

verzogene Kopien zu verwenden, ohne daß die Sicherheit leidet. — Die Entwicklung hat natürlich unter denselben Bedingungen der Temperatur usw. zu geschehen.

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß im oberen Teil nur die dem betreffenden Element eigenen Linien weiß erscheinen und nur auf diese geachtet zu werden braucht, während alle anderen Linien sich praktisch nicht bemerkbar machen. Diese „Halbierungskoinzidenz“ ist so auffällig, daß sie durch einen einzigen Blick zu erfassen ist, ein Irrtum ist so gut wie ausgeschlossen. Dieser psychische Effekt ist nun um so aufdringlicher, je mehr Linien zur Verfügung stehen. Umgekehrt verwirrt auch ein Viellinienspektrum (z. B. Eisen) keineswegs bei der Auffindung anderer Komponenten, da ersteres hierbei im Untergrund verschwindet und nur die Linien der fraglichen Komponente ins Auge springen.

Es ließe sich einwenden, daß hier Vergleiche zwischen weißen und schwarzen Linien zwecks Konzentrationsbestimmung auszuführen sind, wobei optische Täuschungen durch Irradiation, also Überschätzung der weißen Linien vorkommen können. Das ist zwar richtig, andererseits liegt in dem Einpassen eines schwarzen Streifens in eine weiße Lücke erfahrungsgemäß mindestens dieselbe Sicherheit wie im Vergleich der Dicken zweier untereinander befindlicher schwarzer Streifen. Die Irradiation tritt insofern gar nicht in Erscheinung, als es sich nicht um Breitenvergleich, sondern um Deckung handelt. — Überdies liegt der Schwerpunkt der Konzentrationsbeurteilung weniger hierin, als vielmehr in der Zahl der noch verbliebenen Linien.

Der Einwand, daß das Durchprüfen aller Schablonen eine nicht unerhebliche Arbeit darstellt, demgegenüber das übliche Verfahren günstiger erscheint, trifft nur in dem Fall zu, daß im Versuchsspektrum ganz wenig Linien auftreten. Bei zahlreichen Linien ist eine Ausmessung an der Skala mit nachfolgender Zuordnung unter allen Um-

ständen zeitraubender, denn nach dem neuen Verfahren lassen sich bei einiger Übung ganze Reihen von Schablonen überspringen. Im Falle der Prüfung auf ein bestimmtes Element aber ist gerade für den Ungeübten das Auffinden der entscheidenden Linien ganz wesentlich erleichtert.

Auch kohlefreie Versuchsspektren lassen sich auf gleiche Weise auswerten. Man setzt hierbei genau wie vorher ein reines Kohlespektrum darüber. Im Effekt unterscheidet sich jedoch eine solche Auswertung dadurch, daß die Kohlelinien hierbei ebenfalls halbiert, aber oben schwarz und unten weiß, also umgekehrt wie die charakteristischen Linien erscheinen. Das bedeutet eine geringe Mehrarbeit bei der Durchprüfung, wobei jedoch die früheren Kriterien nach wie vor gelten, die Sicherheit also keineswegs leidet.

Die optische Durchführung dieses Verfahrens kann einfach subjektiv mit Spiegel und Lupe oder dgl., oder objektiv durch Projektion geschehen. Die Verschiebung erfolgt in bekannter Weise durch Kreuztisch oder ähnliches, z. B. ist der Zeißsche Projektor fast ohne weiteres verwendbar. An Stelle von Diapositivschablonen lassen sich auch Papierpositive verwenden, wobei man von Zusatzgeräten unabhängig ist. Bei der Herstellung der Papierschablonen kann man eine Schrumpfung beim Trocknen dadurch vermeiden, daß man sie in bekannter Weise auf Glas aufquetscht; geringfügige Verzerrungen sind wie gesagt belanglos.

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde das Kohlespektrum als zur Orientierung notwendig verwandt. Es steht nichts im Wege, an Stelle dessen ein anderes, etwa das Eisenspektrum, hierfür zu benutzen, wobei sich im Verfahren nichts ändert. In Frage kommt dies z. B. für den Nachweis von Zusätzen bei Stahl oder dgl. linienreichen Stoffen, bei denen die Kohle leicht charakteristische Linien verdecken könnte.

[A. 85.]

## Die volumetrische Elektroanalyse der Gase\*

### Ein neues Gerät zur Bestimmung des Wasserstoffs und zur Trennung von Methan

Von Dr. A. DASSLER, Hagen in Westfalen

Eingeg. 19. März 1937

Die im folgenden beschriebene elektrochemische Arbeitsweise zur Analyse von Gasen benutzt die bekannte Tatsache, daß elektrochemisch aktive Gase (d. h. Gase, die sich an geeigneten Gaselektroden stromliefernd betätigen können) an arbeitenden Gaselektroden verbraucht, d. h. absorbiert werden. Gase dieser Art sind z. B. Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Chlor, Ozon u. a., während Gasketten oder Gaselektroden, an denen Gase wie Stickstoff oder Methan unmittelbar wirksam sind, bisher nicht bekanntgeworden sind. Diese Gase, zu deren volumetrischer Bestimmung es auch an rein chemisch wirksamen Absorptionsmitteln mangelt, scheiden deshalb bei der Betrachtung einer Gasanalyse auf elektrochemischer Grundlage von vornherein aus.

Unter den elektrochemisch aktiven Gasen sind einige, z. B. Chlor und Sauerstoff, zu deren volumetrischer Bestimmung viele genügend rasch arbeitende und rein chemisch wirksame Absorptionsmittel bekannt sind, so daß die neue Methodik hier kaum etwas Einfacheres und Besseres zu bieten vermag. Anders steht es mit dem Wasserstoff; seine genaue und rasche volumetrische Bestimmung in Gasen und besonders im Leuchtgas ist schon lange ein Schmerzenskind des Analytikers. Viele Methoden zur quantitativen Absorption sind bekanntgeworden. Zuletzt haben

sich wohl E. Biesalski u. H. Giehmann<sup>1)</sup> mit diesem Problem beschäftigt (besonders verwiesen sei in dieser Arbeit auf die Kritik der bisher bekannten Methoden).

#### Allgemeines über das Verhalten von Gaselektroden.

Zum besseren Verständnis der nachstehend beschriebenen elektrochemisch arbeitenden Absorptionspipette sei zunächst einiges Allgemeines über das Verhalten von Gaselektroden ausgeführt. Eine Wasserstoffelektrode, wie wir sie in den bekannten Geräten zur potentiometrischen pH-Bestimmung in Anwendung sehen, besteht meist aus einem Platinblech, welches oft noch mit fein verteiltem Platin (Platinmohr) überzogen ist und zur Hälfte in den Elektrolyten eintaucht und zur anderen Hälfte von Wasserstoff umgeben oder bespült ist. Eine derartige Elektrode nimmt — sich selbst überlassen, d. h., wenn ihr weder elektrische Ladungen zugeführt noch entnommen werden — in ziemlich kurzer Zeit ein bestimmtes Potential an, dessen Höhe im wesentlichen von dem pH-Wert des Elektrolyten abhängig ist. Wenn wir dieser Elektrode, nachdem sie dieses Ruhepotential erreicht hat, negative Ladungen zuführen, dann werden an ihr die positiv geladenen H-Ionen aus dem Elektrolyten entladen, und es entsteht an ihr Wasserstoff in Gestalt von Gasbläschen. Eine solche, wie man sagt, kathodisch über das Ruhepotential des Wasserstoffs hinaus polarisierte Wasserstoffelektrode entwickelt also einfach Wasserstoff, und zwar in einer den ihr zugeführten negativen Ladungen entsprechenden Menge.

\* ) Vortrag auf der Monatsversammlung der Ortsgruppe Hagen (Westf.) des VDCh am 9. März 1937.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 45, 767 [1932].

Wenn wir jetzt umgekehrt dieser Elektrode negative Elektrizität entnehmen, d. h., wenn wir die vorher auf ihrem Ruhepotential befindliche Wasserstoffelektrode anodisch polarisieren, dann beobachten wir, daß Wasserstoff an der Elektrode verbraucht, d. h. absorbiert wird. Allerdings darf die anodische Polarisation der Elektrode dabei nur schwach sein, wenn man diese Erscheinung an kleinen Elektroden einwandfrei beobachten will. Man darf also die Elektrode entweder nur mit ganz geringer Stromstärke anodisch beladen oder ihr z. B. durch Koppelung mit einer anderen Elektrode nur ein Potential erteilen, welches höchstens um etwa 1,3 V positiver ist als ihre Ruhespannung. Nur in diesem Falle erfolgt die Absorption des die Elektrode umgebenden Wasserstoffes ohne Störungen. Bei stärkerer anodischer Polarisation vermag die Elektrode Hydroxylionen oder andere Anionen aus dem Elektrolyten zu entladen und entwickelt dann einfach Sauerstoff.

Die Stromstärken, mit denen man die bisher meist verwendeten Wasserstoffelektroden aus platiniertem Platinblech anodisch beladen darf, um das bereits seit 1839 bekannte, erstmalig von dem englischen Physiker *Grove* beschriebene Absorptionsphänomen zu beobachten, sind außerordentlich klein. Entsprechend klein sind gemäß dem Gesetz von *Faraday* auch die Absorptionsgeschwindigkeiten. Das bisher bekannte Verhalten solcher Gaselektroden ermutigte zunächst keineswegs zu einer praktischen Anwendung für gasanalytische Zwecke.

#### Herstellung von Gaselektroden für Absorptionszwecke.

Trotzdem ließen sich besonders für den Zweck der Gasabsorption hochleistungsfähige Wasserstoff- bzw. Sauerstoffelektroden entwickeln. In den potentiometrischen Apparaturen wird bisher fast ausschließlich platiniertes Platinblech oder zum Zwecke der Platinersparnis platiniertes Glas als Gaselektrode verwendet.

Da Palladium wesentlich billiger und seine hohe Absorptionsfähigkeit für Wasserstoff ein besonderer Vorteil ist — die träge Einstellung des Sättigungsgleichgewichtes ist hier ohne Belang —, entschied ich mich beim Bau leistungsfähiger Absorptionselektroden für dieses Metall. Die lästigen Verbiegungen, welche kompaktes Palladiumblech erleidet, wenn man es mit Wasserstoff sättigt, können dadurch umgangen werden, daß man das Metall nicht in dieser Form, sondern in Gestalt eines dünnen, grobkristallinen Überzuges auf einer geeigneten großoberflächigen Grundlage abscheidet, und zwar am besten auf galvanischem Wege. Solche Palladiumüberzüge erwiesen sich auch bei langem Gebrauch der Elektroden als sehr widerstandsfähig und haltbar.

Als Elektrolyt wählte ich vorwiegend Kalilauge ( $d=1,20$ ) und konnte dann als Grundlage bzw. Träger für das Palladium einfach Nickeldrahtnetze oder vernickelte Eisendrahtnetze (etwa 100—200 Maschen je Zoll) verwenden, da dieses Grundmaterial selbst bei starker anodischer Beanspruchung in diesem Elektrolyten außerordentlich beständig ist.

#### Versuche mit palladinierten Nickeldrahtnetz-Gaselektroden.

Als Hauptergebnis ausführlicher Vorversuche können wir verzeichnen, daß eine in Kalilauge kathodisch (bei einem um 0 bis etwa 0,8 V unter dem Abscheidungspotential des Wasserstoffs liegenden Potential) polarisierte Gaselektrode (aus Palladium oder anderen Platinmetallen) immer mit absoluter Sicherheit Sauerstoff aus einem Gasraum bis auf die geringsten Spuren absorbiert, und daß auch Knallgas stets mit gleicher Sicherheit an einer solchen Elektrode katalysiert wird. Störungen oder Vergiftungserscheinungen wurden unter den genannten Umständen trotz häufiger Wiederholung der Versuche mit z. T. nicht ganz reiner Kalilauge, die Schwefel aus Hartgummiteilen aufgenommen hatte, nie beobachtet. Ferner vermag eine zuvor kurze Zeit kathodisch polarisierte und dadurch aktivierte Gaselektrode aus Palladium immer mit Sicherheit reinen oder mit elektrochemisch inaktiven Gasen ( $N_2$ ,  $CH_4$ )

vermischten Wasserstoff quantitativ zu absorbieren, wenn sie danach anodisch (bei einem vom Ruhe- oder Abscheidungspotential des Wasserstoffs um etwa 0,8 bis maximal 1,3 V entfernten Potential) polarisiert wird.

#### Beschreibung der neuen Gasabsorptionspipette.

Das in Abb. 1 schematisch dargestellte und in Abb. 2 veranschaulichte Gerät<sup>2)</sup> besteht aus 3 Teilen, die in einem gemeinsamen Holzträger eingebaut sind: aus dem eigentlichen Pipettengefäß *P*, dem Stromwender oder Polwenderschalter *S* und dem Nickel-Cadmium-Akkumulator *A*. Wenn der Akkumulator eine Kapazität

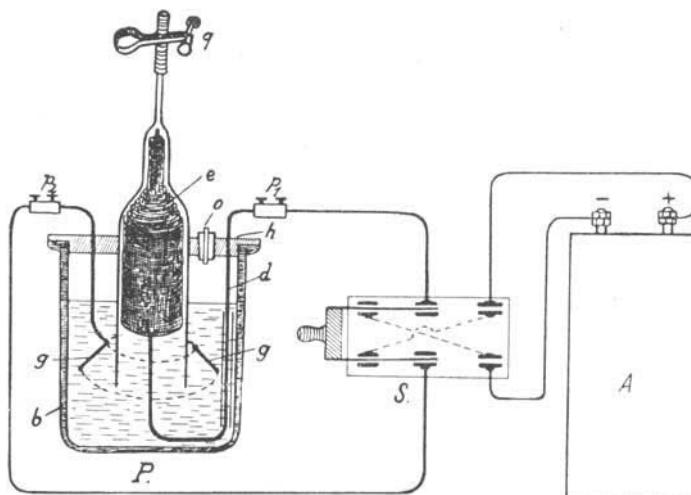


Abb. 1.

von etwa 20 Ah besitzt, so reicht eine Ladung für die Absorption von ungefähr 9 l Wasserstoff oder 4,5 l Sauerstoff. Bei der gezeichneten Stellung des Umschalters *S* liegt der negative Pol des Akkumulators an der Gaselektrode *e*, die aus einem spiralförmig aufgerollten (u. U. auch noch senkrecht gefalteten) mit etwa 3,0 g Palladium überzogenen Nickeldrahtnetz (etwa 200 Maschen/Zoll) besteht. Diese Elektrode paßt sich in ihrer Gestalt dem oben etwas verjüngten und durch den Quetschhahn *q* verschlossenen Absorptionsraum der Gaspipette ziemlich genau an. Die Gaspipette wird von dem Hartgummideckel *h* des becherförmigen Gefäßes *b* getragen, das durch die Füllöffnung *o* mit Kalilauge ( $d=1,20$ ) gefüllt wird. Durch Saugen bei *q* kann der Elektrolyt von unten her eintreten. Die palladinierte Nickeldrahtnetzelektrode wird von dem mittels Glasrohr isolierten Draht *d* getragen, der außen auf dem Hartgummideckel in den Pol *p<sub>1</sub>* endigt. Die Gegenelektrode *g* aus Nickelblech oder vernickeltem Eisenblech ist in Gestalt eines Kegelstumpfmantels um das untere Ende der Pipette gelegt und an dem Draht befestigt, dessen Ende als Pol *p<sub>2</sub>* durch den Hartgummideckel geführt ist.

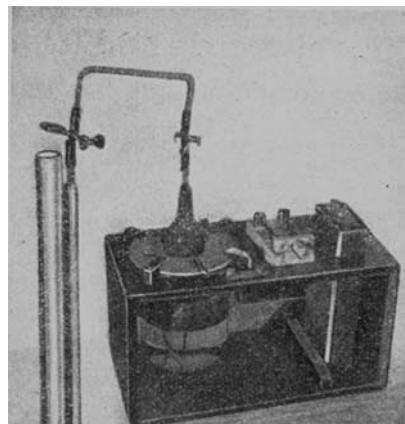


Abb. 2.

#### Ausführung von Analysen.

Bei der gezeichneten Stellung des Umschalters *S* wird die Gaselektrode *e* kathodisch polarisiert und vermag Sauerstoff zu absorbieren und Knallgas zu katalysieren. Füllt man von *q* her 100 cm<sup>3</sup> reinen Sauerstoff ein, dann nimmt dessen Volumen bei ruhigem Stehen an der kathodisch polarisierten Gaselektrode in 15 min um etwa 20 cm<sup>3</sup> ab. Dieser Absorptionsgeschwindigkeit entspricht der dem Akkumulator dabei entnommene Strom, dessen Stärke beim Einschalten eines Amperemeters in den Stromkreis sich etwa zu 0,35 A ergibt.

<sup>2)</sup> Im Handel erhältlich. D. R. P. 648 212.

Füllt man bei der gleichen Stellung des Umschalters S an Stelle von reinem Sauerstoff etwa 80 cm<sup>3</sup> Luft in die Absorptionspipette ein, dann wird deren Sauerstoffgehalt in etwa 30 min quantitativ von der Gaselektrode absorbiert. Die dabei anfänglich auftretende Stromstärke beträgt etwa 0,20 A, liegt also ein wenig niedriger als in reinem Sauerstoff.

Während der Absorption des Sauerstoffs an der Gaselektrode e entwickelt die Gegenelektrode g Sauerstoff, und zwar etwa die gleiche Menge, wie an e absorbiert wird. Die Gestalt dieser Gegenelektrode ist so gewählt (Mantel eines Kegelstumpfes), daß der von dieser Elektrode entwickelte Sauerstoff nicht in die Absorptionspipette gelangen kann.

Will man mit der Pipette reinen Wasserstoff oder den Wasserstoff aus einem (sauerstofffreien) Gemisch mit anderen Gasen absorbieren, so füllt man den Absorptionsraum der Pipette durch Saugen bei q zunächst ganz mit Kalilauge an und macht dann die Gaselektrode durch Betätigung des Umschalters S einige Sekunden lang zur Kathode. Durch diese kathodische Polarisation, die man u. U. auch länger ausdehnen kann, wird zunächst die Gaselektrode in ihrer ganzen Oberfläche aktiviert. Danach überführt man den in einer Hempelbürette abgemessenen Wasserstoff bzw. das Gasgemisch in die Pipette und legt den Schalter S um, so daß die Gaselektrode jetzt anodisch polarisiert ist. Dabei wird der Wasserstoff ohne jede Verzögerung und mit großer Geschwindigkeit absorbiert. Bis auf einen kleinen Rest, der etwas längere Zeit benötigt — infolge der dann kleineren mit dem Gas in Berührung befindlichen Elektrodenoberfläche — werden auf diese Weise 100 cm<sup>3</sup> Wasserstoff in etwa 10 min absorbiert. An einem in den Stromkreis eingeschalteten Amperemeter werden dabei Stromstärken bis zu etwa 0,6 A gemessen.

### Beleganalysen.

Versuch Nr.	Elektrolyt- Temp. Grad	Zusammensetzung d. Gasgemisch in cm <sup>3</sup>					Volumen (cm <sup>3</sup> ) nach (min):									
		H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	CO	5	10	15	20	25	30	35	40	45	60
1	18	—	16,0	—	60,4	—				64,3	62,2	60,9	60,6	60,6		
2	20	—	13,9	—	52,7	—				53,2	53,0	52,7	52,7			
3	18	88,8	—	—	1,0	—	15,4	3,4			1,3			1,0	1,0	
4	20	97,5	—	—	0,6	—	18,0			0,9		0,6		0,6		
5	20	101,5	—	—	0,3	—			2,1		0,6		0,6		0,3	0,3
6	23	49,6	—	—	0,2	—					0,6		0,3		0,2	
7	23	60,4	—	—	20,2	—				20,6	20,3	20,3				
8	23	50,0	—	—	30,2	—				30,6	30,4	30,4				
9	21	42,4	—	—	60,2	—				60,6	60,4	60,2				
10	23	39,9	—	—	40,5	—	41,2	40,6	40,6							
11	18	34,3	—	—	60,8	—	64,9	62,1	61,0	60,9		60,9				
12	20	29,7	—	—	52,5	—				52,9		52,4	52,4			
13	21	17,3	—	—	60,2	—				60,4		60,2	60,2			
14	23	8,6	—	—	65,8	—				65,8		65,8				
15	24	31,0	30,4	27,8	—	—						27,8	27,8			
16	24	16,1	24,1	28,2	—	—	52,6	40,4	35,0	31,1	29,5	28,4	28,4			
17	25	28,0	31,0	28,2	—	—			3,0		28,4	28,2	28,2			
18	23	26,3	27,5	24,7	—	2,5				25,9	24,9	24,9				
19	20	44,3	33,5	14,1	Spuren					14,5	14,2	14,1	14,1			

In der Tabelle sind einige **Beleganalysen** aufgeführt. Versuche 1 u. 2 zeigen, daß die Analyse von 76,4 bzw. 66,6 cm<sup>3</sup> Luft auf Sauerstoffgehalt (kathodisch polarisierte Gaselektrode) in 30 min quantitativ beendet ist. Die Versuche 3—5 zeigen den Verlauf der Absorption von etwa 100 cm<sup>3</sup> Wasserstoff bei anodischer Polarisation der Gaselektrode nach voraufgegangener kathodischer Aktivierung von einigen Sekunden Dauer. Die Hauptmenge des Wasserstoffs wird in etwa 10 min absorbiert. Nach im ganzen 30 bis 45 min Absorptionsdauer wurde noch ein Restvolumen von 1,0 bis 0,3 cm<sup>3</sup> gemessen, welches weiterhin konstant blieb und aus Stickstoff bestand, der den Wasserstoff verunreinigte. Aus den Versuchen 6—14, ebenfalls mit anodisch polarisierter Gaselektrode, ergibt sich, daß die Absorption des Wasserstoffs aus verschiedenen Gemischen mit Stickstoff in 15 bis höchstens 30 min quantitativ beendet ist. Diese beträchtlichen Absorptionsgeschwindigkeiten für Wasserstoff werden indessen nur dann erreicht, wenn das Gasgemisch nicht noch Spuren von Kohlenoxyd enthält. Auch an der anodisch polarisierten Gaselektrode wird der Absorptionsvorgang, wie in der Chloratpipette von *K. A. Hofmann*<sup>3)</sup>, schon durch

geringfügige CO-Mengen gestört. 100 cm<sup>3</sup> mit 0,2 cm<sup>3</sup> CO verunreinigter Wasserstoff benötigen zur quantitativen Absorption an der anodisch polarisierten Gaselektrode etwa 75 min. Die Absorptionsgeschwindigkeit ist dabei sowohl anfangs als auch in ihrem späteren Verlauf wesentlich kleiner, und zwar nur ungefähr halb so groß wie bei reinem Wasserstoff. Eine dauernde Schädigung erleidet die Gaselektrode jedoch dadurch nicht, vielmehr ergibt sich immer wieder die alte hohe Absorptionsgeschwindigkeit, sobald CO-freies Gas verwendet wird.

Die Entfernung der letzten Reste CO aus einem auf Wasserstoffgehalt zu analysierenden Gasgemisch ist bekanntlich nicht leicht. Bei der normalen Leuchtgasanalyse verbleiben nach Absorption des Kohlendioxys, der schweren Kohlenwasserstoffe, des Sauerstoffs und des Kohlenoxyds noch die beiden Hauptbestandteile, Methan und Wasserstoff, gemischt mit einer mehr oder weniger großen Stickstoffmenge, übrig. In dem Gemisch dieser drei Gase befindet sich jedoch außerdem noch ein geringer Rest CO (0,2%), der bei der Absorption in der Kupfchlorürpipette nicht vollständig beseitigt werden kann. An und für sich könnte man den Wasserstoff aus diesem Gasgemisch an der anodisch polarisierten Gaselektrode quantitativ absorbieren, wenn man die durch CO-Spuren verlangsamte Absorptionsgeschwindigkeit in Kauf nehmen will.

Sehr viel schneller gelingt in diesem Falle die Abtrennung des Wasserstoffs auf folgendem Wege. Man setzt dem auf Wasserstoffgehalt zu analysierenden Gasgemisch reinen, am besten elektrolytisch dargestellten Sauerstoff zu, und zwar so viel, daß auf 2 Teile Gasgemisch etwa 1 Teil Sauerstoff kommt. Dann wird dieses Gemisch an der kathodisch polarisierten Gaselektrode umgesetzt. Unter diesen Umständen wird zunächst das vorhandene Knallgas nebst den CO-Spuren mit großer Geschwindigkeit verzehrt. Anschließend erfolgt an der weiter kathodisch polarisierten Gaselektrode die Absorption des überschüssig zugesetzten Sauerstoffs mit etwas geringerer Geschwindigkeit, so daß schließlich in dem Gasrest nur noch die elektrochemisch nicht reaktionsfähigen Gase (Methan und Stickstoff) verbleiben. Es konnte nachgewiesen werden (vgl. Versuche 15—18), daß das in dem Gasgemisch vorhandene Methan vollkommen inaktiv bleibt und an der Gaselektrode keinerlei Umsetzungen erfährt.

Bei den Versuchen 17 und 18 wurden dem Gasgemisch ziemlich erhebliche CO-Mengen zugefügt, um zu zeigen, daß diese Verunreinigung bei der beschriebenen Arbeitsweise praktisch keinen Einfluß mehr auf die Absorptionsgeschwindigkeit hat. Das Kohlenoxyd wird dabei allerdings zusammen mit dem Wasserstoff und Sauerstoff an der Gaselektrode verzehrt, so daß der Wasserstoffgehalt um die vorhandene CO-Menge vergrößert im Analysenergebnis erscheint. Man muß deshalb nach wie vor auf möglichst vollständige CO-Absorption in der Kupfchlorürpipette achten, um nicht einen durch das mitabsorbierte CO zu hohen Wasserstoffgehalt zu erhalten.

Versuch 19 zeigt die Analyse einer vorher schon von CO<sub>2</sub>, schweren Kohlenwasserstoffen und bis auf Spuren von CO befreiten Leuchtgasprobe. Die Absorption des Wasserstoffs zusammen mit dem zugesetzten überschüssigen Sauerstoff ist nach etwa 30 min quantitativ beendet.

<sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1650 [1916].

Für die Herstellung des zuzumischenden reinen Sauerstoffs wird ein Gerät empfohlen, das ähnlich gebaut ist wie die Absorptionspipette. Beide Elektroden bestehen aus Nickelblech oder aus solide vernickeltem Eisenblech. Der Hartgummideckel, der das mit Quetschhahn versehene Auffanggefäß trägt, ist mit einem alkali-beständigen Kitt (Petrolpach) auf dem plangeschliffenen Rand des Behälters befestigt; die Füllöffnung darf während der Elektrolyse nicht verschlossen sein. Als Elektrolyt dient Kalilauge ( $d = 1,20$  bis  $1,25$ ) oder Kaliumcarbonatlösung von ähnlicher Dichte.

Die beschriebenen Versuche und die Beleganalysen mit dem neuen Gerät lassen erkennen, daß die elektrochemische Arbeitsweise gegenüber den bisher bekannten Methoden zur volumetrischen Bestimmung des Wasserstoffs, insbes. bei der Leuchtgasanalyse, wesentliche Vorteile bietet. Eine teilweise Mitverbrennung des Methans, wie man sie bei der partiellen Verbrennung des Gas-Sauerstoff-Gemisches am erhitzen Palladiumkontakt (Drehschmidtsche oder Winkler-Dennissche Capillare) immer befürchten

muß, kann hier nicht eintreten, so daß eine einwandfreie Trennung des Wasserstoffs vom Methan erzielt wird. Ein weiterer Vorzug der neuen Methodik ist der Wegfall besonderer Manipulationen und jeglicher Schütteltätigkeit (Kontaktkerze von Biesalski u. Giehmann bzw. Silberpermanganatmethode von Hein u. Daniel<sup>4)</sup>) während des Absorptionsvorganges.

Die Vorarbeiten zur Entwicklung der beschriebenen Apparatur konnte ich im Physikalischen Laboratorium der „Accumulatoren-Fabrik A.-G., Werk Hagen“, ausführen. Dem Vorstand dieses Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. A. E. Lange, möchte ich auch an dieser Stelle für das stete, fördernde Interesse an diesen Arbeiten herzlichst danken.

[A. 79.]

<sup>4)</sup> Hein u. Daniel, Z. anorg. allg. Chem. 181, 78 [1929]; Chem. Fabrik 4, 381 [1931].

## Die Bestimmung von ZnO in Lithopone mittels Polarographen

Von Dr.-Ing. S. KNOKE, Physikal.-chem. Laboratorium der Firma Günther Wagner, Hannover

Einge. 21. Juni 1937

Die Bestimmung von ZnO in Lithopone erfolgt nach der Methode des Lithopone-Kontors durch Extrahieren mit 5%iger Essigsäure und Titrieren des herausgelösten Zinks durch Tüpfeln<sup>1)</sup>. Diese Methode hat den Nachteil aller Tüpfelmethoden: die unbequeme und nicht sehr genaue Auffindung des Endpunktes. Das macht sich vor allem in den Fällen bemerkbar, bei denen wenige Zehntel Prozente ZnO fabrikatorisch von Bedeutung sind und genau bestimmt werden müssen.

Mit Hilfe des Polarographen<sup>2)</sup> ließ sich diese Schwierigkeit in eleganter Weise lösen und ein Analysen-Verfahren ausarbeiten, mit dem auch die geringen ZnO-Gehalte erstklassiger Lithoponesorten des Handels recht genau und vor allem bei Serienmessungen außerordentlich schnell bestimmt werden können.

Folgende Arbeitsvorschrift hat sich gut bewährt:

Etwa 0,5 g Lithopone werden in einen 25-cm<sup>3</sup>-Meßzylinder mit Glasstopfen genau eingewogen. Dazu werden 20 cm<sup>3</sup> einer vorrätig gehaltenen „Grundlösung“<sup>3)</sup> gegeben, und es wird von Zeit zu Zeit kräftig durchgeschüttelt. Die Bestimmung darf erst 15 min nach dem ersten Durchschütteln erfolgen. Man setzt also zweckmäßig erst die Extraktion an und benutzt die Wartezeit zur Vorbereitung des Polarographen. Die Bestimmung wird in der Weise durchgeführt, daß der Inhalt des Meßzylinders ohne weiteres — also mit der aufgeschwemmten Lithopone — auf das Anodenquecksilber in ein 50-cm<sup>3</sup>-Becherglas gegossen, dann die Tropfelektrode eingeführt wird (vorher die Tropfelektrode in dest. Wasser zum Tropfen bringen!). Spannungsbereich: 1,0—1,5 V<sup>4)</sup>. Die einzustellende Empfindlichkeit richtet sich nach dem ZnO-Gehalt der Lithopone. Bei guten Lithoponesorten (ZnO-Gehalt <1%) wird mit der an-

<sup>1)</sup> Vgl. Farben-Ztg. 33, 1657 [1928].

<sup>2)</sup> Näheres über die theoretischen und praktischen Grundlagen der polarographischen Methoden vgl. J. Heyrovsky, Polarographie in W. Böttger: Die physikalischen Methoden der chemischen Analyse, Leipzig 1936, II. Bd., S. 260 ff., sowie die ausgezeichnete Monographie von H. Hohn: Chemische Analysen mit dem Polarographen, Berlin 1937, ferner A. Winkel u. G. Proske, diese Ztschr. 50, 18 [1937]. — Es wurde ein Polarograph der Firma E. Leybold's Nachf., Köln, verwendet.

<sup>3)</sup> Die Lösung enthält 10% NH<sub>4</sub>Cl, 2,5% NH<sub>3</sub>, 0,4% Tylose S 100 (Fa. Kalle); über die Verwendung von Tylose und anderen „Stabilisierungs-Kolloiden“ vgl. H. Hohn, l. c.

<sup>4)</sup> Die Erfahrung hat gezeigt, daß das Potential der halben Wellenhöhe, das „Halbstufenpotential“, weitgehend unabhängig von der Konzentration des reduzierten Ions ist, ebenso von der Tropfgeschwindigkeit und der Galvanometerempfindlichkeit. Die Theorie dieser Vorgänge ist aber in mancher Hinsicht noch ungeklärt, namentlich für alle Reduktionen, die nicht zur Amalgamierung führen, und für solche, die nicht reversibel sind. J. Heyrovsky,

gegebenen Arbeitsvorschrift etwa die Empfindlichkeit  $1/_{10}$  bis  $1/_{100}$  zu wählen sein.

Die Eichung erfolgt mit einer ZnCl<sub>2</sub>-Lösung bekannten Zn-Gehaltes, indem man z. B. 1 cm<sup>3</sup>  $1/_{10}$  ZnCl<sub>2</sub> mit der oben genannten Grundlösung auf 20 cm<sup>3</sup> auffüllt und mit dem Polarographen aufnimmt. Dann ergibt der Vergleich mit den Wellenhöhen der Lithoponeaufnahmen<sup>5)</sup>, bei denen das gelöste Zn in der gleichen Gesamtmenge Lösung (20 cm<sup>3</sup>) vorliegt, ohne weiteres den gesuchten ZnO-Gehalt, wobei natürlich die benutzte Galvanometerempfindlichkeit berücksichtigt werden muß. Ebenso kann man auch einer Lithoponeanalyse die Zn-Lösung als Eichzusatz<sup>6)</sup> hinzufügen. Die Eichung bleibt stets gültig, wenn an der Apparateaufstellung, der Tropfcapillare usw. nichts geändert wird.

Der Vergleich einiger Analysen nach dieser Methode und der des Lithopone-Kontors ergibt folgendes Bild:

Lithopone-Probe	ZnO-Gehalt in %.	
	Methode des Lithopone-Kontors	Polarographisch
I	0,82	0,86
II	0,28	0,23
III	0,14	0,09
IV	0,49	0,41
V	0,24	0,25
VI	0,16	0,18
VII	0,16	0,17

Die Übereinstimmung ist so gut, wie nur erwartet werden kann. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die polarographische Methode stets den gleichen relativen Fehler (hier etwa  $\pm 2\%$  des gefundenen Wertes), die übliche Titration dagegen einen gleichbleibenden absoluten Fehler hat, was besonders bei Nebenbestandteilen ungünstig ist. Bei kleinen ZnO-Gehalten liefert daher die Polarographie zuverlässigere Werte als die übliche Bestimmung. [A.82.]

1. c., S. 267, leitet ab, daß das Halbstufenpotential nur von dem Verhältnis der Diffusionskonstanten, aber nicht von der Konzentration abhängig sei, sagt aber S. 269: „Abscheidungspotentiale von Metallen aus ihren Komplexverbindungen sind bekanntlich um den Betrag der Affinität des Komplexes nach negativeren Werten verschoben.“ Da aber elektrochemisch solche „Affinitäten“ sich als Konzentrationsverschiebungen um viele Größenordnungen darstellen, widerspricht damit Heyrovsky seiner eigenen Darlegung. Ähnliche Unstimmigkeiten finden sich bei J. Heyrovsky u. D. Ilkovic, Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 7, 198 [1935], die eine für die Amalgamierung abgeleitete Beziehung, wonach „bei halbem Diffusionsstrom die Hälfte der elektroreduzierbaren Substanz reduziert wird“, nachher auch für solche Reduktionsvorgänge benutzen, die nicht zur Amalgamierung führen.

<sup>5)</sup> Über die Auswertung siehe J. Heyrovsky, l. c., und H. Hohn, l. c. Diese Art der Eichung ist für Serienanalysen wesentlich einfacher als die häufig benutzte Rechnung mit Normalitäten.

<sup>6)</sup> Vgl. H. Hohn, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48, 127 [1937].