

Daß wir kein spanisches Rezept besitzen, das dem des *Benedetto* entspricht, ist wohl nur Zufall. Zweifellos ist die Verwendung von Auripigment auch in Spanien üblich gewesen, wir haben keinen Grund, dem Zeugnis des *Benedetto* zu mißtrauen. Leider enthält unser Rezept ebensowenig eine Vorschrift über die Behandlung des Feuers, wie das maurische von Manises. Und doch lag hier, wie auch *Piccolpasso* bezeugt, ein wesentliches Geheimnis der Kunst⁹⁾. *Franchet* hat es gelöst: Man brannte mit reduzierendem Feuer¹⁰⁾. Während nach *Piccolpasso* die gewöhnlichen Fayencegefäße in Kapseln gebrannt wurden, setzte man die mit Lüster zu versehenden Stücke ohne Kapseln in einen besonderen Ofen, dessen Feuerstelle von zwei sich kreuzenden Bogen überwölbt war. Darauf setzte man ein kreisrundes, mit Löchern versehenes Tongefäß, in das man die Stücke einlegte. Das Anheizen geschah mit Pfählen oder trockenen Weidenzweigen, nach 3 h nahm man Ginster. Die Werkstücke wurden nach dem Brennen in einen Kübel mit Lauge gelegt, mit einem Wolltuch und dann mit Asche, wieder mit Hilfe eines Tuches, abgerieben, wodurch ihre ganze Schönheit zum Vorschein kam.

Bemerkenswerterweise hat diese Behandlung ihre Parallele in dem persischen Rezept. Auch hier ist die Rede von einem zweiten dafür hergerichteten Ofen, dessen (reduzierend wirkender) Rauch ausdrücklich erwähnt wird. Auch hier ist von der Verwendung von Kapseln keine Rede, während für den gewöhnlichen Glasurbrand ausdrücklich vorgeschrieben wird, jedes Stück in einer tönernen Kapsel mit passendem Deckel zu brennen.

Welcher Brennstoffe man sich in Persien und Spanien zur Unterhaltung des reduzierenden Feuers be-

¹⁰⁾ *Franchet*, S. 46 und 53ff.

diente, teilen uns die betreffenden Rezepte nicht mit. Für Spanien dürfen wir annehmen, daß es der von *Piccolpasso* erwähnte Ginster war. Gegen Ende des 14. Jahrhunderts hatte nämlich der Herzog von Berry aus Valencia einen maurischen Töpfer kommen und in Poitiers Fliesen mit Metall-Lüster herstellen lassen. Aus dessen noch vorhandenen Rechnungen geht hervor, daß auch er Ginster zum Brand verwendete¹¹⁾. Ja, der Gebrauch des Ginsters hat sich bis in neueste Zeit gehalten, recht bezeichnend für die Zähigkeit, mit der solche rein empirisch gefundenen Vorschriften in den Kreisen der Handwerker überliefert und bewahrt zu werden pflegen¹²⁾. Der Ginster ist zur Erzeugung einer reduzierenden Flamme deswegen von Vorteil, weil er nach *Franchet* unter reichlicher Rauchentwicklung verbrennt. Unbedingt notwendig ist er aber nicht: wie *Franchet* nachgewiesen hat, können Teer, Petroleum, Öle und unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln auch Leuchtgas ebensogut verwendet werden.

Es ergibt sich somit, daß Fayence mit Goldlüsterglasur in Italien bereits Ende des 14. Jahrhunderts hergestellt worden ist. Das dabei geübte Verfahren (Verwendung von Silber, das zusammen mit Ocker oder Auripigment und Kupfersulfur unter Verwendung von Wasser, Essig, Gummi arabicum oder Traubensirup aufgetragen und in besonderen Öfen mit reduzierender Flamme gebrannt wurde) geht auf das in Persien und im maurischen Spanien geübte zurück. [A. 25.]

¹¹⁾ *Franchet*, S. 55.

¹²⁾ Ebenda S. 54.

¹³⁾ Ebenda S. 56.

Analytisch-technische Untersuchungen

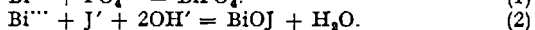
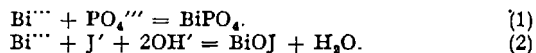
Eine neue titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure

Von Dr. WERNER RATHJE

Aus dem Institut für Pflanzenernährungslehre und Bodenbiologie der Universität Berlin

Eingeg. 25. März 1938

Die neue Methode beruht auf folgendem Reaktionsmechanismus: Die auf Phosphorsäure zu untersuchende saure Lösung wird mit Kaliumjodid versetzt und mit einer Wismutsalzlösung bekannten Gehaltes titriert. Hierbei treten die Wismutionen mit den Phosphationen zu Wismutphosphat zusammen (Gl. 1), das auch in verdünnten starken Säuren schwerlöslich ist. Der erste Überschuß an Wismutionen bildet mit Jodionen weniger schwerlösliches Wismutoxyjodid (Gl. 2), das durch seine rote Farbe den Endpunkt der Titration anzeigt.



Die gravimetrische Bestimmung der Phosphorsäure als Wismutphosphat in saurer Lösung ist in der älteren Literatur¹⁾ beschrieben und wurde vor der Ausarbeitung der Phosphorsäurebestimmung mit Ammoniummolybdat häufiger angewendet. Die Methode hat sich aber nicht einführen lassen, da durch den bei der gravimetrischen Bestimmung notwendigen Wismutsalzüberschuß oft die Bildung von schwerlöslichen Salzen verursacht wird, die mit dem Wismutphosphatniederschlag zusammen ausfallen und die Ergebnisse leicht zu hoch werden lassen.

¹⁾ *Chancel*, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 50, 416 [1860]; 51, 883 [1860].

Für die Wismutanalyse ist nach *L. Moser*²⁾ das Wismutphosphat die bei weitem beste Wägungs- und Bestimmungsform, da es, wie besonders *L. Rügheimer* u. *E. Rudolphi*³⁾ zeigten, genau der theoretischen Zusammensetzung entspricht. Die Schwerlöslichkeit in verdünnter Salpetersäure geht aus folgender Tabelle hervor, die von *L. Kürthy* u. *H. Müller*⁴⁾ aufgestellt wurde:

Tabelle 1.
Löslichkeit von Wismutphosphat in Salpetersäure.

| Konzentration der Salpetersäure | Löslichkeit des Wismutphosphates (g Bi in 1000 cm ³) |
|------------------------------------|--|
| 0,4 n | 0,082 |
| 0,8 n | 0,22 |
| 1,2 n | 0,54 |
| 1,6 n | 0,96 |
| 2 n | 1,96 |

Von *J. Harms* u. *G. Jander*⁵⁾ wurde vor kurzem eine Leitfähigkeitstiteration der Phosphorsäure ausgearbeitet, die ebenfalls auf der Schwerlöslichkeit des Wismutphosphates beruht.

²⁾ Die Bestimmungsmethoden des Wismuts und seine Trennung von den anderen Elementen. Stuttgart 1909, S. 43.

³⁾ *Liebigs Ann. Chem.* 339, 349 [1905].

⁴⁾ *Biochem. Z.* 147, 378 [1924].

⁵⁾ Diese Ztschr. 49, 106 [1936].

Anwendungsbedingungen.

1. Temperatur und Fällungsgeschwindigkeit. Die Ausfällung aus heißer Lösung, von jeher zur Bildung von Niederschlägen mit möglichst wenig mitgerissenen Fremdstoffen angebracht, ist bei der neuen Methode deshalb notwendig, weil in heißer Lösung wegen der höheren Dissoziation des Wassers auch bei größeren Säurekonzentrationen die zur Entstehung des Wismutoxyjodids erforderlichen Hydroxylionen (s. Gl. 2) in genügender Menge vorhanden sind. Weiterhin kann die Absorption von Fremdstoffen dadurch herabgesetzt werden, daß die Ausfällung langsam vorgenommen wird, indem die Wismutlösung tropfenweise zu der Phosphatlösung hinzugefügt wird.

2. Säure- und Jodidkonzentration. Wie aus Gl. 1 entnommen werden kann, ist die Löslichkeit von Wismutphosphat und Wismutjodid von der Säurekonzentration, die von Wismutoxyjodid außerdem von der Jodidkonzentration abhängig. Die Jodidkonzentration bewirkt weiterhin, daß die Löslichkeit von Wismutphosphat und Wismutoxyjodid wegen Komplexbildung (BiJ_4^-) größer wird. Wegen der Kompliziertheit dieses Systems dürfte eine theoretische Berechnung des Titrierfehlers^{a)} aus der Löslichkeit der beiden Salze, die ein Maß für die Genauigkeit der Methode bei verschiedenen Bedingungen (Säure- und Jodidkonzentration, Flüssigkeitsvolumen) geben würde, nur schwer möglich sein. Die bei der Titration zur Erzielung größtmöglicher Genauigkeit einzuhaltenen Bedingungen mußten daher empirisch festgestellt werden.

Allgemein ist für alle Titrationen eine Jodidkonzentration geeignet, die einem Gehalt von 3 mg Kaliumjodid auf 10 cm³ der zu titrierenden Lösung entspricht. Ist die Säurekonzentration gering (0,05 cm³ 20%ige Überchlorsäure auf 10 cm³ Lösung), so kann die Konzentration auf etwa 10 mg Kaliumjodid pro 10 cm³ erhöht werden, bei höheren Säurekonzentrationen (0,5 cm³ 20%ige Überchlorsäure pro 10 cm³) ist es vorteilhaft, die zugesetzte Kaliumjodidmenge auf etwa 2 mg Kaliumjodid pro 10 cm³ zu erniedrigen.

Die zur Ausführung von Titrationen anzuwendende Säurekonzentration soll 0,05 bis 0,5 cm³ 20%ige Überchlorsäure pro 10 cm³ Flüssigkeit betragen. Eine niedrigere Säurekonzentration ist zu vermeiden, da sonst das Wismutphosphat als gelatinöser Niederschlag ausfällt, der viel Fremdstoffe absorbieren kann, eine höhere Säurekonzentration bewirkt, daß der Umschlag nicht von Farblos nach Rot, sondern von Gelb nach Rot erfolgt, wodurch der Endpunkt schwerer erkennbar wird. Fast unabhängig von der Konzentration übt (im untersuchten Konzentrationsbereich von 0,05 bis 0,5 cm³ 20%ige Überchlorsäure auf 10 cm³ Lösung) die angewandte absolute Säuremenge einen verzögernden Einfluß auf den Umschlagspunkt aus, und zwar wird dieser bei Zusatz von 1 cm³ 20%iger Überchlorsäure um etwa 0,1 mg P₂O₅ zu hoch befunden. Dementsprechend beträgt der Fehler bei der Titration von Lösungen, die 50 mg P₂O₅ enthalten, etwa 0,2% für jedes zugefügte cm³ 20%iger Überchlorsäure, bei der Titration von Lösungen, die 20 mg P₂O₅ enthalten, vergrößert sich dieser Fehler auf etwa 0,5% und wächst bei noch kleineren Phosphorsäuremengen weiter an.

3. Flüssigkeitsvolumen. Da die Säurekonzentration nicht unter 0,05 cm³ 20%ige Überchlorsäure pro 10 cm³ Lösung sinken soll, darf das Flüssigkeitsvolumen nicht zu groß sein, weil sonst die anzuwendende absolute Säuremenge ebenfalls zu hoch sein muß. Es wurde gefunden, daß, um Fehler über 0,2% zu vermeiden, das Flüssigkeitsvolumen höchstens 5mal soviel Kubikzentimeter enthalten darf, wie die zu analysierende Phosphorsäuremenge in mg P₂O₅ angibt.

4. Einfluß von Fremdstoffen.

a) Anionen. ClO_4^- . Die auf P₂O₅ zu untersuchende Lösung soll mit Überchlorsäure angesäuert sein und mit einer Wismutylperchloratlösung titriert werden, da hierdurch wegen der im Gegensatz zu anderen Wismutylsalzen großen Löslichkeit des Wismutylperchlorates das Mitaußfallen von basischen Salzen vermieden wird.

Die Untersuchung des Einflusses der weiteren Fremdstoffen geschah durch Vergleich der Titrationsergebnisse, die mit und ohne Fremdstoffzusatz erhalten wurden. Bei der Ausführung dieser Titrationen hatte die vorgelegte Lösung, in der eine Menge von 20 mg P₂O₅ enthalten war, ein Volumen von 30 cm³ und war mit 0,5 cm³ 20%iger Überchlorsäure (Kahlbaum zur Analyse) und 1 cm³ 1%iger Kaliumjodidlösung ver-

setzt. Die im folgenden angegebenen Fremdstoffmengen beziehen sich auf Mengen, die der angewandten Phosphorsäuremenge (20 mg P₂O₅) äquivalent sind.

NO_3^- vergrößert erst in der etwa 50fach äquivalenten Menge das Titrationsergebnis um 1%^{b)}.

NO_2^- , ClO_3^- und andere Stoffe, die Jodion zu elementarem Jod oxydieren, verhindern die Titration in einer die Jodidkonzentration wesentlich herabsetzenden Menge.

SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , F^- stören durch Bildung von schwerlöslichen basischen Wismutsalzen. Liegen Cl^- und Br^- in geringer Menge vor, so wird im Endpunkt nicht ein roter, sondern ein gelber Farbumschlag beobachtet, der die Erkennbarkeit beeinträchtigt. Cl^- , Br^- und F^- können durch Abrauchen der Analysenproben mit Überchlorsäure^{c)}, SO_4^{2-} durch Versetzen der Lösung mit Bariumnitrat oder Bariumperchlorat entfernt werden.

b) Kationen. Die Kationen wurden bei der Untersuchung als überchlorsaure Salze angewendet (dargestellt durch Abrauchen der Chloride oder Nitrate mit Überchlorsäure), um einen Einfluß des Anions zu vermeiden. Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Si^{4+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} erniedrigen bei den oben (4a) angegebenen Bedingungen in 10fach äquivalenter Menge, Pb^{2+} in 3fach äquivalenter Menge und Al^{3+} und Cr^{3+} in $\frac{1}{2}$ fach äquivalenter Menge das Titrationsergebnis um 1%. Fe^{3+} und Ag^+ stören in einer Menge, die die Jodidkonzentration wesentlich herabsetzt. Ti^{4+} , Sn^{4+} , Th^{4+} , die ebenfalls wie Wismut in mineral-saurer Lösung schwerlösliche Phosphate bilden, stören auch in kleinen Mengen. Fe^{3+} und Ti^{4+} können durch Zusatz von Eisen- oder Zinkpulver in Fe^{2+} und Ti^{3+} übergeführt werden.

Das Mitaußfallen von Fremdstoffen kann dadurch eingeschränkt werden, daß die Lösungen bis zum größtmöglichen Flüssigkeitsvolumen verdünnt oder mit einer Säuremenge versetzt werden, die nicht zu hohe prozentuale Fehler verursacht. Wird z. B. wie oben eine Menge von 20 mg P₂O₅ titriert, die in 100 cm³ gelöst ist unter Zusatz von 1,0 cm³ 20%iger Überchlorsäure und 3 cm³ 1%iger Kaliumjodidlösung, so erniedrigt erst die 2fach äquivalente Menge Al^{3+} das Titrationsergebnis um 1%. Noch weitgehender kann eine Störung durch Fremdstoffen dadurch vermieden werden, daß, wie bei anderen Methoden, eine Umfällung vorgenommen wird. Aus der fremdstoffhaltigen Lösung wird die Phosphorsäure in üblicher Weise mit Ammonmolybdat gefällt, der Niederschlag in Natronlauge gelöst und hieraus die Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt, das abfiltriert und ausgewaschen wird. Das Filter mit Niederschlag wird in einen Titrierkolben gebracht, mit Überchlorsäure und Kaliumjodid versetzt und die Phosphorsäure durch Titration bestimmt. Bei der Ausfällung der Niederschläge braucht nicht darauf geachtet zu werden, daß sie die formelmäßige richtige Zusammensetzung haben, sondern nur darauf, daß die Fällung vollständig ist.

c) Organische Substanzen. Glycerin, Zucker, Citronensäure und andere organische Substanzen stören auch in geringen Konzentrationen (etwa 0,1%) sehr stark die Titration, da sie auf die Wismutsalze lösend wirken. Zur Bestimmung der Phosphorsäure in den Lösungen solcher Substanzen (z. B. in citronensäure- oder citrathaltigen Auszügen) wird daher alle Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat^{d)} in üblicher Weise direkt ausgefällt und dieses wie beschrieben zur Titration benutzt.

Durchführung der Bestimmungen.

Die im folgenden angegebene Anwendungsvorschrift kann allgemein für P₂O₅- und Fremdstoffmengen benutzt werden, wie sie häufig bei P₂O₅-Bestimmungen vorliegen

^{a)} Die vorliegende Methode wurde zuerst unter Verwendung von Salpetersäure zum Ansäuern und Wismutnitrat zum Titrieren ausgearbeitet. Später wurde hierzu Überchlorsäure bzw. Wismutylperchlorat benutzt, da die durch das Mitreißen von basischen Salzen entstehenden Fehler noch weitgehender vermieden werden konnten.

^{b)} Cl^- und Br^- kann auch durch Zusatz von AgNO_3 entfernt werden. Ein Überschuß von AgNO_3 , der die zur Titration notwendige Jodidkonzentration wesentlich herabsetzt, muß vermieden werden.

^{c)} Auch die Fällung der Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat ist bei Gegenwart von organischen Substanzen nicht vollständig.

(10 bis 200 mg P_2O_5 , Fremdstoffe bis zur 5fach äquivalenten Menge). Für abweichende Mengen müssen die oben angegebenen Richtlinien befolgt werden.

a) Herstellung der Wismutylperchloratlösung.

Durch Abwiegen von Wismutylperchlorat¹⁰⁾ und Lösen in Wasser wird eine Lösung hergestellt, die eine für die zu untersuchenden Phosphatlösungen passende Konzentration hat. Die genaue Einstellung des Titors erfolgt mit Hilfe einer Phosphorsäurelösung bekannten Gehaltes. Eine Urtiterlösung kann dadurch hergestellt werden, daß eine genau abgewogene Menge reinstes Wismut in konz. Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Überchlorsäure abgeraucht und entsprechend verdünnt wird. Die Wismutylperchloratlösungen hielten ihren Titer während eines halben Jahres völlig konstant.

b) Anwendungsvorschrift.

Eine Probe der zu untersuchenden Substanz, die etwa 10 bis 100 mg P_2O_5 enthält, wird in Überchlorsäure gelöst und gegebenenfalls zur Entfernung von Cl^- , Br^- und F^- abgeraucht. Nach Verdünnen auf etwa 30 cm³ wird, falls SO_4^{2-} vorhanden ist, die Lösung mit Bariumnitrat (besser: Bariumperchlorat) in ausreichender Menge versetzt, mit Natronlauge bis zum Auftreten einer Trübung neutralisiert und mit 0,5 cm³ 20%iger Überchlorsäure (Kahlbaum, zur Analyse) angesäuert. Nach Zusatz von 1 cm³ 1%iger Kaliumjodidlösung wird zum Sieden erhitzt und unter starkem Umschwenken heiß durch tropfenweise Zugabe von Wismutylperchloratlösung titriert. Während der Titration muß die Lösung entweder von Zeit zu Zeit zum Aufsieden erhitzt oder dauernd im Sieden erhalten werden. Zweckmäßig befindet sich die Lösung hierbei in einem Erlenmeyer-Kolben, der mit Hilfe eines Reagensglashalters gehalten und umgeschwenkt werden kann. Die Nähe des Umschlagpunktes macht sich vorher dadurch bemerkbar, daß an der Eintropfstelle eine gelbe Färbung auftritt, die bei weiterer Zugabe von Wismutlösung intensiver wird. Besonders jetzt darf nur unter starkem Umschwenken titriert werden, und das Aufsiedenlassen muß öfter wiederholt werden. Eine Entscheidung, ob der Umschlagpunkt schon oder noch nicht erreicht ist, kann getroffen werden, wenn zum Sieden erhitzt wird: Im ersten Fall verschwindet eine Rottfärbung, die bei nicht genügendem Umschwenken der Lösung während der Titration durch die örtlich hohe Wismutkonzentration an der Eintropfstelle entstanden ist, im zweiten Fall verstärkt sie sich durch Hydrolyse zu rotem Wismutoxyjodid. Ist übertitriert, so kann durch Zugabe eines Überschusses weiterer phosphorsäurehaltiger Lösung und durch Erhitzen zum Sieden das rote Wismutoxyjodid aufgelöst und in

¹⁰⁾ Wismutylperchlorat der ungefähren Zusammensetzung $BiOClO_4 \cdot H_2O$ ist von der Firma Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, zu beziehen. Es kann durch Eintragen von Wismutoxyd in Überchlorsäure dargestellt werden nach F. Fichter u. L. Jenny, *Helv. chim. Acta* 6, 229 [1923].

Wismutphosphat umgewandelt werden. Voraussetzung für diese reversible Umwandlung ist, daß die Säurekonzentration nicht zu hoch (unter 0,4 cm³ 20%ige Überchlorsäure / 10 cm³) ist. Ist zu stark übertitriert, so löst sich das gebildete Wismutoxyjodid nur langsam auf.

Schlußbemerkungen.

Die neue Bestimmungsmethode wurde im Institut für Pflanzenernährungslehre und Bodenbiologie der Universität Berlin bei den laufend anfallenden Phosphorsäurebestimmungen angewendet. Die bei der Untersuchung von Pflanzenaschen, Rohphosphaten, Rhenaniaphosphaten, Superphosphaten, Thomasmehlen, citronensäure- und citrat-haltigen Lösungen, Bodenaufschlüssen erhaltenen Ergebnisse stimmten mit den nach anderen analytischen Methoden (Fällung mit Ammoniummolybdat, colorimetrische Bestimmung nach Zinzadze) erhaltenen Ergebnissen überein¹¹⁾. Wie mit Hilfe von Lösungen mit genau bekanntem P_2O_5 -Gehalt und Zusatz von Fremdstoffmengen, wie sie in Rohphosphaten und aufgeschlossenen Phosphaten vorliegen, gefunden wurde, konnten bei richtiger Wahl der anzuwendenden Bedingungen (Säure- und Jodidkonzentration, Flüssigkeitsvolumen) mit der neuen Methode oft genauere Ergebnisse erhalten werden als mit gravimetrischen oder colorimetrischen Methoden. Voraussetzung hierbei ist, daß das Hinzutropfen der Wismutlösung genügend langsam erfolgt, um die Absorption von Fremdstoffen zu vermeiden.

Eine gewichtsanalytische Kontrolle ist dadurch leicht möglich, daß der aus der austitrierten Lösung ausgefallene Niederschlag bei Siedetemperatur in einem Filtertiegel gesammelt, gegläht und gewogen wird. Für die Weiterverarbeitung (Bestimmung von Kationen) der Analysenlösungen ist es wichtig, daß die vom Niederschlag durch heißes Abfiltrieren befreite Lösung weder Phosphorsäure noch Wismut enthält. Die vorliegende Methode kann dazu ausgearbeitet werden, titrimetrische Arsensäure- und Wismutbestimmungen durchzuführen. Entsprechende Untersuchungen sind im Gange. [A. 24.]

¹¹⁾ Spezielle Erfahrungen sowie Beleganalysen sollen in der Zeitschrift für Bodenkunde und Pflanzenernährung mitgeteilt werden.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Colloquium am 15. Februar 1938.

O. Erbacher, K.W.I. für Chemie, Berlin: „*Absolutbestimmung von Metalloberflächen mittels elektrochemischer Vorgänge.*“

Beim elektrochemischen Austausch zwischen einem Metall und edleren Ionen findet bekanntlich folgender Vorgang statt: Zuerst scheiden sich durch Austausch Spuren von edlerem Metall ab. Dadurch werden Lokalelemente gebildet. Die durch Auflösen unedlerer Metallatome frei werdenden Ladungen fließen nämlich an die Stellen geringerer Ladung, also zu den bereits abgeschiedenen edleren Atomen, und führen dort zur Entladung weiterer edlerer Ionen. Da weiterhin beim Eintauchen von Blei in eine Lösung von Bleionen ein Austausch entsprechend vielen Atomschichten gefunden wurde, muß auch beim Vorliegen von Metall und seinen Ionen eine Lokalelementwirkung angenommen werden, die sich durch das Vorliegen verschieden reaktionsfähiger Stellen an der Metalloberfläche erklären läßt.

Untersuchungen der letzten Jahre¹⁾ haben die Möglichkeit eines weiteren Vorganges beim elektrochemischen Austausch

¹⁾ Vgl. dazu u. a. O. Erbacher, Die elektrochemische Belegung von Metalloberflächen mit einer einatomaren Schicht edlerer Atome, *Z. physik. Chem. Abt. A* 178, 15 [1936], u. Einfluß der Vorbehandlung von Metalloberflächen auf die elektrochemische Abscheidung, ebenda 178, 43 [1936].

ergeben, nämlich den Austausch an Ort und Stelle (ohne Lokalelementwirkung), der zu einer einatomaren Bedeckung der Metalloberfläche mit edleren bzw. gleichen Atomen führt.

Dabei wird eine dem Austausch an Ort und Stelle entsprechende Abscheidungs-gleichung durch das Experiment bestätigt.

Weitere Versuchsergebnisse zeigen, daß die abgeschiedenen edleren Metallatome auf der gesamten Metalloberfläche gleichmäßig verteilt sind. So z. B. ergab das Abdecken der besonders reaktionsfähigen Stellen wie Ecken und Kanten, die etwa 1% der Gesamtfläche betrug, praktisch keine Verminderung der abgeschiedenen Metallmengen. Weiterhin zeigte die photographische Platte nach Auflegen der Metallflächen, auf denen die edleren mit einem radioaktiven Isotop vermischten Atome niedergeschlagen waren, eine homogene durch die Strahlung hervorgerufene Schwärzung.

Daß der Austausch an Ort und Stelle erfolgt, konnte dadurch gezeigt werden, daß sowohl durch Bestimmung der maximal abscheidbaren edleren Ionenmenge an wasserstoffbeladenem Platin, als auch der katalytischen Wirksamkeit das gleiche Verhältnis der aktiven Flächen vom polierten bzw. geschmirgelten Platin gefunden wurde²⁾. Denn wenn sich bei der Bildung von H-Ionen aus H-Atomen die zurückbleibenden Elektronen vor ihrer Vereinigung mit edleren Kationen von ihrer Ursprungsstelle entfernen würden, müßte man um die aktiven Stellen Belegungsscheiben annehmen, die beim geschmirgelten Platin mehr ineinander übergreifen als beim

²⁾ O. Erbacher, ebenda 180, 141 [1937].