse Abänderung erfuhr die Bunsensche Methode durch Winkler<sup>10)</sup>, der die Reaktion zwischen Stickoxydul und Wasserstoff statt in der Explosionspipette allmählich in einer glühenden Drehschmidtischen Platin-kapillare — und durch Hempel<sup>11)</sup>, der sie in einer Quarzkapillare mit eingeschobenem Platindraht vor sich gehen ließ.

3. Thermische Aufspaltung des Stickoxyduls. Auf den Zerfall des Stickoxyduls bei höheren Temperaturen nach der Gleichung:



den erstmalig Priestley und Berthelot<sup>12)</sup> erkannten, gründete Cl. Winkler<sup>13)</sup> seine Methode, das Gas in einer Kapillare über einen elektrisch zum Glühen gebrachten Palladiumdraht zu leiten; und aus dem Volumenzuwachs, doppelt genommen, ersah er die ursprüngliche N<sub>2</sub>O-Menge. Auf gleichem Wege fand Lunge<sup>14)</sup> jedoch nur etwa 60% des theoretischen Stickoxydulvolumens wieder und beobachtete eine Färbung des Gasgemisches (Nitrose Gase) sowie chemischen Angriff der Quecksilberoberfläche. Heymann<sup>15)</sup> wiederum erhielt bei geringem N<sub>2</sub>O-Gehalt nach der Aufspaltung am glühenden Palladiumdraht zu hohe Ergebnisse und nahm dieselbe deshalb durch eine Knallgasexplosion vor. Bei

\* ) Diplomarbeit Kretzschmar, Dresden 1927.

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 38, 801 f. [1925]. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 167, 219 [1927].

<sup>2)</sup> Carius, Liebigs Ann. 94, 140 [1855]. Geffken, Ztschr. physikal. Chem. 49, 275 [1904].

<sup>3)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 14, 2189 [1881].

<sup>4)</sup> Ebenda 32, II, 2137 [1899].

<sup>5)</sup> Lehrbuch d. techn. Gasanalyse, 4. Aufl. 1919, S. 134.

<sup>6)</sup> Gasometrische Methoden 1857, S. 56.

<sup>7)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 5, 175 [1872].

<sup>8)</sup> Chem. News 71, 108 [1895].

<sup>9)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 15, 903 [1882].

<sup>10)</sup> Lehrbuch d. techn. Gasanalyse 1919, S. 216.

<sup>11)</sup> Ztschr. angew. Chem. 25, 1841 [1912].

<sup>12)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 77, 1448.

<sup>13)</sup> Analyse der Industriegase 1876, S. 427.

<sup>14)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 14, 2189 [1881].

<sup>15)</sup> Diss. Dresden 1906.