

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 (Petrolpech) 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 erhitzten Palladiumkontakt (Drehschmidt-sche oder Winkler-Dennische 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. Daniel⁴⁾) 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.]

⁴⁾ 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

Eingeg. 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 Tüpfeln¹⁾. Diese Methode hat den Nachteil aller Tüpfelmethode: 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 Polarographen²⁾ 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-cm³-Meßzylinder mit Glasstopfen genau eingewogen. Dazu werden 20 cm³ einer vorrätig gehaltenen „Grundlösung“³⁾ 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-cm³-Becherglas gegossen, dann die Tropfelektrode eingeführt wird (vorher die Tropfelektrode in dest. Wasser zum Tropfen bringen!). Spannungsbereich: 1,0—1,5 V⁴⁾. Die einzustellende Empfindlichkeit richtet sich nach dem ZnO-Gehalt der Lithopone. Bei guten Lithoponesorten (ZnO-Gehalt < 1%) wird mit der an-

gegebenen Arbeitsvorschrift etwa die Empfindlichkeit $1/20$ bis $1/100$ zu wählen sein.

Die Eichung erfolgt mit einer ZnCl₂-Lösung bekannten Zn-Gehaltes, indem man z. B. 1 cm³ $1/10$ ZnCl₂ mit der oben genannten Grundlösung auf 20 cm³ auffüllt und mit dem Polarographen aufnimmt. Dann ergibt der Vergleich mit den Wellenhöhen der Lithoponeaufnahme⁵⁾, bei denen das gelöste Zn in der gleichen Gesamtmenge Lösung (20 cm³) 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 Eichzusatz⁶⁾ hinzufügen. Die Eichung bleibt stets gültig, wenn an der Apparaufstellung, der Tropf-capillare 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: „Abscheidungs-potentiale 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 Amalgambildung abgeleitete Beziehung, wonach „bei halbem Diffusionsstrom die Hälfte der elektroreduzierbaren Substanz reduziert wird“, nachher auch für solche Reduktionsvorgänge benutzen, die nicht zur Amalgambildung führen.

⁵⁾ Über die Auswertung siehe J. Heyrovsky, 1. c., und H. Hohn, 1. c. Diese Art der Eichung ist für Serienanalysen wesentlich einfacher als die häufig benutzte Rechnung mit Normalitäten.

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

¹⁾ Vgl. Farben-Ztg. 33, 1657 [1928].

²⁾ 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.

³⁾ Die Lösung enthält 10% NH₄Cl, 2,5% NH₃, 0,4% Tylose S 100 (Fa. Kalle); über die Verwendung von Tylose und anderen „Stabilisierungs-Kolloiden“ vgl. H. Hohn, 1. c.

⁴⁾ 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 Amalgambildung führen, und für solche, die nicht reversibel sind. J. Heyrovsky,