

## Die coulometrische Analyse [\*]

von DR. K. ABRESCH UND DR. E. BÜCHEL [\*\*]

CHEMISCHES HAUPTLABORATORIUM DER AUGUST THYSSEN-HÜTTE AG.  
IN DUISBURG-HAMBORN

Es werden die theoretischen Grundlagen der potentiostatischen und galvanostatischen Coulometrie erörtert und Anwendungen aus der Praxis des Eisenhüttenlaboratoriums angeführt, z. B. die leitprobenfreien Bestimmungen des Kohlenstoffs, des Schwefels und des Sauerstoffs im Stahl, ferner werden Polarisationsspannungstitrations mit coulometrischer Reagenserzeugung beschrieben, die im Mikrobereich sehr genaue Ergebnisse liefern.

### Einleitung

Unter dem Begriff „Coulometrische Analyse“ versteht man Verfahren, bei denen die Elektrizitätsmenge (Coulomb = Amp.  $\times$  sec.), die zu einer quantitativen elektrochemischen Reaktion erforderlich ist, gemessen wird. Die Anzahl Äquivalente des elektrolytisch umgesetzten Stoffes wird nach dem Faradayschen Gesetz aus der verbrauchten Elektrizitätsmenge berechnet. Die coulometrische Analyse ist also eine Umkehrung der vor mehr als 120 Jahren von Faraday eingeführten Methode zur Messung von Elektrizitätsmengen mit chemischen Coulometern.

Voraussetzung für die Anwendung der Faradayschen Gesetze ist, daß die betrachtete Elektrodenreaktion mit 100 % Stromausbeute verlaufen muß.

### Grundlagen der Coulometrie

Man unterscheidet bei der coulometrischen Analyse zwei Hauptverfahren, deren Schaltbilder schematisch in Abb. 1 gezeigt werden:

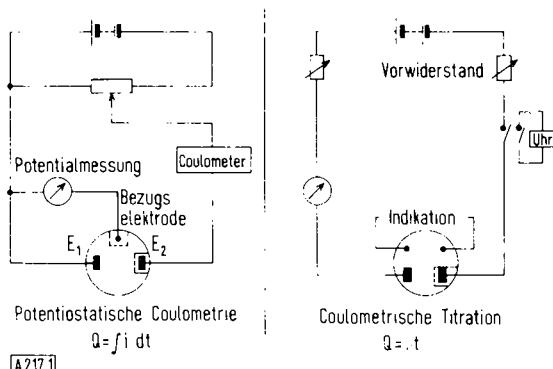


Abb. 1. Prinzipschaltbilder zur coulometrischen Analyse

[\*] Abresch – Claassen: »Die coulometrische Analyse« (Monographie Nr. 71 zu „Angewandte Chemie“ und „Chemie-Ingenieur-Technik“). XI, 228 Seiten mit 64 Abbildungen und mehreren Tabellen. Kart. DM 24.—. Erschienen 1961 im Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr.

1. Die „Potentiostatische Coulometrie“ oder „Coulometrie mit konstantem, kontrolliertem Potential“.

2. die „Galvanostatische Coulometrie“ oder „Coulometrie mit unkontrolliertem Potential und konstant gehaltener Stromstärke“ (Coulometrische Titration).

Bei elektrolytischen Umsetzungen bestimmt das Elektrodenpotential die Intensität der reduzierenden oder oxydierenden Wirkung des elektrischen Stromes. Störende Nebenreaktionen können daher meist durch Regelung des Potentials der Arbeitselektrode vermieden werden.

### Potentiostatisch-coulometrische Analyse

Die an den Elektroden  $E_1$  und  $E_2$  (vgl. Abb. 1 links) angelegte Spannung wird so variiert, daß das Potential der Arbeitselektrode  $E_1$  gegen die Bezugshalbzelle immer den gewünschten Wert beibehält. Diese Regelung ist manuell möglich; genauer und einfacher ist jedoch eine automatische Regelung mit elektromechanischen oder elektronischen Geräten, sog. Potentiostaten. Bei einer Elektrolyse mit konstantem, kontrolliertem Potential kann je nach Art der umzusetzenden Substanz und entsprechend den Versuchsbedingungen das Elektrolysenprodukt unmittelbar abgeschieden werden (z. B. als Metall an einer Pt-Kathode oder als Amalgam an einer Hg-Kathode). Es kann aber auch sekundär mit einem anderen Stoff des Systems, z. B. mit dem Lösungsmittel oder mit dem Elektrodenmaterial reagieren (z. B. bei Bestimmungen der Halogenide an einer Silberanode).

Da die Lösung infolge der elektrolytischen Umsetzung an der zu bestimmenden Ionenart verarmt, nimmt die Stromstärke exponentiell mit der Elektrolysendauer ab und nähert sich asymptotisch dem Wert Null. Mit Hilfe des Fickschen Diffusionsgesetzes kann man für die Stromstärke-Zeit-Kurve folgende Beziehung ableiten:

$$i_t = i_0 \cdot e^{-Kt}$$

[\*\*] Nach einem Vortrag am 18. September 1961 bei der gemeinsamen Arbeitstagung der GDCh-Fachgruppen „Analytische Chemie“ und „Angewandte Elektrochemie“ anlässlich der GDCh-Hauptversammlung in Aachen.

Hierbei ist  $i_t$  die Stromstärke zur Zeit  $t$ , die Stromstärke

$$i_0 = \frac{nFDq}{d} c_0$$

zu Beginn der Elektrolyse ( $t=0$ ) und  $K = \frac{D}{v} \frac{q}{d}$  eine von den Versuchsbedingungen abhängige Konstante ( $D$  = Diffusionskoeffizient,  $q$  = Elektrodenoberfläche,  $d$  = Dicke der Diffusionsschicht,  $v$  = Lösungsvolumen,  $n$  = Anzahl Elektronenäquivalente bei Wertigkeitsänderung,  $F$  = Faraday-Konstante = 96500 Coulomb,  $c_0$  = Ausgangskonzentration).

Zu einer potentiostatisch-coulometrischen Bestimmung muß das Elektrodenpotential so eingestellt werden, daß nur die beabsichtigte Elektrodenreaktion abläuft. Das Ende der Umsetzung ist dadurch erkennbar, daß die Elektrolysenstromstärke auf einen sehr kleinen Wert, den sog. Reststrom (Hintergrundstrom), abgefallen ist. Die verbrauchte Elektrizitätsmenge  $Q = \int i dt$  muß integrierend gemessen werden. Hierzu können chemische Coulometer benutzt werden: z. B. Gewichtscoulometer (Silber-, Kupfer-, Quecksilber- und Silberhalogenidcoulometer), Gascoulometer (Wasserstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoff-Stickstoff-Coulometer) und Titrationscoulometer (Jod-, Silber-, Eisen-, Vanadin-, Hydroxylionen- und Wasserstoffionen-Coulometer).

Einfacher und genauer läßt sich jedoch die Anzahl Coulomb mit elektromechanischen und elektronischen Geräten zählen. Das wesentlichste Bauelement bei elektromechanischen Geräten ist ein integrierender Gleichstrommotor mit Zählwerk. Bei elektronischen Coulometern werden die Entladungen einer frequenzgeregelten Thyatron-Kippschaltung gezählt.

Die potentiostatische Coulometrie kann gegenüber der coulometrischen Titration den Vorteil einer größeren Selektivität bieten. Bei ausreichender Potentialkontrolle können in vielen Fällen noch Stoffe nebeneinander bestimmt werden, deren Redoxpotentiale dicht beieinander liegen. Das Elektrodenpotential soll unterhalb des polarographischen Halbwellenpotentials der betreffenden Substanz liegen. So können Metalle, deren Redoxpotentiale sich nur um 0,2 V unterscheiden, an einer gleichmäßig gerührten Quecksilberkathode nacheinander aus derselben Lösung coulometrisch abgeschieden werden. Tabelle 1 zeigt eine Auswahl potentiostatisch-coulometrischer Bestimmungen.

Tabelle 1. Potentiostatisch-coulometrische Bestimmungen

*Reduktionen an Hg- oder Pt-Kathoden*

Metallabscheidungen: Bi, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Pu, Zn

Wertigkeitsänderungen:  $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$     $\text{UO}_2^{2+} \rightarrow \text{U}^{4+}$   
 $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$     $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$   
 $\text{Np}^{6+} \rightarrow \text{Np}^{5+}$

Organische Stoffe: Reduktion organischer Nitro- und Halogenverbindungen, z. B. Chlornitrobenzol, Nitroanilin, Tetrachlorkohlenstoff, Chloressigsäure usw.

*Oxydationen an Ag- oder Pt-Anoden:*

Abscheidung von  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  an Ag

Wertigkeitsänderungen an Pt:  $\text{As}^{3+} \rightarrow \text{As}^{5+}$     $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$   
 $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$     $\text{Np}^{5+} \rightarrow \text{Np}^{6+}$   
 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$     $\text{Tl}^{+} \rightarrow \text{Tl}^{3+}$

Die galvanostatische Coulometrie

(Abb. 1 rechts) bietet gegenüber der potentiostatischen Coulometrie die Vorteile kürzerer Elektrolysendauer und der bequemeren Messung der Elektrizitätsmenge. Bei der coulometrischen Titration bleibt das unkontrollierte Potential der Arbeitselektrode so lange konstant, wie die Konzentration des an der Elektrode primär umgesetzten Stoffes konstant bleibt. Die Primärreaktion ist entweder eine Reduktion oder Oxydation der Ionen des Wassers (Säure-Base-Titration) oder eines zugesetzten Zwischenreagens (Redox-, Fällungs- und Komplextitration). Um das Potential konstant zu halten, muß der Analysenlösung also ein „Hilfsreagens“ zugesetzt werden, dessen anodische oder kathodische Reaktionsprodukte quantitativ mit der zu bestimmenden Substanz reagieren. Die Konzentration des im Überschuß zugesetzten Zwischenreagens bleibt daher während der Titrationselektrolyse bis zum Äquivalenzpunkt praktisch konstant. Folglich bleibt auch die Stromstärke konstant, wenn ein Leitelektrolyt zugegeben wurde, vorausgesetzt, der Zellenwiderstand ist im Verhältnis zum Gesamtwiderstand des Stromkreises sehr klein. Die verbrauchte Elektrizitätsmenge ergibt sich aus dem Produkt von Stromstärke und Elektrolysendauer bis zum Äquivalenzpunkt, also Produkt aus Stromstärke mal Äquivalenzzeit. Bei ausreichend hohen Speisespannungen wird die Stromstärke mit Vorwiderständen oder elektronischen Regelschaltungen konstant gehalten. Die Stromstärke kann entweder mit einem Amperemeter oder durch stromlose Messung des Spannungsabfalles an einem in Reihe geschalteten Normalwiderstand bestimmt werden. Mit dem Elektrolysenstrom wird gleichzeitig ein mechanischer oder elektrischer Zeitmesser selbstdäig ein- und ausgeschaltet.

Da Stromstärke und Zeit sehr genau messbar sind, hängt die Genauigkeit und die Reproduzierbarkeit der Bestimmung von der Empfindlichkeit der Endpunktsanzeige ab. Deshalb sind elektrometrische oder spektral-photometrische Methoden den visuellen mit Farbindikatoren vorzuziehen, wobei zu berücksichtigen ist, daß letztere durch die Elektrolyse zersetzt werden können.

Da die Bestimmung auf eine Zeitmessung bei konstanter Stromstärke zurückgeführt ist, werden keine Maßlösungen benötigt. Besonders bei Mikroanalysen ist es vorteilhaft, daß die Bereitung und die Titerstellung von Normallösungen entfällt. Außerdem können auch kleine Coulomb-Mengen sicher dosiert werden. Deshalb wurde schon vor Jahren vorgeschlagen, in der Maßanalyse die chemischen Urtersubstanzen durch die Coulomb-Messung zu ersetzen. Zur Vereinfachung der Berechnung bei Reihenanalysen ist es oft sinnvoll, die Stromstärke so zu wählen, daß die Zeiteinheit gerade der Einheit entspricht, in welcher die Konzentration des zu bestimmenden Stoffes angegeben werden soll, oder daß ein ganzzahliges Verhältnis zwischen Zeit- und Konzentrationseinheit besteht.

Das elektrolytisch erzeugte Titrationsmittel wird im allgemeinen innerhalb des Titriergefäßes erzeugt. Werden Anolyt und Katholyt durch ein Diaphragma getrennt, sind drei Anordnungen möglich:

- Die Gegenelektrode befindet sich in einem Glaskrüppchen, das unten mit einem Diaphragma verschlossen ist und in die Analysenlösung eintaucht.
- Anoden- und Kathodenraum sind zwei aneinander grenzende Gefäße, die durch ein Diaphragma getrennt sind.
- Anolyt und Katholyt sind durch einen Stromschlüssel mit zwei Diaphragmen verbunden.

Wenn die Versuchsbedingungen keine Reagenserzeugung mit 100 % Stromausbeute und keine störungsfreie Endpunktsanzeige gewährleisten, muß das Titrationsmittel außerhalb der Titriermutter in einer separaten Zelle erzeugt werden. Bei der Außenreaktionsweise fließt die Elektrolytlösung an der Generatorelektrode vorbei. In den zweiarmigen Zellen laufen die kathodischen und die anodischen Reaktionsprodukte durch zwei Abflußröhren getrennt ab. Bei den einarmigen Zellen läuft nur das Elektrolytenprodukt der Arbeitselektrode durch ein Röhrchen in die Titriermutter. Die Außenreaktionsweise hat gegenüber der innenelektrolytischen Titration jedoch einige Nachteile (z. B. Verdünnungsfehler), die auch bei der Titration mit Maßlösung auftreten.

Tabelle 2, eine Aufstellung verschiedener Zwischenreagentien und ihrer Anwendungen, läßt erkennen, daß viele volumetrische Titrationen auch coulometrisch möglich sind. Außerdem sind Zwischenreagentien, die als Normallösungen instabil sind, elektrolytisch oft einfach zu erzeugen. Die chemischen Umsetzungen bei coulometrischen Titrationen mit Zwischenreagens sind dieselben wie bei einer volumetrischen Titration, so daß auch formal deren Reaktionsgleichungen gelten. Die Voraussetzung ist, daß die elektrometrische Indikation des Äquivalenzpunktes durch das elektrische Feld des Generatorstromes nicht gestört wird. Diese Forderung ist durch besondere Maßnahmen zu erfüllen, z. B. zweckmäßige Anordnung der Elektroden, Abschirmung der Elektroden, Erdung der Lösung, galvanische Trennung der Geräte. Eine 100-proz. Stromausbeute für den Vor-

Tabelle 2. Coulometrische Titrationen mit Zwischenreagentien

Zwischenreagentien	Maßreaktionen
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{VO}_4^{2-}$ $\text{JO}_4^- \rightarrow \text{JO}_4^-$ $\text{Pu}^{4+} \rightarrow \text{Pu}^{3+}$
$\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$	$\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{VO}_4^{2-} \rightarrow \text{V}^{3+}$ $\text{UO}_2^{2+} \rightarrow \text{U}^{4+}$
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$	$\text{BrO}_3^- \rightarrow \text{Br}^-$ $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{VO}_4^{2-}$
$\text{UO}_2^{2-}/\text{U}^{4+}$	$\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$
$\text{UO}_2^{2-}/\text{U}^{5+}$	$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{VO}_4^{2-}$
$\text{VO}_4^{3-}/\text{VO}_4^{2-}$	$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{+}$ $\text{J}^- \rightarrow \text{J}^-$ $\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}^-$ $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}$ $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{VO}_4^{2-}$
Fe(III) ÄDTA/Fe(II) ÄDTA	$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

#### Fortsetzung von Tabelle 2

##### Oxydationen

Zwischenreagentien	Maßreaktionen
$\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$	$\text{As}^{3+} \rightarrow \text{As}^{5+}$ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{UO}_2^{2+}$ $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
$\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$	$\text{As}^{3+} \rightarrow \text{As}^{5+}$ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow 2 \text{CO}_2$ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ $\text{As}^{3+} \rightarrow \text{As}^{5+}$ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ $\text{As}^{3+} \rightarrow \text{As}^{5+}$ $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ $\text{VO}_2^{2+} \rightarrow \text{VO}_4^{3-}$ $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ $\text{As}^{3+} \rightarrow \text{As}^{5+}$ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$
$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$	$\text{As}^{3+} \rightarrow \text{As}^{5+}$ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ $\text{As}^{3+} \rightarrow \text{As}^{5+}$ $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ $\text{VO}_2^{2+} \rightarrow \text{VO}_4^{3-}$ $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ $\text{As}^{3+} \rightarrow \text{As}^{5+}$ $\text{Cl}^-/\text{Cl}^-$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$\text{Doppelbindungen organischer Substanzen (Chloranlagerungszahl)}$

##### $\text{Br}^-/\text{BrO}_3^-$

$\text{As}^{3+}$	$\rightarrow \text{As}^{5+}$
$\text{Sb}^{3+}$	$\rightarrow \text{Sb}^{5+}$
$\text{U}^{4+}$	$\rightarrow \text{UO}_2^{2+}$
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
$\text{SO}_3^{2-}$	$\rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
$\text{J}^-$	$\rightarrow \text{JBr}$

##### Doppelbindungen organischer Substanzen (Bromanlagerungszahl)

##### Oxydation organischer Schwefelverbindungen

$2 \text{NH}_3$	$\rightarrow \text{N}_2$
$\text{As}^{3+}$	$\rightarrow \text{As}^{5+}$
$\text{Sb}^{3+}$	$\rightarrow \text{Sb}^{5+}$
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
$\text{SO}_3^{2-}$	$\rightarrow \text{SO}_4^{2-}$

##### Oxydation organischer Schwefel-Verbindungen

##### Doppelbindungen organischer Substanzen (Jodanlagerungszahl)

##### Wasser in organischen Lösungen (Karl-Fischer-Titration).

#### Fällungen

Zwischenreagentien	Titrierte Substanz
$\text{Ag}/\text{Ag}^+$	$\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{J}^-$
$\text{Hg}/\text{Hg}^+$	$\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{J}^-$
$\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$	$\text{S}^{2-}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$\text{Zn}^{2+}$

#### Komplexometrie

##### Zwischenreagens

Zwischenreagens	Titrierte Metalle
ÄDTA/ÄDTE	$\text{Ca}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$

(Quecksilber- oder Kadmium-Komplexonat)

#### Säure-Base-Titrationen

in wässrigen und in wasserfreien Lösungen

#### Doppelzwischenreagentien

$\text{Br}^-/\text{Br}$ und $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ und $\text{J}^-/\text{J}$
$\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ und $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ und $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

gang an der Arbeitselektrode verlangt, daß der Elektronenaustausch an der Elektrode nur mit der zu bestimmenden Substanz und dem Zwischenreagens erfolgen darf. Es müssen also folgende stromverbrauchende Nebenreaktionen an der Arbeitselektrode vermieden werden, die grundsätzlich bei einer Elektrolyse auftreten könnten:

An der Kathode: Wasserstoff-Entwicklung und Reduktion von Fremdionen, an der Anode: Sauerstoff-Entwicklung, Oxydation von Fremdionen und Oxydation des Elektrodenmaterials. Außerdem muß die erzielte Reduktion oder Oxydation der Analysensubstanz wie bei der volumetrischen Maßanalyse stets bis zu einer genau definierten Oxydationsstufe führen.

Günstige Arbeitsbedingungen, z. B. die optimale Stromdichte, das geeignete Zwischenreagens und der *pH*-Wert, sind aus den entsprechenden Polarogrammen oder von den Redoxpotentialen abzuleiten. An der coulometrischen Oxydation mit dem  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ -Paar soll das kurz erläutert werden (Abb. 2). Die Stromstärke-Spannungs-Kurven von schwefelsauren Cer(III)-sulfat-Lösungen nach *J. Badoz-Lambling* [1] zeigen: Nur die

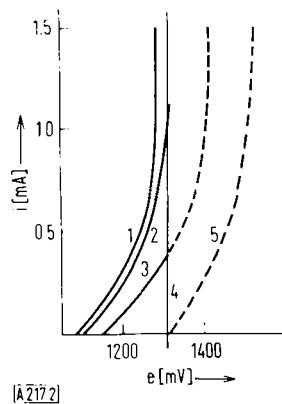


Abb. 2. Stromausbeute - Voltammogramme nach *J. Badoz-Lambling* [1]

1. 0,27 n  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 2. 0,1 n  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 3. 0,01 n  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 5.  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{Ce}^{3+}$ -Konzentrationen und ihre zugeordneten Stromdichten links der Geraden 4 ermöglichen eine Oxydation zum  $\text{Ce}^{4+}$  mit 100-proz. Stromausbeute. Bei Potentialen über 1300 mV tritt eine stromverbrauchende Sauerstoff-Entwicklung ein.

Zur Endpunktsindikation bei coulometrischen Titrationen werden häufig die Verfahren der klassischen Potentiometrie angewandt. Jedoch sind bei Mikrotitrationen die Endpunktsanzeigen mit potentiostatisch oder galvanostatisch polarisierten Elektroden vorzuziehen, wobei die Indikationsmeßkette entweder aus zwei polarisierbaren Elektroden oder aus einer polarisierbaren und einer unpolarisierbaren Elektrode (Bezugshalbzelle) besteht. Die Anwendung dieser Methoden setzt allerdings voraus, daß sich der Polarisationswiderstand wenigstens einer Elektrode im Äquivalenzpunkt der Maßreaktion ändert. Werden die Indikatorelektroden mit einer angelegten konstanten Gleichspannung polarisiert, so wird der Diffusionsgrenzstrom im Verlauf der Titration gemessen (Amperometrie), oder

[1] *J. Badoz-Lambling*, *Analyst. Chim. Acta* 7, 585 (1952).

die Änderung der Stromstärke im Äquivalenzpunkt mit einem Nullinstrument angezeigt (Dead-Stop). *K. Cruse* [2] nannte diese Methode treffend Polarisationsstrom-Titration, da während der Titration die Stromstärke im Indikationsstromkreis verfolgt wird. Entsprechend bezeichnete er das Verfahren, bei dem die Potentialdifferenz zwischen den galvanostatisch polarisierten Indikatorelektroden gemessen wird, mit Polarisationsspannungs-Titration.

### Erfahrungen im Eisenhüttenlabor

Im Eisenhüttenlaboratorium wurden mit volumetrischen und coulometrischen Polarisationsspannungs-Titrationen besonders bei Mikroanalysen so gute Erfolge erzielt, daß sie bereits 1957 die klassische Potentiometrie bei Redox-Titrationen ersetzte [3, 4]. Coulometrische Titrationen mit elektrometrischer Endpunktsanzeige lassen sich einfacher automatisieren als Titrationen mit Büretten. Im Prinzip ist es hierzu nur erforderlich, zwischen Indikationssystem und Generatorstromkreis Relais einzubauen, die am Titrationsendpunkt den Elektrolysenstrom ausschalten. Ein Übertitrieren kann dadurch vermieden werden, daß kurz vor Erreichen des Äquivalenzpunktes der Elektrolysenstrom mehrmals ein- und ausgeschaltet und außerdem selbsttätig auf eine niedrigere Elektrolysenstromstärke umgeschaltet wird, so daß gegen Ende der Maßreaktion analog der klassischen Volumetrie langsamer titriert wird.

Statt des kontinuierlich fließenden Gleichstroms kann auch ein periodisch unterbrochener Gleichstrom zur Elektrolyse verwendet werden, wobei die Zahl der Stromimpulse proportional der Elektrizitätsmenge ist und z. B. digital mit Zählrohren oder elektromagnetischen Rollenmeßwerken angezeigt wird. Bei diesen sogenannten Impuls coulometern wird entweder der Elektrolysenstrom mit einer Multivibratorschaltung periodisch unterbrochen oder als Kondensatorenentladungen der Elektrolysenzelle zugeführt.

Geräte zur kontinuierlichen Titration mit veränderlicher Stromstärke werden in der Gasanalyse und bei reaktionskinetischen Untersuchungen benutzt. Die Reaktionslösung fließt in einer Zelle kontinuierlich an der Generatorelektrode und dem Indikationssystem vorbei und wird stets bis zu einem gut reproduzierbaren Bezugspunkt titriert, wobei die Indikation die Änderung der Generatorstromstärke selbsttätig steuert.

Im Stahl müssen außer den Legierungsbestandteilen oft Spurenelemente und kleinste Mengen nichtmetallischer Einschlüsse möglichst genau bestimmt werden. Für das Laboratorium eines großen gemischten Eisenhüttenwerkes bedeutet das 100000 bis 200000 Einzelbestimmungen pro Monat. Rationalisierung und Automatisierung sind also geboten.

[2] *K. Cruse*, *Angew. Chem.* 65, 232 (1953).

[3] *K. Abresch* u. *E. Büchel*, *Arch. Eisenhüttenwes.* 31, 595, 606 (1960).

[4] *E. Büchel*, *Dissertation T. H. Aachen*, 1961.

W. Oelsen und Mitarbeiter [5] entwickelten ein coulometrisches Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs und seiner Verbindungen in Stählen und Ferrolegierungen. K. Abresch und Mitarbeiter konnten diese Methode chemisch und meßtechnisch so verbessern, daß sie als ein leitprobenfreies und zugleich schnelles Analysenverfahren anzusehen ist. Die Probe wird im Sauerstoff-Strom verbrannt. Nach dem Entfernen der Schwefeloxide werden die Verbrennungsgase in eine basische Absorptionslösung (Bariumchlorid oder Bariumperchlorat) vom  $pH = 10\text{--}11$  geleitet. Der  $pH$ -Wert der Lösung, der potentiometrisch mit einer Glaselektrode indiziert wird, verschiebt sich durch Aufnahme von  $\text{CO}_2$  nach der sauren Seite. Durch kathodisch erzeugte  $\text{OH}^-$ -Ionen wird der Ausgangs- $pH$ -Wert ungefähr aufrechterhalten und nach Beendigung der Absorption wieder genau eingestellt. Die verbrauchte Elektrizitätsmenge ist bei dieser Titrationselektrolyse einer basischen Bariumperchlorat-Lösung ein absolutes Maß für die  $\text{CO}_2$ -Menge, wenn die vollständige  $\text{CO}_2$ -Absorption gewährleistet ist. Wird von Hand titriert, benutzt man ein integrierendes Gleichstromcoulometer mit einem elektromechanischen Zählwerk. Hierbei fließt der Elektrolysenstrom durch einen Präzisionswiderstand, dem ein Integriermotor geringer Trägheit parallel geschaltet ist, dessen Drehzahl in einem ausreichenden Bereich proportional der Elektrolysenstromstärke ist. Ein Zählwerkschritt entspricht einer Strommenge von 3 Millicoulomb und damit bei 0,5 g Einwaage 0,373 ppm C (0,0000373 % C).

Die Stromstärke beträgt maximal 30 mA und kann stufenlos geändert werden. Sollen höhere Kohlenstoffgehalte bestimmt werden, wird auf einen zweiten Bereich mit einer Maximalstromstärke von 300 mA umgeschaltet. Die vollständige Automatisierung gelang durch ein Impulsoulometer, dessen Blockschaltbild in Abb. 3 gezeigt wird. Der Elektrolysenstrom wird dabei in einer vom Wechselstromnetz abhängigen und synchronisierten Multivibrator-Doppelthyatron-Schaltung als Kondensatorenentladungen erzeugt. Die verbrauchte Elektrizitätsmenge ergibt sich dann aus dem Produkt von Kondensatorkapazität, Ladespannung und Zahl der Entladungen. Bei einem möglichst verlustfreien Kondensator und einer sehr konstanten Ladespannung war zu erwarten, daß aus der theoretischen Elektrizitätsmenge die Menge des er-

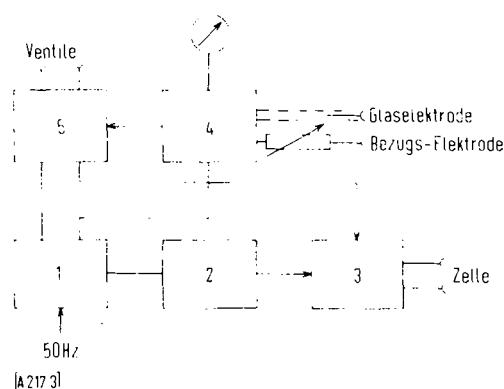


Abb. 3. Blockschaltbild des Impulsoulometerautomaten nach K. Abresch und Mitarbeitern

1. Impuls-Generator; 2. Impuls-Verformung; 3. Analysenstrom-Erzeugung; 4. Gleichstrom-Verstärker; 5. Relais-Verstärker

[5] W. Oelsen u. P. Göbbels, Stahl u. Eisen 69, 33 (1949); W. Oelsen u. G. Graue, Angew. Chem. 64, 24 (1952); W. Oelsen et al., Arch. Eisenhüttenwes. 22, 225 (1951); Angew. Chem. 63, 557 (1951).

zeugten Reagens berechnet werden konnte. Jedoch ist u.a. zu berücksichtigen, daß sich der Kondensator nur bis zur Löschspannung des erforderlichen Thyatrons entlädt. Also gilt das Faradaysche Gesetz, wenn die integrierte Elektrizitätsmenge in der Zeiteinheit zugrunde gelegt wird. Die Impulsfrequenz wird selbsttätig gesteuert, entsprechend der Potentialabweichung der Glaselektrode von dem gewählten Ausgangspotential. Die Frequenz beträgt maximal 12,5 Hz und verringert sich gegen Ende der Titration stufenweise auf 0,5 Hz. Bei einer Einwaage von 0,5 g zeigt das Ziffernzählwerk den C-Gehalt direkt in ppm C an. Absolut betrachtet, entspricht ein Zählwerkschritt einer Menge von  $0,5 \cdot 10^{-6}$  g C. Diese hohe Empfindlichkeit wurde erst durch einen Spezialverstärker im Indikationskreis erzielt, dessen Anzeigeempfindlichkeit 0,1 mV/mm ist. Da auch die Gasführung automatisch gesteuert wird, sind nur noch folgende Arbeiten durchzuführen:

1. Die Einführung des Schiffchens oder des Tiegels mit der eingewogenen Probe in den Ofen.
2. das Ablesen des C-Gehaltes auf dem Zählwerk oder auf dem Papierstreifen des Druckers.

Ähnlich wie der Kohlenstoff wird auch der Schwefel im Stahl bestimmt. Die Stahlprobe wird zunächst im Sauerstoff-Strom verbrannt, und die Verbrennungsgase werden durch eine Kunststoffkapillare in eine Natriumsulfat-Wasserstoffperoxyd-Lösung geleitet, deren  $pH$ -Wert durch Vorelektrolyse schwach sauer ist. Während der Absorption bildet sich Schwefelsäure, die das Ausgangspotential der Glaselektrode verändert. Nach Beendigung der Absorption wird mit elektrolytisch erzeugten  $\text{OH}^-$ -Ionen auf das Bezugspotential von Hand oder vollautomatisch coulometriert. Schwierigkeiten beim Verbrennungsprozeß erforderten anfangs einen Korrekturfaktor. Erst die hohen Temperaturen in einem Hochfrequenzofen mit stufenlos regelbarer Leistung und eine hohe Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs machten auch dieses Verfahren von einer Eichung mit Normalstählen unabhängig.

Zur Bestimmung des Sauerstoffs im Stahl wurde von K. Abresch und H. Lemm [6] ein Verfahren entwickelt, das auf der Kombination der abgeänderten Heißextraktion mit der Coulometrie beruht. Die Stahlprobe von ca. 0,5–1 g wird im Graphittiegel bei 1600–2000 °C reduzierend geschmolzen. Das gebildete Kohlenmonoxid wird mit Argon als Trägergas unter Atmosphärendruck fortgespült und mit Schütze-Reagens oxydiert. Das entstandene  $\text{CO}_2$  wird in einer basischen Bariumperchlorat-Lösung absorbiert und mit einem Konstantstrom- oder Integrationscoulometer bestimmt. Bei diesem Trägergasverfahren entfallen die Schwierigkeiten des Schmelzens im Hochvakuum und die Fehlermöglichkeiten durch leichtverdampfende Metalle oder Metallverbindungen. Außerdem wird die Analysendauer viel geringer und dadurch der Probendurchsatz wesentlich erhöht.

Einige charakteristische Ergebnisse coulometrischer Redoxtitrationen im Mikrogrammbereich, die von K. Abresch und E. Büchel [4] entwickelt wurden, sollen kurz beschrieben werden. Chromat, Permanganat und Vanadat werden mit dem Eisen(III)-Eisen(II)-Paar elektrolytisch reduziert. Die kathodisch erzeugten Eisen(II)-Ionen dienen dabei lediglich als Überträger der Reduk-

[6] K. Abresch u. H. Lemm, Arch. Eisenhüttenwes. 30, 1 (1959).

tionswirkung. Zur Bestimmung von Eisen werden Eisen(II)-Ionen mit dem Cer(III)-Cer(IV)-Paar coulometrisch oxydiert.

Für diese Titrationen wurde eine Mikroelektrolysezelle entwickelt (Abb. 4). Das Elektrolysegefäß (Glas) besteht aus einem Anoden- und Kathodenraum, die durch ein eingeschmolzenes Tondiaphragma getrennt sind. Als

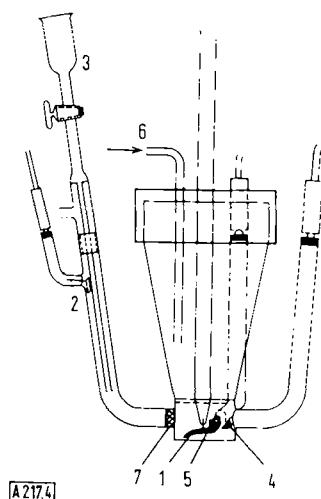


Abb. 4. Mikroelektrolysezelle nach K. Abresch und E. Büchel.  
1. Platin-Vibrationselektrode; 2. Pt-Gegenelektrode;  
3. Zulaufgefäß; 4. und 5. Pt-Indikatorelektroden;  
6. Gaseinleitungsrohr; 7. Diaphragma

Arbeitselektrode dient eine schaufelförmige Pt-Vibrationselektrode, die gleichzeitig eine gute Durchmischung der Lösung und eine schnellere Einstellung des Indikatorpotentials bewirkt. Im Raum der Arbeitselektrode sind zwei Platindrähte mit Kugelchen als Indikatorelektroden eingeschmolzen. Durch ein Rohr kann zusätzlich ein indifferentes Gas eingeleitet werden. Der Titrierraum der Zelle enthält die Zwischenreagens- und Analysenlösung, deren Gesamtvolumen mindestens  $2\text{ cm}^3$  betragen muß. Eine Diffusion von störenden Elektrolytenprodukten aus dem Gegenelektrodenraum in den Titrierraum kann durch kontinuierliche Erneuerung der Elektrolytlösung unterhalb der Gegenelektrode vermieden werden.

Coulometrische Submikrotitrationen in 0,5 bis 2 ml Zwischenreagens- und Analysenlösung werden in einer kleinen U-förmigen Zelle durchgeführt. Ein vibrierender Glasstab, in dem zwei Pt-Stifte als Indikatorelektroden und ein Pt-Plättchen als Arbeitselektrode voneinander isoliert eingeschmolzen sind, taucht in die Titrierraum. Der Boden des Titrierraumes besteht aus einem Tondiaphragma, das Katholyt und Anolyt trennt.

Zur Endpunktsanzeige ist das sich einstellende Potential zwischen zwei galvanostatisch mit Gleichstrom polarisierten Pt-Kugelchen in der Empfindlichkeit und Genauigkeit den Meßergebnissen klassischer potentiometrischer Verfahren weit überlegen. Die ausgeprägten Änderungen der Polarisationsspannung im Äquivalenzpunkt wurden jedoch erst erhalten, als durch Vorwiderstände von mehreren 100 Megaohm im Gesamtstromkreis der Indikation die Polarisationsstromstärke während der Titration vollkommen konstant blieb.

Ein deutlicher Unterschied in der Erfassung des Endpunktes von coulometrischen Chrom-Titrationen mit dem  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Paar als Zwischenreagenz in schwefelsaurer Lösung ist aus den Potential-Zeit-Kurven in Abb. 5 zu ersehen, in denen das mit einem Röhrenvoltmeter gemessene Indikatorelektroden-Potential gegen die Elektrolysendauer aufgetragen ist. Im Gegensatz zu den ersten drei Kurven zeigen die nächsten drei besonders scharf ausgeprägte Umschlagspunkte. Zum Vergleich ist eine Titration mit potentiometrischer Endpunktsanzeige (Pt/Pt-Generator-Kathode) maßstabgerecht aufgezeichnet. Reduzierende Verunreinigungen in der Zwischenreagenslösung (z. B.  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen) verursachen bei der ersten Titration einen negativen Fehler. Dieser wird jedoch bei einer nachfolgenden Titration, deren Potentialkurve im absteigenden Ast fast parallel zur ersten verläuft, eliminiert. Die Elektrolysenstromstärke  $i_E$  beträgt bei allen Titrationen dieser Abbildung

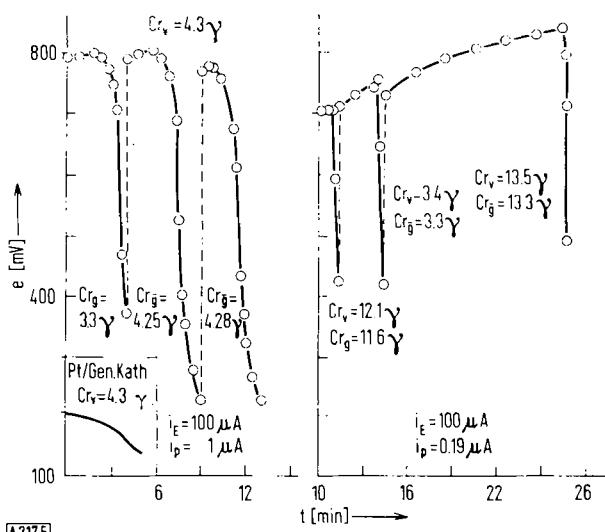


Abb. 5. Vergleich der Endpunktsanzeigen bei Chrom-Bestimmungen

0,100 mA. Bei den ersten drei Bestimmungen wurden die Indikatorelektroden mit einer Stromstärke  $i_p$  von  $1 \times 10^{-6}$  A und bei den nächsten drei mit  $0,19 \times 10^{-6}$  A polarisiert.

Werden mehrere Titrationen nacheinander vorgenommen, bestehen drei Möglichkeiten, die Äquivalenzzeit zu ermitteln:

1. Die Differenz der Potentialmaxima.
2. Da die drei Kurven parallel verlaufen, lassen sich Mittelwerte bilden, wenn zwischen der 1. und 2. und zwischen der 2. und 3. Kurve von mehreren Punkten aus parallel zur Abzisse die Zeitdifferenzgerade angelegt wird.
3. An den ansteigenden und an den abfallenden Kurvenast werden Geraden angelegt, deren Schnittpunkt die extrapolierte Elektrolysendauer ergibt.

Vorversuche ließen bereits auf eine Abhängigkeit der Anzeigeempfindlichkeit am Äquivalenzpunkt von der Polarisationsstromstärke schließen. Die Aufnahme von Voltammogrammen (Abhängigkeit des Potentials der Pt-Indikatorelektroden von der Polarisationsstromstärke) bewies die Annahme. Abb. 6 zeigt, daß der Bereich

der höchsten Anzeigeempfindlichkeit bei Polarisationsstromstärken kleiner als  $1 \times 10^{-6}$  A liegt. Diese schwachen Ströme beeinflussen den coulometrischen Titrationswert nicht, weil keine störende Elektrolyse des Zwischenreagens oder des Wassers stattfindet.

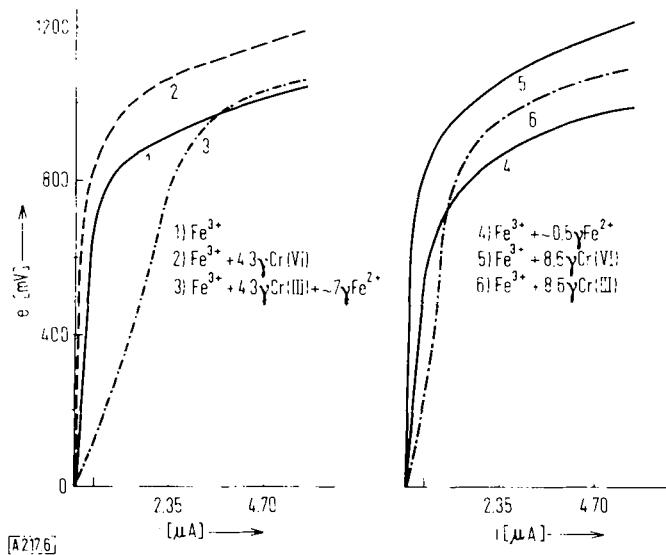


Abb. 6. Voltammogramme zur Untersuchung der Indikationsempfindlichkeit

Abb. 7 zeigt voltammetrische Kurven in der Zwischenreagenslösung vor und nach dem Zusatz von Chromat, bei denen das Indikatorkathoden- und das Indikatoranoden-Potential getrennt gegen eine gesättigte Kalomel-Halbzelle gemessen wurden. Das Potential an der Anode ist sehr stark und das Potential an der Kathode ist nur schwach von der Polarisationsstromstärke abhängig. Ferner ist der große Unterschied in den Potentialdifferenzen zwischen den Kurven 1a und 1b bei der polarisierten Platinenelektrode und der unpolarisierten Platinenelektrode (Grenzfall für  $i = 0$ ; klassische Potentiometrie) zu erkennen.

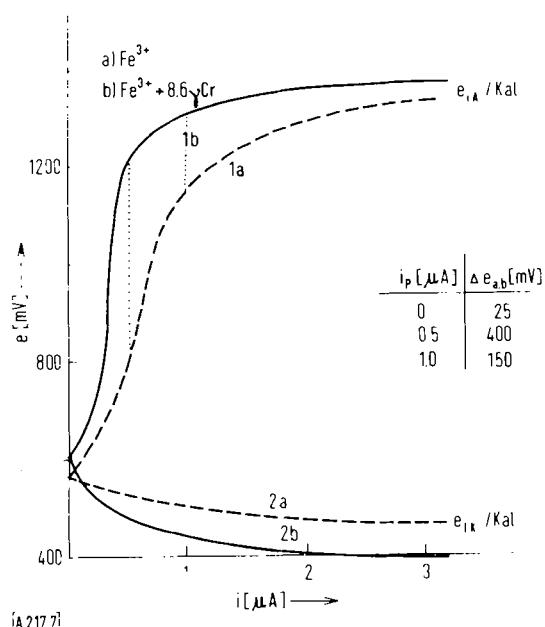


Abb. 7. Abhängigkeit des Indikatoranoden- und des Indikatorkathodenpotentials von der Polarisationsstromstärke

Die Kurven für vier Chromat-Titrationen nacheinander in derselben Zwischenreagenslösung zeigt Abb. 8.

Bei Titrationen von Permanganat mit elektrolytisch erzeugten Eisen(II)-Ionen (Abb. 9) zeigen die Indikatorpotential-Zeit-Kurven ausgeprägte Maxima, wenn mit einer Stromstärke von  $0,3 \times 10^{-6}$  A polarisiert wird. Im Gegensatz zur Chromat-Titration, bei der ein irreversibles Redoxpaar mit einem reversiblen titriert wird, deutet der Verlauf dieser Mangankurven auf zwei reversible Systeme hin. Das Maximum am Äquivalenzpunkt bei der dritten Bestimmung liegt bedeutend niedriger. Dieser Effekt, der wahrscheinlich auf eine gehemmte Ausbildung der Polarisation zurückzuführen ist, beeinflußt jedoch nicht die Äquivalenzzeit. Die Ergebnisse der Messung von Indikatorelektrodenpotentialen während der kathodischen Reduktion von Permanganat werden in Abb. 10 gezeigt. Der Elektrolysenstrom kann während der Titration nicht unterbrochen werden, da sich

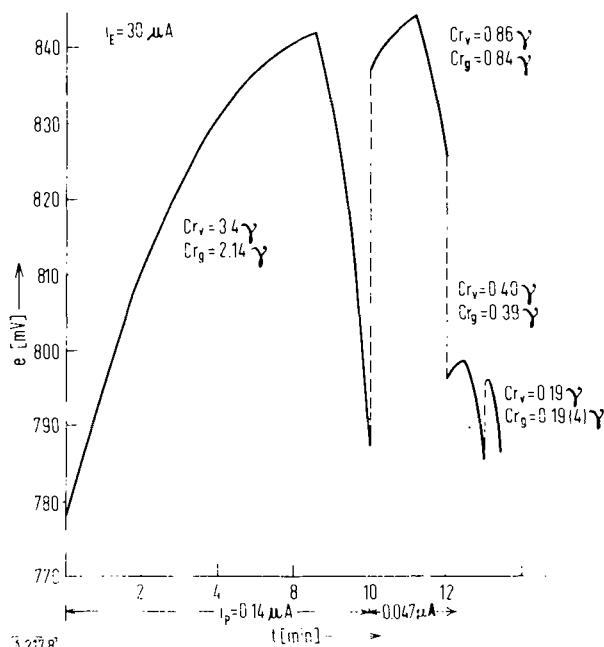


Abb. 8. Titrationskurven von 4 Chrom-Bestimmungen

sonst das Generatorelektrodenpotential ändern würde und deshalb nicht als konstantes Bezugspotential für die Indikation dienen könnte. Folgende Potential-Zeit-Kurven wurden aufgenommen:

- A. a) Indikatoranode/Generatorkathode  
b) Indikatorkathode/Generatorkathode  
c) Differenz zwischen Indikatoranode/Generatorkathode und Indikatorkathode/Generatorkathode.
- B. a) Indikatorkathode/Generatoranode  
b) Indikatoranode/Generatoranode  
c) Differenz zwischen Indikatorkathode/Generatoranode und Indikatoranode/Generatoranode.
- C. a) Indikatoranode/Kalomel gesätt.  
b) Unpolarisierte Pt-Elektrode/Kalomel gesätt.  
c) Indikatorkathode/Kalomel gesätt.  
d) Differenz zwischen Indikatoranode/Kalomel gesätt. und Indikatorkathode/Kalomel gesätt.

Der Verlauf der Kurven beweist, daß zur Indikation dieser Maßreaktion eine anodisch polarisierte Platinenelektrode

trode gegen eine Bezugselektrode oder auch zwei entgegengesetzt polarisierte Platinalektroden sehr gut geeignet sind.

Die gleiche Methodik der Polarisationsspannungstitration mit definierten Polarisationsstromstärken bei elektrolytischer Reagenserzeugung bewährte sich bei der Bestimmung des Vanadins mit dem  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Paar und des Eisens mit dem  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ -Paar.

Das Verfahren der Rücktitration in der klassischen Maßanalyse findet in der Coulometrie seine Parallele durch die Anwendung eines Doppelzwischenreagens. Abb. 11 zeigt die Potential-Zeit-Kurve einer coulometrischen Polarisationsspannungstitration von Chromat in einer schwefelsauren Zwischenreagenslösung die 0,2 n an Eisen(III)-ammoniumsulfat und gesättigt an Cer(III)-sulfat ist, bei abwechselnder kathodischer Erzeugung von  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen und anodischer Erzeugung von  $\text{Ce}^{4+}$ -Ionen. Mittels eines Stromwenders wird die Arbeitselektrode wahlweise zur Kathode oder Anode. Aus coulometrischen Reduktionen und Oxydationen mit 100 % Stromausbeute in ein- und derselben Doppelzwischen-

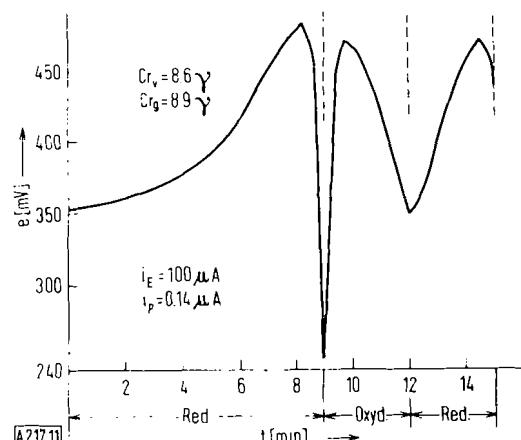


Abb. 11. Titrationskurve der Chrom-Bestimmung mit Doppelzwischenreagens

reagens-Lösung im geschlossenen System ergeben sich folgende Anwendungsmöglichkeiten:

1. Diese Methode gestattet, eine zunächst übertitrierte Lösung nach Umpolung mit derselben oder einer niedrigeren Elektrolysenstromstärke auf den Endpunkt mehr-

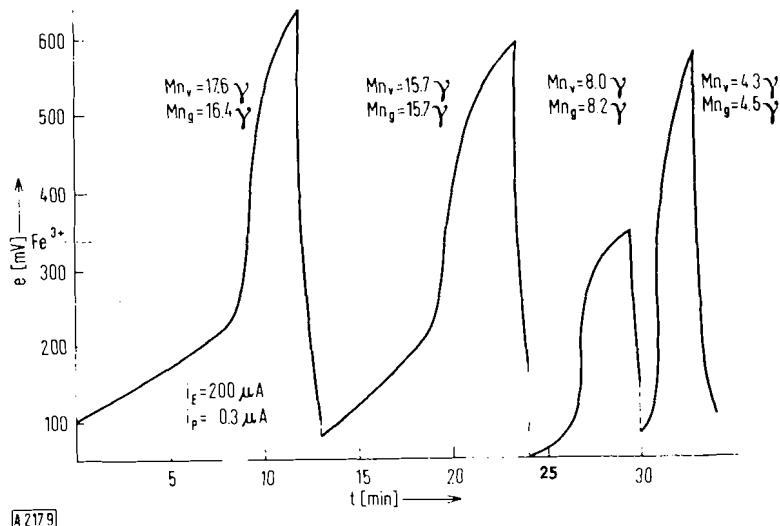


Abb. 9. Titrationskurven von 4 Mangan-Bestimmungen

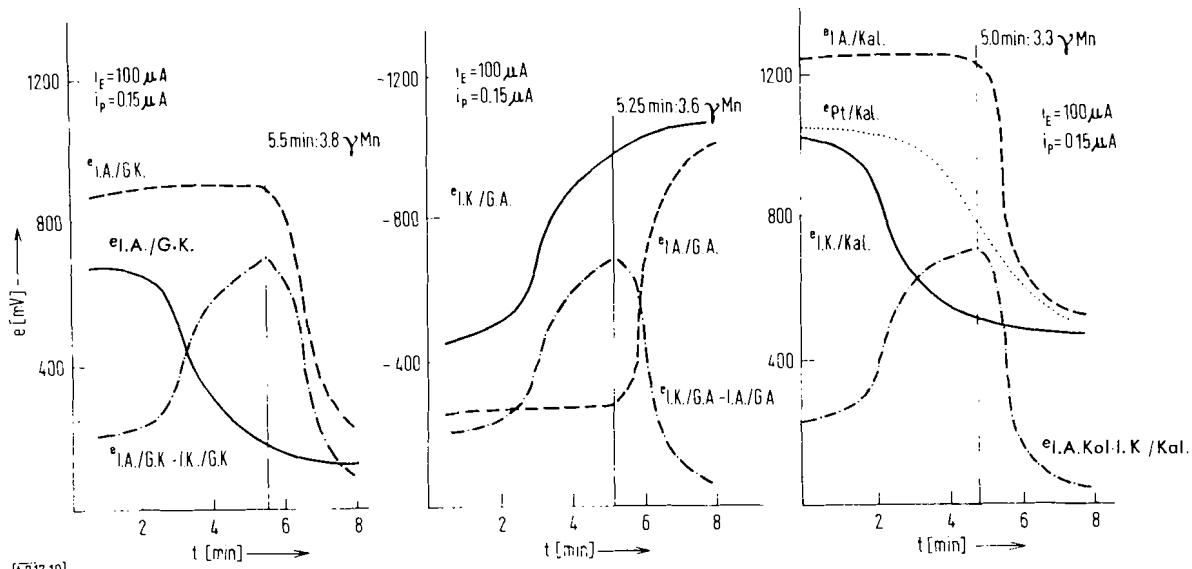


Abb. 10. Indikatorpotentialkurven der Mangan-Titration

mals zurückzutitrieren, selbst wenn der erste Endpunkt durch die Wahl einer zu hohen Stromstärke nicht erfaßt wird.

2. Reduzierende oder oxydierende Verunreinigungen der Zwischenreagenslösung können ohne Zusatz von Chemikalien durch Vorelektrolyse eliminiert werden.

Abschließend sei auf die Anwendung potentiostatisch-coulometrischer Analytik hingewiesen. *H. Lüdering* [7] benutzte die Elektrolyse mit konstantem und kontrolliertem Potential zur Bestimmung des Eisen- und des Chrom-Gehaltes nebeneinander in carbidischen Einschlüssen. Chromat- und Eisen(III)-Ionen werden mit einem elektronischen Potentiostaten bei einem Potential  $E_h = + 500$  mV gemeinsam zu Chrom(III)- und Eisen(II)-Ionen reduziert. Anschließend wird nach Umpolung bei einem Potential  $E_h = + 1000$  mV das zweiwertige Eisen selektiv zum dreiwertigen oxydiert.

Der von *W. Koch* und *H. Lüdering* [8] entwickelte Potentiostat eignet sich ferner für folgende Aufgaben:

1. Elektrolytische Ätzung mit definierter Ablösung [9].
  2. Aufnahme von Stromstärke-Spannungs-Kurven an Stahlelektroden [8].

[7] H. Lüdering, Arch. Eisenhüttenwes. 29, 173 (1958).

[8] W. Koch u. H. Lüdering, *ibid.* 28, 201 (1957).

[9] H. Liidering, *ibid.* 30, 605 (1959).

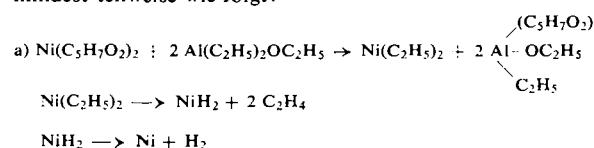
## ZUSCHRIFTEN

## Bis-triphenylphosphin-nickel-äthylen und analoge Komplexe

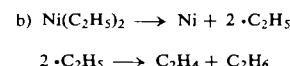
Von Priv.-Doz. Dr. G. Wilke und Dipl.-Chem. G. Herrmann

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Bei der Umsetzung von Nickel-acetylacetonat mit  $(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$  in Gegenwart von Triphenylphosphin (- TPP) ( $Ni:P = 1:2$ ) in Benzol entsteht bei  $20^\circ C$  in etwa 75 % Ausbeute das Bis-triphenylphosphin-nickel-äthylen,  $(TPP)_2NiC_2H_2$ , in Form gelber Kristalle [1]. Als gasförmige Reaktionsprodukte werden wenig Äthylen, hauptsächlich aber Äthan und  $H_2$  gebildet. Die Reduktion verläuft demnach zu- mindest teilweise wie folgt:



Das Auftreten von Äthan mag auf eine nebenher ablaufende Hydrierung des Äthylens oder auf einen radikalischen Zerfall eines als Zwischenprodukt gebildeten  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  zurückzuführen sein:



Die Ausbeuten an  $(TPP)_2Ni \cdot C_2H_4$  können auf 90-95 % gesteigert werden, wenn man von vornherein in mit Äthylen gesättigter Lösung arbeitet. Laut Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ist die Verbindung in Lösung monomer, d. h. es liegt wiederum ein Komplex des Nickels mit der Koordi-

### 3. Elektrolytische Isolierung nichtmetallischer Einschlüsse im Stahl (Oxyde, Carbide, Sulfide und Nitride) nach Klinger und Koch [10].

4. Korrosionsuntersuchung (Passivität usw.) an Metallen. Hier sind auch die Bestimmungen der Schichtdicke von Metallauflagen und Korrosionsfilmen zu erwähnen, bei denen eine definierte Fläche coulometrisch abgelöst wird.

Zusammenfassende Übersichten zum Thema mit Literaturangaben legten z. B. *E. Barendrecht* [11], *G. Charlott* und *J. Badoz-Lambling* [12], *D. De Ford* [13], *D. T. Lewis* [14] und *J. J. Lingane* [15] vor. Auf die umfassende Monographie von *K. Abresch* und *I. Claassen* [16] sei besonders hingewiesen.

Eingegangen am 19. Februar 1962 [A 217]

- [10] P. Klinger u. W. Koch: Beiträge zur Metallkundlichen Analyse, Verl. Stahl-Eisen, Düsseldorf 1949.
  - [11] E. Barendrecht, Chem. Weekblad 56, 37 (1960).
  - [12] G. Charlot u. J. Badoz-Lambling, Chimie moderne 3, 353 (1958).
  - [13] D. D. De Ford, Analytic. Chem. 32, 31 R (1960).
  - [14] D. T. Lewis, Analyst 86, 494 (1961).
  - [15] J. J. Lingane, Analytic. Chem. 30, 1716 (1958).
  - [16] K. Abresch u. I. Claassen: Die coulometrische Analyse (Monographien zur Angewandten Chemie und Chemie-Ingenieur-Technik Nr. 71), Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1961.

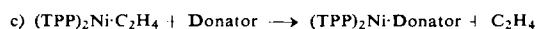
---

nationszahl 3 vor [2]. Analog wurden folgende Verbindungen

		R	Ausbeute	Form
	Äthyl		70 %	gelbes Öl
	Cyclohexyl		92 %	gelbe Kristalle
$R = -O-$				
$H_3CO$			62 %	
	O			
	$H_3C$		68 %	
		N		H
			80 %	
				$-N(H)O$
selbe, gut kristallisierte Verbindungen				

Das Äthylen wird bei der Einwirkung anderer Elektronendonatoren vom Nickel verdrängt. Durch volumetrische Bestimmung des Äthylens kann der Ablauf der Verdrängungsreaktionen verfolgt werden. In allen Fällen erhält man über 90 % an Äthylen.

Ausgehend vom  $(TPP)_2Ni \cdot C_2H_4$  lassen sich unter Äthylenabspaltung nach der allgemeinen Gleichung



z. B. folgende kristallisierte Verbindungen gewinnen:

$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ (\text{TPP})_2\text{Ni} \\   \\ \text{CHC}_6\text{H}_5 \end{array}$ 88 %, gelb-orange	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ (\text{TPP})_2\text{Ni} \\   \\ \text{CC}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 86 %, gelb	$\begin{array}{c} \text{HCC}_6\text{H}_5 \\   \\ (\text{TPP})_2\text{Ni} \\   \\ \text{H}_5\text{C}_6\text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 83 %, dunkelrot
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C} \\   \\ (\text{TPP})_2\text{Ni} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ 60 %, gelb	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C} \\   \\ (\text{TPP})_2\text{Ni} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ 90 %, gelb, kristallisiert mit 1 Benzol	