

## Zur Geschichte der Entwicklung der Elektroanalyse.

## Alexander Classen zum Gedächtnis.

(Eingeg. 17. Februar 1934.)

Am 28. Januar ist Alexander Classen im 91. Lebensjahre von uns gegangen\*). Wir alle kennen und verehren ihn als den Begründer und Klassiker der Elektroanalyse, als einen der würdigsten Repräsentanten der analytischen Chemie. Ihm war es wie nur wenigen vergönnt, mehr als ein halbes Jahrhundert lang auf seinem ureigensten Arbeitsgebiete zu wirken und noch im höchsten Alter die glänzende Entwicklung seines Lebenswerkes zu verfolgen.

Alexander Classen wurde am 13. April 1843 zu Aachen geboren. Nach Absolvierung seines Chemiestudiums an den Universitäten Gießen und Berlin und kurzer Assistententätigkeit ließ er sich 1867 als Privatchemiker in Aachen nieder. 1870 erhielt er einen Lehrauftrag für analytische Chemie an der rheinisch-westfälischen polytechnischen Schule in Aachen, die zur endgültigen Stätte seines Wirkens wurde. Nach dem Ausbau dieser Anstalt zu einer Technischen Hochschule wurde er 1882 ordentlicher Professor für anorganische Chemie, 1894 wurde ihm außerdem die Professur für Elektrochemie übertragen.

Schon frühzeitig beschäftigten ihn die verschiedensten analytischen Probleme. Mehrere bekannte analytische Werke entstammen seiner Feder, die in einer hohen Zahl von Auflagen längst zum eisernen Bestand jeder chemischen Bibliothek gehören. Erwähnt seien hier nur das „Handbuch der analytischen Chemie“, die „Theorie und Praxis der Maßanalyse“ und die „Ausgewählten Methoden der analytischen Chemie“.

Neben seinem eigentlichen Arbeitsgebiet hat Classen sich in bemerkenswerter Vielseitigkeit auch mit chemisch-technologischen Problemen von großer wirtschaftlicher Tragweite befaßt. So entwickelte er z. B. Verfahren zur Gewinnung von Zucker, Alkohol und später auch von Furfurol aus Holz und Cellulose.

Der Schwerpunkt seines Schaffens liegt jedoch unstreitig auf jenem wichtigen Teilgebiete der analytischen Chemie, dem er in seinem uns allen vertrauten Werke, in der „Quantitativen Analyse durch Elektrolyse“, ein sicheres Fundament gab. In mehr als fünfzig Jahren, die seit dem Erscheinen der ersten Auflage verfloßen sind, ist der „Classen“ zu einem Begriff für die umfassende und exakte Darstellung der Elektroanalyse geworden und hat den Ruf deutscher Zuverlässigkeit in fremde Länder getragen.

Als Classen im Jahre 1882 die „Quantitative Analyse durch Elektrolyse“ als erstes Werk seiner Art in Form eines nur 52 Seiten starken Bändchens herausgab, steckte die Elektrochemie freilich noch in den Kinderschuhen. Obwohl bereits 1801 Cruikshank die elektrolytische Abscheidung des Kupfers für den qualitativen Nachweis vorgeschlagen hatte, vergingen noch mehr als sechs Jahrzehnte, bis 1864 W. Gibbs erstmalig dieses Verfahren für die quantitative Bestimmung verwendete und Luckow ein Jahr später die Brauchbarkeit dieser Methode bestätigte. Gibbs und Luckow dehnten dann ihre Studien über die elektrolytische Fällung auf eine Reihe anderer Metalle aus. Wenn auch die Richtigkeit der Gibbsschen Beobachtungen von anderer Seite bestätigt worden war, so konnte doch dieser neue Weg im Laboratorium wegen der Unzulänglichkeit der apparativen Hilfsmittel zunächst kaum Freunde finden. War man doch damals gezwungen, sich der inkonstanten Primärelemente oder der noch weniger zuverlässigen Thermosäulen als Stromquelle zu bedienen. Erst als Classen an ihrer Stelle 1881 die Dynamomaschine und 1886 den Akkumulator einführte, war der Elektroanalyse der Weg in die Praxis geebnet.

\*) Begrüßung zum 90. Geburtstag vgl. diese Ztschr. 46, 238 [1933].

Schon in den beiden ersten Auflagen seines Werkes brachte Classen ein so umfangreiches, auf eigenen Untersuchungen fußendes Material, daß der Analytiker in der Lage war, nach seinen Vorschriften fast alle Metalle elektrolytisch zu bestimmen und eine große Zahl von Trennungen durchzuführen. Frühzeitig erkannte er den günstigen Einfluß komplexer Verbindungen auf die Abscheidungsform und Trennungsmöglichkeiten der einzelnen Metalle. So empfahl er z. B. als erster die komplexen Oxalate als Elektrolyte; er verwendete die nach ihm benannte, aus einer Platinschale bestehende Elektrode, der eine Drahtspirale oder Scheibenelektrode aus dem gleichen Metall gegengeschaltet war. Die zweckmäßig mattierte Classenschale wird noch heute vorzugsweise für die Bestimmung von Quecksilber sowie für die anodische Abscheidung von Mangan und Blei in Form der Dioxide benutzt.

Die Elektroanalyse mußte nicht nur mit den bescheidensten elektrotechnischen Hilfsmitteln, sondern auch rein empirisch, ohne theoretische Stütze, entwickelt werden. Um wieviel leichter wäre die Ausarbeitung elektrolytischer Trennungsvorgänge gewesen, wenn schon damals die fundamentale Bedeutung der Potentiale für die elektrolytische Abscheidung bekannt gewesen wäre, die erst 1889 durch Nernsts klassische Theorie und die experimentellen Arbeiten Freudenberg (1891) über die Bedeutung der Spannung für elektrolytische Trennungen offenbar wurde.

Seit dem Erscheinen der ersten Auflagen des Classenschen Werkes hat sich die Methodik der Elektroanalyse in ihren Grundzügen nur wenig geändert. Der Kreis der elektrolytisch bestimmbaren Elemente konnte noch erweitert werden, so z. B. durch die Halogene, deren quantitative Abscheidung Vortmann (1892) an Silberanoden gelang. Durch die Einführung der Quecksilberkathode wurde die quantitative Abscheidung der Erdalkalimetalle (Coehn und Kettembeil, 1903) und der Alkalimetalle (Hildebrand, 1907) in enger Anlehnung an die technischen Quecksilberverfahren möglich.

Zu Beginn dieses Jahrhunderts erfuhr die Elektroanalyse einen weiteren großen Aufschwung durch die Einführung des Prinzips der elektrolytischen Schnellfällung, das wiederum im Classenschen Institut systematisch durchgebildet wurde<sup>1)</sup>. Die starke Abkürzung der Abscheidungsdauer wird bei der Schnellelektrolyse bekanntlich durch eine intensive Bewegung des Elektrolyten erreicht, die den raschen Transport von Metallionen zur Kathode fördert und die Anwendung einer höheren Stromdichte gestattet. Die Mehrzahl der Bestimmungen läßt sich mit Hilfe der Schnellelektrolyse in weniger als 30 min durchführen.

Im letzten Jahrzehnt hat sich, dem Zuge der Zeit folgend, auch auf dem Gebiete der Elektroanalyse mehr und mehr das Streben nach Vereinfachung und Verbilligung geltend gemacht. Eine Reihe von Vorschlägen betreffen z. B. den Ersatz des Platins als Elektrodenmaterial durch andere, billigere Metalle. Schon 1912 ist von Brunck Tantal an Stelle von Platin verwendet worden. Es hat sich gezeigt, daß dieses Metall in manchen Fällen als

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. A. Fischer u. A. Schleicher, Elektroanalytische Schnellmethoden, Stuttgart 1926.

Kathodenmaterial geeignet ist, vorausgesetzt, daß die auf der Oberfläche befindliche Oxydhaut vor dem Gebrauch mechanisch (z. B. durch Sandstrahl) entfernt wird<sup>2)</sup>. Für manche Zwecke haben sich Kathoden aus rostfreiem Stahl (V2A-Stahl) bewährt<sup>3)</sup>. Auch die Quecksilberkathode konnte sich im Laufe der Zeit manche Anwendungsgebiete erobern. Bemerkenswert ist z. B. die von *W. Moldenhauer*<sup>4)</sup> und seinen Mitarbeitern verwendete Anordnung, bei welcher das Quecksilber sich nicht wie üblich am Gefäßboden, sondern in einem verschiebbaren Glaslöffel befindet. Hierbei konnten die sich sonst aus der hohen Überspannung an Quecksilber für manche Metalltrennungen ergebenden Schwierigkeiten in der Weise vermieden werden, daß die elektrolytische Abscheidung des einen Metalls nach Überführung des anderen in eine sich als Bodenkörper absetzende unlösliche Verbindung geschieht (z. B. Zn-Trennung von Pb als  $\text{PbSO}_4$ ). Von den Nachteilen der Quecksilberkathode, z. B. der Schwierigkeit der Trocknung des gebildeten Amalgams und dem notwendigen Verzicht auf Elektrolysen bei höheren Temperaturen, hat sich *H. Paweck* (gemeinsam mit *R. Weiner*)<sup>5)</sup> durch Verwendung einer Kathode aus Woodschem Metall frei machen können. An dieser, bei etwa 70° flüssigen Elektrode liegt die Überspannung des Wasserstoffs bei höheren Temperaturen sogar noch ein wenig höher als beim Quecksilber. Die Kathode aus Wood-Metall hat sich als besonders geeignet zur Bestimmung solcher Metalle erwiesen, deren Abscheidung in glatter, festhaftender Form an einer Platinkathode schwierig ist (z. B. Bi, Pb, Cd, Ag).

Was die Verwendung geeigneter Stromquellen anbelangt, so haben neuerdings *I. A. Athanasiu* und *Th. Jonescu*<sup>6)</sup> zeigen können, daß man zur Elektroanalyse auch gleichgerichteten Wechselstrom unbedenklich verwenden kann. In den letzten Jahren ist das schon von *Ullgren* (1868) und *Hollard* (1903) angegebene Prinzip der elektrolytischen Abscheidung ohne Zuhilfenahme eines von außen angelegten Stromes, also allein durch die Wirkung des stromliefernden Prozesses im Innern eines kurzgeschlossenen galvanischen Elementes, wieder aufgenommen worden. Die kathodischen Abscheidungsverhältnisse werden hierbei durch passende Wahl des Anodenmetalles reguliert. *H. J. S. Sand*<sup>7)</sup> konnte dieses

<sup>2)</sup> Vgl. *B. Felkenheuer* u. *E. Cremer*, Siemens-Ztschr. 1932, Heft 5, S. 1.

<sup>3)</sup> *A. Schleicher* u. *L. Toussaint*, diese Ztschr. 39, 822 [1926].

<sup>4)</sup> *W. Moldenhauer*, ebenda 42, 331 [1929].

<sup>5)</sup> *H. Paweck* u. *R. Weiner*, Ztschr. analyt. Chem. 72, 225 [1927]; 79, 113 [1930].

<sup>6)</sup> *A. Athanasiu* u. *Th. Jonescu*, Bull. Chim. Soc. Roumaine de Chim. 33, 69 [1931]; Ztschr. analyt. Chem. 90, 289 [1932].

<sup>7)</sup> *H. J. S. Sand*, Analyst 55, 309 [1930].

Prinzip der „Eigenelektrolyse“ erfolgreich für die quantitative Bestimmung kleiner Wismut- und Kupfergehalte (ca. 0,05%) im Weichblei bei Verwendung von Bleianoden anwenden. Bei guter Rührung war die Wismutabscheidung z. B. schon nach 15 min vollständig. *P. S. Tutundžić*<sup>8)</sup> bestimmte Kupfer und Silber ebenfalls mit Hilfe der Eigenelektrolyse. In besonderen Fällen, z. B. bei manchen Metalltrennungen, die wegen Einhaltung eines bestimmten Potentials ständige Beobachtung verlangen, scheint daher die Eigenelektrolyse wegen ihrer einfachen Durchführung auch in der Praxis Vorteile zu bieten.

Bei der Suche nach neuen, Zeit und Material sparenden Verfahren ist auch die Elektroanalyse mit in die erfolgreiche Entwicklung der Mikrochemie einbezogen worden. Die mikroelektrolytischen Verfahren der *Emichschen* und *Preglschen* Schule lehnen sich im allgemeinen eng an die Methodik der Makroanalyse, insbesondere an die Schnellelektrolyse, an.

Im Durchschnitt lassen sich etwa 0,2–5 mg eines Metalles bei einem etwa zwischen 1 und 3% liegenden Fehler im Zeitraum von etwa 10 min quantitativ niederschlagen.

Auch für die qualitative Spurensuche sind in letzter Zeit elektrolytische Verfahren verwendet worden. *H. J. Brenneis*<sup>9)</sup> scheidet die Metalle an einem elektrolytischen Objektträger besonderer Konstruktion ab und identifiziert sie unter dem Mikroskop durch charakteristische Reaktionen. Zum Zwecke des Nachweises bringt *A. Glazunow*<sup>10)</sup> zwischen die zu untersuchende, anodisch geschaltete Metallprobe und eine indifferente Kathode ein angefeuchtetes Reagenspapier. Beim Stromschluß wird das in Lösung gehende Metall durch Farbreaktionen angezeigt.

Im Laufe der Jahre ist die Literatur über Analyse durch Elektrolyse außerordentlich umfangreich geworden. Eine kaum übersehbare Fülle von Einzeltatsachen, Beobachtungen, Verbesserungsvorschlägen ist mitgeteilt worden. Es wird in Zukunft eine wichtige Aufgabe sein, hieraus die sichersten Verfahren auszuwählen und durch Ermittlung der zulässigen Bereiche für Konzentration, Temperatur, elektrische Größen, Zeit, ferner der optimalen Bedingungen möglichst vielseitig anwendbare Standardmethoden aufzubauen. Der Anstoß zu einer solchen Rationalisierung der Elektroanalyse ist wiederum vom Aachener Institut ausgegangen, wo *A. Schleicher*<sup>11)</sup> und seine Mitarbeiter bereits vor einiger Zeit mit diesen dankenswerten Untersuchungen begonnen haben. So wird also die alte *Classensche* Tradition in diesen Werken weiterleben. *Hellmut Fischer*. [A. 20.]

<sup>8)</sup> *P. S. Tutundžić*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 190, 59 [1930].

<sup>9)</sup> *H. J. Brenneis*, Mikrochemie 9, 385 [1931].

<sup>10)</sup> *A. Glazunow*, Chim. et Ind. 21, Nr. 2 bis, S. 425 [1929].

<sup>11)</sup> *A. Schleicher*, Metall u. Erz 23, 398 [1931].

## Über die Einwirkung von wasserfreiem Chlorwasserstoff unter Druck auf organische Verbindungen.

Von Prof. Dr. HANS HEINRICH SCHLUBACH, Dr. HORST ELSNER und Dr. HERBERT KNOOP.

Chemisches Staatsinstitut, Universität Hamburg.

(Eingeg. 13. Januar 1934.)

Die eigenartige Wirkung, welche trockener Chlorwasserstoff unter Druck auf Cellulose<sup>1)</sup> ausübt, legt die Frage nahe, ob dieser Effekt auf Cellulose und nahe verwandte Polysaccharide beschränkt ist oder ob er sich auch bei wesentlich anders gebauten organischen Verbindungen wiederfindet. Ihre Beantwortung schien uns auch für das Verständnis des Abbaumechanismus der Cellulose wünschenswert zu sein, war doch zu erwarten, aus einem gleichartigen oder ähnlichen Verhalten gegen

einfach gebaute organische Verbindungen mit bekannter Konstitution Schlüsse auf die Vorgänge bei der Cellulose ziehen zu können. Wir haben deshalb eine Reihe von Verbindungen geprüft, die konstitutiv zur Cellulose in Beziehung zu setzen sind. Darüber hinaus geben unsere Versuche ein Bild von der allgemeinen Wirkung dieses neuen, bisher nur in ganz vereinzelten Fällen auf organische Verbindungen angewandten Reagens.

Da in der Cellulose eine kettenförmige Anordnung der Bausteine von bedeutender Länge angenommen

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 45, 245 [1932].