Die Entwicklung der Elektroanalyse.

Von

R. FRESENIUS.

Die Bestrebungen, den elektrischen Strom den Zwecken der analytischen Chemie dienstbar zu machen, lassen sich bis zur Schwelle des 19. Jahrhunderts zurückverfolgen. Ein englischer Arzt WILLIAM CRUIKSHANK¹ wies schon im Jahre 1800 auf die Möglichkeit hin, den galvanischen Strom zur qualitativen Metallfällung zu verwenden; er stützte sich dabei auf Beobachtungen, die er an Kupferlösungen gemacht hatte. Die Ausscheidung metallischen Kupfers auf einem in die zu untersuchende Lösung eingetauchten Stück Eisen war damals schon eine bekannte und beliebte Reaktion zum Nachweis des Kupfers, bei deren quantitativer Ausgestaltung das Eisen sehr bald durch Zink,² später durch Cadmium³ ersetzt wurde.

Im Jahre 1812 fand ein deutscher Arzt, NICOLAUS WOLFGANG FISCHER,⁴ damals Dozent der Chemie an der Universität Breslau den Nachweis des Arsens auf elektrolytischem Wege. A. C. BECQUEREL⁵ veröffentlichte im Jahre 1830 die Beobachtung, daß bei der Elektrolyse von Metallsalzlösungen Blei und Mangan im Gegensatz zu allen anderen Metallen als Sauerstoffverbindungen am positiven Pol niedergeschlagen werden, und zeigte, daß hierdurch der Nachweis beider Metalle leicht erbracht werden kann. Zur Ausscheidung von Metallen aus organischen Flüssigkeiten benutzte zuerst A. COZZI⁶ den galvanischen Strom. H. F. GAULTIER DE CLAUDE⁷ empfahl das Verfahren besonders zur Auffindung giftiger Metalle bei toxikologischen Untersuchungen. Die in den folgenden Jahr-

¹ On galvanic electricity. *Nicholson's Journ.* 4 (1800), 187.

² C. H. PFAFF, Handbuch der analytischen Chemie II, S. 269, (1822). — R. FRESENIUS, Anleitung zur quantitativen Analyse I, 6. Aufl., S. 332.

³ A. CLASSEN, *Journ. prakt. Chem.* 96 (1865), 259.

⁴ *Schweiggers Journ.* 6 (1812).

⁵ *Ann. chim. phys.* 43 (1830).

⁶ *Arch. delle scienze med. fis* 50 Sem. II, (1840), 208.

⁷ *Journ. Pharm. Chim.* [3] 17 (1850), 125.

zehnten erschienenen Arbeiten von C. DESPRETZ,¹ CH. L. BLOXAM,² J. NICKLES,³ A. C. BECQUEREL und E. BECQUEREL,⁴ von FRIEDRICH WÖHLER⁵ und anderen Forschern vermehrten lediglich die Kenntnis elektrolytischer Metallreduktionen in qualitativer Hinsicht, sie bereiteten aber den Boden vor, auf dem sich die quantitative Elektrolyse so rasch entwickeln konnte.

Den ersten Versuch, die Elektrolyse zur quantitativen Bestimmung von Metallen heranzuziehen, machte WOLCOTT GIBBS,⁶ der als Professor an der Harvarduniversität in Cambridge wirkte. Seine grundlegende Arbeit „Über die Anwendung der elektrolytischen Ausfällung von Kupfer und Nickel in der Analyse“ erschien 1864. Dieses Jahr ist somit das Geburtsjahr der Elektroanalyse. Daß gerade das Kupfer zuerst an die Reihe kam, ist leicht erklärlich, für die weitere Entwicklung der Elektroanalyse war dies aber von großer Bedeutung, denn das Kupfer zeichnet sich dadurch aus, daß es unter den verschiedenartigsten Bedingungen auf elektrolytischem Wege quantitativ ausgefällt wird. GIBBS empfahl die neue Arbeitsweise an Stelle der bereits erwähnten Ausscheidung des Kupfers durch Zink. Er verband mit dem negativen Pol einer schwachen Bunsenbatterie einen kleinen Platintiegel, der die Kupfervitriollösung enthielt; als positive Elektrode diente ein starker Platindraht, der in die Mitte der Flüssigkeit eintauchte. Nach längstens 3 Stunden war das Kupfer vollständig ausgefällt, ein Tropfen der Lösung gab mit Schwefelwasserstoff keine Reaktion mehr. Das mit destilliertem Wasser ausgewaschene Kupfer wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und mit dem Platintiegel, dessen Gewicht man kannte, zur Wägung gebracht. Schon GIBBS wußte, daß die Stromstärke von wesentlichem Einfluß auf die Kupferabscheidung ist. Bereits in seiner ersten Mitteilung heißt es: „Die einzige einzuhaltende Vorsicht ist die, den Strom so zu regulieren, daß das Kupfer sich als ein kompakter, glänzender Überzug niederschlägt und es dann so schnell als möglich zu trocknen. Wenn das Kupfer in schwammiger Form niedergeschlagen wird, so oxydiert es sich nicht allein schnell, sondern es ist auch alsdann unmöglich, die letzten Spuren fremder Körper durch Auswaschen zu entfernen.“

¹ *Journ. prakt. Chem.* 73 (1858), 79.

² *Chem. Soc. Quat. Journ.* 13 (1860), 12 u. 338.

³ *Journ. Pharm. Chim.*, April 1862; *Zeitschr. analyt. Chem.* 2 (1863), 113.

⁴ *Compt. rend.* 55 (1862), 18; *Ann. der Chem.* 124 (1862), 311.

⁵ *Ann. der Chem.* 146 (1868), 263 u. 375.

⁶ *Zeitschr. analyt. Chem.* 3 (1864), 334.

In analoger Weise, aber aus stark ammoniakalischer Lösung glaubte GIBBS schon damals das Nickel auf elektrolytischem Wege quantitativ fällen zu können.

Die Brauchbarkeit des neuen Verfahrens der Kupferbestimmung bestätigte sehr bald eine Arbeit von CARL LUCKOW,¹ der damals Chemiker der Köln-Mindener Eisenbahngesellschaft in Deutz war. LUCKOW hatte seine Versuche schon im Jahre 1860 begonnen,² er teilte die von ihm als „Elektro-Metallanalyse“ bezeichnete Methode aber erst mit, nachdem er sie jahrelang praktisch erprobt hatte. Er übertrug das Verfahren sehr bald auch auf Silberlösungen und zeigte, daß Silber aus cyankalischer Lösung durch den galvanischen Strom quantitativ gefällt werden kann.³

Die elektrolytische Kupferbestimmung empfahlen ferner LECOQ DE BOISBAUDRAN⁴ und C. ULLGREN.⁵ Als im Jahre 1867 die Mansfeldsche Ober-Berg- und Hütten-Direktion⁶ in Eisleben auf die Entdeckung einer Kupferprobe für die Ermittlung des Metallgehaltes in den Mansfeldischen Schiefen einen Preis von 300 Talern aussetzte, reichte LUCKOW sein Verfahren der elektrolytischen Kupferbestimmung ein, kurz vor Ablauf des letzten Termins, am 31. Dezember 1867.

Die Anforderungen, die an die zu prämiierende Arbeit gestellt wurden, waren folgende:

„a) Die Kupferprobe muß in 5—6 Stunden erledigt werden können, einschließlich aller Nebenarbeiten.

b) Eine Person muß täglich mindestens 18 solcher Proben sicher und ohne übertriebene Anstrengung auszuführen imstande sein.

c) Die zulässigen Differenzen der Probe müssen sich in bestimmten Grenzen⁷ halten.“

Den Preis erhielt LUCKOWS elektrolytisches Verfahren damals nicht, vielmehr wurde eine maßanalytische Methode prämiert, eine Modifikation der Cyankaliummethode von PARKES,⁸ die ein Dr. STEIN-

¹ *Dinglers Polytechn. Journ.* 177 (1865), 296.

² Siehe *Zeitschr. analyt. Chem.* 19 (1880), 1.

³ *Dinglers Polytechn. Journ.* 178 (1865), 43.

⁴ *Bull. Soc. Chim. Paris* 7 (1867), 468.

⁵ *Journ. prakt. Chem.* 102 (1867), 477.

⁶ *Zeitschr. analyt. Chem.* 8 (1869), 1.

⁷ Die zulässigen Fehlergrenzen waren im Preisausschreiben angegeben; sie finden sich auch abgedruckt: *Zeitschr. analyt. Chem.* 8 (1869), 4.

⁸ *Mining Journ.* 1851. — R. FRESenius, Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl., I, S. 336.

BECK eingereicht hatte. Den großen Wert und die außerordentliche Bedeutung der elektrolytischen Kupferbestimmung erkannten aber die Preisrichter sofort. In ihrer Entscheidung heißt es: „LUCKOWS Verfahren beruht auf der Bestimmung des Kupfers als Metall durch den galvanischen Strom. Er umgeht manche lästige und zeitraubende Operationen, wie Fällern, Filtrieren, Auswaschen, Trocknen, Glühen usw. Die erste Notiz gab dieser Bewerber in DINGLERS polytechnischem Journal, Bd. 177, S. 296. Damals arbeitete er mit schwefelsauren Solutionen, aus welchen das Kupfer erst nach langer Zeit gefällt wurde. Seine Behauptung ging dahin, daß, wenn mit freier Salpetersäure von bestimmter Stärke in den Lösungen gearbeitet würde, diese neue, noch unbekannte Abänderung die Fällung bedeutend abkürze.

Die Einfachheit, Billigkeit und Eleganz des LUCKOWSchen Verfahrens, welches die Beendigung einer großen Anzahl Proben, die vorzugsweise von der Zahl der Batterien abhing, während 24 Stunden in Aussicht stellte, veranlaßte eine große Reihe von Versuchen, die deshalb viel Zeit beanspruchten, weil anfangs nur mit einer Batterie gearbeitet wurde und störende, das Resultat beeinträchtigende Erscheinungen vorkamen.

Nach Beseitigung der Störungen, welche weiter unten näher bezeichnet werden sollen, wo die Vorzüge der Elektrolyse Ausdruck finden und die Bedingungen des Gelingens namhaft gemacht werden, kam man zu dem Entschlusse, auch diese Probe in die Technik einzuführen und längere Zeit neben dem STEINBECKSchen Verfahren auszuüben.

Die Verwaltungsorgane der Mansfeldschen Gewerkschaft hielten deshalb für angemessen, auch dem Herrn LUCKOW ein Honorar zu gewähren.

Den ausgesetzten Preis konnte man ihm deshalb nicht zusprechen, weil die eine Bedingung, Beendigung der Einzelprobe binnen 5—6 Stunden, nicht für alle Schiefer, namentlich nicht für die kupferreicheren, zu erfüllen war, wenngleich dies sehr häufig geschah und die Anzahl der binnen 10 Stunden zu erledigenden Bestimmungen nur von der Zahl der aufzustellenden Batterien abhing, die sogar ohne Aufsicht über Nacht arbeiten und dann die Zahl der Proben binnen 24 Stunden verdoppeln.

Indem man sich streng an den Wortlaut der Bekanntmachung hielt, prämierte man das Verfahren des Herrn Dr. STEINBECK und honorierte außerdem den Herrn LUCKOW für eine Methode, welche

hoffentlich eine große Zukunft hat, und, verbessert und ergänzt, eine große Lücke in der Probierkunst für Kupfererze auszufüllen bestimmt scheint.“

Diese erste eingehende, kritische Beurteilung der elektrolytischen Kupferbestimmung hebt die vielen Vorzüge der Methode klar und scharf hervor; sie weist auch auf den Punkt hin, in dem die elektrolytische Bestimmung unerreicht dasteht, auf die selbsttätige, keine Aufsicht erfordernde Ausfällung „über Nacht“. Interessant ist ferner, daß die einzige Bedingung, der die Methode damals nicht völlig gerecht wurde, die Schnelligkeit der Ausführung der Analysen betraf, denn gerade in dieser Hinsicht hat die Elektroanalyse alle anderen Verfahren später übertroffen.

Als Stromquelle benutzte LUCKOW eine Batterie der von KRÜGER modifizierten Meidingererelemente. Seine Kathode war „ein an einem Platindraht durch Umlegen der schmalen Seite befestigtes und dann zylinderförmig gebogenes Platinblech“, seine „Anode ein dicker Platindraht, von dem $\frac{2}{3}$ seiner Länge uhrfederartig zu einer flachen Spirale so aufgewunden ist, daß das gerade Ende des Drahtes in der Richtung der Achse der Spirale aus der Mitte derselben heraustritt“. Um sich von der vollständigen Ausfällung des Kupfers zu überzeugen, verdünnte LUCKOW die Lösung und beobachtete, ob sich auf dem nunmehr in die Elektrolytflüssigkeit eintauchenden, bisher blanken Teile des Platinzylinders noch Kupfer abschied.

Im Eislebener Laboratorium der Mansfelder Gewerkschaft wurde das neue Verfahren alsbald praktisch erprobt und durchgearbeitet. Man erkannte dort sehr bald, wie wichtig es ist, beim Auseinandernehmen der Elektroden nach beendeter Elektrolyse das Kupfer vor dem lösenden Einfluß der Salpetersäure zu schützen und empfahl das Auswaschen unter Abhebern des Elektrolyten.

Die neue, elegante und bequeme Kupferbestimmungsmethode erfreute sich bald großer Beliebtheit. Schon im Sommer 1869 konnte die Mansfelder Gewerkschaft die Verfügung treffen, „daß alle von Antimon und Arsenik event. Wismut freien Substanzen (diese Metalle schlagen sich auf dem Kupfer nieder und schwärzen dasselbe) im Laboratorium zu Eisleben durch das elektrolytische Verfahren zu probieren seien“.

Wenige Jahre später teilte die Mansfeldsche Ober-Berg- und Hütten-Direktion¹ die im Eislebener Laboratorium mit der

¹ *Zeitschr. analyt. Chem.* 11 (1872), 1.

elektrolytischen Kupferbestimmung gemachten Erfahrungen mit und berichtete über die quantitative Bestimmung des Nickels¹ und Kobalts durch Elektrolyse. In dieser Abhandlung wurden auch die in Eisleben benutzten Kathoden, die später so beliebten Platinkegel, beschrieben.

Auch die weitere Entwicklung der Elektroanalyse war eine rein empirische. Auf Grund einer großen Zahl von Einzelbeobachtungen wurden mit der Zeit durch mannigfach abgeänderte Versuche diejenigen Bedingungen ermittelt, bei denen die verschiedenen Metalle sich am leichtesten und in guter Form, als festhaftender Überzug, abscheiden ließen. Der Ende des 19. Jahrhunderts sich rasch entwickelnden Elektrochemie blieb es überlassen, die theoretischen Grundlagen zu finden; sie lehrte uns die maßgebenden Faktoren überschauen und damit auch beherrschen.

Zunächst legten die Forscher der Art der Stromquelle, der Spannung und Intensität des Stromes wenig Bedeutung bei, sie sahen vielmehr ihre Aufgabe darin, die für die Fällung günstigste Zusammensetzung der Lösungen zu ermitteln und geeignete Zusätze auszuwählen. So erkannte F. WRIGHTSON,² daß die Genauigkeit der Kupferbestimmung durch die Gegenwart fremder Metalle herabgesetzt wird; er studierte insbesondere den Einfluß des Antimons auf die Kupferfällung. Mit der elektrolytischen Bestimmung von Nickel, Kobalt, Cadmium und Zink hatte er wenig Erfolg; die dabei erzielten Resultate waren nicht gerade ermutigend. Das Gallium lehrte sein Entdecker, LECOQ DE BOISBAUDRAN³ aus alkalischer Lösung elektrolysieren. G. PARODIE und A. MASCAZZINI⁴ fällten Zink aus sulfatischer Lösung bei Gegenwart von Ammoniumacetat; Blei schlugen sie aus alkalischer Tartratlösung, der Alkaliacetat zugesetzt war, vollständig nieder. A. RICHE⁵ beschäftigte sich mit der elektrolytischen Bestimmung des Mangans; er zeigte, daß das Mangan aus Nitratlösung als Superoxyd an der Anode quantitativ abgeschieden wird und so von anderen Metallen getrennt werden kann. Mit der Abscheidung und Bestimmung des Quecksilbers auf elektro-

¹ Siehe auch C. LUCKOW. *Dinglers Polytechn. Journ.* **177** (1865), 235 und J. M. MERRICK, *Chem. News* **24** (1871), 100 u. 172.

² *Zeitschr. analyt. Chem.* **15** (1876), 297.

³ *Ann. chim. phys.* [5] **10** (1877), 100.

⁴ *Zeitschr. analyt. Chem.* **16** (1877), 469; **18** (1879), 587.

⁵ *Compt. rend.* **85** (1877), 226.

lytischem Wege befaßten sich C. LUCKOW,¹ J. B. HANNAY² und F. W. CLARKE;³ sie fanden, daß sich das Quecksilber aus den Lösungen des Merkurichlorids und des Merkurosulfats leicht und vollständig als Metall fällen läßt.

Während CLARKE⁴ die elektrolytische Bestimmung des Cadmiums nicht gelungen war, konnte EDGAR F. SMITH,⁵ dem wir eine große Anzahl wichtiger elektroanalytischer Arbeiten verdanken, zeigen, daß sich das Cadmium aus Acetatlösung quantitativ abscheiden läßt. Dieses Verfahren benutzte A. YVER⁶ mit Erfolg zur Trennung des Cadmiums vom Zink. F. BEILSTEIN und L. JAWEIN⁷ brachten die Kaliumcyanidlösung in Vorschlag, sowohl für die Bestimmung des Cadmiums als auch für die Bestimmung des Zinks.

H. FRESenius und F. BERGMANN⁸ stellten die günstigsten Versuchsbedingungen für die elektrolytische Bestimmung des Nickels und Kobalts fest. Die von ihnen empfohlene Fällung aus stark ammoniakalischer, Ammoniumsulfat enthaltender Lösung bürgerte sich rasch in der analytischen Praxis ein und gilt auch heute noch als die beste Methode zur Bestimmung des Nickels.⁹ H. FRESenius und F. BERGMANN¹⁰ zeigten ferner, daß es gelingt, das Silber aus verdünnten, salpetersauren Lösungen mit einem schwachen Strom in guter Form vollständig niederzuschlagen.

Das Uran fällte E. F. SMITH¹¹ aus Acetatlösung durch den elektrischen Strom quantitativ als Uranylhydroxyd; er fand, daß auch das Molybdän als Oxydhydrat abgeschieden werden kann, wenn man Lösungen von Ammoniummolybdat in Ammoniak der Elektrolyse unterwirft.

An diese Untersuchungen reihten sich SMITHs Arbeiten über die Elektrolyse von Lösungen, die Salze des Wolframs, Vanadiums und Ceriums enthielten, und weiter über Metalltrennungen. Die

¹ *Zeitschr. analyt. Chem.* **19** (1880), 15.

² *Journ. Chem. Soc.* **11** (1873), 565.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **11** (1878), 1409.

⁴ *l. c.*

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **11** (1878), 2048.

⁶ *Bull. Soc. Chim.* [2] **34** (1880), 18.

⁷ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **12** (1879), 759 u. 446.

⁸ *Zeitschr. analyt. Chem.* **19** (1880), 314.

⁹ A. THIEL und A. WINDELSCHMIDT, *Zeitschr. angew. Chem.* **20** (1907), 1137. — A. SCHUMANN, *Zeitschr. angew. Chem.* **21** (1908), 2579.

¹⁰ *Zeitschr. analyt. Chem.* **19** (1880), 324.

¹¹ *Amer. Chem. Journ.* **1** (1880), 329; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **13** (1880), 751.

empirisch erworbene Kenntnis des verschiedenen Verhaltens der Metalle in Lösungen bestimmter Zusammensetzung bildete hierzu die Grundlage.

LUCKOW¹ machte sich dadurch besonders verdient, daß er die Beobachtungen mitteilte, die er bei seinem eingehenden Studium der Elektrolyse gemacht hatte. Er zeigte, daß Chromate, Ferri- und Uranisalze in Gegenwart von freier Schwefelsäure durch den elektrischen Strom reduziert werden, dagegen Alkalisalze der schwefligen und unterschwefligen Säure, sowie der alkalischen Schwefelmetalle zu schwefelsauren Salzen oxydiert werden, wenn man sie der Elektrolyse unterwirft; und daß die Alkalisalze vieler organischer Säuren leicht in kohlensaure Salze übergeführt werden. Diese Beobachtungen ließen den Schluß zu, „daß der elektrische Strom in sauren Lösungen hauptsächlich eine reduzierende, in alkalischen Lösungen eine oxydierende Wirkung ausübt“.

Im Jahre 1881 erschien die erste Arbeit von A. CLASSEN² über die elektrolytische Bestimmung der Metalle und eröffnete die große Reihe von Untersuchungen,³ die CLASSEN und seine Schüler in planmäßiger Weise durchgeführt haben und bis zum heutigen Tage fortsetzen. ALEXANDER CLASSEN, in dem die jetzige Generation den Altmeister der Elektroanalyse verehrt, hat in der unermüdlichen Förderung dieses Zweiges unserer Wissenschaft seine Lebensaufgabe gefunden.⁴ Unter seiner zielbewußten Leitung wurde das Chemische Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen zum Mittelpunkt elektroanalytischer Bestrebungen in Deutschland.

CLASSEN⁵ empfahl zur elektrolytischen Bestimmung der Metalle in der erwähnten Arbeit die komplexen Oxalate, fast gleichzeitig taten dies H. REINHARDT und R. IHLE.⁶ Die in seinem Laboratorium ausgearbeiteten Methoden faßte CLASSEN zusammen als „Quantitative Analyse auf elektrolytischem Wege“.⁷ Die im Jahre 1882 erschienene, 52 Seiten starke Schrift enthält eine Be-

¹ *Zeitschr. analyt. Chem.* **19** (1880), 1.

² A. CLASSEN und M. A. VON REIS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14** (1881), 1622.

³ Genaue Literaturangaben finden sich in CLASSEN, *Quantitative Analyse durch Elektrolyse* und SMITH, *Electro-Analysis*.

⁴ WILHELM OSTWALD, *Die Entwicklung der Elektrochemie*, Leipzig 1910, S. 135. — EDGAR F. SMITH, *Electro-Analysis*, 4. Aufl. Philadelphia 1907, S. 28.

⁵ l. c.

⁶ *Journ. prakt. Chem.* [N. F.] **24** (1881), 193.

⁷ Aachen, Verlag von J. A. Mayer, 1882.

schreibung der im CLASSENSchen Laboratorium benutzten Apparate und eine große Zahl von Vorschriften für die Untersuchung von Legierungen, Erzen, Hüttenprodukten und Metallen. In veränderter Gestalt, als „Quantitative Analyse durch Elektrolyse“¹ erschien das Büchlein wenige Jahre später in zweiter Auflage. Die verschiedenen Auflagen² dieses klassischen Buches geben ein getreues Bild von der weiteren Entwicklung der Elektroanalyse.

Den ersten Versuch, Metalle unter Anwendung von Quecksilberkathoden elektrolytisch niederzuschlagen und als Amalgame zu bestimmen machte W. GIBBS.³ LUCKOW⁴ empfahl dieses Verfahren besonders bei denjenigen Metallen, die sich wie Zink und Silber leicht in voluminöser Form abscheiden. Da Platin, Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan keine Amalgame bilden, ließ sich die Methode auch z. B. zur Trennung des Zinks von diesen Metallen benutzen.

Die direkte Bestimmung der Halogene auf elektrolytischem Wege brachte G. VORTMANN⁵ in Vorschlag. Bei der Elektrolyse alkalischer Lösungen der Haloidsalze benutzte er als Anode ein Silberblech, von dem die Halogene unter Bildung von Halogensilber aufgenommen wurden. Bis dahin hatte man die elektrolytische Bestimmung der Halogene nur indirekt ausführen können, indem nach E. WHITFIELD⁶ die Halogene als Halogensilber ausfällte, den Niederschlag abfiltrierte, auswusch, in Cyankalium löste und das Silber elektrolytisch niederschlug. Eine später ausgearbeitete Trennung der Halogene unter Benutzung der Silberanoden durch H. SPECKETER⁷ beruhte auf der Abstufung der elektromotorischen Kraft des Analysenstroms.

Die zahlreichen Veröffentlichungen über elektrolytische Bestimmungen und Trennungen, die seit Anfang der 80er Jahre erschienen, zeigen am besten, daß die Elektroanalyse an Boden gewann und sich überall Eingang verschaffte. Ich muß darauf verzichten, im einzelnen auf alle diese Arbeiten einzugehen oder sie auch nur aufzuzählen.

¹ Berlin, Verlag von Julius Springer, 1886, 180 Seiten.

² 3. Aufl. 1892, 212 Seiten; 4. Aufl. 1897, 249 Seiten; 5. Aufl. 1908, 336 Seiten.

³ *Chem. News* 42 (1880), 291.

⁴ *Chemiker-Zeitg.* 9 (1885), 338.

⁵ *Monatsh. für Chem.* 15 (1894), 280; 16 (1895), 674.

⁶ *Amer. Chem. Journ.* 8 (1887), 6; *Chem. News* 55 (1887), 292.

⁷ *Z. anorg. Chem.* 21 (1899), 273.

Als Stromquelle für die Elektrolyse dienten anfangs galvanische Elemente der verschiedensten Art (MEIDINGER, DANIELL, LECLANCHÉ, BUNSEN, GROVE); später traten an ihre Stelle die Thermosäulen (CLAMMOND, NOÉ, GÜLCHER) und elektromagnetische Maschinen. Um eine größere Anzahl von Elektrolysen verschiedenster Art gleichzeitig betreiben zu können, ohne daß die Versuche sich gegenseitig störten, hatte CLASSEN sich von der Firma Siemens & Halske eine Einrichtung konstruieren lassen, die darauf beruhte, daß der Hauptstrom einer Dynamomaschine durch einen künstlichen Widerstand mit vielen Unterabteilungen geschickt und die Polspannung der letzteren konstant gehalten wurde. Falls die Zentralleitung Gleichstrom liefert, kann man Elektrolysen unter Benutzung geeigneter Vorschaltwiderstände auch direkt an die Leitung anschließen; allerdings wird dann viel Strom unnötig verbraucht und Stromschwankungen sind nicht immer zu vermeiden. Versuche, die CLASSEN bereits im Jahre 1888 mit Akkumulatoren anstellte, ließen die großen Vorzüge dieser Stromquelle gegenüber dem Maschinenstrom und den galvanischen Elementen bald erkennen. Heute benutzt man nach CLASSENS Vorgang fast ausschließlich Batterien von Bleiakkumulatoren, die mit einer Lademaschine durch den Strom einer Elektrizitätsleitung geladen werden.

Anfänglich begnügte man sich damit, in den Mitteilungen über elektroanalytische Untersuchungen und in Arbeitsvorschriften lediglich die Stromquelle anzuführen. In den Arbeiten der folgenden Zeit finden sich Angaben über die Leistung der benutzten Stromquelle in folgender Form:¹ „Der von der Thermosäule gelieferte Strom entwickelte im Voltameter aus mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser durchschnittlich 300 ccm Knallgas in der Stunde.“ Als einige Zeit später die Fortschritte der Elektrotechnik zu einer Feststellung der elektrischen Größen geführt hatten und zu deren Messung geeignete Apparate zur Verfügung standen, ging man CLASSENS² Anregung folgend, dazu über, Meßinstrumente in den Stromkreis einzuschalten und Stärke des Stromes und Badspannung während der Elektrolyse zu messen. Durch Benutzung eines Regulierwiderstandes, der zwischen Stromquelle und Elektrolyten seinen Platz fand, war man in der Lage, den Analysenstrom beliebig einzustellen.

Eine mächtige Förderung erfuhr die Elektroanalyse durch die rasch sich entwickelnde physikalische Chemie, speziell die Elektrochemie.

¹ H. FRESSENIUS und F. BERGMANN, *Zeitschr. analyt. Chem.* 19 (1880), 316.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27 (1894), 2060.

Die Arbeiten von Sv. ARRHENIUS, I. H. VAN'T HOFF, WILHELM OSTWALD, W. HITTORF und W. NERNST schufen die wissenschaftlichen Grundlagen für das bisher rein empirisch erforschte Gebiet.¹

Auf die Bedeutung der Spannung für die Elektroanalyse wies zuerst M. KILIANI² hin. M. LE BLANCS³ Arbeiten über die Zersetzungswerte der verschiedenen Metallsalzlösungen bildeten dann die Grundlage für die in OSTWALDS Laboratorium ausgeführte, wichtige Untersuchung von H. FREUDENBERG⁴ über Metalltrennungen durch Variation der Spannung.

Lange Zeit war CLASSENS „Quantitative Analyse durch Elektrolyse“, die auch in englischer und französischer Übersetzung vorlag, das einzige Werk über Elektroanalyse. Im Jahre 1890 erschien dann EDGAR F. SMITHS „Electrochemical Analysis“,⁵ die sich gleichfalls weiter Verbreitung erfreut. A. HOLLARD und F. BERTIAUX folgten später mit ihrer „Analyse des métaux par électrolyse“.⁶ Beide Bücher bilden eine Bereicherung der elektroanalytischen Literatur, da auch ihre Verfasser über große praktische Erfahrung verfügten und Autoritäten in der Elektroanalyse sind.

Neben der Ausarbeitung von Methoden beschäftigte die Forscher naturgemäß die weitere Ausgestaltung der Apparatur. Neben den Mansfelder Elektroden verschaffte sich die CLASSENSche Schale überall Eingang. Die von J. C. HERPIN,⁷ A. RICHE,⁸ J. RIBAN⁹ und anderen gewählten Elektrodenformen sind wieder verlassen worden. An Stelle der polierten Platinschalen verwendete CLASSEN später schwach mattierte Schalen. Drahtnetzelektroden benutzte zuerst H. PAWECK,¹⁰ der eine scheibenförmige Kathode aus Messingdraht-

¹ Siehe WILHELM OSTWALD, Entwicklung der Elektrochemie, Leipzig 1910, Verlag von Joh. Ambr. Barth. Spezielles findet sich bei H. DANNEEL, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **9** (1903), 760 u. F. FÖRSTER, *Zeitschr. angew. Chem.* **19** (1906), 1842.

² *Berg- u. Hüttenmänn. Zeitg.* **42** (1883), 239, 275, 399, 423.

³ *Zeitschr. physik. Chem.* **8** (1889), 299.

⁴ *Zeitschr. physik. Chem.* **12** (1891), 97; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **25** (1892), 2492.

⁵ Philadelphia, Verlag von P. Blakiston, Son & Co., 1890; 4. Aufl., „Electro-Analysis“, 1907.

⁶ Paris, Verlag von H. Dunod & E. Pinat, 1906; 2. Aufl., 1909. Deutsche Ausgabe, von F. WARSCHAUER nach der ersten französischen Auflage bearbeitet, erschien als „Metallanalyse auf elektrochemischem Wege“, Berlin, Verlag von M. Krayn, 1907.

⁷ *Moniteur scientif.* [3] **5**, 41; *Ztschr. analyt. Chem.* **15** (1876), 335.

⁸ *Ann. chim. phys.* [5] **13** (1878), 508.

⁹ *Bull. Soc. chim.* [3] **21** (1899), 81.

¹⁰ *Zeitschr. f. Elektrochem.* **5** (1896), 221.

netz amalgamierte und zur Zinkbestimmung benutzte. CLEMENS WINKLER¹ gab der Netzkathode die jetzt so beliebte zylindrische Form; als Anode verwendete er einen schraubenförmig gewundenen Platindraht. Die Drahtnetzelektroden haben vor den massiven Formen den Vorzug einer gleichmäßigeren Stromverteilung auf der inneren und äußeren Seite. Um diese noch zu erhöhen, benutzt HOLLARD² eine besondere Anode, von der sich ein Teil innerhalb, der andere Teil außerhalb der Kathode befindet. Aus demselben Grunde nimmt F. M. PERKIN³ eine fahnenförmige Netzkathode, die von den Windungen der Anode zu beiden Seiten eingeschlossen ist. Für die mannigfaltigen Elektrodenformen werden die verschiedensten Stative benutzt. Anfänglich befestigte man die beiden Elektroden an zwei kleinen Haltern. CLASSEN⁴ befestigte den Arm für die Scheibenanode an der isolierenden Glasstange, die den Ring für die Schale trägt. Unter Benutzung der Glasstange brachte man dann auch für die anderen Elektroden beide Halter an einem Stativ an. A. FISCHER und R. FRESSENIUS⁵ vereinigten die beiden Elektrodenarme zu einem einzigen, der ein rasches Herausnehmen beider Elektroden aus dem Elektrolyten ermöglicht.

Die ganze Anlage der Laboratorien, die sich speziell der Elektroanalyse widmeten, erfuhr mit der fortschreitenden Entwicklung im Laufe der Jahre viele Wandlungen.

Die Zeit, die eine Elektroanalyse in Anspruch nimmt, kann, wie CLASSEN schon früh erkannte, durch Erwärmen der Lösung wesentlich abgekürzt werden, weil die Leitfähigkeit des Elektrolyten erhöht, die Diffusion beschleunigt wird. Unvergleichlich viel größer ist der Einfluß intensiver Elektrolytbewegung auf die Zeitdauer der Metallabscheidung. Eine Elektrolyse im analytischen Sinne beginnt, sobald das zur Abscheidung des Metalles erforderliche Kathodenpotential erreicht wird. Zunächst entspricht die Metallreduktion dem FARADAYSchen Gesetz. Sobald sich aber der Metallgehalt der Lösung in der Nähe der Kathode verringert, dient der Strom nicht mehr ausschließlich zur Abscheidung des Metalles, sondern auch zu kathodischer Wasserstoffentwicklung, da die Entladung der Metallionen rascher erfolgt als die Zuwanderung neuer Ionen. Infolgedessen nimmt die Abscheidung der letzten Metallmengen ganz be-

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 32 (1899), 2192.

² *Bull. Soc. chim.* [3] 23 (1900), 291.

³ *Chem. News* 88 (1903), 102.

⁴ *Quantitative Analyse durch Elektrolyse*, 2. Aufl., 1886.

⁵ *Zeitschr. analyt. Chem.* 51 (1912), 294.

deutend mehr Zeit in Anspruch als die der zuerst niedergeschlagenen. Bei intensiver Elektrolytbewegung dagegen werden der Kathode stets genügende Mengen von Metallionen zugeführt, die Wasserstoffentwicklung wird zurückgedrängt. Zudem können weit höhere Stromstärken angewendet werden als bisher, ohne daß sich das Metall schwammig oder pulverig abscheidet. Die Zusammensetzung des Elektrolyten, Temperatur, Stromstärke und Rührgeschwindigkeit beeinflussen den zeitlichen Verlauf der Elektrolyse.

Schon im Jahre 1886 hatte N. v. KLOBUKOW¹ den Einfluß der Elektrolytbewegung auf die Zeitdauer der Metallabscheidung erkannt; er ließ daher seine Scheibenanode langsam rotieren. Er beschrieb auch später² seine Versuchsanordnung, ohne jedoch analytische Belege zu geben. E. JORDIS³ ließ die Anode langsam rotieren, um der Bildung eines Oxydrandes bei der Zinkbestimmung vorzubeugen; er konnte dabei feststellen, daß die Ausfällung des Zinks sich rascher vollzog als sonst. CLASSEN⁴ wies auf den Wert der Flüssigkeitsbewegung hin und empfahl sie zur Abkürzung der Fällungsdauer. Auch K. WIMMENAUER⁵ und P. DENSO⁶ arbeiteten gelegentlich mit schwach bewegter Anode. Das Studium intensiver Elektrolytbewegung wurde aber erst im Jahre 1903 mit Erfolg aufgenommen. Fast gleichzeitig und unabhängig voneinander erschienen die Arbeiten aus dem unter SMITHS Leitung stehenden JOHN-HARRISON-Laboratorium der Pennsylvania-Universität zu Philadelphia, aus dem KENT-Laboratorium der YALE-Universität zu Newhaven, das von F. A. GOOCH geleitet wird, und aus dem CLASSENSchen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen. Je mehr sich die neue Arbeitsweise Eingang verschaffte, desto eifriger wurde an der weiteren Ausgestaltung der Methode gearbeitet. Von A. CLASSEN, FR. F. EXNER, A. FISCHER, F. FOERSTER, FR. C. FRARY, F. A. GOOCH und H. E. MEDWAY, F. M. PERKIN, T. S. PRICE, H. J. S. SAND, E. F. SMITH und vielen anderen⁷ wurden die Bedingungen der Schnellfällung aus den verschiedenen Elektrolyten studiert und festgelegt. In kurzer Zeit verhalfen die „Schnellmethoden“, zu denen die intensive Elektrolyt-

¹ *Journ. prakt. Chem.* [N. F.] **33** (1886), 475.

² *Journ. prakt. Chem.* [N. F.] **40** (1889), 121.

³ *Zeitschr. f. Elektrochem.* **2** (1896), 655.

⁴ *Quantitative Analyse durch Elektrolyse*, 4. Aufl., 1897.

⁵ *Z. anorg. Chem.* **27** (1901), 1.

⁶ *Zeitschr. f. Elektrochem.* **9** (1903), 463.

⁷ Literaturangaben siehe bei A. FISCHER, *Elektroanalytische Schnellmethoden*, Stuttgart 1908.

bewegung geführt hatte, der Elektroanalyse zu einem ungeahnten Aufschwung. Bestimmungen und Trennungen, die früher Stunden erforderten, ließen sich nun in 15—30 Minuten mit der nämlichen Genauigkeit sicher und bequem durchführen.

Die Schnellmethoden bedingten eine Umgestaltung der Apparatur. Es wurden die verschiedenartigsten Vorrichtungen konstruiert und beschrieben. Als Vorbild bei der Anlage elektroanalytischer Laboratorien dient heute nicht nur in Deutschland das CLASSENSche Laboratorium, das in mustergültiger Weise eingerichtet ist.¹ Die von CLASSEN² und seinem Schüler und langjährigen Mitarbeiter A. FISCHER eingeführte Anordnung der Schaltungen an der Vorderseite des Arbeitstisches unterhalb der Tischplatte auf herausklappbaren Marmortafeln ist äußerst bequem und sicher in der Handhabung. Die doppelseitigen Meßinstrumente in der Mitte des Tisches können von jedem der zahlreichen Arbeitsplätze aus in den Stromkreis der Analyse eingeschaltet werden; nach dem Gebrauch werden sie ausgeschaltet und so für die anderen Plätze frei gemacht. Ein niedriger Aufsatz trägt die Steckkontakte für Arbeitsstrom und Motore, sowie eine Anzahl Gashähne. Die Stromzuleitungsdrähte sind mit bunter Seide umspunnen, und zwar, entsprechend der Wirkung auf Lackmuspapier, die positiven Drähte stets rot, die negativen blau. Ein Verwechseln der Zuleitungsdrähte schließt diese einfache Maßregel aus. Im CLASSENSchen Laboratorium wird zur Ausführung der Schnellmethoden das von A. FISCHER³ konstruierte Stativ benutzt, in dessen Fuß ein Tourenregulator eingebaut ist; der Motor am oberen Ende der Stativstange überträgt seine Bewegung durch eine biegsame Stablwelle auf die Elektrode bzw. den Rührer. Das FISCHERSche Stativ kann nämlich sowohl zum Arbeiten mit Schale und Scheibe, als auch zur Elektrolyse mit Doppelnetz und Glasrührer dienen. Die Wahl des Stativs richtet sich nach der Art der Elektroden. In den einzelnen Instituten sind daher auch ganz verschiedene Anordnungen zu finden.

Die Spiralanode benutzte mit Vorliebe SMITH.⁴ Korbanoden nach CLASSEN nahmen J. KÖSTER⁵ und J. LANGNESS.⁶ Mit rotierendem

¹ Die Einrichtung hat die Firma Gebrüder Raacke, Aachen, geschaffen.

² *Zeitschr. f. Elektrochem.* **13** (1907), 181; **15** (1909), 601.

³ *Elektroanalytische Schnellmethoden*, S. 74 (1908).

⁴ *Journ. Amer. chem. Soc.* **26** (1904), 1595.

⁵ *Ztschr. f. Elektrochem.* **10** (1904), 553.

⁶ *Journ. Amer. chem. Soc.* **29** (1907), 459.

Platintiegel arbeiteten GOOCH und MEDWAY.¹ Der Netzelektrode gaben SAND² und A. FISCHER³ den Vorzug.

Statt eine Elektrode rotieren zu lassen, kann man auch mit ruhenden Elektroden arbeiten und die Flüssigkeit in anderer Weise bewegen.

F. C. FRARY⁴ bewirkt die Elektrolytbewegung durch magnetische Kraft. Die vom Elektrolysenstrom durchflossene Lösung wird durch die Einwirkung eines die Stromlinien kreuzenden magnetischen Feldes bewegt. Nach FRARYS Anordnung sitzt das Elektrolysiergefäß in der Höhlung eines das magnetische Feld erzeugenden Solenoids. Aber auch bei Anwendung starker Elektromagnete und starker Elektrolysenströme wird nur eine schwache Rührwirkung erzielt.⁵ J. M. KNOTE und W. R. WORK⁶ vermehren die Flüssigkeitsbewegung dadurch, daß sie das Solenoid mit einem Deckel verschließen, auf den das Elektrolysiergefäß gestellt wird. Am Scheitel des Solenoids entwickeln sich die stärksten magnetischen Ströme, es wird daher auch eine intensivere Bewegung erzielt.

Sehr viel zweckmäßiger ist die von A. FISCHER⁷ getroffene Anordnung, bei der ein Glasrührer (Giterrührer), von einem Motor angetrieben, eine äußerst intensive Elektrolytbewegung bewirkt. Den Rührer umgeben zwei konzentrische Netzelektroden, das FISCHERSche „Doppelnetz“. Dieses entspricht der Anforderung, daß die Elektroden einen möglichst geringen und gleichmäßigen Abstand voneinander haben sollen, was für eine gleichmäßige Verteilung der Stromlinien von Wichtigkeit ist.

Als Elektrodenmaterial diente von Anfang an vorwiegend Platin später eine Legierung von Platin und Iridium. Gegen das Platin spricht nur sein außerordentlich hoher Preis. An Versuchen, es durch ein billigeres Metall zu ersetzen, hat es nicht gefehlt. So empfiehlt H. NISSENSON⁸ zur Zinkbestimmung amalgamierte Messingelektroden, J. FORMÁNEK und F. PEČ⁹ verwenden kupfer-

¹ *Z. anorg. Chem.* **35** (1903), 414.

² *Journ. Chem. Soc.* **91** (1907), 374.

³ *Zeitschr. f. Elektrochem.* **13** (1907), 469 und Elektroanalytische Schnellmethoden, S. 77 (1908).

⁴ *Z. f. Elektrochem.* **13** (1907), 308; *Zeitschr. angew. Chem.* **20** (1907), 1897.

⁵ A. FISCHER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **14** (1908), 35.

⁶ *Journ. Ing. Eng. Chem.* **4**, 544; durch *Chemiker-Zeitg.* **36** R. (1912), 565.

⁷ *Zeitschr. f. Elektrochem.* **13** (1907), 469.

⁸ Die Untersuchungsmethoden des Zinks. Stuttgart 1907, S. 68.

⁹ *Chemiker-Zeitg.* **33** (1909), 1282.

plattierte Aluminiumschalen. J. W. TURRENTINE¹ arbeitet mit feuer- und säurebeständigen Graphitschalen. SAND² benutzt silberne Kathoden zu Kupferbestimmungen, Nickelkathoden bei Zinkbestimmungen. In dem Tantal, das O. BRUNCK³ empfiehlt, ist im vergangenen Jahre ein für viele Zwecke sehr geeignetes Kathodenmaterial gefunden worden. Da aber das Platin auch als Altmaterial seinen Wert behält, ist es vorläufig noch allen anderen Metallen trotz seines hohen Preises überlegen. SAND⁴ hat versucht mit möglichst wenig Platin auszukommen, indem er eine Anode benutzt, die zum größten Teil aus Glas als Gerüstsubstanz besteht. GOOCH und W. L. BURDICK⁵ stellten Versuche mit platinieren Glas-elektroden an und mit ganz kleinen Platinelektroden. Eine praktische Bedeutung wird ihre Arbeitsweise, die man als Mikroelektroanalyse bezeichnen kann, wohl nur in ganz seltenen Fällen erlangen.

Zu den Ersatzmitteln für die Platinelektroden zählt in mancher Hinsicht die Quecksilberkathode, für die SMITH⁶ eine gewisse Vorliebe besitzt, und für die u. a. W. BÖTTGER,⁷ sowie H. ALDERS und A. STÄHLER⁸ eingetreten sind. Die von A. BEYER,⁹ A. FISCHER¹⁰ und von R. FRESSENIUS¹¹ gegen die Brauchbarkeit der Quecksilberkathode geäußerten Bedenken glaubt A. BAUMANN¹² zerstreuen zu können, er gibt aber zu, daß ein wesentlicher Einwand nicht unberechtigt sei. BAUMANN schreibt: „Die eigentliche Beschränkung der Verwendbarkeit der Quecksilberkathode ist dadurch gegeben, daß man das Volumen der zu elektrolysierenden Flüssigkeit nicht gut über 50 ccm steigern kann. Demgemäß eignet sie sich besonders zur Gehaltsbestimmung von Lösungen und überhaupt für solche Fälle, wo man bestimmte Teile direkt in das Elektrolyisiergefäß abmessen kann. Auch durch weitgehendes Eindampfen der ein größeres Volumen einnehmenden Lösung und vorsichtiges Überführen mit

¹ *Chem. News* 100 (1909), 43.

² *Chem. News* 103 (1911), 14.

³ *Chemiker-Zeitg.* 36 (1912), 1233.

⁴ *Chem. News* 103 (1911), 14.

⁵ *Z. anorg. Chem.* 78 (1912), 213.

⁶ *Electro-Analysis*, 4. Aufl., 1907.

⁷ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 42 (1909), 1824.

⁸ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 42 (1909), 2685.

⁹ Dissertation, Dresden 1906.

¹⁰ *Chemiker-Zeitg.* 31 (1907), 26.

¹¹ *Zeitschr. analyt. Chem.* 50 (1911), 445.

¹² *Z. anorg. Chem.* 74 (1912), 315.

möglichst wenig Waschwasser in die Quecksilberzelle wird man in vielen Fällen gut zum Ziele kommen. Indes muß in Betracht gezogen werden, daß hier die Anwendung dieser Methode nur durch einen reichlichen Aufwand an Zeit und Wärmeenergie ermöglicht wird, und es zeigt sich in diesem Falle allerdings eine große und oft hervorgehobene Überlegenheit der Platinelektroden, die namentlich in ihren modernen Formen nach H. J. SAND und A. FISCHER außerordentlich leistungsfähig sind.“

In einem Falle aber ist, wie jeder unumwunden zugeben wird, die Quecksilberkathode unentbehrlich: Erdalkalien und Alkalien lassen sich an Platinelektroden überhaupt nicht abscheiden; da sie aber sehr zur Amalgambildung neigen, können die Kationen dieser Salze aus neutraler Lösung an Quecksilberkathoden quantitativ niedergeschlagen werden, wenn man dafür Sorge trägt, daß das Anion gleichzeitig aus der Lösung entfernt wird. Dies erreicht man durch Verwendung versilberter Anoden. Das Kation bestimmt man nach J. H. HILDEBRAND¹ durch Titration der bei der Zersetzung des Amalgams entstehenden Hydroxylionen. Trennungen lassen sich durchführen, wenn ein Metall kein Amalgam bildet oder durch Säure in Lösung gehalten wird, während sich das andere Metall als Amalgam abscheidet. Trennungen durch Variation der Säurekonzentration haben LILY G. KOLLOCK und SMITH² ausgeführt. BAUMANN³ hat die Zersetzungsspannung einer Reihe von Metallen an der Quecksilberkathode bestimmt und eine Anzahl von Trennungen durchgeführt, die auf dem Unterschied der Zersetzungsspannung der einzelnen Metalle beruhen. Erwähnt sei, daß BAUMANN bei seinen Arbeiten eine elektrische Heizvorrichtung benutzt.

Über den Endpunkt der Metallabscheidung bei intensiver Flüssigkeitsbewegung hat A. FISCHER,⁴ dem Beispiele von H. J. S. SAND⁵ folgend, interessante Angabn gemacht. Die zur Erlangung bestimmter Lösungskonzentrationen erforderlichen Zeiten sind danach dem Logarithmus der Konzentrationen umgekehrt proportional, wenn man annimmt, daß die Konzentration an der Kathode selbst = 0 ist, was nahezu wirklich der Fall ist. Der arithmetischen Zunahme der Zeiten entspricht also die Abnahme der Konzentrationen in geometrischer Pro-

¹ *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29** (1907), 447.

² *Journ. Amer. Chem. Soc.* **27** (1905), 1225. 1527; **29** (1907), 797.

³ *Z. anorg. Chem.* **74** (1912), 315.

⁴ *Elektroanalytische Schnellmethoden*, S. 94.

⁵ *Journ. Chem. Soc.* **91** (1907), 374.

gression. Sind zum Beispiel in einer Lösung, die anfangs 0.2 g Metall enthielt, nach t Minuten noch 0.02 g, nach $2t$ Minuten nur noch 0.002 g Metall enthalten, so braucht man die Elektrolyse nur um die Hälfte der bis dahin vergangenen Zeit, also um t Minuten, fortzuführen, damit die Konzentration der Lösung um eine weitere Zehnerpotenz — auf 0.0002 g sinkt, womit die Fällung praktisch beendet ist.

In einem lebhaft bewegten Elektrolyten liegt bei zweckmäßiger Anordnung der Elektroden während der Elektrolyse ein homogenes Stromfeld vor; mißt man daher das Elektrodenpotential an irgend einem Punkte der Niederschlags Elektrode, so gilt der ermittelte Wert für die ganze Elektrode. Mithin ermöglichte erst die Einführung intensiver Elektrolytbewegung eine bequeme und genaue Bestimmung des Kathodenpotentials. Die Potentialmessung hat, wie aus den folgenden Darlegungen hervorgeht, eine große Bedeutung erlangt.

Unterwirft man die Lösung eines reinen Metallsalzes der Elektrolyse, so hat man mit der Anwesenheit von Wasserstoffionen zu rechnen. Sobald die Kathodenspannung eine bestimmte Höhe erreicht, setzt neben der Metallabscheidung kathodische Wasserstoffentwicklung ein, die im weiteren Verlauf der Elektrolyse zunimmt. Diese Mitabscheidung ist als Ursache der gefürchteten Schwamm- bildung durchaus nicht erwünscht. Leitet man nun, unter Beobachtung des Kathodenpotentials, die Elektrolyse so, daß die Zersetzungsspannung des Wasserstoffes nicht erreicht wird, so tritt auch keine Wasserstoffentwicklung ein. Je metallärmer die Lösung wird, desto mehr muß man während der Elektrolyse den Strom abschwächen. Da das Kathodenpotential für die einzelnen Metalle sehr verschieden ist, so scheidet sich zuerst stets das Metall mit der niedrigsten Zersetzungsspannung ab. Es lassen sich daher unter Beobachtung des Kathodenpotentials Metalltrennungen sehr sicher und bequem ausführen. Man bedient sich bei der Messung des Kathodenpotentials mit Vorteil der POGGENDORFFSchen Kompensationsmethode, die darin besteht, daß man eine Flüssigkeitsverbindung zwischen der zu untersuchenden Lösung und dem Elektrolyten einer Normalelektrode herstellt und die zwischen Kathode und dem Metall der Normalelektrode herrschende Spannung durch Entgegensetzen einer gleichgroßen, direkt abzulesenden Spannung mißt.

Die Form der Hilfelektrode (Normalelektrode) stammt von SAND,¹ der die neue Arbeitsweise in die Elektroanalyse eingeführt

¹ *Journ. Chem. Soc.* 91 (1907), 380.

hat. Im CLASSENSchen Laboratorium hat dann A. FISCHER¹ das Verfahren eingehend durchgearbeitet und apparativ ausgestaltet; es sei nur an den sehr zweckmäßigen und handlichen Kompensationsapparat erinnert. Die Methodik der Potentialmessung, das Elektrolysieren bei begrenztem Kathodenpotential wird für viele Bestimmungen und Trennungen heute mit Erfolg angewendet. Jeder, der das Verfahren praktisch erprobt hat, wird es nicht mehr verlassen. Mit Recht schließt A. FISCHER² seine Ausführungen über das Arbeiten bei begrenztem Kathodenpotential mit den Worten: „Die Elektroanalyse mit Beobachtung der Kathodenspannung ist zwar mit dem Aufwand einer besonderen Apparatur verknüpft, jedoch in der Ausführung außerordentlich einfach und sicher, zudem hat man den Verlauf einer Metallreduktion vollständig in der Gewalt. Da diese Arbeitsweise außerdem Bestimmungen und Trennungen erlaubt, die bisher nicht ausführbar waren, so stellt sie eine wertvolle Bereicherung der Elektroanalyse dar.“

Die überraschende Sicherheit und Bequemlichkeit der Schnellmethoden hat das Interesse an der Elektroanalyse überall von neuem geweckt. Die große Zahl von Veröffentlichungen auf diesem Gebiete ist der beste Beweis dafür. Die verdiente Würdigung fand die neue Arbeitsweise auch in den neuen Auflagen der Werke von SMITH³ und von CLASSEN.⁴ Eine ausführliche und vollständige Darstellung dieses Spezialgebietes gibt das Buch „Elektroanalytische Schnellmethoden“ von A. FISCHER,⁵ in dem die gesamte Literatur bis 1908 berücksichtigt worden ist.

Als nächstliegende Aufgaben nennt A. FISCHER: „Endgültige Ausschaltung aller unzweckmäßigen Verfahren und Elektrodenanordnungen. Weitere Anwendung der Schnellmethoden auf die praktischen Fälle der chemischen Analyse. Noch größere Vereinfachung der Elektrolytbewegung (vielleicht unter Hindurchblasen indifferenter Gase durch den Elektrolyten). Ausarbeitung neuer Trennungsmethoden unter Beobachtung der Elektrodenpotentiale.“

Tatsächlich bewegen sich die seit dem Erscheinen des FISCHERschen Buches veröffentlichten zahlreichen Arbeiten in der ange-

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* 13 (1907), 469; *Chemiker-Zeitg.* 33 (1909), 337; *Zeitschr. f. Elektrochem.* 15 (1909), 591.

² *Elektroanalytische Schnellmethoden*, S. 102.

³ 4. Auflage 1907.

⁴ 5. Auflage 1908.

⁵ Stuttgart 1908. Verlag von Ferdinand Enke.

gebenen Richtung. So bewirken z. B. F. FISCHER, C. THIELE und E. STECHER¹ die Elektrolytbewegung durch Einblasen von Gasen in den Elektrolyten; Versuche dieser Art hatte vorher schon A. FISCHER gemeinsam mit K. HALLMANN² mit Erfolg durchgeführt. F. FISCHER und seine Mitarbeiter³ empfehlen weiter die „Schnellelektrolyse unter vermindertem Druck“. Bei jeder Elektrolyse entwickeln sich an den Elektroden Gase; arbeitet man bei stark vermindertem Druck, so erzeugen diese Gase eine lebhaftere Flüssigkeitsbewegung, weil sie ein wesentlich größeres Volumen einnehmen als bei gewöhnlichem Druck.

Der große Erfolg der Schnellmethoden hat der Elektroanalyse ohne Flüssigkeitsbewegung keinen Abbruch getan, im Gegenteil er hat zu neuen Arbeiten und Versuchen angeregt. Auch hier zeigte sich das Bestreben, die Dauer der Elektrolyse herabzusetzen.

In der analytischen Praxis erfreuen sich die elektrolytischen Methoden seit langem großer Beliebtheit, zumal der elektrische Strom in gar vielen Fällen die Rolle der „Heinzelmännchen“ übernimmt und die Arbeit des Chemikers über Nacht ausführt. In den letzten Jahren haben sich fast alle großen Handels- und Industrielaboratorien den heutigen Anforderungen entsprechend eingerichtet um Elektroanalysen aller Art ausführen zu können.

Der Werdegang der Elektroanalyse ist heute keineswegs abgeschlossen. Große Aufgaben harren noch ihrer Lösung. Die weitere Entwicklung wird aber sicher zu neuen Erfolgen führen, da auf den festen, wissenschaftlichen Grundlagen, auf die sich die Forschung jetzt stützen kann, ein planmäßiger und erfolgreicher Ausbau des Gebietes möglich ist.

¹ *Zeitschr. für Elektrochem.* 17 (1911), 905.

² Dissertation von K. HALLMANN, Techn. Hochschule Aachen, 1911.

³ *Zeitschr. für Elektrochem.* 17 (1911), 906; 18 (1912), 809 u. FRANZ FISCHER, Praktikum der Elektrochemie, Berlin 1912, S. 59.

Wiesbaden, Chemisches Laboratorium Fresenius.