

wenn sich das Gebiet der organischen Chemie nicht in eine große Zahl von Gruppen aufteilen ließe. Wie oben angezeigt, ergeben sich auf Grund des strukturellen Aufbaues allein schon 8 Hauptgruppen, die aber noch weiter unterteilt werden können in Ketten und Ringe mit O, S, N und die vielen einzelnen Fremdelemente. Weiter lassen sich auch Karteien nach der Verwendung zusammenstellen, z. B. Farbstoffe, Pharmazeutika, pharmazeutische Zwischenprodukte, Kunststoffe, Schädlingsbekämpfungsmittel, Weichmacher, Stabilisatoren usw. Auf diese Weise wird es leicht möglich sein, die Unterteilung so zu treffen, daß keine größeren Packen als 10–20000 Karten sortiert werden müssen; eine Anzahl, die mit dem bestehenden Sortierapparat in einer Stunde zu bewältigen ist.

In Amerika werden heute schon Randochkarten für die Sortierung von Ultrarotspektrogrammen verwendet und haben sich ausgezeichnet bewährt. Über 3000 verschiedene Verbindungen sind bereits ausgewertet und auf Kar-

ten übertragen, die man im Abonnement vom National Research Council, Washington, beziehen kann.

In verschiedenen Werken werden für Spezialfragen Randochkarten mit bestem Erfolg verwendet, aber die Lösung des dringendsten Problems steht noch aus, nämlich die rasche, universelle Literaturvermittlung in der organischen Chemie. Mit einer Randochkarten-Kartei wäre dieses ohne weiteres zu lösen.

Eine Stelle, analog der Organisation für Ultrarotspektrogramme, stellt für jede Verbindung eine Karte aus, wo bei die Literatur, die physikalischen Daten usw. direkt auf die Karte gedruckt werden könnten. Die Interessenten, etwa Hochschulen, Bibliotheken, chemische Werke, abonnieren die gewünschten Gebiete und haben damit eine lückenlose, stets aktuelle Literatursammlung.

Die Literatursuche ist denkbar einfach. Wozu bisher Stunden benötigt wurden, werden dann Minuten genügen.

Eingeg. am 24. Februar 1953 [A 488]

Analytisch-technische Untersuchungen

Elektrochemische Analysenverfahren

Von Prof. Dr. KURT CRUSE, Aachen

Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der TH. Aachen

An ausgewählten Beispielen werden Verbesserungen und Erweiterungen elektrochemischer Analysenmethoden behandelt, die in jüngster Zeit teils als Folge elektrotechnischer Fortschritte und apparativer Verbesserungen hervortreten, zum andern Teil der Einführung sehr einfacher und dabei sehr präziser neuer Verfahren zu verdanken sind. Es werden erörtert: Die Konduktometrie, die Potentiometrie, die Polarographie, die Amperometrie, Polarisationstitrations, die Hochfrequenztitration und die Coulometrie. Auf automatische Titrationsverfahren wird hingewiesen.

Das Ziel elektrochemischer Analysenverfahren ist die Bestimmung eines Resultats aus den Beziehungen zwischen Stromstärke, Spannung und Widerstand in Lösungen, ein Zusammenhang, der übersichtlich durch die Beziehung¹⁾

$$E = E_0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{f_r k_0}{f_0 k_r} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{i + k_r x C_0}{k_0 (1-x) C_0 - i} \quad (1)$$

wiedergegeben ist. Hier bedeutet C_0 die Konzentration eines Oxydans, das mit einer in die Lösung tauchenden Elektrode nicht reagieren soll und von dem ein Bruchteil x in reduzierter Form vorliegt. E_0 ist das Normalpotential dieses Redoxsystems, E das bei den Konzentrationen $x C_0$ bzw. $(1-x) C_0$ gemessene Elektrodenpotential, f sind die Aktivitätskoeffizienten der Ionen und k die Diffusionsstromkonstanten gemäß den Gleichungen $i_{d0} = k_0 \cdot (1-x) C_0$ und $i_{dr} = k_r \cdot x \cdot C_0$ mit i_d als Diffusionsstromstärken.

In den Bildern 1 und 2 sind diese Abhängigkeiten dargestellt. Sie werden aus der obigen Gleichung abgeleitet, indem einzelne der drei Variablen konstant gehalten werden, d. h. a) die Konzentration, b) die Stromstärke und schließlich c) das Potential. Die eingezelchneten Kurven veranschaulichen gleichzeitig das Prinzip der polarographischen Analyse und das Zustandekommen von Äquivalenzpunkten bei potentiometrischen und konduktometrischen Titrations.

Auf diesen drei grundsätzlichen Analysenverfahren aufbauend sind verschiedene Fortschritte erreicht worden. Sie sind erkennbar

a) an Erweiterungen der Anwendung durch neue Reagenzien,

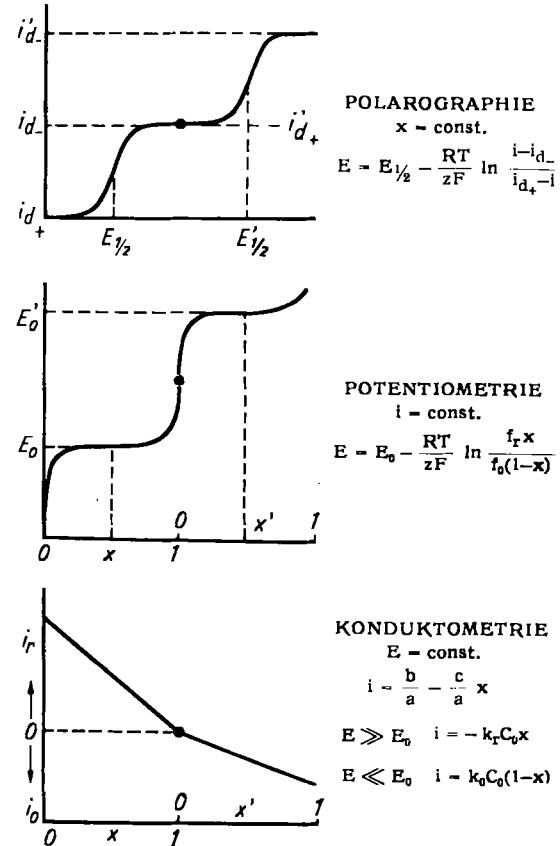
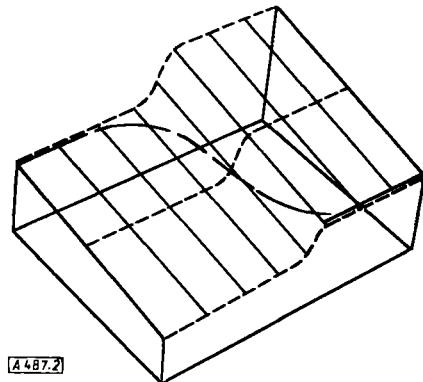


Bild 1
Zusammenhang von Polarographie, Potentiometrie und Konduktometrie

- b) an der durch elektrotechnische Neuerungen verbesserten Meßtechnik,
- c) am Erschließen neuer Anwendungsmöglichkeiten und
- d) am Aufbau neuer Verfahren, die sich teils aus den Grundverfahren herleiten, teils neue Wege beschreiten.



[A 487.2]

Bild 2

Räumliche Darstellung der Abhängigkeit von Stromstärke, Spannung und Konzentration in verdünnten Lösungen, nach Reilley¹⁾

Die Konduktometrie

Es ist nicht überraschend, daß der Anteil der modernen Röhrentechnik an der Entwicklung der Konduktometrie und an deren erweiterter Anwendbarkeit entscheidenden Anteil nimmt. Nicht allein, daß z. B. die Verwendung des magischen Auges als Nullanzeiger die konduktometrische Messung sehr erleichtert und auch verbessert hat. Die Abkehr vom früher verwendeten Summer, die Einführung frequenzkonstanter Tongeneratoren und geeigneter Sender hat im Verein mit den Fortschritten der Verstärkertechnik die Konstruktion von Konduktometern und sogar von Konduktoskopen ermöglicht, die präzise auch kleine Leitfähigkeitsunterschiede zu bestimmen erlauben. Netzbetriebene Konduktometer, die in großer Zahl auf dem Markt angeboten werden, sind heute zum größten Teil so ausgestattet, daß Widerstände von 10^5 bis 10^6 Ohm auf 1% genau erfaßt werden. Es gibt sogar Konduktoskope, deren Ableseempfindlichkeit so groß ist, daß eine Temperaturänderung von nur 1°, d. h. also eine Leitwertänderung von etwa 2% bereits den Vollausschlag des Anzeigegeräts bewirkt. Soll die Ableseempfindlichkeit voll ausgenutzt werden, so muß daher eine Temperaturkonstanz von 0,005° sichergestellt sein²⁾.

Werden noch höhere Ansprüche gestellt, so lassen sich auch diese mit wenigen zusätzlichen Hilfsmitteln (Selektiv-Verstärker, kapazitive Abstimmung der Brückenzweige u. ä. m.) erfüllen und Elektrolytwiderstände von über 10^8 Ohm ebenfalls auf 1% genau oder noch besser ermitteln³⁾.

Naturgemäß zieht dies auch eine nicht unbeträchtliche Erweiterung der Verwendbarkeit konduktometrischer Messungen nach sich. Es ist daher nicht allein ein Ausbau konduktometrischer Titrationen zu verzeichnen, die Konduktometrie wendet sich vielmehr wiederum steigend rein wissenschaftlichen Problemen zu, seien es nun z. B. Untersuchungen des Verhaltens echter Elektrolyte in wässrigen und wasserfreien Lösungen⁴⁾ oder Messungen an Poly- oder Bolaform-Elektrolyten^{4), 5)} oder sei es die Untersuchung an komplizierteren Lösungsgleichgewichten⁶⁾.

¹⁾ Ch. N. Reilley, W. D. Cooke u. N. H. Furman, *Analyt. Chemistry* 23, 1226 [1951].

²⁾ Metrohm-Bulletin 1, Nr. 4 [1951].

³⁾ K. Cruse u. H. Stöhr, *Z. Elektrochem.* 56, 561 [1952].

⁴⁾ R. M. Fuoss, *Discuss. Faraday Soc.*, 1951, 125.

⁵⁾ R. M. Fuoss u. V. F. H. Chu, *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 949 [1951].

⁶⁾ Ch. A. Kraus u. Mitarb., *ebenda* 73, 2173, 3293 [1951].

⁷⁾ G. Ellendt u. K. Cruse, *Z. physik. Chem.*, 201, 130 [1952].

Die Potentiometrie

Die Entwicklung des Apparatewesens ist für die Potentiometrie von noch überzeugenderer Bedeutung gewesen. Es sei hier nur an die p_H -Messung erinnert. Seitdem es gelungen ist, die Verwendbarkeit der Glaselektrode meßtechnisch sicherzustellen, hat sich die Situation auf diesem Gebiet grundlegend gewandelt. Es wurden Schaltanordnungen entwickelt und Elektronenröhren gezüchtet, die letzten Endes Meßinstrumente darstellen, mit deren Hilfe Potentialdifferenzen auch an höchstohmigen Zellen ohne störende Belastung der Zellanordnung gemessen werden können, da der Eingangswiderstand solcher Geräte 10^{12} Ohm und mehr betragen kann⁷⁾. Infolgedessen sind Glaselektroden verwendbar geworden, deren Widerstand mehrere 1000 Megohm betragen kann und deren Handhabungssicherheit auch für den Gebrauch in der Industrie als ausreichend erhöht anzusehen ist.

Bau und Prinzipschaltungen derartiger Geräte sind ausführlich beschrieben worden⁷⁻¹⁰⁾. Zusammenfassend mag nur erwähnt sein, daß viele auf dem Markt befindliche Röhrenvoltmeter oder p_H -Meßgeräte mit höchsten Eingangswiderständen ausgestattet sind, teils als Anoden-, teils als Kathodenverstärker, letztere mit ausreichender Verstärkung in 2. und 3. Stufe, geschaltet sind und in der Regel in Kompensationsschaltung arbeiten. Bevorzugt wird der Kathodenverstärker verwendet, da ihm hohe Konstanz der Verstärkung, hoher Eingangswiderstand und einfache Ankopplung an übliche Meßinstrumente mit geringem Innenwiderstand eigen sind; die Verwendung besonders hoch gezüchteter Röhren kann so umgangen werden.

Der Fortschritt der Elektrotechnik und die Entwicklung stabiler, auch temperatur- und alkalifester Glaselektroden^{8, 10)} hat einen Stand erreicht, dessen Verbesserung nur noch durch Faktoren verhindert wird, die bislang bedeutungslos erschienen. Es sind dies z. B. Fragen ausreichender Isolationen, die Abschirmung von Streufrequenzen und schließlich auch die Forderung nach beträchtlich erhöhter Temperaturkonstanz bei der Messung. So wird z. B. bei Verwendung abgeschirmter Glaselektroden ausreichende Nullpunktikonstanz und damit präzise Äquivalenzpunktsanzeige nur dann erreicht, wenn die Isolation überall den Innenwiderstand der Glaselektrode um wenigstens zwei Größenordnungen übersteigt. Und soll eine für die üblichen p_H -Meter angegebene Meßgenauigkeit von 0,02 p_H oder bei Präzisionsgeräten sogar von 0,005 p_H tatsächlich erreicht werden, dann ist beispielsweise bei einem $p_H = 7$ eine Temperaturkonstanz auf mindestens Zehntel-Grade erforderlich, da sich eine Temperaturänderung von nur 1° mit etwa 0,03 p_H -Einheiten auf den Meßwert auswirkt.

Die Anwendung der Potentiometrie zur p_H -Messung hat stärksten Auftrieb erhalten. Dies zeigt sich in einer erweiterten Inangriffnahme wissenschaftlicher Probleme. Als Beispiele seien Untersuchungen genannt, die einmal den Säure- und Basenfunktionen in wasserarmen und wasserfreien Medien, zum andern erneut der Theorie der Glaselektrode nachgehen. So verlangt z. B. die Theorie der Glaselektrode die Bildung einer wässrigen Gelschicht als notwendige Voraussetzung zur Funktion als Wasserstoffelektrode. Es wäre dementsprechend zu erwarten, daß Titrationen an der Glaselektrode in wasserfreien Medien nur dann gelingen, wenn die Glaselektrode zuvor gewässert ist, wie es mehrfach auch beschrieben wurde. Tatsächlich

⁷⁾ E. Greuter, *Chimia* 5, 204 [1951].

⁸⁾ A. Kuntze, *Dechema Monogr.* 14, 136 [1950].

⁹⁾ A. Kuntze, *Chem. Ing. Techn.* 23, 517 [1951].

¹⁰⁾ W. Ingold, *Chimia* 5, 196 [1951].

gelingen jedoch derartige Titrationen auch an ungewässerten Glaselektroden und bei völligem Ausschluß von Wasser reproduzierbar. Sie gelingen sogar auch dann, wenn durch geeignete Wahl der Säuren und Basen die Bildung von Neutralisationswasser im Verlauf der Titration ausgeschaltet wird. In Bild 3 sind derartige Titrationskurven wiedergegeben¹¹⁾. Zwar sind in reinstem

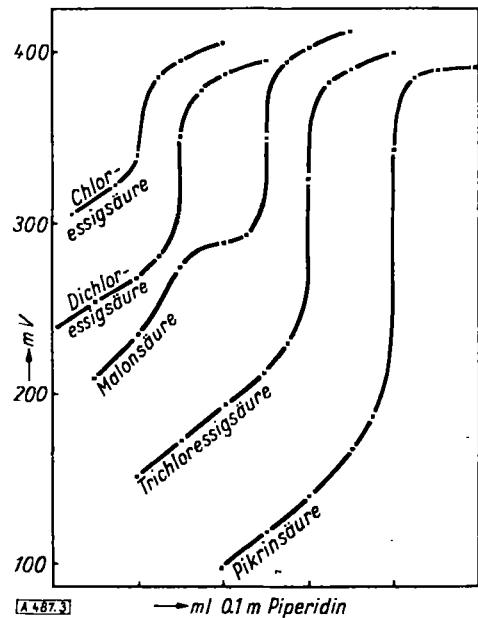


Bild 3

Potentiometrische Titration schwacher Säuren in wasserfreiem Methanol mit Piperidin an der Glaselektrode

Methanol, wie auch aus Messungen in wasserarmen Lösungen bekannt ist¹²⁾, die Potentialänderungen weniger ausgeprägt als in Wasser als Lösungsmittel, doch lassen sich Äquivalenzpunkte scharf ablesen. Bei der zweibasischen Malonsäure sind sogar Anzeichen für den zweiten

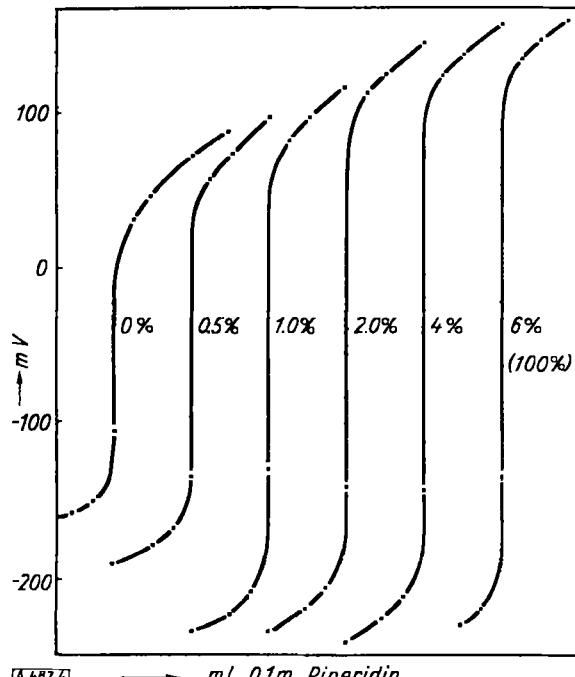


Bild 4

Einfluß des Wassergehalts auf die Titrationskurve von Pikrinsäure mit Piperidin in wasserfreiem Methanol an der Glaselektrode

¹¹⁾ W. Raehs, Dissertat. TH. Aachen 1951.

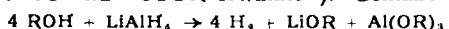
¹²⁾ L. Kratz: Die Glaselektrode u. ihre Anwendungen, Vlg. Stein-kopff 1950.

Äquivalenzpunkt erkennbar. Wird mit Natronlauge titriert, so erhalten die Titrationskurven allerdings schnell das Aussehen solcher in wässriger Lösung. Wird nämlich Neutralisationswasser erzeugt oder wird Wasser in nur kleinen Mengen zugesetzt, so ist in Methanol bei einem Wassergehalt von 6%, in Aceton bereits bei 1,5% Wassergehalt, das Kurvenbild dem einer Titration in Wasser gleich, wie Bild 4 an der Titration von Pikrinsäure in Methanol mit Wasserzusatz veranschaulichen möge¹¹⁾. Ein Wassergehalt der Lösung beeinflußt somit die Potentialanzeige zwar wesentlich, die Anwesenheit von Wasser stellt jedoch keine zwingende Notwendigkeit für die Funktion einer Glaselektrode als Wasserstoff-Elektrode dar¹³⁾.

Es nimmt nicht wunder, daß sich die Glaselektrode steigend auch in nichtwässerigen Lösungen als Wasserstoff-Elektrode einbürgert, besonders da gezeigt werden konnte, daß sie auch reversibel arbeitet¹⁴⁾ und so auch Titrationen von in Wasser unlöslichen Säuren und Basen gelingen. Verwendet man hierbei zuvor gewässerte Glaselektroden, dann ist neben der Reproduzierbarkeit auch eine hinreichend schnelle Einstellung der Potentiale gewährleistet, die in völlig wasserfreien Medien in der Regel für die Praxis untragbar große Zeiten erfordert und die nur in Einzelfällen, z. B. in Glykolmonomethyläther¹⁵⁾, hinreichend schnell verläuft.

Messungen an der Glaselektrode in nichtwässerigen Lösungen haben außerdem besonderes Interesse im Hinblick auf die Titration sehr schwacher Säuren oder Basen. Da Basizität und Acidität eines Stoffes im Sinne Brönsteds von jener des Lösungsmittels als korrespondierender Säure oder Base abhängen, lassen sich selbst schwächste Basen z. B. in Säuren als Lösungsmittel vorteilhaft titrieren. Ameisensäure¹⁶⁾ und vor allem Essigsäure¹⁷⁾ als Lösungsmittel sind in diesem Zusammenhang eingehend untersucht worden. Auch der Zusammenhang der Dissoziationskonstante von Säuren und Basen mit ihrer Konstitution sowie mit der Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel ist relativ bequem experimentell zugänglich geworden, was in zahlreichen Publikationen zum Ausdruck kommt^{17, 18)}. Auf neue Versuche zur Deutung des p_H in nichtwässerigen Lösungen sei hingewiesen^{19, 20)}.

Auch über neue Anwendungen der p_H -Meßtechnik ist berichtet worden. Sie ergaben sich aus neuen potentiometrisch anwendbaren Reaktionen. Es sei hier allein die Verwendung des LiAlH_4 zur potentiometrischen Bestimmung funktioneller Gruppen wie z. B. OH^- , NH_2 , $>\text{CO}$ und $-\text{COOR}$ erwähnt²¹⁾. Gemäß:



¹³⁾ Über die Funktion der Glaselektrode und ihren Zusammenhang mit Benetzungswärmen in verschiedenen Medien wird zusammen mit W. Raehs a. O. berichtet werden.

¹⁴⁾ A. Kirrmann u. T. Yvernaul, Bull. Soc. Chim. France 16, 538 [1949], N. A. Ismailow u. Belyowa, J. allg. Chem. (russ.) 8, 1873 [1938].

¹⁵⁾ W. Ingold, Mikrochim. Acta 36/37, 276 [1951].

¹⁶⁾ A. M. Schkodin, N. A. Ismailow u. N. P. Dsypba, J. anal. Chem. (russ.) 6, 273 [1951]; ref. Chem. Zbl. 1952, 5946.

¹⁷⁾ P. C. Markunas u. J. A. Riddick, Analyt. Chemistry 23, 337 [1951]. C. W. Rifer u. E. G. Wollish, ebenda 24, 301 [1952]. W. Seaman u. E. Allen, Analyt. Chemistry 23, 592 [1951]; R. T. Moore, R. McCutchan u. D. A. Young, ebenda 23, 1639 [1951]. O. Tomicek u. I. Heyrovsky, Coll. ceskosl. Chem. Comm. 15, 984 [1950]. Titrationen in anderen Lösungsmitteln vgl.: E. Kahane, Bull. Soc. Chim. France (5) 18, 92 [1951]. J. A. Riddick, Analyt. Chemistry 24, 41 [1952]. N. A. Ismailow u. A. M. Alexandrowa, J. allg. Chem. (russ.) 20 (82), 2127 [1950]. A. M. Schkodin u. N. A. Ismailow, ebenda 20 (82), 38 [1950]; ref. Chem. Zbl. 1951, 1, 968. J. S. Fritz, Analyt. Chemistry 24, 306, 674 [1952]. J. S. Fritz u. N. M. Lisicki, ebenda 23, 589 [1951]. L. Lykken, P. Porter, H. D. Rulfsson u. F. D. Tümmler, Ind. Engng. Chem. Anal. Ed. 16, 219 [1944]. J. A. Riddick, J. S. Fritz, M. M. Davis, E. F. Hillenbrand jr. u. P. C. Markunas, Analyt. Chemistry 24, 310 [1952].

¹⁸⁾ J. C. James u. J. G. Knox, Trans. Faraday Soc. 46, 254 [1950]. N. A. Ismailow, J. physik. Chem. (russ.) 24, 321 [1950].

¹⁹⁾ A. Lavaesur, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 228, 1648 [1949].

²⁰⁾ N. A. Ismailow, J. phys. Chem. (russ.) 23, 639, 647 [1949].

²¹⁾ T. Higuchi, C. J. Lintner u. R. H. Schleif, Science [New York] 111, 63 [1950]. C. J. Lintner, Analyt. Chemistry 22, 534, 955 [1950].

kann die mit dem Übergang vom Hydrid zum Alkoholat verknüpfte Änderung des Redoxpotentials potentiometrisch sehr vorteilhaft erfaßt werden, wenn zunächst in Tetrahydrofuran mit einem LiAlH_4 -Überschuß umgesetzt und dann mit Alkohol in Benzol zurücktitriert wird. Der Fortschritt elektrochemischer Analysenverfahren hat hier beispielhaften Ausdruck gefunden: Die viel umständlichere gasvolumetrische Bestimmung funktioneller Gruppen nach Zerewitinoff wird durch eine einfache Titration ersetzt.

Neuerdings hat sich auch LiAlNH_2 als Reagenz bei der potentiometrischen Titration sehr schwacher Säuren gut bewährt²²⁾.

Die Polarographie

Die polarographische Analyse hat als jüngstes Grundverfahren naturgemäß der Neuzeit den größten Fortschritt zu verdanken. Es handelt sich um einen Fortschritt, der nicht allein den recht entscheidenden Nachteil der in der Regel notwendigen photographischen Aufnahme und anschließender Entwicklung des Polarogramms beseitigt. Diese Schwierigkeit ist durch die Möglichkeit der Verstärkung kleinster Gleichströme behoben. Schwingkontaktformen und Vibrationskondensatoren haben den Bau vorzüglicher Registrierpolarographen ermöglicht²³⁾. Fast unabhängig von jeglicher Meßtechnik hat sich die Polarographie als Verfahren zur Analyse kleiner Gehalte anorganischer wie organischer, elektrolytisch reduzierbarer (teils auch oxydierbarer) Substanzen schnell ungeheuer verbreitet. Wurden auf diesem Gebiet 1930 noch nicht einmal 50 Arbeiten veröffentlicht, so waren es 1940 bereits 150, 1948 über 200 und heute sind es noch mehr geworden²⁴⁾. Vor allem die Verwendung von Tetraalkylammoniumsalzen als Leitsalze an Stelle der üblichen Alkalimetallverbindungen hat die Zahl der an der Quecksilbertropfelektrode reduzierbaren organischen Verbindungen erheblich vergrößert und zum verstärkten Gebrauch polarographischer Untersuchungsmethoden beigetragen. Polarographische Untersuchungen von Reaktionsmechanismen, zahlreiche Untersuchungen über die Abhängigkeit der Reduzierbarkeit von der Konstitution, sowie einzelne Bestimmungen der Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu schnell ablaufender Reaktionen haben darüber hinaus die Polarographie zu einem wertvollen wissenschaftlichen Instrument heranwachsen lassen²⁵⁾.

Gerade im Hinblick auf kinetische Untersuchungen hat sich, auf den ersten qualitativen Untersuchungen von Heyrovsky und Foreit²⁶⁾ aufbauend, in der Polarographie eine neue Arbeitsrichtung besonders entwickelt: Die oszillographische Polarographie. Unter starker Inanspruchnahme moderner Elektrotechnik wird hier die Aufnahme von Polarogrammen mittels Oszilloskop möglich, ohne daß eine Quecksilberstrahl-Elektrode mit ihrem großen Quecksilber-Verbrauch erforderlich wäre. Mit Hilfe derartiger Oszillo-Polarogramme ist nunmehr auch die quantitative Bestimmung des Gehalts eines Depolarisators möglich geworden²⁷⁾ und damit naturgemäß auch die quantitative Untersuchung von Reaktionsgeschwindigkeiten mit dem Polarographen auch bei schnell

ablaufenden Reaktionen. In Bild 5 sind zwei Aufnahmen wiedergegeben, die in noch unveröffentlichten Versuchen mit einem neuen Kathodenstrahlpolarographen an Cadmium aufgenommen wurden²⁸⁾, einmal mit einer auf den

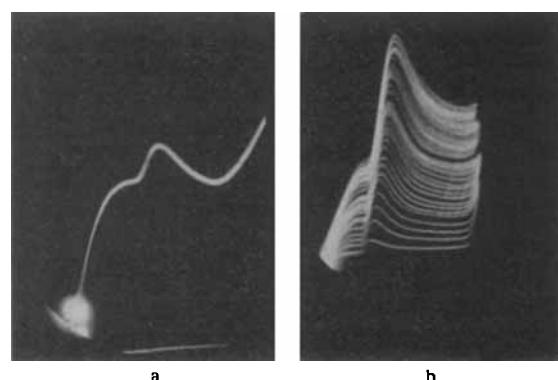


Bild 5
Oszillographisches Polarogramm von Cadmium-Lösungen
in 1 m Kalliumchlorid-Lösung

a) mit gesteuerter Kippspannung (Impulsmethode); b) mit Dauerkippspannung (Kippmethode) von 13 Herz und einer Spannungsänderung von 86,8 Volt pro Sekunde. Tropfzeit der Hg-Tropf elektrode 5,6 sec, $m = 1,38 \text{ mg Hg/sec}$

Quecksilbertropfenfall abgestimmt, im andern Fall mit einer der Zelle dauernd anliegenden Kippspannung von 13 Hz. Bild 6 zeigt eine mit dieser Apparatur aufgestellte Eichkurve nach beiden Methoden. Sie beweist, daß die u. a. von Delahaye²⁹⁾ diskutierten Fehlerquellen in der oszillographischen Polarographie für quantitative Untersuchungen kein Hindernis mehr darzustellen brauchen und

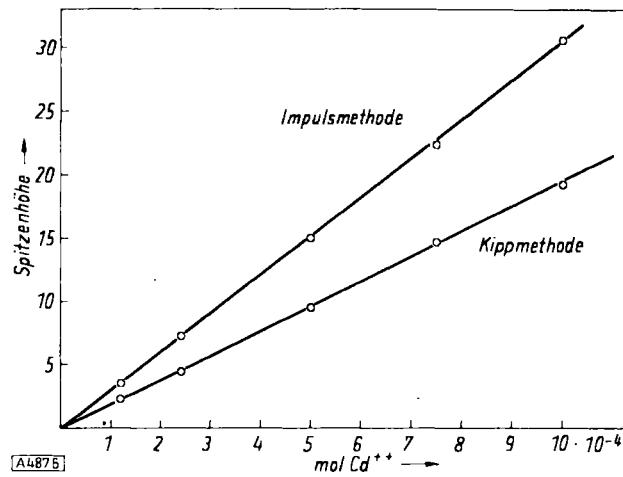


Bild 6
Eichkurve für Cadmium in 1 m Kalliumchlorid-Lösung aus
oszillographischen Polarogrammen unter den in Bild 5
angegebenen Bedingungen

eliminierbar sind. Die Zukunft muß zeigen, wie weit erheblich größere Verstärkungen, die hierbei zugänglich sind, für eine Spurenanalyse ausgenutzt werden können, denn auch Stromstärken von nur $0,04 \mu\text{A}$ sind noch quantitativ erfaßbar. Zunächst stellt allerdings das Problem der Beschaffung extrem reiner Substanzen noch eine gewisse Grenze für die Ausnutzung der Empfindlichkeit dar. Eine Steigerung der Empfindlichkeit durch Verwendung mehrerer Tropfelektroden³⁰⁾ ist jedoch auf jeden Fall überflüssig. Im übrigen ist für auf den Tropfenfall abgestimmte Oszillogramme auch die Frage einer Registrierung bereits gelöst worden³¹⁾.

²⁸⁾ Nach Versuchen von W. Heberle, über die wir in Kürze a. O. berichten werden.

²⁹⁾ P. Delahay, Analyt. Chim. Acta 5, 129 [1951]. P. Delahay u. G. L. Stiehl, J. Physic. Coll. Chem. 55, 570 [1951]. P. Delahay u. G. Perkin, ebenda 55, 586 [1951].

³⁰⁾ S. T. Payne, Analyt. Chim. Acta 3, 686 [1949].

³¹⁾ F. C. Snowden u. G. H. Page, Analyt. Chemistry 24, 1152 [1952].

Nicht unerwähnt seien in diesem Zusammenhang Versuche, die sich mit einem Ersatz der immerhin etwas heiklen Quecksilbertropfelektrode beschäftigen³³⁾ und darauf hinweisen, daß sowohl bei anodischer wie auch kathodischer Polarisierung auch feste Elektroden verwendet werden können, sofern nur für ausreichende Depolarisierung gesorgt wird. In der Regel handelt es sich daher um Versuche an Platin-Elektroden, die, als Punktelektroden stets nach Vorschrift hergestellt, in günstigen Fällen reproduzierbare Ergebnisse liefern. Oder es werden z. B. Mehrfachelektroden verwendet, die in rhythmischem Wechsel durch Kurzschluß mit der Bezugselektrode immer von neuem während der Aufnahme des Polarogramms entladen werden^{33).}

Neue elektrochemische Verfahren

A. Die Amperometrie

In Abkehr von aller apparatetechnischen Entwicklung in Richtung komplizierter und kompendiöser Analysengeräte ist eine Parallelentwicklung festzustellen, die mit sparsamsten Mitteln eine Steigerung der Genauigkeit und eine Beschleunigung von Analysen erstrebt. Teils wird auf Beziehungen aufgebaut, die sich aus den anfangs angeführten Grundverfahren elektrochemischer Analytik ergeben, zum andern Teil sind völlig neue Wege beschritten worden. Hier kann an erster Stelle die Amperometrie genannt werden, die, der Polarographie entlehnt, nichts anderes als eine konduktometrische Titration bei vorgeschriebenem Potential darstellt, wie Bild 7 veranschaulichen möge. Wird der Stromfluß zwischen zwei Elektroden

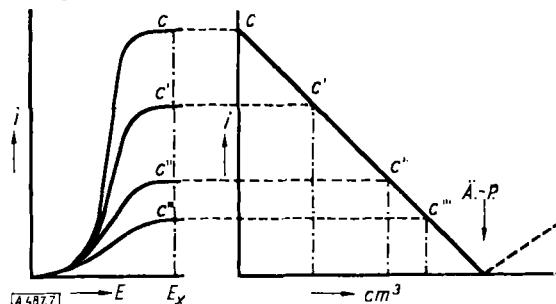


Bild 7. Prinzip der amperometrischen Titration

gemessen, denen eine Potentialdifferenz E_x angelegt ist, bei welcher der Polarisationsstrom für ein in der Lösung befindliches Metall bereits sein Maximum erreicht hat, so ist die Stromstärke eine eindeutige Funktion der Konzentration des gelösten Metalls. Es wird sogar ein von anderen reduzierbaren Substanzen unabhängiger Stromfluß gemessen, solange letztere unedler sind. Werden nun Anteile des Metallgehalts beispielsweise durch Fällung oder Komplexbildung der Lösung entzogen, so wird der Stromfluß entsprechend sinken und im Äquivalenzpunkt auf Null abfallen, ohne daß schwerer reduzierbare Substanzen entfernt werden müßten. Die Amperometrie stellt somit ein Verfahren dar, mit dem in einfachster Anordnung (vgl. Bild 8a) und auch ohne Quecksilbertropfelektrode unabhängig von der Temperatur vorzüglich titriert werden kann. Der Ersatz der Tropfelektrode durch eine rotierende oder vibrierende Platin-Elektrode gestattet außerdem die Anwendung größter Galvanometerempfindlichkeiten, da Störungen durch Kapazitätsströme entfallen. Die Genauigkeit amperometrischer Bestimmungen über-

trifft daher mit $\pm 0,1\%$ diejenige polarographischer Analysen rund um das Zehnfache.

A. Anorganische Stoffe:

Aluminium	Natriumfluorid
Antimon	Bromat ^{b)}
Arsen	Bromat ^{b)} c)
Cadmium	Jod-Thiosulfat ^{d)}
Calcium	8-Oxychinolin
Cer	Naphthochinolin
Chlor	Natriumfluorid
Chlorid	Natriumoxalat
Chrom	Pyrophosphat
Eisen	Arsenit
Eisen(II)-cyanid	Silbernitrat
Fluorid	Eisen(II)-sulfat
Indium	Bichromat für Fe^{3+} -Ionen
Jod	Kupferron für Fe^{3+} -Ionen
Kupfer	Hexamminkobalt(3)-chlorid
	Bleinitrat
	Thornitrat
	8-Oxychinolin
	Eisen(II)-cyanid
	Thiosulfat ^{d)}
Magnesium	Arsenit
Mangan	Kupferron
Nickel	Hydroxylamin und Rhodanid
Phosphat	Eisen(II)-cyanid
Silber	Dimethyl-dithiohydantoin
Silicat	8-Oxychinolin
Thallium	8-Oxychinolin-carbonsäure
Vanadat	Chinaldinsäure
Wismuth	Mercaptobenzthiazol
Wolframat	Natriumfluorid
Zink	8-Oxychinolin
	Eisen(II)-sulfat
	Pyrophosphat
	Dimethylglyoxim ^{e)}
	Eisen(II)-cyanid
	Uranylacetat
	Hexammincobalt(3)-chlorid
	Rhodanid
	Eisen(II)-cyanid
	Nitroprussid
	Sulfhydryl-Verbindungen
	Bleinitrat ^{f)}
	Jodid und Bichromat
	Eisen(II)-sulfat
	Komplexon
	8-Oxychinolin ^{m)}
	Bleinitrat
	8-Oxychinolin
	Chinaldinsäure
	Eisen(II)-cyanid ^{g)}

B. Organische Stoffe

Aminophenol	Bromat
Aminosalicylsäure	Bromat
Alkaliole	Diazobenzolsulfosäure
Cystin, Cystein	Silbernitrat
Mercapto-Gruppen	Kupfersulfat
Naphthol	Silbernitrat
Nicotin, Nornicotin	diazot. aromat. Amin ^{h)}
Penicillin (aktiv)	Wolframkieselsäure ¹⁾ k)
Phenol	Jod-Thiosulfat ¹⁾
Pyrazolon	Bromat
Sulfhydryl-Gruppe	diaz. aromat. Amin
	Silbernitrat

Tabelle I. Amperometrische Titrationen³⁴⁾

Die Zusammenstellung enthält nur Beispiele, die in dem Buch von M. v. Stackelberg³⁴⁾ nicht enthalten sind.

^{a)} In Anlehnung an Übersichten von N. H. Furman, Analyt. Chem. 23, 21 [1951] und H. A. Laitinen, Analyt. Chem. 24, 46 [1952]. Ergänzend sind zu nennen:

^{b)} N. Konopik u. K. Szlakza, Österr. Chem.-Ztg. 62, 205 [1951].

^{c)} E. D. Harris u. A. J. Lindsey, Analyst 76, 650 [1951].

^{d)} E. D. Harris u. A. J. Lindsey, Analyst 76, 647 [1951].

^{e)} W. M. Peschkowa u. S. A. Gallai, J. anal. Chem. (russ.) 7, 152 [1952].

^{f)} M. T. Berkowitsch, Betriebs-Lab. (russ.) 16, 558 [1950].

^{g)} A. A. Popel u. A. T. Marunina, Betriebs-Lab. (russ.) 16, 658 [1950].

^{h)} R. Benesch u. R. E. Benesch, Arch. Biochem. 28, 43 [1950].

ⁱ⁾ G. de Angelis, Ric. sci. 21, 62 [1951].

^{k)} C. O. Willits u. C. Ricciuti, Analyst. Chem. 23, 1712 [1951].

^{l)} B. Örtenblad, Acta chem. Scand. 4, 518 [1950].

^{m)} D. W. Blackburn u. J. E. Christian, J. Amer. Pharm. Ass., Sci. Edt. 41, 388 [1952].

³⁴⁾ M. v. Stackelberg: Polarographische Arbeitsmethoden, Berlin 1950. Vgl. auch St. Wawzonek, Analyt. Chemistry 24, 32 [1952], ein Sammelreferat über organische Polarographie mit über 200 Zitaten.

Die Amperometrie verdankt diesen Eigenschaften rasch zunehmende Verwendung. Wenn v. Stackelberg³⁴⁾ 1950 noch von einer Bewertung dieser Methode mangels Beispielen Abstand genommen hatte, so möge demgegenüber die Tabelle 1 die Fülle der in den letzten beiden Jahren erarbeiteten Anwendungen aufzeigen und den Wert der Amperometrie als Methode dokumentieren. Es ist zu erwarten, daß die amperometrische Analyse weiter steigende Bedeutung gewinnt, wenn neue Fällungs- und Komplexbildungsreaktionen amperometrisch ausgenützt und vor allem die z. T. sehr veränderten Löslichkeitsverhältnisse in nichtwässerigen Medien mitberücksichtigt werden.

B. Derivative polarographic titration und dead-stop-Verfahren

Es sind zwei weitere Analysenverfahren bekanntgeworden, die sich durch auffallende Einfachheit und gleichzeitig durch besonders ausgeprägte Äquivalenzpunktsanzeige auszeichnen. Wird beispielsweise eine Eisen(II)-sulfat-Lösung mit reiner Cer(IV)-Lösung titriert, so wird bei äquivalenten Mengen das Polarogramm der Lösung den in Bild 1 gegebenen Verlauf besitzen mit $i_{d-} = i_{d+} = 0$. Bei abweichenden Mengenverhältnissen jedoch wird diese polarographische Stufe je nach Art des Überschusses in ihrer Lage verschoben sein, und zwar zu einer von $i = 0$ verschiedenen Stromstärke. Diese durch eine Polarisierung der Elektroden verursachte Veränderung bewirkt, daß das Polarogramm die Null-Linie der Stromstärke dann in veränderter Neigung schneidet und die Größen dE/di bei $i \approx 0$ und naturgemäß auch di/dE bei $E \approx 0$ im Verlauf einer Titration starken Änderungen unterliegen und zur Beobachtung des Titrationsverlaufs herangezogen werden können.

Aus diesen Überlegungen entstanden zwei Verfahren, die als „*derivative polarographic titration*“³⁵⁾ und als „*dead-stop*-Verfahren“³⁶⁾ bekannt sind und die man vielleicht zweckmäßiger als „*Polarisationsspannungtitration*“ bzw. als „*Polarisationsstromtitration*“ bezeichnen sollte. Die Vorteile liegen auf der Hand: Es werden keinerlei Bezugs-elektroden benötigt, auch keine Elektrolytbrücken, es genügen vielmehr zwei Platinstiftelektroden, die, in die Lösung eingetaucht, entweder mit einem geringen Strom von etwa $2 \mu\text{A}$ oder mit einer kleinen konstanten Spannung von 5–10 mV versorgt werden, wie in den Bildern 8b und 8c angedeutet ist. Das hochohmige Voltmeter bzw. ein empfindliches Galvanometer vermitteln dann die Anzeige

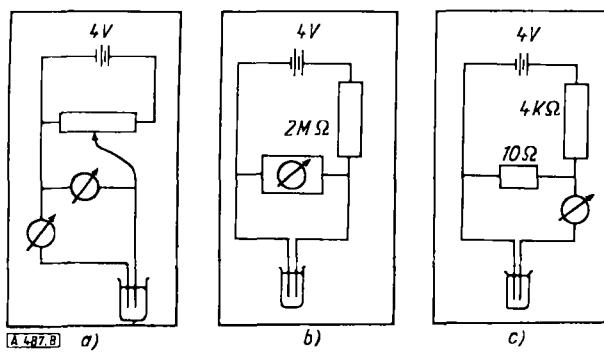


Bild 8

a) der Amperometrie; b) der „*derivative polarographic titration*“; c) der „*dead-stop*-Methode“

Die Prinzipschaltung in Bild 8c gleicht der einer amperometrischen Titration; dort werden aber Diffusionsströme bei vorgegebenem höherem Potential und nicht differentielle Änderungen beobachtet

³⁴⁾ C. N. Reilley, W. D. Cooke u. N. H. Furman, *Analyst. Chemistry* 23, 1223 [1951].

³⁵⁾ C. W. Fouk u. A. T. Bawden, *J. Amer. Chem. Soc.* 48, 2045 [1926].

des Spannungs- oder Stromstärke-Verlaufs während der Titration, die beide hervorragende Äquivalenzpunktsanzeigen liefern und bei der Polarisationsspannungtitration z. B. diejenige der potentiometrischen Titration auch in hoher Verdünnung und bei irreversiblen Systemen bei weitem übersteigen (Bild 9³⁶), so daß die Genauigkeit der

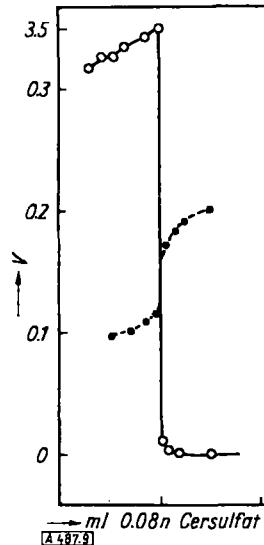


Bild 9
Äquivalenzpunktsanzeige bei Titrationen von Thiosulfat mit Cerulfat nach Reilley, Cooke u. Furman³⁵⁾
— — — potentiometrisch; - - - polarisationstitrmetrisch

Analysen erheblich gesteigert wird. Z. B. hat Furman³⁷⁾ gezeigt, daß die Titration von Glucose mit Eisen(III)-cyanid nach diesem Verfahren bei einem Gehalt von nur 20 µg in 5 ml noch auf $\pm 0,5\%$ genau möglich ist.

Die *dead-stop*-Titration hat, als ideales Anzeigeverfahren bei Karl-Fischer-Titrationen³⁸⁾, bereits weite Anwendung gefunden. In wirklich einfachster Weise gelingen so sehr präzise Wassergehaltsbestimmungen in verschiedensten anorganischen und organischen festen und flüssigen Substanzen, mittelbar auch in Gasen. Moderne p_{H} -Meßgeräte sind daher auch in der Regel mit dem hierfür notwendigen konstanten Abgriff von etwa 10 mV als „*K.-F.-Anschluß*“ ausgestattet.

C. Die Hochfrequenztitration

Die Hochfrequenztitration, bei Verwendung höchstfrequenten Wechselstroms eigentlich eine konduktometrische Titration, entwickelt sich dank elektrotechnischer Fortschritte der jüngsten Zeit zügig. Sie wurde besonders durch Blaedel und Malmstadt³⁹⁾ gefördert. Die verschiedensten Hochfrequenztitrimeter, z. T. auf verschiedenen Prinzipien aufbauend, sind beschrieben worden⁴⁰⁾. Werden z. B. zwei Oszillatoren möglichst konstanter Frequenz auf Resonanz gebracht, so wird im Fall exakten Abgleichs der Frequenzen (z. B. durch kapazitive oder induktive Abstimmung) an einem Frequenzmischer keinerlei Differenzfrequenz beobachtbar sein. Eine Differenzfrequenz

³⁷⁾ R. N. Adams, C. N. Reilley u. N. H. Furman, *Analyst. Chemistry* 24, 1200 [1952].

³⁸⁾ Vgl. Ref. v. J. Mitchell Jr., ebenda 23, 1069 [1951].

³⁹⁾ W. J. Blaedel u. H. V. Malmstadt, ebenda 22, 734, 1413 [1950].

⁴⁰⁾ K. Anderson, E. S. Bettis u. D. Revinson, *Analyst. Chemistry* 22, 743 [1950]. P. W. West, T. S. Burkhalter u. L. Broussard, ebenda 22, 469 [1950]. J. L. Hall u. J. A. Gibson Jr., ebenda 23, 966 [1951]; vgl. Ref. in *Chem.-Ing.-Techn.* 24, 636 [1952]. H. Boucke, *Elektron. Wiss. Techn.* 5, 5 [1951]. J. L. Hall, *Analyst. Chemistry* 24, 1244 [1952]. F. Klutke, *ATM* 176, T 98–99 [1950]. Z. Naturforsch. 5b, 441 [1950]; *Dechema Monogr.* 17, [1950]. G. G. Blake, *Analyst* 75, 32 [1950] u. 76, 241 [1951]. R. B. Fischer u. D. J. Fischer, *Analyst. Chemistry* 24, 1458 [1952]. M. Ishibashi, T. Fujinaga u. M. Mitamura, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto* 26, 24 [1951].

wird jedoch unverzüglich dann auftreten, wenn bei unverändertem „Bezugsoszillator“ Kapazität oder Induktion des „Arbeitsoszillators“ verändert werden. Wird nun z. B. nach Blaedel und Malmstadt³⁹) der Kondensator des Arbeitsoszillators so gestaltet, daß er, wie in Bild 10 skizziert, ein Titrationsgefäß beherbergt, und wird die Zusammensetzung einer darin befindlichen Lösung verändert,

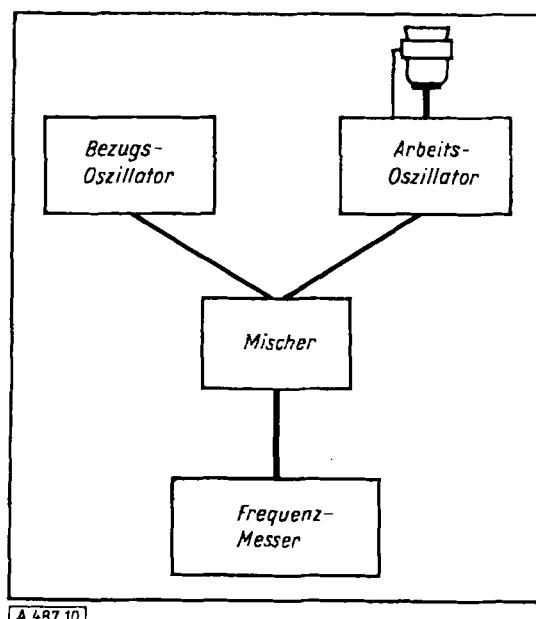


Bild 10
Prinzipschaltbild der Hochfrequenztitration nach Blaedel u. Malmstadt³⁹)

so bedeutet dies in jedem Fall eine Änderung der Kapazität und Impedanz dieses Oszillators, so daß eine diesem Eingriff entsprechende Differenzfrequenz meßbar wird. Natürlich ist eine Hochfrequenztitration nicht auf die Beobachtung einer solchen Differenzfrequenz beschränkt. Sämtliche durch einen Eingriff in die Lösung bewirkten Änderungen im Oszillatorkreis können zur Ermittlung eines Äquivalenzpunktes herangezogen werden. Allerdings hat sich das von Blaedel und Malmstad angewendete Verfahren als sehr zweckmäßig erwiesen.

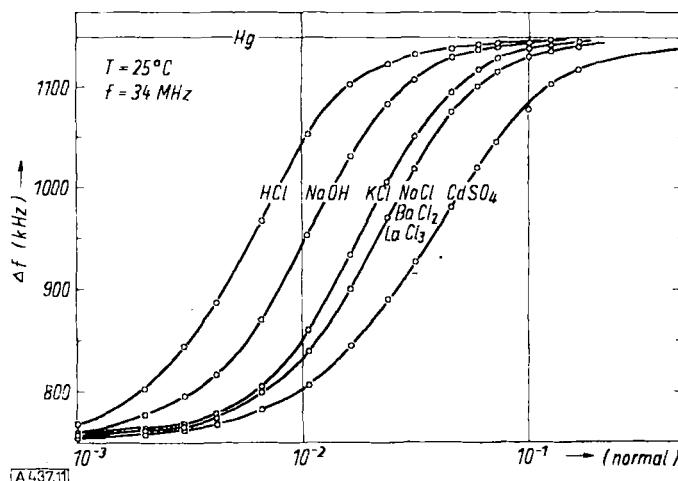


Bild 11
Abhängigkeit der Differenzfrequenz von Natur und Konzentration eines Elektrolyten

Für die Titration ist die Wahl der Grundfrequenz entscheidend: Zur Beobachtung von Leitfähigkeitsunterschieden sind bei hohen Konzentrationen auch höchste

Frequenzen erforderlich⁴¹). Es liegt auf der Hand, daß unter diesen Umständen der Hochfrequenztitration je nach verwendeter Grundfrequenz auch ein optimaler Anwendungsbereich eigentlich ist, in welchem Mischfrequenzänderungen besonders gut ablesbar sind. In Bild 11 sind einige Messungen als Beispiel wiedergegeben⁴²), aus denen hervorgeht, daß z. B. für ein 35 MHz-Titrimeter dieser Bereich größter Empfindlichkeit bei wässriger Salzsäure-Lösung im Gebiet $2 \cdot 10^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{-2}$ normaler Lösungen liegt und daß er von Elektrolyt zu Elektrolyt natürlich wechselt. Sollen höher konzentrierte, etwa 0,01 bis 1 n Lösungen titriert werden, dann ist eine Frequenz von etwa 350 MHz notwendig. Der Bau derartiger Titrimeter stößt allerdings noch auf verschiedene Schwierigkeiten, insbesondere bezüglich der Frequenzkonstanz³⁹). Wird die Ionenkonzentration durch Titration, d. h. durch Fällung oder Komplexbildung verändert, oder werden, wie bei der Acidimetrie, Ionen hoher Beweglichkeit durch langsame Ionen ausgetauscht und wird diese Titration durch laufende Bestimmung der Differenzfrequenz verfolgt, so erhält man Titrationskurven, in denen Äquivalenzpunkte durch deutliche Knickpunkte angezeigt werden (s. Bilder 12 und 13). Da es grundsätzlich keine Rolle spielt, durch

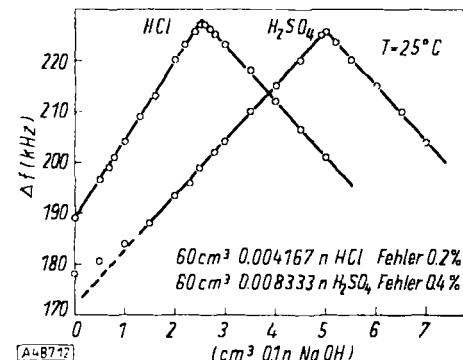


Bild 12
Hochfrequenztitration von Salzsäure und Schwefelsäure mit Natronlauge

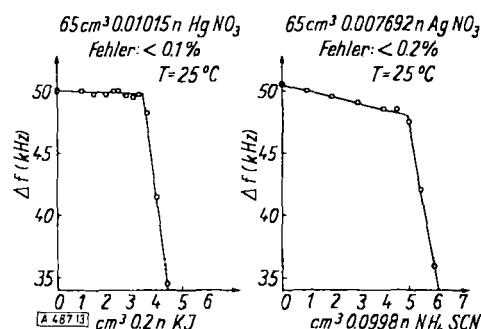


Bild 13
Hochfrequenztitration von Quecksilber(I)-nitrat mit Kaliumjodid und von Silbernitrat mit Ammoniumrhodanid

welchen Vorgang die Leitfähigkeit der Meßlösung verändert wird, lassen sich darüber hinaus mittels Hochfrequenztitrimeters z. B. auch Löslichkeitsgrenzen bestimmen, wie Bild 14 zeigt. Insbesondere für Löslichkeitsbestimmungen in nichtwässerigen Medien dürften derartige Messungen von Interesse sein, da der Differenzfrequenz

⁴¹) J. L. Hall, Analyt. Chemistry 24, 1236 [1952]. W. J. Blaedel, H. V. Malmstadt, D. L. Petitjean u. W. K. Anderson, ebenda 24, 1240 [1952].

⁴²) Die in den Abbildungen 11–14 wiedergegebenen Versuche wurden von R. Huber ausgeführt. Auch über diese wird in Kürze berichtet werden.

quenzhub, d. h. also die Meßempfindlichkeit in Lösungsmitteln niedriger Dielektrizitätskonstante infolge Überlagerung eines DK-Effektes noch größer ist.

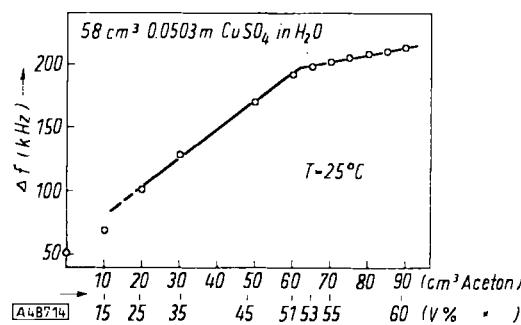


Bild 14

Bestimmung der Löslichkeitsherabsetzung für Kupfersulfat in Wasser durch Zusatz von Aceton

Die Hochfrequenztitration bietet als Analysenverfahren eine ganze Reihe von Vorteilen: Nicht allein, daß der Bau eines solchen Gerätes einfach ist und sich kompendiöse Geräte erübrigen. Es steht hier eine Methode zur Verfügung, die „elektrodenlos“ arbeitet, in der also jeglicher Angriff seitens einer Lösung auf Elektroden (Korrosion, Polarisation, Überspannung usw.) entfällt, da die Elektroden sich als Kondensatorplatten außerhalb der Meßlösung befinden. Da der Äquivalenzpunkt geradlinig interpolierbar ist, besitzt das Verfahren auch hohe Genauigkeit⁴³⁾, ein Vorteil, der durch Auswahl geeigneter Verdünnungen stets voll ausgenutzt werden kann. So sind bereits Titrationen ausgeführt worden, die konduktometrisch wegen allzu hoher Verdünnung nicht gut gelingen, hier aber vorzügliche Ergebnisse liefern. Es sei hier nur auf die Titration von Be^{44}), Th^{45}), Ca^{46}), Mg^{47}), SO_4^{47} und Cl^{48}) als Beispiele hingewiesen. Eine automatische Registrierung der Titrationskurven ist ebenfalls möglich⁴⁹⁾ und trägt nicht unerheblich zur Vereinfachung des Verfahrens bei.

Nicht unerwähnt bleibe, daß die Abhängigkeit des Frequenzhubs von der Dielektrizitätskonstante auch die Bestimmung dieser Konstante ermöglicht. So ist z. B. die Bestimmung des Wassergehaltes in Alkohol⁵⁰) und in Benzol-Methyläthylketon-Gemischen⁵¹) nach diesem Verfahren mit guter Genauigkeit möglich.

D. Die Coulometrie

Geht man davon aus, daß gleiche Strommengen stets äquivalente Mengen chemischer Substanzen zersetzen, und daß je Äquivalent ein Faraday erforderlich ist, so läßt sich natürlich auch ein „elektrolytisches“ Titrationsverfahren aufbauen, das man auch als „coulometrische Titration“ bezeichnet. Auch dieses Verfahren hat sich erst zunehmend einbürgern können, nachdem die Fortschritte der Elektrotechnik den Bau von Geräten ermöglichte, mit deren Hilfe über lange Zeiten auf Zehntel Promille konstante Stromstärken erzeugt werden können⁵²). Seitdem hat die Coulometrie ihrer erstaunlichen Leistungsfähigkeit wegen nicht unerhebliches Aufsehen erregt.

- ⁴³⁾ W. J. Blaedel u. H. V. Malmstadt, *Analyst. Chemistry* **24**, 455 [1952].
- ⁴⁴⁾ K. Anderson u. D. Revinson, ebenda **22**, 1272 [1950].
- ⁴⁵⁾ W. J. Blaedel u. H. V. Malmstadt, ebenda **23**, 471 [1951].
- ⁴⁶⁾ F. W. Jensen, G. M. Watson u. L. G. Vola, ebenda **23**, 1327 [1951].
- ⁴⁷⁾ O. I. Milner, *Analyst. Chemistry* **24**, 1247 [1952].
- ⁴⁸⁾ W. J. Blaedel u. H. V. Malmstadt, ebenda **22**, 1410 [1950].
- ⁴⁹⁾ Dieselben, ebenda **24**, 450 [1952].
- ⁵⁰⁾ P. W. West, P. Senise u. T. S. Burkhalter, ebenda **24**, 1250 [1952].
- ⁵¹⁾ P. W. West, T. Robichaux u. T. S. Burkhalter, ebenda **23**, 1625 [1951].
- ⁵²⁾ C. N. Reilley, R. N. Adams u. N. H. Furman, ebenda **24**, 1044 [1952].

Wird eine Elektrolytlösung eine bestimmte Zeit mit genau bekannter Stromstärke elektrolysiert und werden die Elektrodenräume entweder mittels Elektrolytbrücke oder durch Diaphragmen oder schließlich auch durch andere apparative Kunstgriffe voneinander getrennt, dann ist es möglich, beispielsweise in einer Sulfat-Lösung eine genau bekannte Hydroxylionen-Konzentration zu erzeugen, die zur Neutralisation einer in der gleichen Lösung befindlichen Säure dienen kann. Enthält die Lösung außerdem einen unzersetzbaren Indikator, oder verwendet man zur p_H -Anzeige eine Hilfskette, so wird Farbumschlag bzw. der p_H -Wert des Äquivalenzpunktes dann erreicht sein, wenn die hindurchgeschickte Strommenge dem Säureäquivalent gleich ist. Damit steht aber ein Titrationsverfahren zur Verfügung, in welchem die Stromstärke der Konzentration und die gemessene Zeit des Stromdurchgangs dem Volumen einer Standard-Titerlösung entspricht, d. h. eine Methode, zu deren Anwendung weder Standardlösungen noch Büretten erforderlich sind.

Eine elektrolytische Konzentration kann allerdings nur dann exakt gelingen, wenn keinerlei Stromverluste als Stromwärme oder durch Nebenreaktionen auftreten. Sollen sie vermieden werden, so wird bei kleinen Stromstärken in erster Linie quantitativer Umsatz zu erwarten sein. Die Elektrolyse ist dann mit kleinen Substanzmengen in gut messbaren und nicht zu langen Zeiten ausführbar, so daß die Coulometrie speziell als vorzügliches Mikroanalyseverfahren anzusprechen ist. Wie die Praxis erwiesen hat, spielt es dabei eine grundsätzlich nur untergeordnete Rolle, ob das Reagens im Elektrolyten selbst oder außerhalb oder gar ohne äußere Stromquelle mit Hilfe eines galvanischen Elementes im Elektrolyten selbst erzeugt wird. Für jede dieser Abarten sind Beispiele bekannt geworden, die auch bei Titration kleinster Mengen von erstaunlicher Exaktheit zeugen und über die auch in dieser Zeitschrift bereits mehrfach berichtet wurde⁵³⁾.

Aus der Fülle der inzwischen bekanntgewordenen Beispiele⁵⁴⁾ bzgl. der Präzision dieser Methode seien zur Veranschaulichung nur folgende herausgegriffen: Mit anodisch im Elektrolyten erzeugten Ce^{4+} konnten Eisen(II)-Ionen (5–50 mg) auf 0,7% genau titriert werden⁵⁵⁾, und die Bestimmung von Mangan ist mit Eisen(II)-Ionen sogar in submikroanalytischen Mengen von 1–5 μg im Liter auf 5% genau gelungen⁵⁶⁾, d. h. in bisher unerreichter Verdünnung. Besonders anschaulich aber sind in diesem Zusammenhang Analysen von Silber-Lösungen, aus denen auch die Ausbaufähigkeit coulometrischer Analysen erkennbar wird: Da die elektrolytische Silber-Abscheidung nicht ohne Störung, d. h. nicht mit 100 proz. Stromausbeute gelingt, wird Silber zunächst — mit einer Hilfselektrode als Indikator — mit überschüssiger Strommenge reduziert. Dann aber wird auf eine Auflösung des Silbers ohne äußere Stromquelle umgeschaltet und die Stromstärke-Zeit-Kurve gemessen und integriert. Absolut 10^{-10} g Silber sind auf diese Weise quantitativ erfaßt worden⁵⁷⁾, d. h. weniger, als der Nachweisgrenze einer Tüpfelreaktion nach Feigl entspricht.

- ⁵³⁾ W. Oelsen, G. Graue u. H. Haase, *diese Ztschr.* **63**, 557 [1951]. W. Oelsen u. G. Graue, ebenda **64**, 24 [1952]. W. Oelsen, H. Haase u. G. Graue, ebenda **64**, 76 [1952].
- ⁵⁴⁾ Als neuere Beispiele seien genannt: Ce, Cr, Mn und V: L. Meites, *Analyst. Chemistry* **24**, 1057 [1952]. V: N. H. Furman, C. N. Reilley u. W. D. Cooke, ebenda **23**, 1665 [1951]. Ti: R. P. Buck, P. S. Farrington u. E. H. Swift, ebenda **24**, 1195 [1952]. Säuren u. Basen: D. DeFord, J. N. Pitts u. C. J. Johns, ebenda **23**, 941, 938 [1951]. W. N. Carson u. Roy Ko, ebenda **23**, 1019 [1951]. N. H. Furman, W. D. Cooke u. C. N. Reilley, *Analyst. Chemistry* **23**, 345 [1951].
- ⁵⁵⁾ W. D. Cooke, C. N. Reilley u. N. H. Furman, ebenda **24**, 205 [1952].
- ⁵⁶⁾ S. S. Lord jr., R. O'Neill u. L. B. Rogers, ebenda **24**, 209 [1952].

Die automatische Titration

Der Fortschritt der Elektrotechnik hat alte Träume des Analytikers von neuem aufleben lassen und sie sogar verwirklicht: Es sind Geräte erstellt worden, mit deren Hilfe durch Betätigung eines Knopfes eine Analyse gestartet werden kann, die dann selbsttätig bis zu Ende ausgeführt und gleichzeitig registriert wird. Es sind darüber hinaus Einrichtungen konstruiert worden, die unter Zuhilfenahme elektrochemischer Beziehungen die automatische Überwachung und Regelung ablaufender Prozesse ermöglichen und in diesem Zusammenhang z. T. wenigstens ebenfalls als automatische Titrationsverfahren angesprochen werden können. Einige Beispiele mögen dies illustrieren:

Es liegt nahe, daß die Automatisierung von Analysen bei elektrolytischen Titrationsverfahren verhältnismäßig einfach gelingt, insbesondere da hierbei die mechanische Regelung eines Zuflusses aus einer Bürette entfällt. Die Abschaltung des Elektrolysestromes geschieht automatisch über ein Relaisystem, sobald eine bestimmte, zuvor einstellbare Spannung an einer Hilfskette angezeigt wird. Gleichzeitig wird die Zeit automatisch gestoppt. Wird stets die gleiche Stromstärke verwandt, dann genügt sogar lediglich die Zeitmessung, d. h. der Zeitmesser kann direkt in Äquivalenzen geeicht sein. *DeFord*⁵⁸) hat in dieser Weise z. B. absolut 1 mVal Säure in 150 ml auf 2–3% genau titriert. Wird vorgesehen, daß die Äquivalenzpunktsanzeige mittels Glaselektrode hinreichend verstärkt werden kann (Umwandlung in Wechselspannung mittels Vibrationskonden-

⁵⁸) D. DeFord, C. J. Johns u. J. N. Platts, *Analyst. Chemistry* 23, 941 [1951].

sator, Verstärkung und Gegenkopplung einer Kompen-sationsspannung), dann sind auch übliche Titrationsverfahren durch Hilfsmotore betätigten Regelbüretten⁵⁹) möglich und es können gleichzeitig Titrationskurven registriert werden, die in ihrer Genauigkeit coulometrischen Titrationsverfahren nicht nachstehen⁶⁰). Das gleiche gilt für Redoxtitrationen, deren Äquivalenzpunktsanzeige ebenfalls mittels Hilfskette möglich ist: 3–4 mg Eisen in 5 ml sind von *Wise*⁶¹) in einer automatischen Apparatur mit Cersulfat oder Kaliumpermanganat auf 1% genau bestimmt worden.

Es erübrigt sich, weitere Beispiele anzuführen. Seitdem die Zellspannung auch hochempfindlicher Ketten hinreichend verstärkt werden kann und ohne Belastung der Kette auch zu Schaltvorgängen herangezogen wird, hat sich die Verwendung von Hilfsketten als Kernstück zur Steuerung und damit zur automatischen Titration vorzüglich bewährt und zur Konstruktion mannigfaltigster Geräte Anlaß gegeben. Auch ist die Automatisierung naturgemäß nicht auf rein elektrochemische Analysen beschränkt geblieben. Sie ist im Begriff, sich in noch unabschbarer Entwicklung ein überaus weites Anwendungsbereich zu erobern⁶²). Wieweit diese Mechanisierung von Analysen einen wissenschaftlichen Fortschritt bringen kann, muß allerdings erst die Zukunft beweisen.

Eingeg. am 20. Februar 1953 [A 487]

⁵⁹) J. J. Lingane, ebenda 20, 285 [1948] u. 21, 497 [1949]. A. Juliard u. J. van Cakenbergh, *Analyst. Chim. Acta* 2, 542 [1948].

⁶⁰) K. A. Kraus, R. W. Hohnberg u. C. J. Borkowski, *Analyst. Chemistry* 22, 341 [1950]. C. F. Jacobsen u. J. Leonis, C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Ser. Chim. 27, 333 [1951].

⁶¹) E. N. Wise, *Analyst. Chemistry* 23, 1479 [1951].

⁶²) Vgl. zusammenfassende Ref. G. D. Patterson, Jr. u. M. G. Mellon, ebenda 23, 101 [1951]; 24, 131 [1952].

Zuschriften

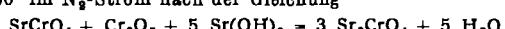
Über Verbindungen anomaler Wertigkeit von Chrom, Mangan, Eisen und Kobalt¹⁾

Von Prof. Dr. SCHOLDE R

Institut für Anorganische Chemie der TH. Karlsruhe

Bei diesen Untersuchungen entspricht die „Wertigkeit“ der Zahl der vom Metallatom abgegebenen Elektronen; die Bestimmung der Oxydationsstufe geschah jodometrisch. Der Begriff der „anomalen“ Wertigkeit kann einerseits von der Elektronenkonfiguration aus, andererseits auf Grund der experimentellen Erfahrungen diskutiert werden. Für die Darstellung der Verbindungen sind Erdalkalihydroxometallate als Ausgangsstoffe besonders geeignet. In diesem Zusammenhang wurden die Hydroxosalze $\text{Ba}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2$ und Ba_2 - bzw. $\text{Sr}_2[\text{Fe}(\text{OH})_6]_2$ neu dargestellt.

Erdalkalichromate (IV). Läßt man ein Gemisch von $\text{Ba}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2$ und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in reinstem N_2 bei etwa 900° reagieren, so bildet sich leuchtend grünes Bariumorthochromat(IV), Ba_3CrO_4 . Die Oxydation von Cr(III) zu Cr(IV) wird durch den bei der Reaktion frei werdenden H_2O -Dampf bewirkt; der gleichzeitig entstehende Wasserstoff kann quantitativ erfaßt werden. Die analoge Sr-Verbindung Sr_2CrO_4 ist auf diesem Wege nicht erhältlich. Ihre Darstellung gelingt durch Symproportionierung bei 900° im N_2 -Strom nach der Gleichung



Verwendet man überschüssiges $\text{Sr}(\text{OH})_2$, so kann dieses nach Beendigung der Reaktion durch Methanol quantitativ entfernt werden. Ba_3CrO_4 setzt sich bei 1000° C mit einem weiteren Mol $\text{Ba}(\text{OH})_2$ unter Bildung der Verbindung Ba_8CrO_6 um, während dieser Verbindungstyp mit Strontium nicht nachgewiesen werden konnte.

Erdalkalichromate (V). Die tert. Chromate(V) des Bariums und Strontiums $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$ bzw. $\text{Sr}_3(\text{CrO}_4)_2$ erhält man als blau-schwarze, mikrokristalline Pulver bei der thermischen Umsetzung von Erdalkalichromat(IV) mit der berechneten Menge Erdalkalikarbonat, -Hydroxyd bzw. -Oxyd im N_2 -Strom (Temp. 600° bis 1000° C). Das Röntgendiagramm von $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$ ist mit dem von $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ weitgehend identisch. Die mit $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$ von W. Klemm-Münster durchgeführte magnetochemische Messung bestätigte ausgezeichnet die 5-Wertigkeit des Chroms in den angeführten Verbindungen. Setzt man die Chromate(VI) des Bariums

und Strontiums unter geeigneten Bedingungen im Stickstoff-Strom mit überschüssigem $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{Sr}(\text{OH})_2$ um, so ist es möglich, Chromate(V) vom Typus des Hydroxylapatits zu erhalten, z. B. $\text{Ba}_6(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$. Das überschüssig vorhandene Erdalkalihydroxyd bzw. -Oxyd kann durch Extraktion mit Methanol entfernt werden. Die Identifizierung dieses Hydroxyl-Chromapatits wurde nicht nur analytisch, sondern vor allem auch röntgenographisch ausgeführt.

Manganate(V). Die Alkalimanganate(VI) des Natriums und Kaliums wurden zunächst sehr rein dargestellt; bei der Untersuchung der thermischen Zersetzung von K_2MnO_4 ergab sich, daß dabei vorzugsweise nach Maßgabe des vorhandenen Kaliums Kaliummanganat(V) K_3MnO_4 entsteht, neben höherem Manganoxyd und wenig K_2MnO_5 . Entsprechend können die reinen, wasserfreien Alkalimanganate(V) K_3MnO_4 und Na_3MnO_4 thermisch aus Alkalimanganat(VI) und Alkalihydroxyd oder MnO_2 und Alkalihydroxyd im Sauerstoff-Strom als dunkelgrüne, mikrokristalline Pulver dargestellt werden. Die Untersuchungen über die thermische Zersetzung der Alkalimanganate(VI) und die thermische Darstellung der Alkalimanganate(V) lieferten gleichzeitig ein klares Bild der Vorgänge bei der technischen Manganatschmelze. Bei der üblichen Schmelze mit Kaliumhydroxyd bildet sich meist ein Gemisch von Kaliummanganat(VI) und Kaliummanganat(V). Die vollständige Überführung von Braunstein in Kaliummanganat(VI) gelingt nur bei Anwesenheit von Wasserdampf, wie schon die eingehenden Untersuchungen H. J. Schlesinger und Mitarbeitern²⁾ gezeigt haben. Unter entsprechenden Versuchsbedingungen kann auf diesem Wege auch reines Kaliummanganat(V) gewonnen werden, das durch thermische Behandlung mit feuchtem O_2 quantitativ in Manganat(VI) + KOH übergeführt werden kann. Dagegen ist es nach den bisherigen Versuchen kaum möglich, bei der entsprechenden Natriumhydroxyd-Schmelze Manganat(VI) zu erhalten; vielmehr bildet sich stets Natriummanganat(V), das dann bei der Laugung der Schmelze in Natriummanganat(VI) und Braunstein disproportioniert.

Smaragdgrünes Bariummanganat(V) bildet sich leicht, wenn ein Gemisch von Manganoxyd + Bariumhydroxyd bei 700° bis

¹⁾ H. J. Schlesinger, R. D. Mullinix u. S. Popoff, *Ind. Engng. Chem.* 11, 317 [1919]. H. J. Schlesinger, V. T. Jackson u. E. E. Cordrey, ebenda 16, 53 [1923].

²⁾ Vgl. auch W. Klemm, diese Ztschr. 83, 396 [1951].