

das Raumgewicht der Schaumstoffe regulieren, weil nämlich die Anzahl der Carboxyl-Gruppen für die Menge des entwickelten Kohlendioxyds bei der Isocyanat-Reaktion bestimmt ist. Als Isocyanat-Komponente wird ausschließlich Desmodur T, das Toluylendiiisocyanat, benutzt. Um sehr niedrige Raumgewichte zu erhalten, ist der Zusatz von Füllstoffen, wie Carboraffin mit einem bestimmten Feuchtigkeitsgehalt von Bedeutung. Der Härtungs- und Schaumprozeß kann weiter durch Zugabe geeigneter Aktivatoren, welche den Ablauf der Isocyanat-Reaktion beschleunigen, wesentlich abgekürzt werden. Der Zusatz von Füllstoffen wie Metallpulver, Kieselgur, keramische Erden oder von Pigmenten hat sich bewährt, um eine gleichmäßige Porenstruktur zu erhalten. Durch Zugabe normaler Desmophen-Typen, welche keine freien Carboxyl-Gruppen, d. h. keine Säurezahl haben, lassen sich die Raumgewichte und die mechanischen Eigenschaften weiterhin variieren.

Solche Moltopren-Schäume ertragen ohne weiteres erhebliche Dauerbelastungen durch Druck, Zug und Schub. Wärme und Kälte sind ohne Einfluß auf den einmal erzeugten Schaum, welcher gleichzeitig außerordentlich hitzebeständig ist, besonders wenn er bei 150–200°C nachbehandelt wurde. Die Schäume sind nicht hygroskopisch, zeigen jedoch eine gewisse Wasseraufnahmefähigkeit, welche durch teilweise geöffnete Poren bedingt ist. Sie sind

beständig gegen Wasser, Öl, Treibstoffe und aliphatische und teilweise auch gegen aromatische Kohlenwasserstoffe, dagegen nicht gegen Alkohole, konz. Säuren und Laugen sowie chlorierte Kohlenwasserstoffe. In Estern und alkohol-haltigen Lösungsmitteln ist Moltopren quellbar.

Die Verwendungsmöglichkeiten dieser Schäume mit ihren hervorragenden Eigenschaften ist recht vielseitig und erstreckt sich, in großen Zügen gesehen, auf das Gebiet der gesamten Isoliertechnik und Konstruktion, auf denen man auch mit besonderem Vorzug Schichtstoffe einsetzen kann. Derartige Schichtstoffe werden auch hier durch Kombination der Schäume mit sehr dünnen Deckenschichten aus Stahl, Leichtmetall, Kunststoffen oder Sperrholz unter Anwendung geeigneter Klebstoffe leicht erhalten.

Die Herstellung dieser Schäume ist einfach und ohne großen Aufwand an Hilfsmitteln zum Beispiel durch Handguß oder kontinuierlich mit geeigneten Schneckenpressen oder durch Verdüsen der Komponenten sowie durch Schwingmischen<sup>93)</sup> möglich. Als besonderer Vorzug dieses Schaumverfahrens ist zu erwähnen, daß auch hier die Schaumherstellung infolge der Einfachheit der Arbeitsweise am Ort der Anwendung ohne Schwierigkeiten möglich ist.

Eingegangen am 25. Oktober 1951 [A 394]

<sup>93)</sup> P. Hoppe, D. Anm. p 52 288 v. 17.8.1949.

#### Analytisch-technische Untersuchungen

## Die elektrolytische Titration ohne äußere Stromquelle Bestimmung von Säuren, von Schwefel und die elektrolytische Reduktion von Mangan, Chrom und Vanadin

Von Prof. Dr. W. OELSEN, H. HAASE und Dr. G. GRAUE

Aus dem Institut für Eisenhüttenkunde und Gießereiwesen der Bergakademie Clausthal/Harz

Bei der elektrolytischen Titration wird eine chemische Substanz durch den elektrischen Strom an den Elektroden neutralisiert, oxydiert oder reduziert. Ihre Menge ergibt sich dann nach dem Faradayschen Gesetz aus Stromstärke mal Zeit. Die Anwendung von Titerlösungen wird also überflüssig. Notwendig ist aber eine gute Stromkonstanz, wofür vielfach umfangreiche Apparaturen entwickelt wurden. Diese werden jedoch unnötig, wenn man den elektrischen Strom im Analysengefäß selbst erzeugt, indem man eine von der Lösung durch ein Diaphragma getrennte Zinkelektrode über ein Ampèremeter mit einer eintauchenden Platinelektrode kurzschießt. Die Stromstärke läßt sich durch die Eintauchtiefe der Zinkelektrode leicht regulieren.

#### Die elektrolytische Neutralisation ohne äußere Stromquelle

Es wurde bereits geschildert, daß man Säuren und Laugen, also auch Schwefel und Kohlenstoff nach der Verbrennung, elektrolytisch titrieren kann<sup>1)</sup>, wobei dem Faradayschen Gesetz entsprechend aus Stromstärke mal Zeit die umgesetzte Menge berechnet wird. Die Genauigkeit dieser Methode hängt weitgehend von der Stromkonstanz ab. Sie läßt sich mit Hilfe eines Schiebewiderstands regulieren, doch sind, insbes. von amerikanischen Autoren, auch verwickeltere Apparaturen vorgeschlagen worden, um die Stromkonstanz zu sichern. Man kann indessen manchen Schwierigkeiten aus dem Weg gehen, wenn man den Strom für die Elektrolyse nicht einer äußeren Stromquelle entnimmt, sondern im Analysengefäß selbst entwickelt.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 63, 557 [1951] und 64, 24 [1952] sowie W. Oelsen und P. Göbbels: Stahl u. Eisen 69, 33 [1949].

Bringt man ein Metall, z. B. Zink, in eine Säure und verbindet es leitend mit einer im gleichen Lösungsmittel befindlichen zweiten Metallelektrode, etwa aus Platin, so bildet sich ein Stromkreis. Sind nun in der Lösung edlere Ionen als Zink vorhanden, so werden diese elektrolytisch auf dem Platin abgeschieden. Hierauf beruht ein Verfahren, Metalle durch „innere Elektrolyse“ abzuscheiden und dann durch Wägung zu bestimmen. Die Methode benötigt jedoch viel Zeit und ist zuweilen nicht quantitativ<sup>2)</sup>.

Man kann die Reaktion aber auch anders lenken und ausnutzen.

Bringt man nämlich eine Zink-Elektrode, die mit einer feuchten Kolloidumhaut überzogen ist, in eine Lösung, die außer einer genügenden Menge Alkalisulfat etwas Schwefelsäure enthält, und schließt den Stromkreis über ein Ampèremeter gegen eine Platin-Netzelektrode, so

<sup>2)</sup> A. Schleicher, Z. analyt. Chem. 130, 1, 425 [1949]; 131, 325 [1950].

fließt ein Strom, dessen Stärke sich durch die Eintauchtiefe der Zink-Elektrode leicht regulieren und konstant halten läßt. Die Platin-Netzelektrode wirkt nun genau so auf die Lösung ein wie eine Platin-Kathode, der die gleiche Strommenge von einer äußeren Stromquelle zugeführt wird. Auf diese Weise wird eine Neutralisation der Schwefelsäure gemäß dem Faradayschen Gesetz erreicht. Wie bei der Elektrolyse mit äußerer Stromquelle bewährt sich dabei, die Reaktionslösung statt mit einem Rührer durch strömenden Sauerstoff durchzuwirbeln, so daß man die gleiche Anordnung benutzen kann, wie man sie zur Schwefel-Bestimmung benötigt.

Da die Stromstärke von der Eintauchtiefe der Zink-Elektrode abhängt, muß dafür gesorgt werden, daß die Oberfläche der Lösung in ihrer Nähe ruhig ist. Das wird erreicht, indem man den Zinkstab in die Mitte einer Platin-Netzelektrode bringt, die so gebogen wird, daß sie zwei parallele Kreise bildet. Der innere Elektrodenkreis wird unten durch ein Platinblech abgeschlossen. Der obere Rand der Netzelektrode muß etwas aus der Reaktionslösung herausragen. Dann steigen die Gasblasen zwischen den beiden Platin-Netzwänden nach oben und kommen mit ihnen in Berührung. Die Zink-Elektrode aber taucht in eine ruhige Oberfläche und befindet sich trotzdem in einer stark bewegten Flüssigkeit, was wieder für einen gleichmäßigen Ablauf der Reaktion und für die Zuverlässigkeit der Potentialanzeige erforderlich ist.

Benötigt werden also für diese Art der elektrolytischen Titration nur noch eine Platin-Netzelektrode, ein Zinkstab und ein Milliampèremeter. Alle Schaltungen, Widerstände oder sonstigen Einrichtungen zur Konstanthaltung des Stromes fallen fort. Auch für die Potentialbestimmung wird – jedenfalls bei der Titration von Säuren, wie z. B. beim Schwefel nach dem Verbrennungsverfahren – nicht einmal eine Meßbrücke benötigt, sondern nur ein Galvanometer, z. B. ein Temperaturmeßgerät mit etwa 900 Ohm, ein Skalenteil 0,001 Volt. Daß trotz dieser einfachen Anordnung recht genaue Werte erhalten werden, zeigt Tabelle 1.

**Elektrode:** Zink mit Kollodiumüberzug gegen Platinnetz.  
**Reaktionslösung:** 2 g Alkalisulfat und 3 ml  $H_2O_2$ , 37 proz. im Liter.  
**Berechnung:** 1 Mol Schwefel =  $2 \times 96500$  Coulombs. 1 Coulomb = 0,000166 g Schwefel.

n 100 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ml	Amp.	sec.	Coul.	S theor. g	S gef. g
2	0,018	109	1,96	0,00032	0,00033
2	0,010	201	2,01	0,00032	0,00033
2	0,030	65	1,95	0,00032	0,00032
2	0,030	64	1,92	0,00032	0,00032
3	0,030	95	2,85	0,00048	0,00047
4	0,030	126	3,78	0,00064	0,00063
6	0,030	187	5,61	0,00096	0,00093
6	0,030	184	5,52	0,00096	0,00092

Tabelle 1  
Titration von Schwefelsäure

Bei dem Versuch, den Schwefel im Stahl nach dem Verbrennungsverfahren in gleicher Weise zu bestimmen, ergab sich, daß die Absorption und Oxydation des Schwefel-dioxyds durch die Platin-Netzelektrode, an der die Gasblasen vorbeistreichen müssen, wesentlich verbessert wird. Es bestätigten sich aber auch frühere Beobachtungen, daß die eingewogene Eisen-Menge nicht zu groß sein darf, da sonst die Schwefel-Werte zu tief ausfallen. Dagegen lassen sich mit Einwaagen unter 0,5 g auch hohe Schwefel-Gehalte sehr genau bestimmen, wie Tabelle 2 zeigt.

**Elektrode:** Zink mit Kollodiumüberzug gegen Platinnetz.  
**Reaktionslösung:** 2 g Alkalisulfat und 2 ml  $H_2O_2$ , 37 proz. im Liter.  
**Verbrennung:** bei 1250° C im Sauerstoff-Strom.

**A. Normalstahl mit 0,028% Schwefel  $\pm$  0,002%**

Einwaage g	Amp.	sec.	Coul.	S theor. %	S gef. %
1,013	0,020	78	1,56	0,028	0,026
1,058	0,020	85	1,70		0,027
1,064	0,020	83	1,66		0,026
				± 0,002	
1,016	0,030	53	1,59		0,026
1,015	0,030	52	1,56		0,026

**B. Normalstahl mit 0,138% Schwefel**

0,402	0,02	159	3,18	0,138	0,131
0,516	0,04	105	4,20		0,135
0,501	0,04	196	3,84		0,128
0,617	0,04	123	4,92		0,132
0,412	0,03	107	3,21		0,129

**C. Normalstahl mit 0,195% Schwefel**

0,320	0,04	193	3,72	0,195	0,193
0,528		149	5,96		0,188
0,504		144	5,76		0,190
0,383		112	4,48		0,194
0,405		117	4,68		0,192

Tabelle 2. Schwefel-Bestimmung im Stahl

**Die elektrolytische Reduktion ohne äußere Stromquelle**

Bei den nachstehend beschriebenen Versuchen zur elektrolytischen Titration von Oxydationsmitteln ohne äußere Stromquelle wird die blanken Zinkelektrode durch ein mit Schwefelsäure gefülltes kleines Elektrodengefäß von der zu reduzierenden Lösung getrennt. Es besteht aus einem einfachen Glasrohr, das unten mit einer Kollodiummembran gegen die Reaktionslösung abgeschlossen ist. Ausdrücklich sei jedoch bemerkt, daß die Reduktionsreaktionen genau wie die Neutralisationen mit Hilfe des nur mit einer Kollodiumhaut überzogenen Zinkstabes bewirkt werden können, der unmittelbar in die Lösung getaucht wird.

Wenn man dieses Elektrodengefäß (bzw. den mit Kollodium überzogenen Zinkstab) und zugleich eine Platin-Netzelektrode in eine saure Lösung einführt, die ein Oxydationsmittel, z. B. Kaliumpermanganat, enthält, so entwickelt sich nach dem Kurzschluß der beiden Elektroden über ein Ampèremeter nicht Wasserstoff an der Platin-Netzelektrode, sondern das Oxydationsmittel wird an ihr reduziert. Die Reduktion schreitet verhältnismäßig der Strommenge fort, die durch das Ampèremeter fließt. Sie wird nicht beeinflußt von der Wasserstoffmenge, die an der blanken Zinkelektrode im Elektrodengefäß entsteht.

Auch in Hinblick auf Reduktionsvorgänge wirkt also die mit der Zinkelektrode kurzgeschlossene Platin-Elektrode wie eine Kathode, der die gleiche Strommenge, wie sie das Ampèremeter anzeigt, von einer äußeren Stromquelle zugeführt wird.

Übrigens läßt sich auch experimentell nachweisen, daß bei Abwesenheit einer reduzierbaren Substanz so viel Wasserstoff an der Platin-Elektrode gebildet wird, wie der Strommenge entspricht. So wurden in reiner, verdünnter Schwefelsäure (auf Normalbedingungen umgerechnet) 41,8 ml gefunden statt theoretisch 41,3 ml, in einem zweiten Versuch 38,3 ml, während 38,4 ml Wasserstoff theoretisch zu erwarten waren, und zwar unabhängig von der sehr viel größeren Wasserstoffmenge, die an dem Zinkstab im Elektrodengefäß entwickelt wurde.

Grundsätzlich wären also mit dieser wesentlich vereinfachten elektrolytischen Versuchsanordnung ohne äußere Stromquelle alle Reduktionsreaktionen faßbar, sofern

die Potentialdifferenz zwischen Lösungselektrode und der Wasserstoff-Platinelektrode groß genug ist. Praktisch durchgearbeitet wurden bisher die quantitative Bestimmung von Mangan, Chrom und Vanadin auf der Grundlage der Reaktion  $Mn^{VII} \rightarrow Mn^{II}$ ,  $Cr^{VI} \rightarrow Cr^{III}$  und  $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ .

Dabei ergab sich in Übereinstimmung mit *W. Oelsen* und *P. Göbbels*<sup>1)</sup>, daß diese Reduktionsreaktionen nur unter folgenden Voraussetzungen quantitativ nach dem *Faradayschen Gesetz* ablaufen:

1.) Die wirksame Oberfläche der Kathode muß groß sein. Das wird durch Benutzung einer Platinnetzelektrode und kräftiges Rühren der Lösung erreicht.

2) In der Lösung muß, um die volle Stromausbeute zu sichern, ein schwerer reduzierbarer Stoff im Überschuß vorhanden sein als der zu reduzierende, z. B.  $Fe^{III}$ -Ionen. Dann brauchen die zu reduzierenden Ionen, etwa  $Mn^{VII}$ , nicht selbst zur Kathode zu gelangen, sondern werden auch in entfernter Teilen der Lösung sofort durch intermediär gebildete  $Fe^{II}$ -Ionen reduziert.

3) Die Lösung darf keine Nebenreaktionen geben, die Strom verbrauchen wie z. B. die Entwicklung von Chlor in salzauren Lösungen.

### Stromstärke und Spannung

Die Höhe des Reduktionspotentials hängt, sofern die Elektrode aus Platin besteht, von der gewählten Lösungselektrode ab. Sie bleibt also in einem gegebenen System konstant, während die Stromstärke verändert werden kann und vom Lösungsmittel sowie von der Eintauchtiefe der Elektrode in dieses gesteuert wird. Man kann z. B. mit einer Zinkelektrode von 5 mm Ø und 55 mm Länge durch Veränderung von Temperatur und Acidität des Lösungsmittels sowie der Eintauchtiefe Stromstärken zwischen 0,001 und 0,5 Ampere herstellen. Die günstigste Stromstärke für die Elektrolyse liegt jedoch unter 0,2 Ampere. Praktisch wird man die Stromstärke nur dadurch regulieren, daß man die Lösungselektrode mehr oder weniger tief in das nahezu unverändert bleibende Lösungsmittel eintauchen läßt.

### Verfolgung des Reaktionsablaufes

Der Reaktionsablauf wird potentiometrisch verfolgt, und zwar durch Beobachtung des Potentialssprungs, der eintritt, sobald sämtliche Ionen der höheren Oxydationsstufe verbraucht sind. Damit ist der Endpunkt der Reaktion scharf festgelegt. Beginn ist der Augenblick des Eintauchens der Lösungselektrode in das Lösungsmittel. Die dazwischen verstrichene Zeit wird mit der Stoppuhr gemessen. Die Stromstärke wird durch die Eintauchtiefe der Lösungselektrode auf einen handlichen Wert eingereguliert und auf einem im Stromkreis liegenden Amperemeter abgelesen. Aus Stromstärke mal Zeit ergibt sich dann die für die Reduktion verbrauchte Strommenge.

Störungen des Potentials, wie sie bei der elektrolytischen Bestimmung von Säuren und Laugen (l. c.) in der Nähe des Neutralpunktes auftreten können, sind hier nicht zu befürchten. Die Reaktionen laufen ja in sauren Lösungen ab, in denen Kolloide, die wohl die Ursache der dort beobachteten Schwierigkeiten sind, nicht beständig sind.

### Die Apparatur

Die apparative Anordnung ist denkbar einfach. Sie besteht aus einem Becherglas, in das eine Platin-Netzelektrode gehängt wird. Ein Rührer sorgt für kräftige Bewegung der Reaktionslösung. Den Elektrodenraum der Zinkelektrode bildet ein Glasrohr, das unten durch eine Kolloidummembran gegen die Reaktionslösung abgeschlossen und mit verdünnter Schwefelsäure (1:10) gefüllt ist. In dieses Röhrchen wird die Lösungselektrode, z. B. ein Zinkstab, dessen Stellung mit einer Schraube reguliert werden kann, schnell hineingestochen, wenn der Stromfluß einzusetzen soll. Verwendet man einen mit Kolloidum überzogenen Zinkstab, so kann dieser mit der gleichen Anordnung unmittelbar in die zu reduzierende Lösung getaucht werden. Der Zinkstab

ist außerhalb der Lösung über ein Ampèremeter mit der Platin-Netzelektrode verbunden. Benötigt wird sonst nur noch eine Stoppuhr und die zur Beobachtung des Potentials übliche Meßbrücke mit einem empfindlichen Galvanometer.

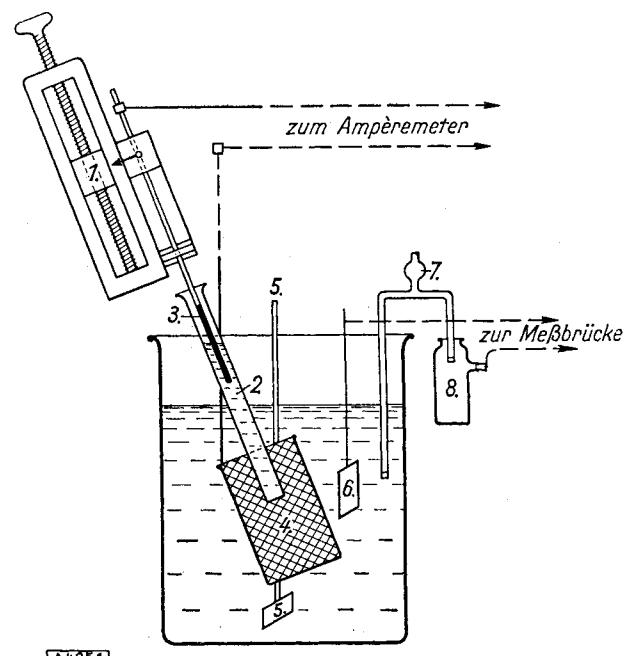


Bild 1

Die Apparatur. 1) Stellschraube für Lösungselektrode. 2) Elektrodenraum mit Diaphragma. 3) Zinkelektrode. 4) Platin-Netzelektrode. 5) Rührer. 6) Platin-Indikator-Elektrode. 7) Stromschlüssel mit Diaphragmen. 8) Bezugselektrode.

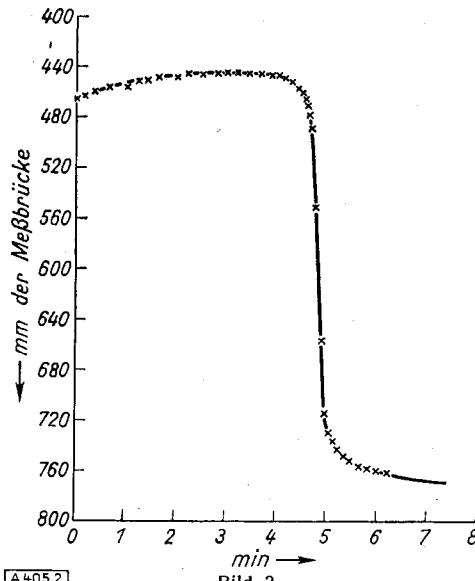
### Versuchsmethodik

Als praktisches Beispiel sei die Titerstellung einer Kaliumpermanganat-Lösung beschrieben. Dazu wird eine abgemessene Menge Kaliumpermanganat-Lösung in das Becherglas gebracht und schwach mit Schwefelsäure angesäuert. Man fügt 1 g Eisen in Form von Eisen(III)-sulfat hinzu und verdünnt auf etwa 350 ml, so daß die Platin-Netzelektrode völlig bedeckt ist. Die Temperatur der Lösung soll nicht höher als 30° C sein. Nun hängt man in dieses das Röhrchen hinein, das mit 10 proz. Schwefelsäure gefüllt ist. Der Stromkreis wird dadurch geschlossen, daß die Zinkelektrode ruckartig in ihre Lösung gestoßen wird. Im gleichen Augenblick wird die Stoppuhr gedrückt und die Stromstärke durch Regulierung der Eintauchtiefe der Lösungselektrode auf einen handlichen Wert gebracht. Etwa während der Elektrolyse auftretende, geringe Stromschwankungen lassen sich durch Drehen der Stellschraube, d. h. durch Heben oder Senken der Elektrode, leicht ausgleichen.

Nach dem Einschalten setzt die Reduktion des Kaliumpermanganats ein. Die Lösung entfärbt sich mit einer von der Stromstärke abhängenden Geschwindigkeit. Man verfolgt die Reaktion aber mit Hilfe der Potentialänderung, die die Lösung gegen eine 1 n-Kalomelektrode zeigt. Trotz fortschreitender Entfärbung ändert sich das Potential der Lösung zunächst freilich nur wenig, da die Potentialhöhe so lange fast konstant bleibt, wie überhaupt noch Ionen der höheren Oxydationsstufe in ihr vorhanden sind. Eine schwache Wanderung des Potentials wird laufend mit der Brücke kompensiert, damit die Skala für den eigentlichen „Sprung“ möglichst frei bleibt. Der Umsetzungszeitpunkt ist auch dann noch nicht erreicht, wenn die Lösung schon völlig entfärbt erscheint. Wenig später tritt jedoch der Potentialsprung ein, d. h. die letzten Spuren des Permanganats sind reduziert. Die bis dahin verflossene Zeit wird gemessen.

Den Verlauf einer derartigen elektrolytischen Titrationskurve zeigt Bild 2. Die Mitte des Potentialsprungs liegt dort bei 290 sec. Es ist aber keineswegs erforderlich, daß man bei jeder Titration die ganze Kurve aufnimmt und daraus die Sprungmitte feststellt. Vielmehr genügt es, besonders wenn der Sprung so scharf ist wie hier, daß man die Zeit vom Beginn der Elektrolyse bis zur schnellen Potentialänderung stoppt. Da nämlich die Elektrolyse immer etwas weiter voran ist, als die Indikatorelektrode anzeigt, hat man dann praktisch gerade die Sprungmitte gefaßt.

Die Kurven wurden mit Kompensationsbrücke und Millivoltmeter aufgenommen. Bei der direkten Messung des Potentialsprungs hat sich ein Zwillingsvoltmeter nach Dr. Hiltner bestens bewährt.



A 405.2  
Bild 2  
Potentialverlauf bei der elektrolytischen Reduktion von Kaliumpermanganat

### Die Titerstellung einer Kaliumpermanganat-Lösung

Die zur Reduktion verbrauchte Strommenge ergibt sich aus Stromstärke mal Zeit, die reduzierte Mangan-Menge aus der bekannten Reaktionsgleichung. Es entspricht demnach 1 Coulomb = 0,114 mg Mangan. Einige Ergebnisse zeigt Tabelle 3. Unter den geschilderten Voraussetzungen verläuft der Umsatz also quantitativ nach dem Faradayschen Gesetz.

KMnO <sub>4</sub> ml	Amp.	sec.	Coul.	Mangan Einwaage mg	Mangan gefunden. mg
1	0,072	60	4,32	0,52	0,49
2	0,145	64	9,28	1,04	1,06
3	0,139	98	13,6	1,56	1,55
4	0,150	119	17,85	2,08	2,04
5	0,145	156	22,6	2,60	2,58
6	0,141	194	27,4	3,12	3,12
7	0,141	225	31,7	3,64	3,62
8	0,150	244	36,6	4,16	4,17
9	0,143	284	40,6	4,68	4,63
10	0,150	303	45,5	5,20	5,19

Tabelle 3. Titerstellung einer Kaliumpermanganat-Lösung durch elektrolytische Reduktion

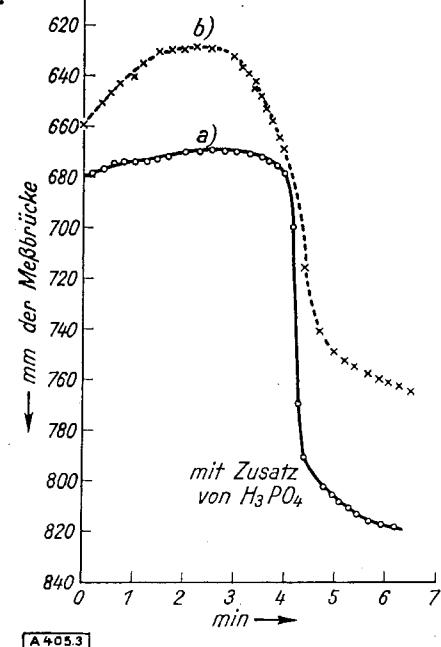
### Bestimmung des Chroms im Eisen

Die Bestimmung des Chroms im Eisen ist bekanntlich ohne Trennung möglich, wenn man die verschiedene Neigung der Elemente ausnutzt, sich durch bestimmte Substanzen oxydieren oder reduzieren zu lassen. Man kann es erreichen, daß nur das Chrom in einer höheren Oxydationsstufe vorliegt, somit seine Titration möglich wird.

Der zu untersuchende Stahl wird in 40 ml Schwefelsäure (1+3) und 10 ml Phosphorsäure (spez. Gew. 1,7) gelöst und dann auf etwa 200 ml verdünnt. Nach Zugabe von 10 ml Silbersulfatlösung (5 g/l) und 30 ml Ammonpersulfat (500 g/l) wird die auf 300 ml aufgefüllte Lösung zum Sieden erhitzt und, um den Sauerstoff auszutreiben, 10 min gekocht. Nun ist Chrom oxydiert, mit ihm aber auch Mangan. Dieses läßt sich aber, ohne daß dabei auch das Chromat angegriffen wird, wieder reduzieren, wenn man zu der Lösung 10 ml Kochsalz (50 g/l) zusetzt, wobei das Silber ausfällt, zugleich aber auch das Mangan reduziert wird. Dazu hält man die Lösung so lange am Kochen, bis die Rotfärbung verschwunden ist.

Nach schnellem Abkühlen wird dann bei 25°C elektrolytisch titriert. Dabei wird der Strom zur Vermeidung des

Übertitrierens schon vor Erreichen des Umschlagpunktes abgeschaltet, dann für wenige Sekunden wieder eingeschaltet und dies so oft wiederholt, bis der Potentialsprung eintritt. Hierfür ist die Benutzung einer Additionsstoppuhr ratsam. Diese Art der elektrolytischen Titration entspricht dem vorsichtigen Zugeben weniger Tropfen eines Reduktionsmittels in der Nähe des Umschlagpunktes bei der Maßanalyse. Der Verlauf einer so aufgenommenen Potentialkurve ist in Bild 3 dargestellt, und zwar a) mit scharfem Sprung bei Anwesenheit von Phosphorsäure, während b) zeigt, daß ohne diesen Zusatz der Sprung mehr gleitend einsetzt.



A 405.3  
Bild 3  
Potentialverlauf bei der elektrolytischen Reduktion von Chromat in einer Eisen-Lösung

Zur Prüfung, ob die elektrolytische Reduktion des Chromats als Grundlage für die Bestimmung des Chroms im Stahl dienen kann, wurden Versuche mit wechselnden Einwaagen eines Normalstahles durchgeführt. Die in Tabelle 4 zusammengestellten Ergebnisse, bei denen in einem Zuge bis zum Potentialsprung elektrolysiert wurde, lassen klar erkennen, daß die Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von 0,44% Chrom recht gut ist. Es ergibt sich also, daß die elektrolytische Reduktion des Chromats, wenn sie durch einen Eisen-Überschuß katalysiert wird, streng nach dem Faradayschen Gesetz abläuft<sup>3)</sup>.

Chromstahl mit 0,44% Cr.  
Berechnung: 1 Coulomb = 0,180 mg Chrom.

Einwaage g	Amp.	sec.	Coul.	Chrom %
0,6970	0,085	202,0	17,2	0,44
0,4966	0,085	141,0	12,0	0,44
0,7078	0,085	205,0	17,4	0,44
1,0828	0,100	270,0	27,0	0,45
0,3119	0,090	89,8	8,1	0,47
1,3140	0,100	324,6	32,5	0,44
1,5446	0,110	347,6	38,2	0,44
0,2411	0,030	204,2	6,1	0,46
0,4866	0,025	492,0	12,3	0,46
0,1026	0,025	117,0	2,92	0,51
0,3371	0,025	340,0	8,5	0,45
0,2090	0,025	214,0	5,35	0,46
0,6025	0,030	496,0	14,9	0,44

Tabelle 4. Chrom-Bestimmung in einem Normalstahl

<sup>3)</sup> Bei Einwaagen unter 1 g wird noch etwa 1 g Eisen(III)-sulfat zugesetzt, um die volle Stromausbeute zu sichern.

## Bestimmung von Chrom bei Anwesenheit von Wolfram

Bei der Chrom-Bestimmung in Wolfram enthaltenden Stählen läßt sich dieses bekanntlich dadurch in Lösung halten, daß man größere Mengen Phosphorsäure zusetzt. Die Folge war aber, daß die beschriebene Reduktion des Chromats nicht mehr dem Faradayschen Gesetz gehorcht. Ursache war, daß die als Voraussetzung geforderte Anwesenheit freier Eisen(III)-Ionen nicht mehr erfüllt war. Es stellte sich nämlich heraus, daß durch 15–20 ml Phosphorsäure (1.7) etwa 1 g Eisen in der Lösung blockiert wird. Dem kann man abhelfen, indem man je nach der Phosphorsäure-Menge weiteres Eisen(III)-sulfat zusetzt. Dann verläuft die Reduktion streng nach dem Faradayschen Gesetz.

## Die Bestimmung des Vanadins

Erwünscht ist die einfache und zugleich sichere Bestimmung des Vanadins im Eisen und in Schlacken. Sie gelang in Anlehnung an bekannte Vorschriften, und zwar vorerst bei höheren Vanadin-Gehalten. Dabei bewährten sich obige apparative Anordnungen. Nach unseren Erfahrungen sind sie jedenfalls der von anderer Seite vorgeschlagenen Methode der coulometrischen Titration des Vanadins mit elektrolytisch erzeugtem einwertigem Kupfer<sup>4, 5)</sup> wegen ihrer Einfachheit, Sicherheit und Unempfindlichkeit überlegen. Eigene Versuche zeigten nämlich, daß die coulometrische Methode nur unter ganz bestimmten Verhältnissen, die in der Praxis selten vorliegen, zu brauchbaren Ergebnissen führt, und daß schon eine ganz geringe Konzentrationsschwankung die Bedingungen für sie in unübersehbarer Weise verändert. Demgegenüber ist die elektrolytische Reduktion mit potentiometrischer Anzeige unabhängig von Konzentration und Acidität der Lösungen.

Bei der Reduktion des Vanadins ist die Höhe des Potentialsprungs freilich erheblich niedriger als beim Mangan. Sein Beginn ist aber so klar zu erkennen, daß man die Elektrolysezeit in einem Zuge messen kann.

Um zu prüfen, ob die Methode auch unter schwierigen Bedingungen brauchbare Ergebnisse gibt, wurde ein Normalstahl mit bekanntem Vanadin-Gehalt untersucht<sup>6)</sup>. Dazu wird die Probe in 40 ml Schwefelsäure (1+3) gelöst, mit Salpetersäure oxydiert und abgeraucht, um etwa unlöslich gebliebene Carbide zu beseitigen. Dann werden 10 ml

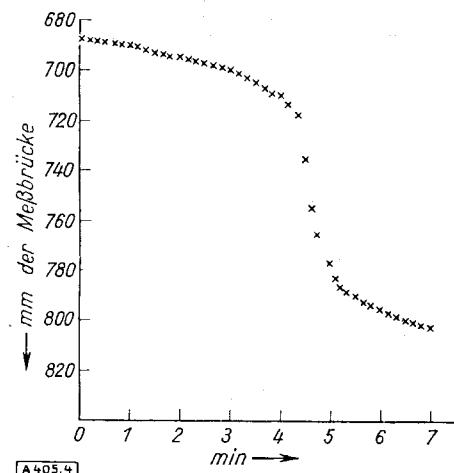


Bild 4

Potentialverlauf bei der elektrolytischen Reduktion von Vanadinat.  
(Vanadin-Normalstahl mit 0,30% V)

<sup>4)</sup> D. J. Meier, R. J. Myers u. E. H. Swift, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2340 [1949].

<sup>5)</sup> J. I. Fogelson u. N. W. Kalmykowa, Betriebslabor (russ.) 5, 1305 [1936].

<sup>6)</sup> G. Thanheiser u. P. Dickens, Arch. Eisenhüttenwes. 5, 105 [1931].

Phosphorsäure (1,7) zugegeben. Die Lösung wird verdünnt und siedend mit Kaliumpermanganat (25 g/l) versetzt, bis ein Überschuß zu erkennen ist. Zur siedenden Lösung setzt man Eisen(II)-sulfat zu, bis die Rotfärbung verschwunden ist. Sofern Chrom in der Lösung ist, muß es durch Eisen(II)-sulfat im Überschuß reduziert werden. Nach Abkühlen auf 25° werden über die schwache Rotfärbung hinaus noch etwa 3 ml Kaliumpermanganat (25 g/l) zugegeben und dieses wieder mit 25–30 ml Oxalsäure (12,5 g/l) reduziert. Nach Verschwinden der Rosafärbung wartet man Potentialkonstanz ab und titriert elektrolytisch bis zum Sprung. Den Verlauf einer Potentialkurve zeigt Bild 4.

Um zu zeigen, daß die Anwesenheit von Chrom nicht stört, wurde je eine Versuchsreihe ohne und mit Zusatz von Chrom ausgeführt (Tabelle 5). Ihre Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von 0,30% Vanadin ist durchaus befriedigend.

Vanadin-Normalstahl mit 0,30% Vanadin.  
Berechnung: 1 Coulomb = 0,528 mg Vanadin.

Einwaage g	Amp.	sec.	Coul.	Vanadin %	
1,0300	0,05	115	5,75	0,29	
1,5553	0,05	170	8,50	0,29	
2,2188	0,06	217	13,00	0,31	
2,4784	0,065	220	14,3	0,30	
2,8000	0,06	260	15,6	0,29	
0,5210	0,06	51	3,06	0,31	
2,0000	0,06	195	11,7	0,31	
0,7979	0,055	90	4,95	0,33	
0,3002	0,055	30	1,65	0,29	
0,4284	0,05	50	2,50	0,31	
0,5042	0,10	28	2,80	0,29	Bei Gegenwart von Chrom, in Form eines Chrom-Normalstahls zugesetzt. Chrom stört die Vanadin-Best. nicht.
0,7072	0,083	45	3,74	0,28	
0,9031	0,110	41	4,5	0,26	
1,2006	0,080	81	6,48	0,29	
2,0268	0,100	112	11,2	0,29	
2,2050	0,100	123	12,3	0,29	
1,8530	0,090	111	9,99	0,28	
0,5656	0,090	35	3,15	0,29	
0,8149	0,100	43	4,30	0,28	
2,5020	0,080	178	14,2	0,30	

Tabelle 5  
Vanadin-Bestimmung im Eisen durch elektrolytische Reduktion

## Die elektrolytische Bestimmung von Chrom und Vanadin

Es ist meist erforderlich, nicht nur den Chrom-, sondern auch den Vanadin-Gehalt eines Stahls festzustellen. Es wäre erwünscht, wenn das nacheinander in der gleichen Lösung geschehen könnte. Zur Prüfung dieser Frage wurden Mischungen von Chromat und Vanadinat hergestellt und dann elektrolytisch titriert. Der dabei benutzte Analysengang entsprach im wesentlichen dem, der beim Chromat beschrieben wurde.

Allerdings war es in den reinen Lösungen nicht nötig, mitoxydiertes Mangan vor der Titration wieder zu reduzieren. Das ist nämlich meist erforderlich, wenn der Stahl Mangan enthält, weil man sonst die Summe von Chrom und Vanadin zu hoch finden würde. Nun geht bekanntlich die Reduktion des Manganats recht gut, ohne daß dabei Chromat und besonders Vanadinat angegriffen wird, wenn man nach dem Verkochen des Persulfats zu der Lösung Kochsalz gibt. Dabei fällt das Silber als Chlorid aus, gleichzeitig wird aber auch das Permanganat reduziert. Leider stört aber das in der Lösung geratene Halogen später die Alleinbestimmung des Vanadins.

Bei Abwesenheit von Mangan kann man diese Schwierigkeit vermeiden und im Anschluß an die gemeinsame Bestimmung von Chrom und Vanadin auch letzteres allein elektrolytisch titrieren. Dazu wird es mit Kaliumpermanganat wieder oxydiert. Vor der Zurücknahme des

Berechnung: 1 Coulomb = 0,180 mg Co				1 Coulomb = 0,528 mg V						
Einwaage Chrom mg	Einwaage Vanadin mg	Amp.	sec.	Coul.	Amp.	sec.	Coul.	gefunden. Vanadin mg	Rest Coul. für Chrom	gefunden. Chrom mg
4,2	6,0	0,10	345	34,5	0,10	116	11,6	6,1	22,9	4,1
8,4	3,0	0,11	477	52,5	0,12	56	6,72	3,5	45,78	8,2
15,8	2,0	0,10	910	91,0	0,09	42	3,78	2,0	87,22	15,7
2,1	25,0	0,10	578	57,8	0,115	410	47,1	24,9	10,7	1,9
2,0	10,0	0,09	330	29,7	0,09	216	19,4	10,2	10,3	1,9
4,0	8,0	0,10	337	33,7	0,115	134	15,4	8,1	18,3	3,3
6,0	6,0	0,10	456	45,6	0,11	128	14,1	7,4	31,5	5,7
8,0	4,0	0,12	442	53,0	0,14	56	7,85	4,1	45,15	8,1
10,0	2,0	0,13	480	62,4	0,14	28	3,92	2,1	58,5	10,5
2,0	10,0	0,15	208	31,2	0,14	140	19,6	10,3	11,6	2,1
4,0	8,0	0,14	271	38,0	0,14	115	16,1	8,5	21,9	3,9
6,0	6,0	0,15	304	45,6	0,14	91	12,7	6,7	32,9	5,9
6,0	6,0	0,16	280	44,8	0,16	75	12,0	6,3	32,8	5,9

Tabelle 6. Bestimmung von Chrom und Vanadin durch elektrolytische Reduktion

überschüssigen Permanganats mit Oxalsäure wird aber noch etwas Manganosulfat zugesetzt, was die Reduktion wesentlich erleichtert<sup>6, 7).</sup>

Die ermittelten Coulombs ermöglichen die Berechnung des Chrom-Gehalts aus der Differenz der Strommenge, die für das Vanadin verbraucht wurde, zu der insgesamt benötigten. Tabelle 6 zeigt, daß die gefundenen Werte sich nur unwesentlich von den theoretischen unterscheiden. Unverkennbar ist freilich eine Tendenz zu etwas höheren Vanadin-Werten und dementsprechend zu einer geringen Unterbilanz beim Chrom.

Da im Eisen wohl meist mit der Anwesenheit von Mangan zu rechnen ist, das bei dieser Art der Bestimmung stören würde, wird man im allgemeinen die Ausgangslösung teilen und in einer Hälfte Chrom und Vanadin, in der anderen das Vanadin allein bestimmen.

### Zusammenfassung

Zur elektrolytischen Titration ist man nicht auf eine äußere Stromquelle angewiesen, sondern kann den Elektrolysterstrom in der Analysenlösung selbst erzeugen. Grundlage ist die Bildung eines galvanischen Elementes zwischen einer Lösungselektrode, z. B. Zink, und einer Platin-Elektrode.

Schließt man dieses Element, dessen Stromstärke sehr konstant und leicht regulierbar ist, über ein Ampermeter kurz und schützt die Zink-Elektrode durch einen Kollodiumüberzug vor dem Lösungsmittel, so wirkt die Platin-Elektrode auf die Lösung ein wie eine Platinkathode, der die gleiche Strommenge von einer äußeren Stromquelle zugeführt wird. Auf dieser Grundlage ist die Neutralisa-

<sup>7)</sup> M. Philips, Stahl u. Eisen 27, 1164 [1907].

tion von Säuren, so auch die quantitative elektrolytische Titration des Schwefels nach dem Verbrennungsverfahren möglich.

Die Anordnung ist auch verwendbar, um Reduktionsvorgänge in der Lösung an der Platin-Elektrode hervorzurufen und über die Strommenge quantitativ zu messen. Wenn die Wasserstoffentwicklung an der Platin-Elektrode unterdrückt und eine Einwirkung der Zinkelektrode auf die zu reduzierende Lösung durch ein geeignetes Elektrodengefäß mit Diaphragma oder aber auch allein durch einen Kollodiumüberzug des Zinkstabes verhindert wird, so entspricht die reduzierende Wirkung dieser Anordnung auf die Lösung der Strommenge, die durch ein Ampèremeter zwischen Zinkelektrode und Platin-Elektrode fließt. Zum quantitativen Ablauf der Reduktion ist es aber erforderlich, daß sich in der Lösung außerdem schwerer reduzierbare Ionen, wie  $Fe^{II}$ -Ionen, befinden, um die Reduktionswirkung zu übertragen. Unter sonst leicht einzuhalrenden Bedingungen folgt dann die Elektrolyse dem Faradayschen Gesetz.

Die Reaktion wird potentiometrisch verfolgt. Anfangspunkt ist der Beginn des Stromflusses, Endpunkt der Potentialsprung. Aus Stromstärke mal Zeit läßt sich die Menge der reduzierten Substanz berechnen. Die Überprüfung ergab bisher, daß die Titerstellung des Kaliumpermanganats und die Bestimmung von Chrom und Vanadin mit großer Genauigkeit möglich ist.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften sind wir für die Unterstützung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

Eingeg. am 22. September 1951 [A 405]

## Zuschriften

### Über Arbeiten auf metallorganischem Gebiet

Von Dr. K. GEIERSBERGER und Dipl.-Chem. H. GALSTER  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Kiel

Im Rahmen von Untersuchungen über die Aluminium-chalkogenide sollte versucht werden, möglichst reine Produkte herzustellen. Die Darstellung z. B. von  $Al_2S_3$  mit über 95 proz. Reinheit ist experimentell schwierig. Bei allen bisherigen Methoden verhindern gebildete Sulfid-Schichten die vollständige Reaktion der Ausgangsstoffe. Reinstes Produkt ist für einige Probleme dringend erwünscht. Z. B. fanden wir, daß Aluminiumsulfid und -selenid mit  $Ga_2S_3$  und  $Ga_2Se_3$  isomorph sind. Die Gallium-chalkogenide haben nach H. Hahn<sup>1)</sup> Wurzitstruktur. Wir fanden eine Reihe weiterer schwächerer Linien, die sich vermutlich als Überstrukturlinien für eine Zelle mit 3 fachen a- und c-Werten deuten lassen. Sollten diese Linien von Verunreinigungen bekannter oder unbekannter Natur herrühren, so sollten reine

<sup>1)</sup> H. Hahn, Z. anorg. Chem. 259, 135 [1949].

Produkte diese Linien nicht zeigen. Auch für magnetische Untersuchungen sollte man für Freiheit von ferromagnetischen Verunreinigungen garantieren können. Die Versuche zur Herstellung von Einkristallen erfordern ebenfalls reinste Stoffe. Wir haben versucht, diese Aufgabe durch Umsetzung der aluminium-organischen Verbindungen mit den Chalkogenwasserstoffen zu lösen. E. Wiberg beschreibt in den Fiat-Berichten Band II bereits solche Umsetzungen in der Stock-Apparatur durch Zusammenkondensieren und Auftauenlassen der Komponenten. Wir haben mit  $Al(CH_3)_3$ ,  $Al(C_2H_5)_3$ -Ätherat und  $Al(C_6H_5)_3$  Umsetzungen in präparativem Maßstab, nach Entwicklung einer geeigneten Apparatur vorgenommen. Das Zusammenkondensieren brachte ca. 70 prozentige Produkte, Einleiten von  $H_2S$  in  $Al(C_2H_5)_3$ -Ätherat, gelöst in Äther, gab keine Reaktion. Reines Ätherat ergab  $AlC_2H_5$ . Dieses ist bis  $300^\circ C$  beständig und auf keine Art in  $Al_2S_3$  überzuführen. Die Umsetzung in der Gasphase gab unter geeigneten Bedingungen ein Produkt, das 98% an  $Al_2S_3$  (Rest Methyl-Gruppen) enthielt. Als Verunreinigung dürfte im  $Al_2S_3$  nur  $AlCH_3$  sein. Dies dürfte bisher das reinste dargestellte Produkt sein, wobei wir