

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

Eine Stelle, analog der Organisation für Ultrarotspektrogramme, stellt für jede Verbindung eine Karte aus, wobei 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 Analysemethoden 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, Polarisations-titrationen, die Hochfrequenztitration und die Coulometrie. Auf automatische Titrationsverfahren wird hingewiesen.

Das Ziel elektrochemischer Analyseverfahren ist die Bestimmung eines Resultats aus den Beziehungen zwischen Stromstärke, Spannung und Widerstand in Lösungen, ein Zusammenhang, der übersichtlich durch die Beziehung<sup>1)</sup>

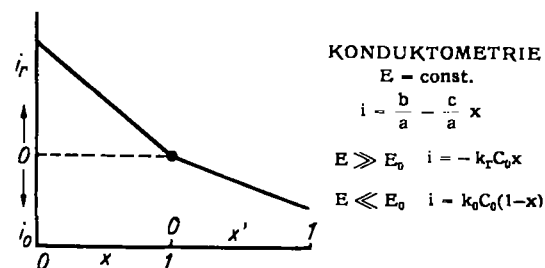
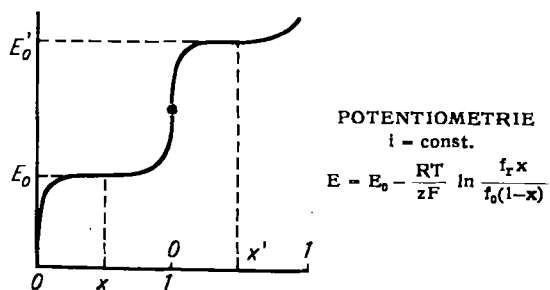
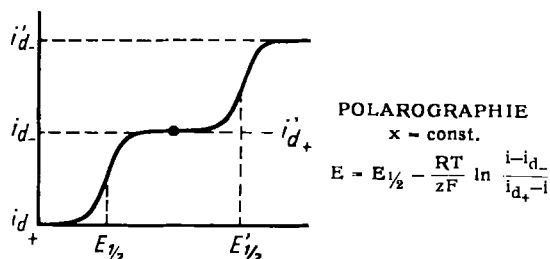
$$E = E_0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{f_r k_0}{f_0 k_r} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{i + k_r \times C_0}{k_0(1-x)C_0 - i} \dots (1)$$

wiedergegeben ist. Hier bedeutet  $C_0$  die Konzentration eines Oxydants, 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 eingezeichneten Kurven veranschaulichen gleichzeitig das Prinzip der polarographischen Analyse und das Zustandekommen von Äquivalenzpunkten bei potentiometrischen und konduktometrischen Titrationen.

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

a) an Erweiterungen der Anwendung durch neue Reagenzien,



[A 487.1]

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.

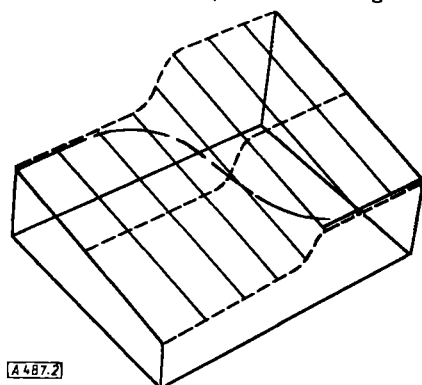


Bild 2  
Räumliche Darstellung der Abhängigkeit von Stromstärke, Spannung und Konzentration in verdünnten Lösungen, nach Reilley<sup>1)</sup>

### 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  $10^8$  Ohm auf 1 % genau erfaßt werden. Es gibt sogar Konduktoskope, deren Ableseempfindlichkeit so groß ist, daß eine Temperaturänderung von nur  $1^\circ$ , d. h. also eine Leitwertänderung von etwa 2 % bereits den Vollausschlag des Anzeigeelements bewirkt. Soll die Ableseempfindlichkeit voll ausgenutzt werden, so muß daher eine Temperaturkonstanz von 0,005° sichergestellt sein<sup>2)</sup>.

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 ermitteln<sup>3)</sup>.

Natürgemäß zieht dies auch eine nicht unbeträchtliche Erweiterung der Verwendbarkeit konduktometrischer Messungen nach sich. Es ist daher nicht allein ein Ausbau konduktometrischer Titrations 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 Lösungen<sup>4)</sup> oder Messungen an Poly- oder Bolaform-Elektrolyten<sup>4), 5)</sup> oder sei es die Untersuchung an komplizierteren Lösungsgleichgewichten<sup>6)</sup>.

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

<sup>2)</sup> *Metrohm-Bulletin* 1, Nr. 4 [1951].

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

<sup>4)</sup> R. M. Fuoss, *Discuss. Faraday Soc.*, 1951, 125.

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

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

<sup>7)</sup> 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 kann<sup>7)</sup>. 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 worden<sup>7-10)</sup>. 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<sup>8, 10)</sup> 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 Störfrequenzen und schließlich auch die Forderung nach beträchtlich erhöhter Temperaturkonstanz bei der Messung. So wird z. B. bei Verwendung abgeschirmter Glaselektroden ausreichende Nullpunktkonstanz und damit präzise Äquivalenzpunktanzeige 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  $1^\circ$  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 Titrations an der Glaselektrode in wasserfreien Medien nur dann gelingen, wenn die Glaselektrode zuvor gewässert ist, wie es mehrfach auch beschrieben wurde. Tatsächlich

<sup>7)</sup> E. Greuter, *Chimica* 6, 204 [1951].

<sup>8)</sup> A. Kuntze, *Dechema Monogr.* 14, 136 [1950].

<sup>9)</sup> A. Kuntze, *Chem. Ing. Techn.* 27, 517 [1951].

<sup>10)</sup> W. Ingold, *Chimica* 6, 196 [1951].

gelingen jedoch derartige Titrations 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 wiedergegeben<sup>11)</sup>. Zwar sind in reinstem

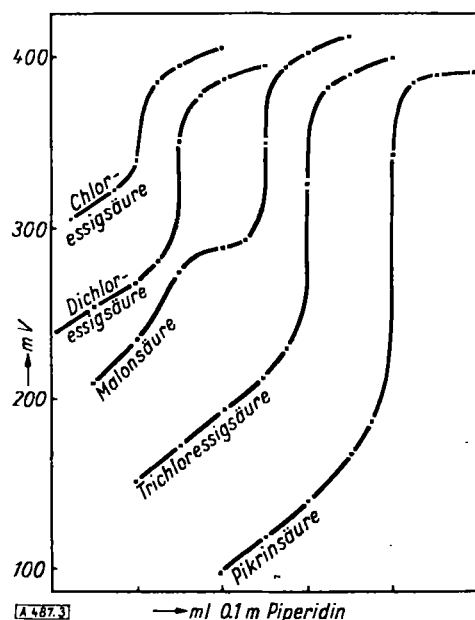


Bild 3  
Potentiometrische Titration schwacher Säuren in wasserfreiem Methanol mit Piperidin an der Glaselektrode

Methanol, wie auch aus Messungen in wasserarmen Lösungen bekannt ist<sup>12)</sup>, 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

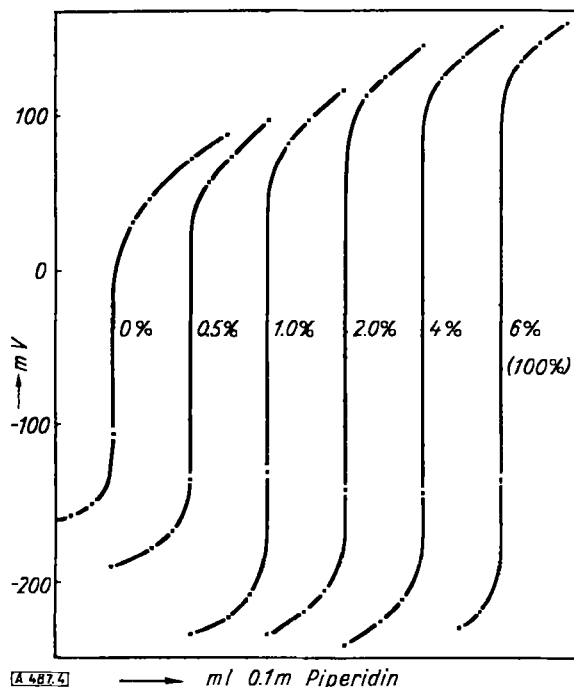


Bild 4  
Einfluß des Wassergehalts auf die Titrationskurve von Pikrinsäure mit Piperidin in wasserfreiem Methanol an der Glaselektrode

<sup>11)</sup> W. Raehs, Dissertat. TH. Aachen 1951.

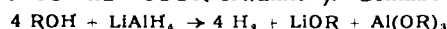
<sup>12)</sup> L. Kratz: Die Glaselektrode u. ihre Anwendungen, Vlg. Steinkopff 1950.

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 möge<sup>11)</sup>. 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 dar<sup>13)</sup>.

Es nimmt nicht wunder, daß sich die Glaselektrode steigend auch in nichtwässrigen Lösungen als Wasserstoff-Elektrode einbürgert, besonders da gezeigt werden konnte, daß sie auch reversibel arbeitet<sup>14)</sup> 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 Glykolmonomethyläther<sup>15)</sup>, hinreichend schnell verläuft.

Messungen an der Glaselektrode in nichtwässrigen 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. Ameisensäure<sup>16)</sup> und vor allem Essigsäure<sup>17)</sup> 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<sup>17, 18)</sup>. Auf neue Versuche zur Deutung des  $p_H$  in nichtwässrigen Lösungen sei hingewiesen<sup>19, 20)</sup>.

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.  $OH$ -,  $-NH_2$ ,  $>CO$  und  $-COOR$  erwähnt<sup>21)</sup>. Gemäß:



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

<sup>14)</sup> A. Kirrmann u. T. Yvernault, Bull. Soc. Chim. France 16, 538 [1949]. N. A. Ismailow u. Belfowa, J. allg. Chem. (russ.) 8, 1873 [1938].

<sup>15)</sup> W. Ingold, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 36/37, 276 [1951].

<sup>16)</sup> A. M. Schkodina, N. A. Ismailow u. N. P. Dsjuba, J. anal. Chem. (russ.) 6, 273 [1951]; ref. Chem. Zbl. 1952, 5946.

<sup>17)</sup> 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. Schkodina 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. Ruliffson u. F. D. Tümmeler, Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. 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].

<sup>18)</sup> J. C. James u. J. G. Knox, Trans. Faraday Soc. 16, 254 [1950]. N. A. Ismailow, J. physik. Chem. (russ.) 24, 321 [1950].

<sup>19)</sup> A. Levasseur, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228, 1648 [1949].

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

<sup>21)</sup> 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  $\text{LiAlH}_4$ -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  $\text{LiAlH}_4$  als Reagenz bei der potentiometrischen Titration sehr schwacher Säuren gut bewährt<sup>22)</sup>.

### 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. Schwingkontaktumformer und Vibrationskondensatoren haben den Bau vorzüglicher Registrierpolarographen ermöglicht<sup>23)</sup>. 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 geworden<sup>24)</sup>. Vor allem die Verwendung von Tetraalkylammoniumsalzen als Leitsalze an Stelle der üblichen Alkalimetallverbindungen hat die Zahl der an der Quecksilbertropfenelektrode 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 lassen<sup>25)</sup>.

Gerade im Hinblick auf kinetische Untersuchungen hat sich, auf den ersten qualitativen Untersuchungen von *Heyrovsky* und *Foreijt*<sup>26)</sup> aufbauend, in der Polarographie eine neue Arbeitsrichtung besonders entwickelt: Die oszillographische Polarographie. Unter starker Inanspruchnahme moderner Elektrotechnik wird hier die Aufnahme von Polarogrammen mittels Oszillograph 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 geworden<sup>27)</sup> 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 wurden<sup>28)</sup>, einmal mit einer auf den

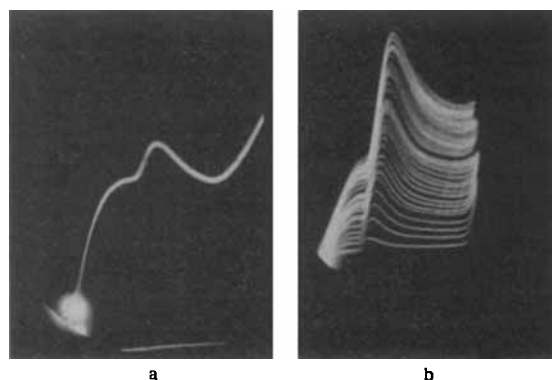


Bild 5  
Oszillographisches Polarogramm von Cadmium-Lösungen in 1 m Kaliumchlorid-Lösung

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

Quecksilbertropfenfall abgestimmten, 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 *Delahaye*<sup>29)</sup> diskutierten Fehlerquellen in der oszillographischen Polarographie für quantitative Untersuchungen kein Hindernis mehr darzustellen brauchen und

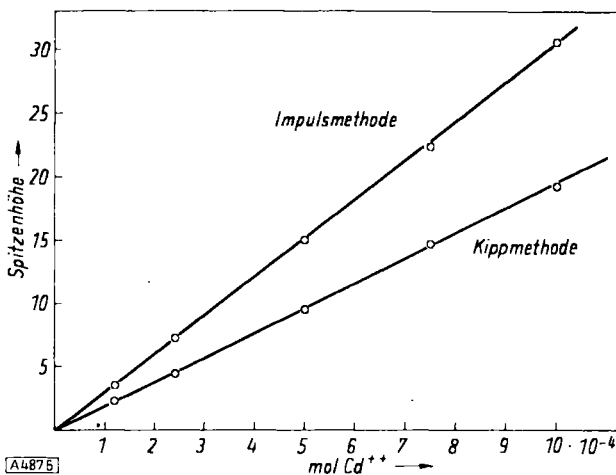


Bild 6  
Eichkurve für Cadmium in 1 m Kaliumchlorid-Lösung aus oszillographischen Polarogrammen unter den in Bild 5 angegebenen Bedingungen

eliminierbar sind. Die Zukunft muß zeigen, wieweit 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 Tropfenelektroden<sup>30)</sup> ist jedoch auf jeden Fall überflüssig. Im übrigen ist für auf den Tropfenfall abgestimmte Oszillogramme auch die Frage einer Registrierung bereits gelöst worden<sup>31)</sup>.

<sup>22)</sup> T. Higuchi, J. Concha u. R. Kuramoto, ebenda 24, 685 [1952].  
<sup>23)</sup> W. Hans, Chem.-Ing.-Techn. 23, 425 [1951]. Ergänzend sei hingewiesen auf: G. F. Reynolds, Analyt. Chim. Acta 6, 567 [1952].

<sup>24)</sup> J. J. Lingane, Analyt. Chemistry 23, 86 [1951].

<sup>25)</sup> K. Cruse, Chemiker-Z. 74, 278, 292, 320 [1950].

<sup>26)</sup> J. Heyrovsky u. J. Foreijt, Z. physik. Chem. 193, 77 [1943]. J. Heyrovsky, Proc. Int. Congr. Pure a. Appl. Chem. 11, 481 [1947].

<sup>27)</sup> J. E. B. Randles, Trans. Faraday Soc. 44, 322, 327 [1948] — Impulsmethode. P. Delahay, J. Physic. Coll. Chem. 53, 1279 [1949] u. 54, 402, 630 [1950] — Kippmethode. F. C. Snowden u. H. T. Page, Analyt. Chemistry 22, 969 [1950] — Impulsmethode.

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

<sup>29)</sup> 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].

<sup>30)</sup> S. T. Payne, Analyt. Chim. Acta 3, 686 [1949].

<sup>31)</sup> 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 beschäftigen<sup>32)</sup> 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 Platinelektroden, 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<sup>33)</sup>.

## Neue elektrochemische Verfahren

### A. Die Amperometrie

In Abkehr von aller apparatetechnischen Entwicklung in Richtung komplizierter und kompensiöser 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 vorgegeschriebenem Potential darstellt, wie Bild 7 veranschaulichen möge. Wird der Stromfluß zwischen zwei Elektroden

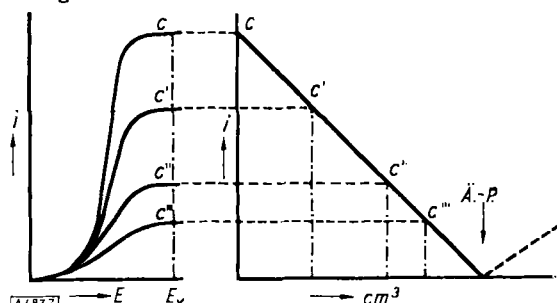


Bild 7. Prinzip der amperometrischen Titration

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 Platinelektrode 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 <sup>b)</sup>
Arsen	Bromat <sup>b)</sup> c)
	Jod-Thiosulfat <sup>d)</sup>
Cadmium	8-Oxychinolin
	Naphthochinolin
Calcium	Natriumfluorid
	Natriumoxalat
Cer	Pyrophosphat
Chlor	Arsenit
Chlorid	Silbernitrat
Chrom	Eisen(II)-sulfat
Eisen	Bichromat für $Fe^{2+}$ -Ionen
	Kupferron für $Fe^{3+}$ -Ionen
Eisen(II)-cyanid	Hexammincobalt(3)-chlorid
Fluorid	Bleinitrat
	Thornitrat
	8-Oxychinolin
Indium	Eisen(II)-cyanid
Jod	Thiosulfat <sup>d)</sup>
Kupfer	Arsenit
	Kupferron
	Hydroxylamin und Rhodanid
	Eisen(II)-cyanid
	Dimethyl-dithiohydantoin
	8-Oxychinolin
	8-Oxychinolin-carbonsäure
	Chinaldinsäure
	Mercaptobenzthiazol
Magnesium	Natriumfluorid
	8-Oxychinolin
Mangan	Eisen(II)-sulfat
	Pyrophosphat
Nickel	Dimethylglyoxim <sup>e)</sup>
	Eisen(II)-cyanid
Phosphat	Uranylacetat
	Hexammincobalt(3)-chlorid
Silber	Rhodanid
	Eisen(II)-cyanid
	Nitroprussid
	Sulfhydryl-Verbindungen
Silicat	Bleinitrat <sup>f)</sup>
Thallium	Jodid und Bichromat
Vanadat	Eisen(II)-sulfat
Wismuth	Komplexon
	8-Oxychinolin <sup>m)</sup>
Wolfram	Bleinitrat
Zink	8-Oxychinolin
	Chinaldinsäure
	Eisen(II)-cyanid <sup>n)</sup>

#### B. Organische Stoffe

Aminophenol	Bromat
Aminosalicylsäure	Bromat
Alkalolde	Diazobenzolsulfosäure
Cystin, Cystein	Silbernitrat
	Kupfersulfat
	Silbernitrat
Mercapto-Gruppen	Silbernitrat
Naphthol	diazot. arom. Amin <sup>h)</sup>
Nicotin, Nicotin	Wolframsäure <sup>i)</sup> k)
Penicillin (aktiv)	Jod-Thiosulfat <sup>l)</sup>
Phenol	Bromat
Pyrazolon	diaz. arom. Amin
Sulfhydryl-Gruppe	Silbernitrat

Tabelle 1. Amperometrische Titrationsen<sup>a)</sup>

Die Zusammenstellung enthält nur Beispiele, die in dem Buch von M. v. Stackelberg<sup>34)</sup> nicht enthalten sind.

<sup>a)</sup> 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:

- <sup>b)</sup> N. Konopik u. K. Szlaska, *Österr. Chem.-Ztg.* 62, 205 [1951].
- <sup>c)</sup> E. D. Harris u. A. J. Lindsey, *Analyst* 76, 650 [1951].
- <sup>d)</sup> E. D. Harris u. A. J. Lindsey, *Analyst* 76, 647 [1951].
- <sup>e)</sup> W. M. Peschkowa u. S. A. Gallai, *J. anal. Chem.* (russ.) 7, 152 [1952].
- <sup>f)</sup> M. T. Berkowitsch, *Betriebs-Lab.* (russ.) 16, 558 [1950].
- <sup>g)</sup> A. A. Popel u. A. T. Marunina, *Betriebs-Lab.* (russ.) 16, 658 [1950].
- <sup>h)</sup> R. Benesch u. R. E. Benesch, *Arch. Biochem.* 28, 43 [1950].
- <sup>i)</sup> G. de Angelis, *Ric. sci.* 21, 62 [1951].
- <sup>k)</sup> C. O. Willis u. C. Ricciuti, *Analyt. Chem.* 23, 1712 [1951].
- <sup>l)</sup> B. Örtenblad, *Acta chem. Scand.* 4, 518 [1950].
- <sup>m)</sup> D. W. Blakburn u. J. E. Christian, *J. Amer. Pharm. Ass., Sci. Ed.* 41, 388 [1952].

<sup>34)</sup> 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.

<sup>32)</sup> D. Lydersen, *Acta Chem. Scand.* 3, 259 [1949]. I. M. Kolthoff u. D. Leussing, *Z. anorg. Chem.* 262, 160 [1950]. J. K. Delimarski u. I. L. Abarbartschuk, *Betriebs-Lab.* (russ.) 16, 929 [1950].  
<sup>33)</sup> W. M. McNevin u. M. Levitsky, *Analyt. Chemistry* 24, 973 [1952]. P. Delahay u. G. L. Stiehl, *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 1755 [1951]. J. M. Skobetz u. N. N. Atamanenko, *Betriebs-Lab.* (russ.) 16, 1291 [1949]. E. R. Roberts u. J. S. Meek, *Analyst* 77, 43 [1952].

Die Amperometrie verdankt diesen Eigenschaften rasch zunehmende Verwendung. Wenn v. Stackelberg<sup>34)</sup> 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 ausgenutzt und vor allem die z. T. sehr veränderten Löslichkeitsverhältnisse in nichtwässrigen 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  $di/di$  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“<sup>35)</sup> und als „dead-stop-Verfahren“<sup>36)</sup> bekannt sind und die man vielleicht zweckmäßiger als „Polarisationsspannungstitration“ bzw. als „Polarisationsstromtitration“ bezeichnen sollte. Die Vorteile liegen auf der Hand: Es werden keinerlei Bezugselektroden benötigt, auch keine Elektrolytbrücken, es genügen vielmehr zwei Platinstiftelektroden, die in die Lösung eingetaucht, entweder mit einem geringen Strom von etwa  $2 \mu A$  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

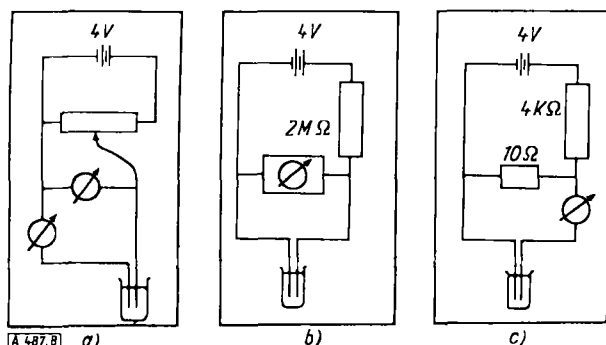


Bild 8

Prinzipschaltbild

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 größerem Potential und nicht differentielle Änderungen beobachtet

<sup>35)</sup> C. N. Reilley, W. D. Cooke u. N. H. Furman, *Analyt. Chemistry* 23, 1223 [1951].

<sup>36)</sup> C. W. Foulk 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 Polarisationsspannungstitration z. B. diejenige der potentiometrischen Titration auch in hoher Verdünnung und bei irreversiblen Systemen bei weitem übersteigen (Bild 9<sup>36)</sup>), so daß die Genauigkeit der

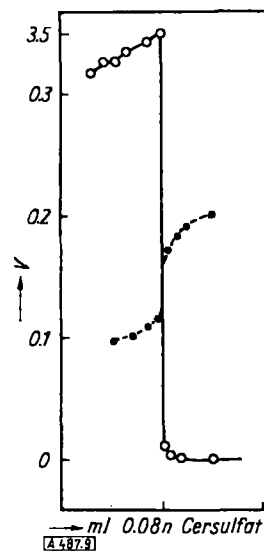


Bild 9

Äquivalenzpunktsanzeige bei Titrationen von Thiosulfat mit Cersulfat nach Reilley, Cooke u. Furman<sup>35)</sup>  
— — — potentiometrisch; - - - - polarisationstitrimetrisch

Analysen erheblich gesteigert wird. Z. B. hat Furman<sup>37)</sup> gezeigt, daß die Titration von Glucose mit Eisen(III)-cyanid nach diesem Verfahren bei einem Gehalt von nur  $20 \mu g$  in 5 ml noch auf  $\pm 0,5\%$  genau möglich ist.

Die dead-stop-Titration hat, als ideales Anzeigeverfahren bei Karl-Fischer-Titrationen<sup>38)</sup>, 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 höchstfrequenter Wechselstroms eigentlich eine konduktometrische Titration, entwickelt sich dank elektrotechnischer Fortschritte der jüngsten Zeit zügig. Sie wurde besonders durch Blaedel und Malmstadt<sup>39)</sup> gefördert. Die verschiedensten Hochfrequenztitrimeter, z. T. auf verschiedenen Prinzipien aufbauend, sind beschrieben worden<sup>40)</sup>. 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

<sup>37)</sup> R. N. Adams, C. N. Reilley u. N. H. Furman, *Analyt. Chemistry* 24, 1200 [1952].

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

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

<sup>40)</sup> K. Anderson, E. S. Bettis u. D. Revinson, *Analyt. 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, *Analyt. Chemistry* 24, 1244 [1952]. F. Klütke, *ATM* 176, T 98–99 [1950]; *Z. Naturforsch.* 5b, 441 [1950]; *Dechema Monogr.* 17 [1950]. G. G. Blake, *Analyst* 76, 32 [1950] u. 76, 241 [1951]. R. B. Fischer u. D. J. Fischer, *Analyt. Chemistry* 24, 1458 [1952]. M. Ishibashi, T. Fujinaga u. M. Mitamura, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto* 25, 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 *Malmstadt*<sup>41)</sup> 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,

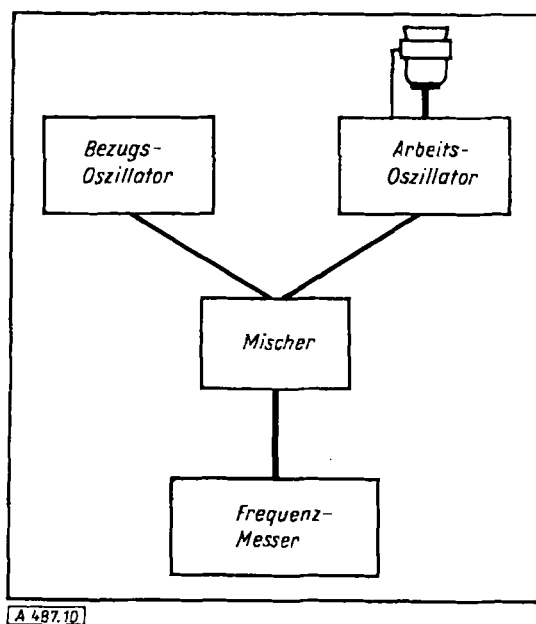


Bild 10  
Prinzipschaltbild der Hochfrequenztitration nach  
*Blaedel* u. *Malmstadt*<sup>41)</sup>

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 *Malmstadt* angewendete Verfahren als sehr zweckmäßig erwiesen.

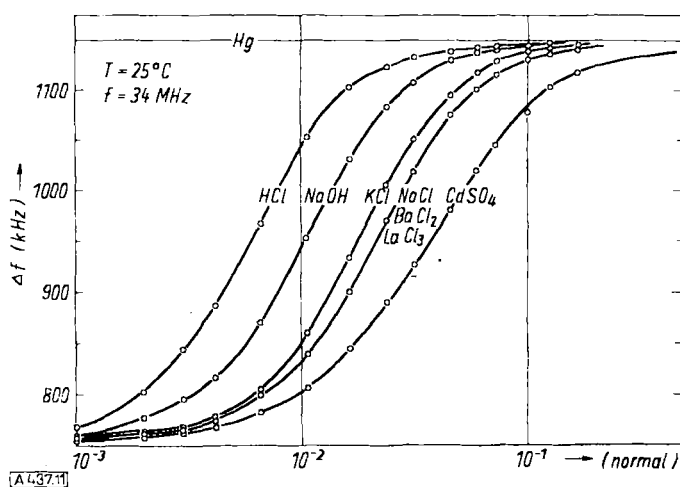


Bild 11  
Abhängigkeit der Differenzfrequenz von Natur und  
Konzentration eines Elektrolyten

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

Frequenzen erforderlich<sup>41)</sup>. Es liegt auf der Hand, daß unter diesen Umständen der Hochfrequenztitration je nach verwendeter Grundfrequenz auch ein optimaler Anwendungsbereich eigentümlich ist, in welchem Mischfrequenzänderungen besonders gut ablesbar sind. In Bild 11 sind einige Messungen als Beispiel wiedergegeben<sup>42)</sup>, 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 Frequenzkonstanz<sup>39)</sup>. 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

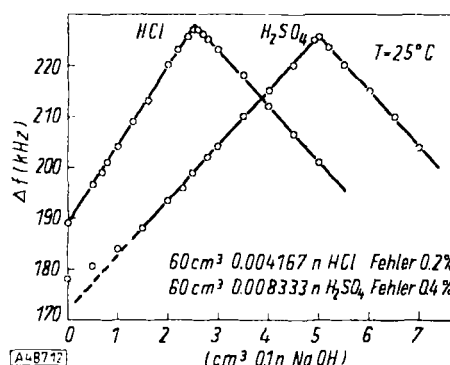


Bild 12  
Hochfrequenztitration von Salzsäure und Schwefelsäure mit  
Natronlauge

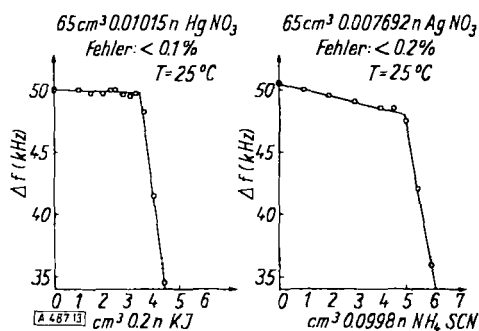


Bild 13  
Hochfrequenztitration von Quecksilber(I)-nitrat mit Kaliumjodid  
und von Silbernitrat mit Ammoniumrhodanid

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 nichtwässrigen Medien dürften derartige Messungen von Interesse sein, da der Differenzfre-

<sup>41)</sup> J. L. Hall, *Analyt. Chemistry* 24, 1236 [1952]. W. J. Blaedel, H. V. Malmstadt, D. L. Pettijean u. W. K. Anderson, ebenda 24, 1240 [1952].

<sup>42)</sup> 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.

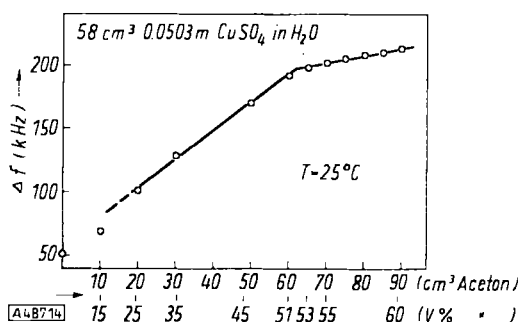


Bild 14

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 kompensierte 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 Genauigkeit<sup>43)</sup>, ein Vorteil, der durch Auswahl geeigneter Verdünnungen stets voll ausgenutzt werden kann. So sind bereits Titrationsanalysen ausgeführt worden, die konduktometrisch wegen allzu hoher Verdünnung nicht gut gelingen, hier aber vorzügliche Ergebnisse liefern. Es sei hier nur auf die Titration von  $\text{Be}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Ca}^{4+}$ ,  $\text{Mg}^{4+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{Cl}^{4-}$  als Beispiele hingewiesen. Eine automatische Registrierung der Titrationskurven ist ebenfalls möglich<sup>49)</sup> 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 Alkohol<sup>50)</sup> und in Benzol-Methyläthylketon-Gemischen<sup>51)</sup> 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 können<sup>52)</sup>. Seitdem hat die Coulometrie ihrer erstaunlichen Leistungsfähigkeit wegen nicht unerhebliches Aufsehen erregt.

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 unzersetzlichen Indikator, oder verwendet man zur  $\text{p}_\text{H}$ -Anzeige eine Hilfskette, so wird Farbumschlag bzw. der  $\text{p}_\text{H}$ -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 wurde<sup>53)</sup>.

Aus der Fülle der inzwischen bekanntgewordenen Beispiele<sup>54)</sup> bzgl. der Präzision dieser Methode seien zur Veranschaulichung nur folgende herausgegriffen: Mit anodisch im Elektrolyten erzeugten  $\text{Ce}^{4+}$  konnten Eisen(II)-Ionen (5–50 mg) auf 0,7% genau titriert werden<sup>55)</sup>, und die Bestimmung von Mangan ist mit Eisen(II)-Ionen sogar in submikroanalytischen Mengen von 1–5 µg im Liter auf 5% genau gelungen<sup>56)</sup>, 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 100proz. 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 worden<sup>57)</sup>, d. h. weniger, als der Nachweisgrenze einer Tüpfelreaktion nach Feigl entspricht.

<sup>43)</sup> W. J. Blaedel u. H. V. Malmstadt, *Analyt. Chemistry* 24, 455 [1952].

<sup>44)</sup> K. Anderson u. D. Revinson, ebenda 22, 1272 [1950].

<sup>45)</sup> W. J. Blaedel u. H. V. Malmstadt, ebenda 23, 471 [1951].

<sup>46)</sup> F. W. Jensen, G. M. Watson u. L. G. Vola, ebenda 23, 1327 [1951].

<sup>47)</sup> O. I. Milner, *Analyt. Chemistry* 24, 1247 [1952].

<sup>48)</sup> W. J. Blaedel u. H. V. Malmstadt, ebenda 22, 1410 [1950].

<sup>49)</sup> Dieselben, ebenda 24, 450 [1952].

<sup>50)</sup> P. W. West, P. Senise u. T. S. Burkhalter, ebenda 24, 1250 [1952].

<sup>51)</sup> P. W. West, T. Robichaux u. T. S. Burkhalter, ebenda 23, 1625 [1951].

<sup>52)</sup> C. N. Reilley, R. N. Adams u. N. H. Furman, ebenda 24, 1044 [1952].

<sup>53)</sup> 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].

<sup>54)</sup> Als neuere Beispiele seien genannt: Ce, Cr, Mn und V: L. Meites, *Analyt. 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].

<sup>55)</sup> N. H. Furman, W. D. Cooke u. C. N. Reilley, *Analyt. Chemistry* 23, 345 [1951].

<sup>56)</sup> W. D. Cooke, C. N. Reilley u. N. H. Furman, ebenda 24, 205 [1952].

<sup>57)</sup> 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 Titrationen 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 Äquivalenten geeicht sein. DeFord<sup>58</sup>) hat in dieser Weise z. B. absolut 1 mVal Säure in 150 ml auf 2–3‰ genau titriert. Wird vorgesehen, daß die Äquivalenzpunktanzeige mittels Glaselektrode hinreichend verstärkt werden kann (Umwandlung in Wechselspannung mittels Vibrationskonden-

<sup>58</sup>) D. DeFord, C. J. Johns u. J. N. Pitts, *Analyt. Chemistry* 23, 941 [1951].

sator, Verstärkung und Gegenkopplung einer Kompensationsspannung), dann sind auch übliche Titrationen mit durch Hilfsmotore betriebenen Regelbüretten<sup>59</sup>) möglich und es können gleichzeitig Titrationskurven registriert werden, die in ihrer Genauigkeit coulometrischen Titrationen nicht nachstehen<sup>60</sup>). Das gleiche gilt für Redox titrationen, deren Äquivalenzpunktanzeige ebenfalls mittels Hilfskette möglich ist: 3–4 mg Eisen in 5 ml sind von Wise<sup>61</sup>) 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 unabsehbarer Entwicklung ein überaus weites Anwendungsgebiet zu erobern<sup>62</sup>). Wieweit diese Mechanisierung von Analysen einen wissenschaftlichen Fortschritt bringen kann, muß allerdings erst die Zukunft beweisen.

Eingeg. am 20. Februar 1953 [A 487]

<sup>59</sup>) J. J. Lingane, ebenda 20, 285 [1948] u. 21, 497 [1949]. A. Juliard u. J. van Cakenberghe, *Analyt. Chim. Acta* 2, 542 [1948].

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

<sup>61</sup>) E. N. Wise, *Analyt. Chemistry* 23, 1479 [1951].

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

## Zuschriften

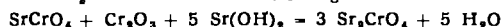
### Über Verbindungen anomaler Wertigkeit von Chrom, Mangan, Eisen und Kobalt<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. SCHOLDER

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 „anormalen“ 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 Hydroxometallate  $\text{Ba}_2[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2$  und  $\text{Ba}_2$ - bzw.  $\text{Sr}_2[\text{Fe}(\text{OH})_6]_2$  neu dargestellt.

Erdalkalihydroxometallate (IV). Läßt man ein Gemisch von  $\text{Ba}_2[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2$  und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  in reinem  $\text{N}_2$  bei etwa 900° reagieren, so bildet sich leuchtend grünes Bariumorthochromat(IV),  $\text{Ba}_2\text{CrO}_4$ . Die Oxydation von Cr(III) zu Cr(IV) wird durch den bei der Reaktion frei werdenden  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf bewirkt; der gleichzeitig entstehende Wasserstoff kann quantitativ erfaßt werden. Die analoge Sr-Verbindung  $\text{Sr}_2\text{CrO}_4$  ist auf diesem Wege nicht erhältlich. Ihre Darstellung gelingt durch Symproportionierung bei 900° im  $\text{N}_2$ -Strom nach der Gleichung



Verwendet man überschüssiges  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ , so kann dieses nach Beendigung der Reaktion durch Methanol quantitativ entfernt werden.  $\text{Ba}_2\text{CrO}_4$  setzt sich bei 1000° C mit einem weiteren Mol  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  unter Bildung der Verbindung  $\text{Ba}_3\text{CrO}_6$  um, während dieser Verbindungstyp mit Strontium nicht nachgewiesen werden konnte.

Erdalkalihydroxometallate (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 blauschwarze, mikrokristalline Pulver bei der thermischen Umsetzung von Erdalkalihydroxometallat(VI) mit der berechneten Menge Erdalkalicarbonat, -Hydroxyd bzw. -Oxyd im  $\text{N}_2$ -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.  $\text{Ba}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ . Das überschüssig vorhandene Erdalkalihydroxyd bzw. -Oxyd kann durch Extraktion mit Methanol entfernt werden. Die Identifizierung dieses Hydroxyl-Chromatapatits 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  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  ergab sich, daß dabei vorzugsweise nach Maßgabe des vorhandenen Kaliums Kaliummanganat(V)  $\text{K}_3\text{MnO}_4$  entsteht, neben höherem Manganoxyd und wenig  $\text{K}_2\text{MnO}_3$ . Entsprechend können die reinen, wasserfreien Alkalimanganate(V)  $\text{K}_3\text{MnO}_4$  und  $\text{Na}_3\text{MnO}_4$  thermisch aus Alkalimanganat(VI) und Alkalihydroxyd oder  $\text{MnO}_2$  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 Manganat-Schmelze. 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 Mitarbeitern<sup>2)</sup> gezeigt haben. Unter entsprechenden Versuchsbedingungen kann auf diesem Wege auch reines Kaliummanganat(V) gewonnen werden, das durch thermische Behandlung mit feuchtem  $\text{O}_2$  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

<sup>1)</sup> Vgl. auch W. Klemm, diese Ztschr. 63, 396 [1951].

<sup>2)</sup> H. J. Schlesinger, R. D. Mullintx u. S. Popoff, *Ind. Engng. Chem.* 11, 317 [1919]. H. J. Schlesinger, V. T. Jackson u. E. E. Cordrey, ebenda 16, 53 [1923].