

**ARBEITSMETHODEN
DER MODERNEN
NATURWISSENSCHAFTEN**

POLAROGRAPHISCHE ARBEITSMETHODEN

VON

DR. MARK VON STACKELBERG

apl. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT BONN

Mit 113 Abbildungen im Text



1950

WALTER DE GRUYTER & CO.

vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung / J. Guttentag, Verlags-
buchhandlung / Georg Reimer / Karl J. Trübner / Veit & Comp.

BERLIN W 35

Alle Rechte vorbehalten

Copyright 1950 by Walter de Gruyter & Co.

vorm. G. J. Göschen'sche Verlagshandlung, J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung

Georg Reimer, Karl J. Trübner, Veit & Comp.

Berlin W 35

Archiv-Nr. 527850, Printed in Germany

Druck: Thormann & Goetsch, Berlin SW 61

Vorwort

Es ist etwa 25 Jahre her, seit Heyrovský die analytische Verwertbarkeit der Quecksilbertropfelektrode entdeckt und damit die „Polarographie“ begründet hat. Zwar sind schon zu Beginn des Jahrhunderts im Nernst'schen Institut Diffusionsströme mit der rotierenden Platinelektrode untersucht worden, und ist dort auch von Fresenius deren analytische Verwendbarkeit geprüft worden, jedoch mit einem negativen Ergebnis. Erst die Tropfelektrode mit ihrer ständig sich erneuernden und daher automatisch sauberen Oberfläche hat sich als brauchbar erwiesen.

Von Heyrovský und seiner Schule sind auch die wichtigsten Grundlagen in praktischer wie in theoretischer Hinsicht geschaffen worden, so daß in einem seltenen Umfang ein neues Gebiet als das Werk eines Mannes erstanden ist. Erst in einer zweiten Phase der Entwicklung haben sich dann in steigendem Maße Forscher aller Völker der Polarographie zugewandt. Es liegen heute bereits über 2000 Veröffentlichungen, die dieses Gebiet betreffen, vor.

All diese Arbeiten konzentrieren ihr Augenmerk auf einen eigenartigen Punkt, nämlich auf das winzige Quecksilbertröpfchen der Tropfelektrode und die Vorgänge an seiner Oberfläche. Dieses Tröpfchen — klein wie ein Senfkorn und kurzlebig wie die Sekunde — ist die Welt, in die ihm zu folgen der Verfasser den Leser einlädt.

Im Jahre 1939 haben wir zu dritt den Grundstein zu diesem Buch gelegt: Dr. K. Schwarz (in Firma Leybold's Nachf., Köln), Prof. H. J. Antweiler und der Unterzeichnende. Gemeinsam sollte ans Werk gegangen werden. Aber schon sofort mußte einer von uns ausscheiden: Antweiler wurde einberufen. Ihm verdankt die Polarographie wesentliche Einblicke in die Welt des kleinen Tropfens. Er hatte gezeigt, daß auch in dieser Welt heftige Stürme toben können. Später hat Antweiler beratend bei der Bearbeitung dieses Buches mithelfen können, wofür ihm auch an dieser Stelle gedankt sei. Als zweiter schied Karl Schwarz aus: Er fiel zusammen mit seiner Frau einer der ersten Fliegerbomben, die auf Köln fielen, zum Opfer. Die ganze Tragik des Krieges war in unsere kleine Gemeinschaft eingebrochen.

Die nun von einem allein durchzuführende Arbeit war schließlich in 4 Jahren fertig. Mittlerweile hatte sich der Krieg zu einem Dämon entwickelt. Unter schon großen Schwierigkeiten gelang es, den Satz des Buches in Leipzig fertigzustellen. Aber alles wurde durch einen Fliegerangriff vernichtet. Erhalten blieben zwei Korrekturabzüge. Unter noch größeren Schwierigkeiten wurde der Druck aufs neue in Bonn bei der Universitätsbuchdruckerei Scheur begonnen. Auch diese „zweite Auflage“ wurde durch den Fliegerangriff am 18. Oktober 1944 vernichtet.

Erst nach dem Kriege konnte die Arbeit wieder aufgenommen werden, wobei die zahlreiche, inzwischen im Auslande erschiene polarographische Literatur zu beschaffen und zu verarbeiten war. Zahlreichen Autoren schuldet der Verfasser Dank für die Zusendung von Sonderdrucken, besonderen Dank aber Herrn Dr. W. Stross, Aylesbury, für mannigfache Hilfe, vor allem für Anfertigung und Überlassung von Photokopien schwer zugänglicher Arbeiten. — Da der Druck der „dritten Auflage“ in Berlin vorgenommen wurde, traten durch die Blockade Berlins neue Schwierigkeiten auf.

Das vorliegende Buch stellt sich die Aufgabe, dem polarographischen Praktiker möglichst viel Rüstzeug an die Hand zu geben. Die Theorie tritt daher zurück. Dennoch hat der Verfasser sich bemüht, gerade auf die Theorie eine besondere Sorgfalt zu verwenden, um diese zwar kurz, aber klar und in allen praktisch wichtigen Punkten vollständig zu bringen. Dagegen wurde auf manche Nebenprodukte der Theorie — auch auf interessante — verzichtet.

Eine Besonderheit dieses Buches stellt das letzte Kapitel dar. Es enthält Referate der polarographischen Veröffentlichungen. Das lawinenartige Anwachsen dieses Schrifttums macht ein Einarbeiten in das Gebiet der Polarographie immer schwieriger. Zwar kann kein Buch das Zurückgreifen auf Originalliteratur entbehrlich machen. Wir haben uns aber bemüht, die Wege zu diesen Quellen zu bahnen und mit Wegweisern zu versehen. Um Raum zu sparen und um die Übersichtlichkeit zu erhöhen, wurden nicht alle Veröffentlichungen in das Kapitel VII aufgenommen. Immerhin von etwa 2200 vorhandenen — über 1200 (einschließlich Nachtrag). Vollständige Verzeichnisse enthalten die Bibliographien von Heyrovský [A 22] und von Semerano [A 23] (s. Nachtrag zu Kap. VII). — Die Referate im Kap. VII mußten leider gegenüber dem ursprünglichen Plan stark gekürzt werden.

Selbstverständlich ist alles Wichtige aus der Literatur in die sachlich geordneten Kapitel I bis VI dieses Buches hineingearbeitet worden. Nur die im Nachtrag zum Kap. VII angegebene Literatur konnte nicht mehr verarbeitet werden.

Für mannigfache Unterstützung beim Beginn der Arbeit an diesem Buche hat der Verfasser der Firma Leybold's Nachf. zu danken, und beim Abschluß dieser Arbeit — Herrn Dr. W. Hans.

Bonn, im Januar 1950

M. v. Stackelberg

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Kapitel I. Einführung in die Methodik	1
§ 1. Prinzip und Anwendungsbereich der Polarographie	1
§ 2. Die Apparatur	9
a) Die polarographische Apparatur	9
b) Die polarometrische Apparatur	13
§ 3. Einige Einzelheiten	14
a) Mehrere reduzierbare Stoffe.....	14
b) Der Zusatzelektrolyt	16
c) Der Spannungsbereich.....	17
d) Die Gegenelektrode	20
e) Die Vorgänge an der Tropfenoberfläche	23
Kapitel II. Allgemeines über die polarographische Arbeitsweise	31
§ 4. Die Tropfelektrode	31
§ 5. Die Gegenelektrode und das Elektrolysengefäß	38
a) Elektrolysengefäße mit nicht getrennter Gegenelektrode	38
b) Elektrolysengefäße mit getrennter Gegenelektrode.....	42
c) Mikroelektrolysengefäße	46
d) Die elektrischen Anschlüsse	47
§ 6. Die Analysenlösung	48
a) Die Zusammensetzung der Analysenlösung	53
Die Grundlösungen	60
b) Die Entlüftung der Lösung	63
c) Maximadämpfer	68
d) Puffer	71
§ 7. Die Aufnahmetechnik	76
a) Die Kontrolle und Einstellung des Apparates	76
b) Besondere Schaltungen	81
c) Das photographische Papier und seine Behandlung	86
d) Die qualitative Auswertung der Polarogramme	88
e) Die quantitative Auswertung der Polarogramme. Eichaufnahmen	92
f) Die Protokollführung.....	100
g) Ratschläge für den Anfänger	109
Kapitel III. Spezielle Vorschriften für Analysen. Verhalten der einzelnen Depolarisatoren	106
A. Anorganische Einzelstoffe und einfache Trennungen	106
§ 8. Anorganische Kationen	106
a) Die Wasserstoffionen	106

	Seite
b) Die Metalle der 1. bis 3. Hauptgruppe des periodischen Systems	108
c) Die Metalle der 1. bis 3. Nebengruppe	120
d) Die Metalle der 4. Gruppe	129
e) Die Metalle der 5. Gruppe	135
f) Die Metalle der 6. Gruppe	143
g) Die Metalle der 7. Gruppe	146
h) Die Metalle der 8. Gruppe	152
i) Die Transurane	162
§ 9. Anorganische Anionen	162
a) Reduktionsstufen	162
b) Oxydationsstufen	169
c) Indirekte Bestimmung von Anionen	171
§ 10. Anorganische Molekeln	172
B. Materialanalysen auf anorganische Bestandteile	176
§ 11. Metalle und Metallverbindungen	177
§ 12. Sonstige Materialien	190
C. Organische Stoffe	195
§ 13. Allgemeines	195
§ 14. Aldehyde und Ketone	198
§ 15. Aromatische Nitro-, Nitroso-, Hydroxylamino-, Azoxy-, Azo-, Hydrazoverbindungen	205
§ 16. Sonstige Stickstoffverbindungen	206
§ 17. Ungesättigte Verbindungen	210
§ 18. Halogenverbindungen	212
§ 19. Sonstige reduzierbare Stoffe	214
§ 20. Oxydationsstufen	216
§ 21. Zusammenstellung einiger Materialanalysen auf organische Substanzen	217
D. Katalytische Wellen	218
§ 22. Katalytische Wasserstoffwellen	218
E. Die Adsorptionsanalyse. Bestimmung oberflächenaktiver Stoffe durch Maximadämpfung	229
§ 23. Die Grundlösung	229
§ 24. Die Auswertung	232
§ 25. Anwendungen	234
Kapitel IV. Die polarometrische Titration	238
§ 26. Die Apparatur	239
§ 27. Die Titrationskurven und deren Auswertung	245
§ 28. Die bisher beschriebenen Titrationsen	250
Kapitel V. Beschreibung der Apparate	255
§ 29. Die käuflichen Polarographen	255
§ 30. Selbstbau einer polarographischen Einrichtung	264

	Seite
§ 31. Nebengeräte	268
§ 32. Besondere Konstruktionen	269
a) Starre Elektroden	269
b) Besondere Registriermethoden	274
Kapitel VI. Theorie	275
A. Die Idealgestalt der polarographischen Stufe	276
§ 33. Die Polarisierung der Tropfelektrode	276
§ 34. Die Form der polarographischen Stufe	279
§ 35. Die Stromstärke des Einzeltropfens	284
§ 36. Die Stufenhöhe	288
B. Besondere Fälle	292
§ 37. Reduktion zu Metall	292
§ 38. Oxydationsstufen (Tropfanode)	296
§ 39. Komplexbildung in der Lösung. pH -Abhängigkeit des Reduktionspotentials	302
C. Störungen	311
§ 40. Mangel an Zusatzelektrolyt	311
§ 41. Der Kapazitätsstrom. Das elektrokapillare Nullpotential ..	312
§ 42. Die Maxima	314
§ 43. Irreversible Vorgänge	319
§ 44. Adsorptionseinflüsse	327
Kapitel VII. Die polarographische Literatur	330
A. Zusammenfassende Arbeiten	332
B. Apparate und Methoden	334
C. Theorie. Untersuchung der Vorgänge an der Tropfkathode ..	341
Cm. Maxima	356
D. Anorganische Analysen und Probleme	363
E. Organische Analysen und Probleme	399
F. Katalytische Wellen	436
G. Bestimmungen in organischem Material	430
H. Polarometrische Titration	439
Nachträge	447
Autorenregister	464
Sachregister	474

KAPITEL I

EINFÜHRUNG IN DIE METHODIK

Dieses einführende Kapitel I soll von der Theorie und der apparativen Methodik der Polarographie nur so viel vermitteln, wie zum ersten Verständnis der nachfolgenden Kapitel II und III, die die praktische Anwendung behandeln, notwendig ist. — Auf das im Kapitel VII zusammengestellte Schrifttum wird durch Angaben in [] hingewiesen ¹⁾.

§ 1 Prinzip und Anwendungsbereich der Polarographie

Die im Jahre 1925 von J. Heyrovský angegebene polarographische Analysenmethode beruht auf einer Elektrolyse, wobei als Kathode (seltener als Anode) eine Quecksilbertropfenelektrode benutzt wird. Diese besteht aus einer Glaskapillare von etwa 0,05 mm innerem Durchmesser, die oben mit einem Quecksilbervorratsgefäß verbunden ist und aus deren

¹⁾ Erläuterungen einiger in diesem Buche benutzter Zeichen: Cu^{2+} , Cr^{3+} usw. bezeichnen stets die „freien“, nicht komplex gebundenen (außer durch Wasser) Ionen in wässriger Lösung.

CuII , CrIII usw. bezeichnen Ionen der angegebenen Wertigkeitsstufe, gleichgültig, ob komplex gebunden oder nicht.

Literaturzitate sind in [] gesetzt und weisen auf die im Kapitel VII zusammengestellte Literatur hin, die dort in Abschnitte (A bis H) eingeteilt ist.

Potentialangaben ohne Bezeichnung sind stets in Volt gegen die Kalomel-Normalelektrode gemessen. In Amerika ist die bei 25° an KCl gesättigte Elektrode üblich, die um 0,038 V negativer ist. Angaben von Potentialen gegen diese Elektrode sind hier meist auf die Normalelektrode umgerechnet.

Bei den abgebildeten Polarogrammen steigt die Spannung — wenn nichts anderes angegeben — stets um 200 mV pro Windung (von einer Spannungsmarke zur nächsten).

Konzentrationsangaben: Mit m bzw. n (z. B. 0,1 m- H_2SO_4 = 0,2 n- H_2SO_4) wird die molare, bzw. normale Konzentration einer Lösung, d. h. die Anzahl Mole (Formelgewichte) bzw. Äquivalente im Liter angegeben.

unterem, in die Analysenlösung eintauchendem Ende Quecksilber tropft — etwa alle 3 Sekunden ein Tropfen. Als Anode (bzw. Kathode) wird meist am Boden der Lösung befindliches Queck-

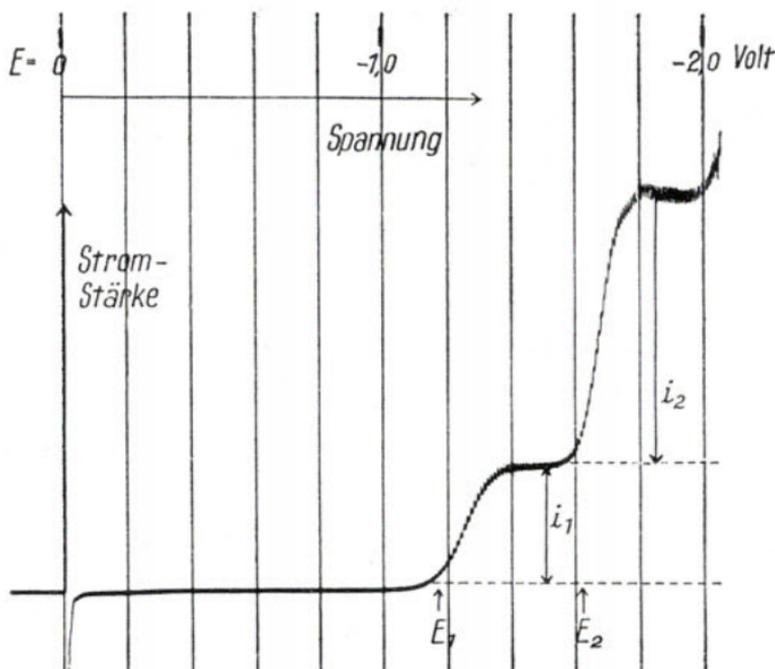


Fig. 1. Cr III / II- und Cr II 0- Stufe

0,01 m-CrK(SO₄)₂ in 1 n-KCl als Leitsalz mit 0,1% Colloresin als Maximaldämpfer. O₂-frei. Ohne Diaphragma (Gegenelektrode ist Hg in der Probelösung).

Von einer Spannungsmarke zur nächsten steigt die Spannung um 200 mV. Das ist bei allen hier abgebildeten Polarogrammen der Fall, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

Bei der Spannung E_1 beginnt die Reduktion von Cr III zu Cr II, bei E_2 die Reduktion zu metallischem Chrom. Die Stufenhöhe i_2 ist dementsprechend doppelt so hoch wie i_1 (vgl. aber Anm. 2 S. 16). Bei $-2,0$ V beginnt die Reduktion der K⁺-Ionen des Leitsalzes.

Am linken Ende geht die polarographische Kurve unter die ganz links gezeichnete Galvanometernulllinie: Die Tropfelektrode wird Anode, indem Hg in Lösung geht.

silber benutzt. An diese beiden Elektroden wird eine allmählich steigende Spannung angelegt. Wie bei jeder Elektrolyse mit Gleichspannung kann ein Strom erst dann zu fließen beginnen, wenn die Spannung einen Wert erreicht hat, der die Reduktion eines der in der Lösung befindlichen Stoffe an der Kathode er-

möglichst (Zersetzungsspannung; an der Anode muß natürlich ein Oxydationsvorgang möglich sein). Als solche reduzierbare Stoffe kommen Kationen in Frage, die zum Metall (z. B. $\text{Cu II} \rightarrow \text{Cu}$) oder zu einer niedrigeren Wertigkeitsstufe (z. B. $\text{Cr III} \rightarrow \text{Cr II}$) reduziert werden; aber auch Anionen ($\text{JO}_3^- \rightarrow \text{J}^-$) oder neutrale Molekeln ($\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$; Aldehyd \rightarrow Alkohol) sind an der Tropfkathode reduzierbar. Die Spannung, bei der ein durch ein Galvanometer angezeigter Strom zu fließen beginnt, ist also durch die Art des in der Lösung befindlichen Stoffes gegeben. Dies ermöglicht eine **qualitative Analyse**. So ist in Fig. 1 die Spannung E_1 , bei der ein Stromfluß beginnt, charakteristisch für die Anwesenheit von Cr III-Ionen in der Lösung. Wir kommen auf diese qualitative Bestimmung im § 7 d zurück.

Die Besonderheit der Tropfelektrode ermöglicht aber auch eine **quantitative Analyse**: Lassen wir die Spannung nach Erreichen der Zersetzungsspannung weiter ansteigen, so steigt zunächst die Stromstärke ebenfalls, erreicht aber dann einen **Grenzwert**, der so lange unverändert bleibt (Fig. 1), bis das Reduktionspotential eines weiteren Stoffes erreicht wird oder bis der schon teilweise reduzierte Stoff weiter reduziert werden kann. Das Zustandekommen dieses **Grenzstromes** ist folgendermaßen zu erklären: An jedem Tropfen können — auch bei noch so hoher Spannung — nur so viel Molekeln oder Ionen des reduzierbaren Stoffes reduziert werden, als während der Lebensdauer des Tropfens zu dessen Oberfläche herandiffundieren können. Es kann also an jedem Tropfen nur eine dünne „**Diffusionsschicht**“ von einigen Hundertstel Millimeter Dicke der Elektrolyse zugänglich sein. Jeder Tropfen erhält also durch die Reduktion der in der Diffusionsschicht befindlichen reduzierbaren Molekeln (Ionen) eine Elektrizitätsmenge, die der Konzentration dieser Molekeln proportional ist. Daher ist die **Grenzstromstärke proportional der Konzentration**. Es ist somit eine quantitative Bestimmung möglich, wenn man die Analysenprobe in einem bekannten Volumen gelöst hat.

Fig. 2 zeigt die Diffusionsschicht an einem als Kathode geschalteten Hg-Tropfen, der an der Glaskapillare in einer CuSO_4 -Lösung hängt. Die nach einer interferometrischen Schlierenmethode gewonnene Abbildung verdankt der Verfasser Herrn H. J. Antweiler.

Die polarographische Methode besteht also in der Aufnahme einer Stromspannungskurve, die meist mit Hilfe des Lichtzeigers eines Spiegelgalvanometers auf einer sich drehenden Phototrommel registriert wird. Das Ergebnis ist ein „Polaro-

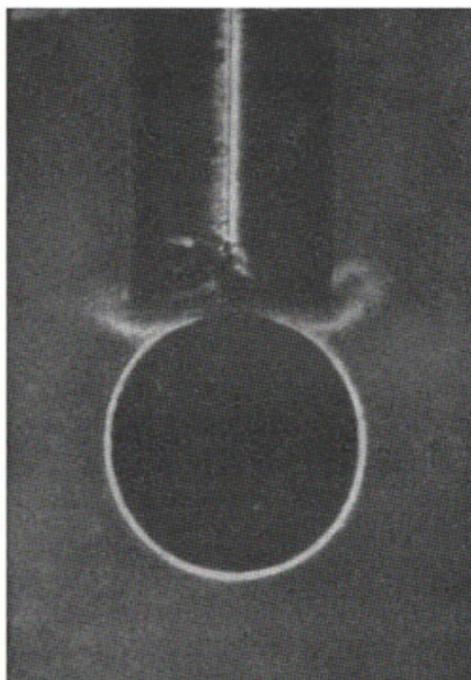


Fig. 2.

Die Diffusionsschicht an der Tropfenoberfläche

Nach Antweiler [Cm 20, 21]. Lösung: 0,01 n-CuSO₄. Die an CuSO₄ verarmte Diffusionsschicht ist durch eine interferometrische Schlierenmethode als heller Ring sichtbar gemacht. Die an der Kapillare befindliche Schliere ist ein Rest der Diffusionsschicht des vorigen Tropfens, die hochsteigt, weil sie infolge der Verarmung an Elektrolyt leichter als die umgebende Lösung ist.

gramm“, dessen Abszisse der steigenden Spannung entspricht, während die Ordinate die Stromstärke anzeigt (s. Fig. 1). Da das Potential der Tropfelektrode mit der anliegenden Spannung wächst (Näheres im § 2 b), entspricht die Abszisse des Polarogramms zugleich dem Potential der Tropfelektrode. Jeder Reduk-

tionsvorgang ist auf dem Polarogramm durch einen Stromanstieg, eine sogenannte „Stufe“ oder „Welle“, angegeben. Den vor einer Stufe liegenden Kurventeil bezeichnen wir als **Grundstrom**, den dahinter liegenden als **Grenzstrom**. Jeder Grenzstrom einer Stufe ist also zugleich Grundstrom der folgenden Stufe. Der Höhenunterschied zwischen Grund- und Grenzstrom, die **Stufenhöhe**, ist das **Maß der Konzentration des reduzierbaren Stoffes**.

Zur Charakterisierung der Stufenlage in bezug auf die Abszisse wird gewöhnlich der **Mittelpunkt (Wendepunkt)** der Stufe benutzt. Das **Potential (der Abszissenwert)** dieses Punktes bezeichnet man als **Halbstufenpotential (Halbwellenpotential)**. Je schwerer (leichter) ein Stoff reduzierbar ist, um so negativer (positiver) ist das Halbstufenpotential, d. h. um so mehr rechts (links) im Polarogramm liegt die Stufe. — Mitunter wird auch der **Anfang des Stufenanstiegs** angegeben. Da dieser nicht scharf, sondern abgerundet einsetzt, wählt man meist den Punkt, bei dem die Tangente der Kurve eine Steilheit von 45° erreicht hat. Wir bezeichnen diesen Punkt kurz als „**Tangentenpotential**“.

Die Stufenhöhe ist, wie bereits erwähnt, proportional der Konzentration des reduzierbaren Stoffes. Sie ist natürlich auch proportional der eingestellten Galvanometerempfindlichkeit. Die Stufenhöhe bleibt also unverändert, wenn man gleichzeitig die Konzentration um irgendeinen Betrag erhöht und die Galvanometerempfindlichkeit um den gleichen Betrag erniedrigt. — Das Halbstufenpotential ist unabhängig von der Konzentration und von der Galvanometerempfindlichkeit. Dagegen rückt das Tangentenpotential um so mehr nach links, je höher die Stufe gemacht wird, sei es durch Erhöhung der Konzentration oder der Galvanometerempfindlichkeit.

Jeder Tropfen verursacht eine kleine **Zacke** auf der polarographischen Kurve. Dies rührt daher, daß die Stromstärke während der Lebensdauer eines Tropfens nicht konstant ist, sondern zu Beginn jedes Tropfens wegen der dann sehr kleinen Oberfläche ebenfalls sehr klein (fast null) ist, dann aber mit dem Tropfen zu wachsen beginnt. Es wird jedoch zum Registrieren der Stromstärke ein so weit träges Galvanometer benutzt, daß diese Stromschwankungen nur kleine **Zacken** auf der Kurve ergeben, die nicht weiter beachtet werden.

Die Stufenhöhe ist im übrigen nicht nur von der Konzentration des reduzierbaren Stoffes abhängig, sondern auch von der Zahl ν der Ladungen, die jede Molekel bei der Reduktion abgibt¹⁾. Daher ist in der Fig. 1 die zweite Stufe doppelt so hoch wie die erste. Die Stufenhöhe ist ferner der eingestellten Galvanometerempfindlichkeit proportional. Sie hängt weiter ab von der Natur des Stoffes (Diffusionskoeffizient) und von den Versuchsumständen (Lösungszusammensetzung, Temperatur, Tropfgeschwindigkeit und Tropfengröße). Man muß daher, um eine Stufenhöhe quantitativ auswerten zu können, Eichaufnahmen anfertigen, indem Lösungen bekannten Gehaltes unter gleichen Bedingungen polarographiert werden.

Der Vorteil der tropfenden Elektrode liegt darin, daß die Elektrodenoberfläche mitsamt der angrenzenden Lösung dauernd erneuert wird. Eine ruhende Elektrode wird beim Stromfluß durch Abscheidungs- und Konzentrationspolarisation verändert²⁾. Bei gegebener Spannung bleibt die Stromstärke nicht konstant. Das ist allerdings auch beim Einzeltropfen der Tropfelektrode nicht der Fall (hier steigt die Stromstärke während der Lebensdauer jedes Tropfens trotz der zunehmenden Polarisation, weil die Oberfläche wächst). Die mittlere Stromstärke, die ein träges Galvanometer anzeigt, ist aber nur von der angelegten Spannung und nicht von der Zeit abhängig.

Wenn an jedem Tropfen nur eine Diffusionsschicht von einigen Hundertstel Millimeter Dicke elektrolysiert wird und die Oberfläche des Tropfens etwa 1 mm^2 ist, so umfaßt der Diffusionsraum eines Tropfens einige Hundertstel Kubikmillimeter. Das sind also bei 10 cm^3 Lösung einige Millionstel von ihr. Daher bleibt auch durch längeres Polarographieren die Lösung praktisch unverändert. — Trotz dieses geringen Umsatzes ist der polarographische Nachweis einer reduzierbaren Substanz außerordentlich empfindlich: Eine 10^{-3}

¹⁾ Diese Zahl ν bezeichnen wir kurz als „Wertigkeit“ des Elektrodenvorganges.

²⁾ Auch bei einer starren Elektrode ist durch Bewegung dieser gegen den Elektrolyten eine dauernde Erneuerung der Lösung an der Grenzfläche zu erzielen, so daß ähnliche Stromspannungskurven wie mit der Tropfelektrode erhalten werden können. Siehe § 32.

§ 1. Prinzip und Anwendungsbereich der Polarographie

n-Lösung gibt eine Grenzstromstärke von etwa 10^{-5} Ampere. Mit einem üblichen Spiegelgalvanometer lassen sich noch 1000mal kleinere Ströme messen, so daß die Grenze polarographischer Bestimmbarkeit bei etwa 10^{-6} n-Lösungen liegt. Dies ist schon eine sehr große Empfindlichkeit; insbesondere da sich das Elektrolysengefäß so konstruieren läßt, daß man mit Bruchteilen eines Kubikzentimeters Lösung auskommt, wobei sich also Bruchteile eines γ an Substanz bestimmen lassen.

Die polarographische Analysenmethode besitzt nicht die Genauigkeit, die manche andere Methoden erreichen. Man muß auch in günstigen Fällen mit Fehlern von 1 bis 3% des Gehaltes rechnen ¹⁾. Die starke Seite der Polarographie ist die hohe Empfindlichkeit, mit der geringe Mengen und Gehalte eines Stoffes bestimmt werden können; sie ähnelt darin der quantitativen Spektralanalyse und der Kolorimetrie. So können z. B. in Zink (nach dessen Auflösen) Bleigehalte von etwa 0,001 % auf 5 % genau bestimmt werden; bezogen auf das gesamte Zink ist der Bleigehalt also auf 0,00005% genau polarographisch zu ermitteln. Nachweisbar sind noch 10mal geringere Bleigehalte. — Es ist kein Zufall, daß die meisten in die Praxis eingegangenen polarographischen Bestimmungsmethoden solche Spurenanalysen betreffen.

Der **Anwendungsbereich** der polarographischen Methode erstreckt sich etwa auf die Stoffe, die in wässriger Lösung mit Natriumamalgam reduzierbar sind. Das ist vor allem eine große Anzahl von Kationen. Besonders gut bestimmbar sind die Kationen

von Cu, Zn, Cd, Pb, Mn, Cr, Mo, W, Ni, Co, Sb, Bi.

Auch Anionen und neutrale Stoffe sind bestimmbar, z. B.

Nitrat, Nitrit, Bromat, Jodat, O_2 , H_2O_2 .

) Die erzielbare Genauigkeit wird sehr oft zu hoch angegeben. Man überlege folgendes: Bei der gewöhnlichen elektrolytischen Bestimmung wird der gesamte in der Lösung befindliche Stoff durch Abscheidung der Bestimmung zugeführt; bei der Polarographie dagegen nur der „aliquote Teil“ des Diffusionsraumes. Die Konstanz und Definiertheit von dessen Größe bedingt daher die Genauigkeit der Analyse. Hieraus ergibt sich, wie wichtig es ist, auf die Kapillare (Tropfengröße und Tropfgeschwindigkeit) zu achten. Eine gute Kapillare tropft überaus gleichmäßig, sie ist aber gegen Störungen naturgemäß recht empfindlich.

Dazu zahlreiche organische Stoffe:

Aldehyde, Ketone, Nitrokörper, Stoffe mit
konjugierten Doppelbindungen.

Nicht reduzierbar (und daher zum mindesten nicht direkt bestimmbar) sind Sulfat, Phosphat, Carbonat, Silicat; Alkohole, Fettsäuren, Kohlenwasserstoffe. Reduzierbar, aber doch nicht bestimmbar, ist Mg^{2+} .

Auch oxydierbare Stoffe können im Prinzip bestimmt werden. Die durch Oxydationen hervorgerufenen Stufen sind nach „unten“ gerichtet. Praktisch kommen jedoch Stoffe, die an der Hg.-Tropfelektrode oxydierbar sind, seltener vor, weil sie dann auch durch Sauerstoff leicht oxydierbar sind. Es handelt sich dabei also stets um Stoffe, die an der Luft unbeständig sind. Als Beispiel sei erwähnt, daß Vitamin C (Ascorbinsäure) durch die Oxydationsstufe polarographisch gut bestimmbar ist. — Häufiger sind anodische Stufen infolge einer Hg-Oxydation. Nach dem Reaktionsschema $2 Hg + 2 Cl^- = Hg_2Cl_2 + 2 \ominus$ erleichtert der die Stufe veranlassende Stoff (hier Chlorid) die Hg-Oxydation durch Ausfällung oder komplexe Bindung der Hg-Ionen. Vgl. Fig. 5, Kurve d.

Die reduzierbaren und die oxydierbaren Stoffe, d. h. also alle Stoffe, die Stufen geben, bezeichnet man gemeinsam als **Depolarisatoren** (vgl. § 33).

Auch Stoffe, die selbst keine Stufe geben, sind mitunter durch eine indirekte Bestimmung erfaßbar. So kann z. B. das Sulfation trotz seiner Nichtreduzierbarkeit dadurch bestimmt werden, daß man ein Pb- oder Ba-Salz in bekannter überschüssiger Menge zusetzt und den nicht durch SO_4^{2-} -gefällten Überschuß polarographisch ermittelt.

Neben dieser eigentlichen polarographischen Bestimmungsmethode durch Reduktion oder Oxydation des zu bestimmenden Stoffes ergibt die Tropfelektrode in einigen Fällen noch besondere Bestimmungsmöglichkeiten durch sogenannte „katalytische Wellen“ (Bestimmung von Platinmetallen und Proteinen) und durch die „Maximadämpfung“ (Bestimmung von Kolloiden und sonstigen oberflächenaktiven Stoffen). Auf diese Sondermethoden wird in Spezialabschnitten näher eingegangen (Kap.

III D und E). Eine auch apparativ abweichende Anordnung wird bei der „polarometrischen Titration“ benutzt, die im Kapitel IV behandelt wird.

Die Tropfelektrode wird mitunter auch zu Potentialmessungen (in Poggen dorffscher Kompensationsschaltung) benutzt; siehe [C 32, 58, 59]. — Potentialbestimmungen mit Amalgamtropfelektroden sind u. a. von H. Ulich und G. Spiegel [Z. phys. Ch. A. 177 (1936) 103] durchgeführt worden. — Auch zur Aufnahme von Elektrokapillarkurven ist die Tropfelektrode benutzt worden [G. Kucera, Drud. Ann. (4) 11 (1903) 529, 698; ferner z. B. Cm 18, 33]. Wir gehen hier auf diese Anwendungen nicht ein. Hingewiesen sei nur darauf, daß man mit der Tropfelektrode gefälschte Elektrokapillarkurven erhält, wenn sich Wirbel an ihr einstellen (s. § 3e); dies ist bisher nicht beachtet worden.

§ 2. Die Apparatur

a) Die polarographische Apparatur

Die polarographische Kurve ist eine Stromspannungskurve. Die Apparatur (Fig. 3) besteht daher einerseits aus einer Vorrichtung, die veränderliche, aber genau bekannte Spannungen an das Elektrolysengefäß anzulegen gestattet, und andererseits aus der Vorrichtung, die die Stromstärke als Funktion der Spannung registriert. Als dritter Teil der Apparatur und als ihr Kern ist natürlich das Elektrolysengefäß anzusehen.

Das Elektrolysengefäß besteht in einfachster Ausführung aus einem kleinen Becherglas. Dieses enthält am Boden das als Anode dienende Quecksilber mit einer Stromzuführung und ferner die Tropfkathode, die ebenfalls mit einer Stromzuführung versehen ist. Meist ist noch ein Rohr zum Einleiten von Stickstoff oder Wasserstoff in die Lösung vorzusehen, um aus dieser den Luftsauerstoff zu vertreiben, da auch dieser eine Reduktionsstufe gibt, die meist stört. — Näheres über die Elektrolysengefäße s. § 5.

Die Spannung wird einer Walzenbrücke (s. Fig. 3) entnommen, an deren Enden ein Akkumulator angelegt ist. Ein Motor dreht die Walzenbrücke langsam (eine Umdrehung in 40 Sek.), wodurch bewirkt wird, daß die an dem Elektrolysengefäß anliegende Spannung langsam ansteigt. Die gesamte an der Brücke anliegende Spannung wird mit einem Voltmeter (oder für höchste Genauigkeit durch Vergleich mit einem Normalelement) und einem Widerstand genau eingestellt — meist auf 4 oder 2 Volt.

Die Walze besitzt meist 20 Drahtwindungen, so daß dann bei jeder Umdrehung die Spannung um 200 bzw. 100 mV ansteigt. In diesen Abständen liegende Spannungsmarken können durch eine Abszissenbeleuchtung erzeugt werden, d. h. durch

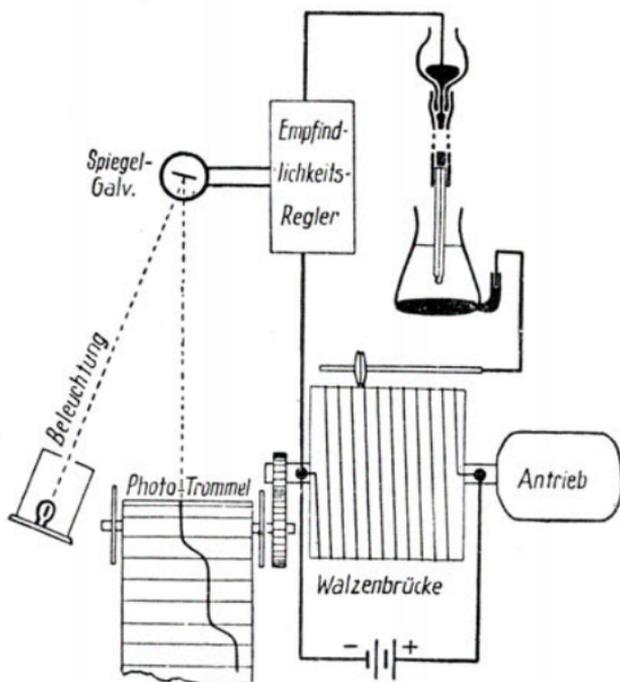


Fig. 3. Schema der polarographischen Anordnung¹⁾

eine Lampe, die sich nach jeder vollen Umdrehung der Walze kurzzeitig einschaltet und einen senkrechten Strich auf dem Polarogramm erzeugt.

Die Stromstärke wird von einem Spiegelgalvanometer angezeigt, das aperiodisch gedämpft ist und das auf verschiedene Empfindlichkeiten eingestellt werden kann, um den Stufen — je nach der Konzentration der Analysenlösung — eine brauchbare

¹⁾ Schaltung von Zusatzgeräten s. Fig. 36 u. 94.

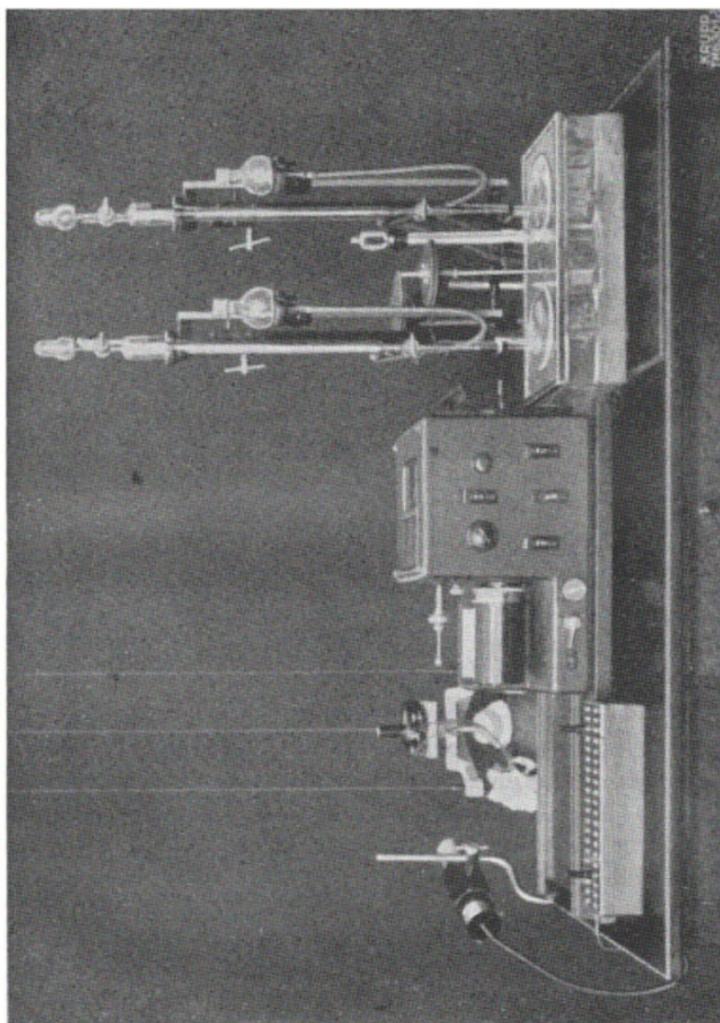


Fig. 4. Beispiel einer polarographischen Anordnung
 Nach [D 80]. Beschreibung im Text.

Höhe geben zu können. Die vom Lichtzeiger des Galvanometers angezeigte Stromstärke wird auf photographischem Papier, das auf einer Trommel abrollt, registriert. Die Phototrommel wird von demselben Motor gedreht, der auch die Walzenbrücke antreibt. Dadurch entspricht die Abszisse des Polarogramms einer

gleichmäßig wachsenden Spannung, während die Ordinate die Stromstärke angibt. Neuerdings werden Apparate, die nicht photographisch, sondern mit einem Tintenschreiber registrieren, gebaut.

Erschütterungsfreie Aufstellung von Galvanometer und Tropf-elektrode sind Vorbedingung für einwandfreie Polarogramme.

Es ist im allgemeinen nicht notwendig, das Polarogramm von der Spannung Null bis zum Endanstieg aufzunehmen; man wird sich vielmehr mit der Aufnahme des Spannungsbereiches begnügen, in dem die interessierende Stufe liegt.

Wenn mehrere Polarogramme, die verglichen werden sollen, nacheinander aufzunehmen sind, so erzielt man ein übersichtlicheres Bild (und spart Photopapier), wenn man nach Beendigung jedes Polarogramms die Walze teilweise zurückdreht, so daß die Kurven näher zusammenrücken, indem sie teilweise untereinander liegen. Vgl. z. B. Figg. 9—13). Da es nicht gut möglich ist, das Zurückdrehen der Walze so vorzunehmen, daß sich die Spannungsmarken der verschiedenen Polarogramme genau überdecken, muß man in diesem Falle die Abszissenbeleuchtung ausschalten.

Besondere Schaltungen des Polarographen für bestimmte Zwecke werden im § 7 b besprochen. Eine Beschreibung käuflicher Apparate bringt das Kapitel V.

Die Fig. 4 zeigt eine polarographische Anordnung im Bilde: In der Mitte des Tisches steht der Polarograph (hier einer der Firma *Leybold's* Nachf., Köln), der im Inneren des Kastens die Walzenbrücke und den Motor enthält. (Der Akkumulator steht unter dem Tisch.) Links am Polarographenkasten ist die Phototrommel zu sehen, darüber eine kleine Milchglasskala, die den Lichtzeiger des Galvanometers auch mit dem Auge verfolgen läßt. Etwa 80 cm hinter der Phototrommel ist das Spiegelgalvanometer an drei Drähten erschütterungsfrei aufgehängt. Die Beleuchtungsvorrichtung für das Galvanometer ist links am Tisch zu sehen. Rechts auf dem Tisch stehen zwei Tropfelektroden — hier solche besonderer Form (vgl. § 31); darunter ein Thermostat, dessen Deckel zwei drehbare Glasscheiben trägt, in deren Öffnungen je 5 Elektrolysengefäße für Serienanalysen eingesetzt werden können. Oft wird auf einen Thermostaten ver-

zichtet. Auch sonst soll die Fig. 4 nur als Beispiel einer polarographischen Anordnung dienen. Eine einfache Form einer Tropf-elektrode mit Niveaugefäß ist in den Figg. 79; 91 dargestellt.

b) Die polarometrische Apparatur

Statt die polarographische Kurve zu registrieren und an dieser die Stufenhöhe zu vermessen, ist es auch möglich, direkt auf einer Skala die Ausschläge des Galvanometers beim Grund- und Grenzstrom abzulesen, wobei deren Differenz der Stufenhöhe entspricht.

Diese „polarometrische“ Methode hat den Vorzug größerer Schnelligkeit und wird daher bei Serienanalysen in steigendem Maße benutzt. Man verfährt dabei folgendermaßen: Durch Vorversuche — die polarographisch registriert werden — ermittelt man je eine geeignete Spannung vor und nach der Stufe, bei denen der Grund- bzw. Grenzstrom richtig angezeigt werden. Bei den Analysen werden dann nur diese beiden Spannungen, die nacheinander eingestellt werden, benutzt. Eine einfache Anordnung hierfür wird im § 30 beschrieben (s. auch § 27).

Die polarometrische Methode kann die polarographische an Genauigkeit übertreffen: Da ein rasches Folgen des Galvanometeranschlages beim Stufenanstieg nicht erforderlich ist, kann ein sehr langsam schwingendes Galvanometer (15 Sek.) benutzt werden, so daß die einzelnen Tropfen nur noch unmerkliche Schwankungen des Lichtzeigers bewirken. Es ist dann nach [D 106] möglich, die Ausschlagdifferenz auf $\pm 0,2\%$ genau abzulesen¹⁾, womit in diesem Punkte die Fehlergrenze einer Analyse beträchtlich eingeschränkt wird.

Voraussetzung ist, daß der Grund- und Grenzstrom möglichst spannungsunabhängig sind, d. h. auf einem Polarogramm waagerechte Gerade ergeben. Je weniger dies der Fall ist, um so genauer ist darauf zu achten, daß die an die Tropf-elektrode angelegten Spannungen genau definiert sind, und daher auch darauf, daß das Potential der Gegenelektrode konstant ist.

¹⁾ Es ist zu prüfen, ob der Galvanometerausschlag der Stromstärke genau proportional ist; sonst ist zu eichen.

Um die Vorteile der polarometrischen Methode (Schnelligkeit) voll auszunutzen, ist eine Auswertung durch Nomogramme, die direkt den zum Anschlag gehörenden Gehalt der Probe am gesuchten Stoff angeben, zweckmäßig. Hierbei müssen allerdings die durch Temperatur- und Kapillarenunterschiede bedingten Änderungen des Ausschlages entweder mit Hilfe eines „Eichgerätes“ (§ 7 b) und einer Eichaufnahme apparativ oder aber durch einen Faktor rechnerisch kompensiert werden.

Die polarometrische Methode wurde erstmalig von A b r e s c h [B 3] angewandt, später von [B 8, 12, D 106, 108, E 68] und anderen.

Auch die „polarometrische Titration“ (Kap. IV) bedient sich der hier geschilderten Anordnung.

§ 3. Einige Einzelheiten

a) Sind mehrere reduzierbare Stoffe (Depolarisatoren) in der Lösung vorhanden, so folgen ihre Stufen hintereinander (s. Fig. 5). Dies ergibt die Möglichkeit, mehrere Stoffe mit e i n e m Polarogramm zu bestimmen. Hierzu müssen allerdings einige Voraussetzungen erfüllt sein:

1. Die Reduktionspotentiale müssen sich genügend unterscheiden, da sonst die Stufen zu e i n e r zusammenfließen. Oft läßt sich eine Trennung der Stufen durch geeignete Zusätze zur Lösung (Komplexbildner, s. § 6 a) erreichen.

2. Die Stoffe müssen in der gleichen Lösung gute Stufen geben. Dies ist leider oft nicht der Fall.

3. Der zuerst reduzierte Stoff darf nicht in sehr viel höherer Konzentration vorliegen als der später reduzierte, da sonst die Stufe des letzteren nur als kleiner Aufsatz auf der hohen Stufe des ersteren aufsitzt und nicht durch Erhöhung der Galvanometerempfindlichkeit genügend vergrößert werden kann. Durch Kompensation des Grenzstromes des ersten Stoffes wird eine empfindlichere Aufnahme der zweiten Stufe möglich (vgl. § 7 b), doch ist trotzdem keine große Genauigkeit der Bestimmung zu erzielen. — Dagegen kann stets ein leichter reduzierbarer Stoff neben beliebig großen Mengen eines schwerer reduzierbaren bestimmt werden, wenn sich die Reduktionspotentiale genügend unterscheiden.

Fließen die Stufen zweier Stoffe annähernd gleichen Reduktionspotentials zusammen, so kann man die Summe ihrer molaren Konzentrationen bestimmen (z. B. $\text{Na}^+ + \text{K}^+$). Doch ist dies nur mit einer gewissen Ungenauigkeit möglich, die um so größer ist, je verschiedener die Diffusionskoeffizienten (D) der Stoffe sind. Die Stufenhöhen sind nämlich proportional \sqrt{D}

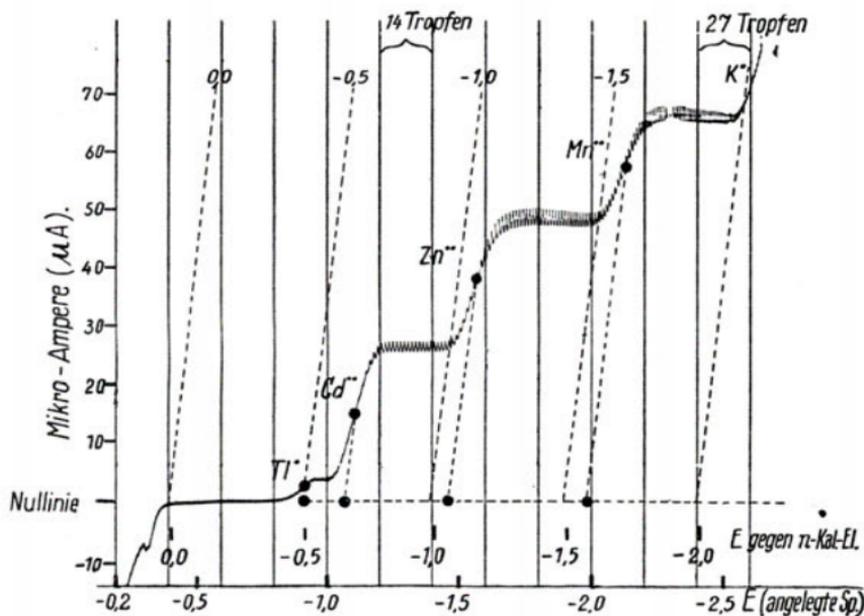


Fig. 5. Tl-, Cd-, Zn-, Mn-Stufen

Lösung: 0,001 m-TlCl—0,0025 m-CdCl₂—0,0025 m-ZnCl₂—0,0025 m-MnCl₂ in 1 n-KCl mit 0,02% Agar. O₂-frei. Mit Diaphragma gegen Sulfatelektrode. Ab -0,2 V polarographiert.

Die Figur soll unter anderem zeigen, daß die Spannungsmarken einer doppelten Korrektur bedürfen: 1. einer Parallelverschiebung zur Umrechnung von der jeweiligen Gegenelektrode auf die n-Kalomelektrode. Hierru siehe die beiden Abzissenmaßstäbe (in Fig. 1 sind beide Maßstäbe identisch, weil die Gegenelektrode als Boden-Hg in 1 n-KCl eine Kalomelektrode ist). 2. muß das Potential nach § 3 b für i/W korrigiert werden, wodurch sich die schrägen, punktierten Spannungsmarken ergeben. Sie sind schräg, weil die Korrektur um so größer ist, je größer die Stromstärke i ist. Infolge eines hohen Widerstandes des Diaphragmas zwischen Tropfkathodenraum und Anodenraum war hier $W = 3000$ Ohm. Bei normalerweise geringerem Widerstand liegen die korrigierten Spannungsmarken weniger schräg.

Daß die Tropfgeschwindigkeit mit negativer werdendem Potential der Tropfkathode zunimmt, ergibt sich daraus, daß die Zacken der polarographischen Kurve nach rechts zu dichter werden: Es liegen zwischen der 6. und 7. Spannungsmarke 14 Zacken, entsprechend 14 Tropfen in 40 Sek.; zwischen den beiden letzten Marken liegen 27 Zacken, also hat sich die Tropfgeschwindigkeit fast verdoppelt.

s. (§ 36)¹⁾. Die Stufenhöhen einer Na⁺- und einer K⁺-Lösung gleicher molarer Konzentration verhalten sich also wie die Quadratwurzeln ihrer Beweglichkeiten, d. h. wie $\sqrt{43,5} : \sqrt{64,5} = 1 : 1,22$. Zwei gleich hohe Stufen, von denen die eine nur durch Na, die andere nur durch K verursacht ist, würden also molaren Gesamtalkalikonzentrationen, die sich wie 1,22 : 1 verhalten, entsprechen²⁾.

b) **Der Zusatzelektrolyt.** Für die Reduktion eines Stoffes ist das Potential³⁾ der Kathode maßgebend und nicht die ganze zwischen Kathode und Anode angelegte Spannung. Diese Gesamtspannung E setzt sich zusammen aus dem genannten Kathodenpotential E_K , dem Anodenpotential E_A und dem Spannungsabfall in der Lösung, welcher nach dem Ohm'schen Gesetz gleich $i \cdot W$ ist, wenn i die Stromstärke und W den Widerstand der Lösung zwischen den Elektroden angibt. Also

$$E = E_A - E_K + i \cdot W.$$

Die Größen E_A und $i \cdot W$ muß man also kennen, wenn man aus der angelegten Spannung E auf das Kathodenpotential E_K schließen will. Das Anodenpotential E_A bleibt konstant, wenn die Anode unpolarisierbar ist. Wie dies erreicht wird, wird im § 5 näher behandelt. Den Spannungsabfall $i \cdot W$ in der Lösung kann man praktisch gleich Null machen, wenn man die Leitfähigkeit der Lösung durch einen „Zusatzelektrolyten“ („Leitsalz“) groß macht. Und zwar muß die molare Konzentration des Zusatzelektrolyten etwa 50 bis 100mal größer sein als die des Depolarisators. Es kommt auf das Verhältnis dieser

¹⁾ Bei Ionen können statt der Diffusionskoeffizienten die diesen proportionalen „Ionenbeweglichkeiten“ benutzt werden.

²⁾ Die beiden Stufenhöhen der Fig. 1 müßten sich genau wie 1 : 2 verhalten, denn die an die Tropfenoberfläche herandiffundierenden Teilchen sind in beiden Fällen CrIII-Ionen. Zwischen E_1 und E_2 werden sie zu CrII, jenseits von E_2 direkt zu Cr-Metall reduziert. Daß die zweite Stufe der Fig. 1 etwas mehr als doppelt so hoch wie die erste Stufe ist, beruht auf einer Mitabscheidung von H-Ionen, die infolge der CrIII-Hydrolyse in der Lösung vorhanden sind.

³⁾ Unter dem Potential ist auch hier die gegen eine n-Kalomelektrode gemessene Potentialdifferenz verstanden.

beiden Konzentrationen an, weil W um so kleiner gehalten werden muß, je größer i ist, und i ist proportional der Konzentration des Depolarisators. — Unter den genannten Bedingungen $E_A = \text{konst.}$ und $i \cdot W = 0$ entspricht also jeder Änderung der angelegten Spannung E eine gleiche Änderung des Kathodenpotentials E_K . Im § 33 wird besprochen, wie dies durch eine Polarisation der Tropfkathode zustande kommt.

Die Unterdrückung des Spannungsabfalls $i \cdot W$ durch den Zusatzelektrolyten hat noch eine zweite, für die quantitative Analyse besonders wichtige Bedeutung: Sind die reduzierbaren Teilchen elektrisch geladen (Ionen), so würden sie bei Vorhandensein eines Spannungsabfalles nicht nur durch Diffusion, sondern auch durch den Einfluß des elektrischen Kraftfeldes wandern, Kationen also beschleunigt und Anionen verlangsamt; hierdurch würde die Stufenhöhe erhöht bzw. erniedrigt werden. Dies tritt jedoch erst ein, wenn die Konzentration des Zusatzelektrolyten weniger als 10mal so groß ist als die des reduzierbaren Stoffes; und auch bei gleich großer Konzentration beider ist der Effekt noch nicht erheblich. Damit also die Stufenhöhe allein durch die Diffusion und nicht auch durch die „Wanderung“ im elektrischen Felde bedingt ist, genügt eine sehr geringe Zusatzelektrolytkonzentration.

c) Der Spannungsbereich eines Polarogramms ist rechts und links begrenzt. Zu negativen Potentialen („rechts“ im Polarogramm) ist die Begrenzung gegeben durch den hohen Anstieg der Stromstärke infolge der Reduktion des Kations des Zusatzelektrolyten. Bei Na^+ -, K^+ -, Ba^{2+} -Leitsalzen beginnt dieser Anstieg bei etwa $-1,9$ Volt ¹⁾ (vgl. Figg. 1 und 5). Durch Verwendung von Li- oder Tetramethylammoniumsalzen als Zusatzelektrolyte läßt sich der Spannungsbereich bis $-2,1$ bzw. $-2,6$ V erweitern. Insbesondere das letztgenannte Salz (s. § 6a am Schluß) ist ein wertvolles Hilfsmittel, um schwer reduzierbare Stoffe polarographieren zu können. Die Li-Stufe z. B., deren Halbstufenpotential bei $-2,34$ V liegt, ist natürlich mit einem Na-Leitsalz nicht zu erhalten, wohl aber mit Tetramethylammon-

¹⁾ Alle Potentialangaben in diesem Buche beziehen sich auf das Potential der n-Kalomelektrode als Nullpunkt.

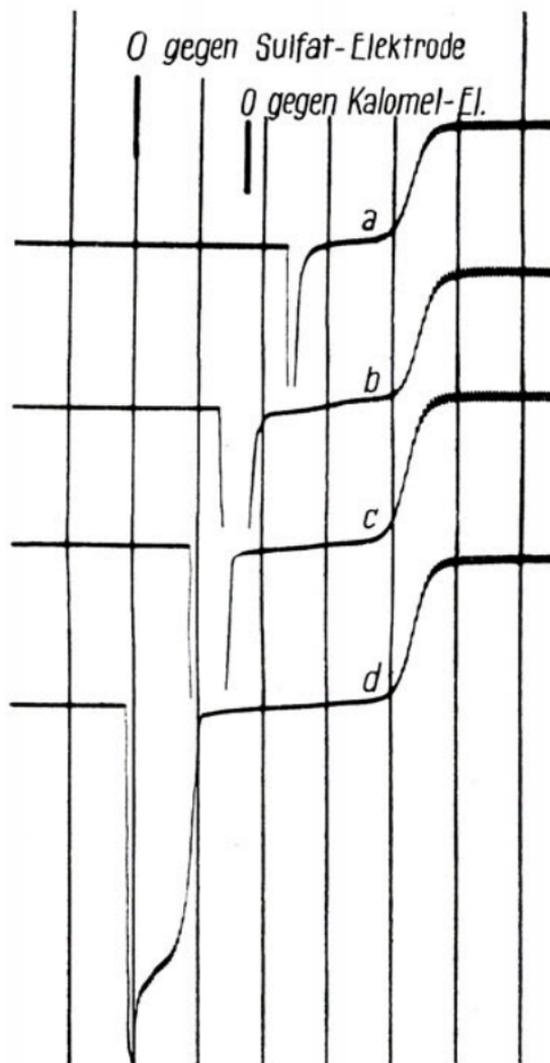


Fig. 6. Tl-Stufen
in verschiedenen
Leitsalz-
lösungen

0,005 n-TlCl in O_2 -freien
Lösungen mit 0,04% Collo-
resin. Mit Diaphragma gegen
Sulfatelektrode. Spannungs-
nullpunkt in der Mitte der
Walzenbrücke.

- a) in 1 n-KOH,
- b) in 1 n-KCl,
- c) in 0,01 n-KCl,
- d) in 1 n-KNO₃.

Die Tl-Stufe liegt stets
bei $-0,5$ V gegen die n-
Kalomelektrode.

Die linken Enden der
polarographischen Kurven,
an denen das Galvanometer
„nach unten“ ausschlägt,
liegen entsprechend den An-
gaben der Tabelle 2 um so
mehr rechts, je schwerer lös-
lich das mit dem Anion der
Lösung gebildete Hg-Salz ist
und je höher die Konzentra-
tion des Anions ist.

Bei der Kurve *d* (1 n-
KNO₃-Leitsalz) liegt dieses
Ende erst bei 0 Volt gegen
die Sulfatelektrode ($+0,35$
gegen die Kalomelektrode).
Weil jedoch durch das ge-
löste TlCl 0,005 n-Cl⁻-Ionen
in der Lösung enthalten sind,
entsteht eine anodische Cl-
Stufe (s. hierzu § 9 b und
Fig. 106, § 38).

Ganz links — die vier
Galvanometernulllinien. Beim
Einschalten des Galvano-
meters schlägt dieses nach
unten aus. Das Einschalten
darf nicht zu früh erfolgen,
da sonst der Ausschlag zu
stark wird.

salz. — In sauren Lösungen ist der Endanstieg durch das Ein-
setzen der H-Stufe bedingt. Mit einer 1 n starken Säure erhält
man diesen Anstieg schon bei $-1,1$ V, bei höherem pH-Wert der
Lösung erst später. Es ist von großem Vorteil für die Polaro-

graphie, daß diese H^+ -Ionen-Reduktion an der Hg-Kathode mit großer Überspannung erfolgt; bei reversibler Reduktion läge die H-Stufe schon über 1 Volt positiver. -

Zu positiven Potentialen („links“) ist der Bereich eines Polarogramms durch das Inlösengehen des Quecksilbers der Tropfelektrode begrenzt: Es beginnt ein anodischer Strom zu fließen, der bei etwa + 0,3 bis 0,4 V einsetzt und zu positiveren Potentialen sehr steil ansteigt (im Polarogramm „nach unten“). Falls jedoch der Zusatzelektrolyt ein Anion enthält, das Hg-Ionen abfängt (ausfällt oder bindet) und dadurch das Inlösengehen des Quecksilbers begünstigt, so setzt der anodische Stromfluß der Tropfelektrode schon bei negativeren Potentialen ein. Man kann dann mit dem Polarogramm (dem Grundstrom Null) erst später beginnen. Vgl. hierzu die Fig. 6. Das linke Ende des Polarogramms ist also durch die Art und Konzentration der anwesenden Anionen gegeben, und zwar gelten hierfür die Angaben der nachfolgenden Tabelle 2 (S. 21)¹⁾. (Der anodische Stromfluß am linken Ende des Polarogramms setzt, falls er durch ein schwerlösliches Hg-Salz bedingt ist, im Prinzip plötzlich ein — nicht abgerundet wie der kathodische am rechten Ende. Näheres hierüber s. § 38).

Es wird also im allgemeinen die Begrenzung eines Polarogramms links durch das Anion und rechts durch das Kation der Leitsalzes gegeben sein. Mit der Verdünnung des Leitsalzes erweitert sich der Bereich nach beiden Seiten. Beispielsweise beträgt er für

1 n-KCl	± 0,00 bis — 1,88 V,
0,1 n-KCl	+ 0,06 bis — 1,94 V,
0,1 n-N(CH ₃) ₄ NO ₃	+ 0,3 bis — 2,6 V.

Da der Endanstieg der polarographischen Kurve nicht scharf, sondern abgerundet erfolgt, wird als „Endpunkt“ die Stelle bezeichnet, bei der die Steilheit des Anstieges 45° erreicht. Diese Werte sind in der Tabelle 1 angegeben, die sich auf 1 m-Konzentration des Salzes bezieht (und auf eine Galvanometerempfind-

¹⁾ In Nitrat- und Perchloratlösung kann mit dem Polarographieren bei + 0,3 bis + 0,4 V begonnen werden, je nach der Empfindlichkeit des Galvanometers; in Sulfatlösungen bei + 0,2 bis + 0,3 V.

lichkeit 10^{-8} Amp./mm; es sind dies die sogenannten „molaren Abscheidungspotentiale“ von Heyrovský.) Bei geringerer Konzentration (c) des Salzes verschiebt sich der Endanstieg um den Betrag $\frac{58}{\nu} \lg c$ mV (ν = Wertigkeit) zu negativeren Werten, wodurch sich der Bereich des Polarogramms also erweitert. Ebenso wirkt eine Herabsetzung der Empfindlichkeit des Galvanometers.

Tabelle 1

Molare Abscheidungspotentiale (45°-Punkt des Endanstiegs)

$N(CH_3)_4^+$	Ca^{2+}	Li^+	Mg^{2+}	K^+	Na^+	NH_4^+	Ba^{2+}	H^{+1}
-2,6	-2,05	-2,02	-2,0	-1,88	-1,86	-1,79 ¹⁾	-1,76	-1,10

Der zur Verfügung stehende Spannungsbereich ist aber auch durch das Potential der Gegenelektrode bedingt, indem diese festlegt, von welchem Punkte an die polarographische Kurve tatsächlich aufgenommen wird. Ist die Gegenelektrode z. B. eine n-Kalomelektrode, so wird ein mit der angelegten Spannung Null beginnendes Polarogramm erst mit deren Potential, d. h. dem Potential Null beginnen, und positive Potentialbereiche werden nicht mehr erfaßt. Sollen Bereiche, die positiver als das Potential der Gegenelektrode sind, aufgenommen werden, so muß man die Schaltung so einrichten (vgl. § 7 b), daß man mit einer wählbaren positiven Spannung zu polarographieren beginnt.

d) Die Gegenelektrode. Besteht die Gegenelektrode aus Quecksilber, welches sich am Boden der Analysenlösung befindet („Boden-elektrode“), so hat diese ein Potential, das durch die Zusammensetzung der Lösung bedingt ist. Um einen konstanten, von der Analysenlösung unabhängigen Anfangspunkt des Polarogramms zu haben, kann man die Gegenelektrode von der Ana-

¹⁾ Die H-Stufe zeigt eine abnorme Verschiebung von etwa 100 mV (statt 58) pro pH -Einheit. Daher läßt sich der Spannungsbereich durch pH -Erhöhung erheblich erweitern, z. B. von -1,1 auf -1,4 V verschieben, indem man von pH 0 auf pH 3 übergeht.

²⁾ In alkalischer Lösung, bei $pH > 9$ wird das Abscheidungspotential negativer, siehe § 8b bei Ammonium.

lysenlösung durch ein Diaphragma oder einen Heber trennen und zu einer geeigneten Elektrode (z. B. einer n-Kalomelektrode) ausbilden (vgl. § 5).

Die nachfolgende Tabelle 2 enthält Angaben darüber, welches Potential Quecksilber in Berührung mit verschiedenen Lösungen annimmt. Art und Konzentration des Anions sind dabei maßgebend. Bilden diese mit Hg_2^{2+} -Ionen ein schwerlösliches Salz, so stellt sich ein Potential ein, das der Hg_2^{2+} -Ionenkonzentration entspricht, die durch das Löslichkeitsprodukt des Salzes und die Anionenkonzentration bedingt ist. Enthält die Lösung z. B. ein Chlorid in normaler Konzentration, so hat die Bodenelektrode das Potential einer n-Kalomelektrode. Die sehr geringe Menge an Hg_2^{2+} -Ionen, die zur Sättigung der Lösung an dem Salz notwendig ist (10^{-18} Mol Hg_2^{2+} /Liter für die n-Kalomelek-

Tabelle 2

Potentiale von Hg-Elektroden in verschiedenen Elektrolytlösungen (gegen die n-Kalomelektrode)¹⁾

Sulfat: Gesätt. K_2SO_4 , gesätt. Hg_2SO_4 (Gegenelektrode)	+ 0,364
1 n-Alkalisulfat, gesätt. Hg_2SO_4 (Gegenelektrode) ...	+ 0,37
1 n- H_2SO_4 , gesätt. Hg_2SO_4	+ 0,40
Chlorid: 0,01 n-KCl	+ 0,107
0,1 n-KCl (auch Gegenelektrode)	+ 0,053
1 n-KCl (auch Gegenelektrode)	± 0,00
1 n-HCl	- 0,05
Gesätt. KCl (bei 25°) (Gegenelektrode)	- 0,038
Rhodanid (Hg-Komplex)	(- 0,1)
Bromid, 1 n	- 0,13
1 n- NH_3 + 1 n- NH_4 -Salz	- 0,1
Alkali: 0,1 n-KOH oder NaOH	- 0,118
1 n-KOH	- 0,14
Sulfit (Hg-Komplex)	(- 0,2)
Jodid, 1 n [vgl. H 27]	- 0,29
Thiosulfat (Hg-Komplex)	(- 0,5)
Cyanid (Hg-Komplex)	(- 0,6)
Sulfid, 1 n	- 0,9

¹⁾ Es muß darauf hingewiesen werden, daß man sich im allgemeinen nicht darauf verlassen kann, daß sich die in der Tabelle angegebenen Potentiale einstellen, denn aus verschiedenen Ursachen können Störungen eintreten. Man wird daher, wenn man sicher gehen will, das Potential der Gegenelektrode messen müssen (vgl. § 5).

trode), bildet sich durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffs. Die Menge des gebildeten schwerlöslichen Salzes liegt meist unter der Sichtbarkeitsgrenze¹⁾. — Sind mehrere Anionen gleichzeitig anwesend, so stellt sich das negativste der in Frage kommenden Potentiale ein. Insofern ist nicht nur auf das Anion des Zusatzelektrolyten, sondern auch auf sonstige Anionen zu achten.

Auch solche Anionen, die die Hg-Ionen in Komplexen binden, machen das Potential der Bodenelektrode negativ — um so mehr, je fester der Komplex ist. Das Potential ist jedoch hier durch Art und Konzentration des Anions noch nicht festgelegt, sondern hängt noch davon ab, wieviel Hg oxydiert ist. Daher haben diese eingeklammerten Angaben der folgenden Tabelle 2 nur die Bedeutung von Näherungswerten.

Die Tabelle 2 enthält auch einige Potentialangaben, die besonders für abgetrennte Gegenelektroden in Frage kommen. Alle Angaben gelten auch für das Potential einer in den genannten Lösungen tropfenden Quecksilberelektrode und geben daher den Anfangspunkt einer polarographischen Kurve im Sinne des Abschnitts c wieder.

Die Eigenspannung des elektrolytischen Systems. Wenn die Tropf- und die Gegenelektrode in verschiedene Lösungen eintauchen, dann haben sie verschiedenes Potential. Das System stellt eine galvanische Kette dar, die eine Eigenspannung besitzt, welche sich zu der angelegten Spannung hinzuaddiert und die die eine oder andere Richtung haben kann. Ist die Eigenspannung so gerichtet, daß sie die Tropelektrode zur Kathode macht, und ist ein leicht reduzierbarer Stoff in der Lösung vorhanden, so schlägt das Galvanometer sofort bei Beginn des Polarogramms aus, d. h.

¹⁾ Bei einer so geringen Menge des Hg-Salzes ist das Potential der Bodenelektrode jedoch empfindlich gegen Reduktionsmittel: Bei längerem Durchleiten von H_2 kann alles Hg-Salz zu Quecksilbermetall reduziert werden und dadurch das Potential der Bodenelektrode negativer werden. Auch wird, wenn die Bodenelektrode Kathode ist, bei wenig Hg-Salz sehr schnell eine Polarisation eintreten.

Da Hg_2SO_4 verhältnismäßig löslich ist, erhält man die in Tabelle 2 angegebenen Potentiale von Sulfatelektroden nur, wenn Hg_2SO_4 zugegeben wurde. Sonst ist das Potential negativer, entsprechend einer geringeren Hg-Ionenkonzentration.

dieses beginnt dann bereits auf einer Stufe (vgl. Figg. 22, 48, 50 und besonders deutlich die erste Stufe von Fig. 49). Soll diese Stufe mit aufgenommen werden, so ist eine positivere Gegen­elektrode zu wählen oder das Polarographieren mit einer positiven angelegten Spannung zu beginnen.

Bei umgekehrter Richtung der Eigenspannung kommt es zu einem anodischen Stromfluß, wenn entweder eine leicht oxydierbare Substanz in der Lösung vorhanden ist oder — häufiger — wenn eine Oxydation des Quecksilbers der Tropfelektrode zu Hg-Ionen durch die Eigenspannung möglich ist (Figur 6).

e) **Die Vorgänge an der Tropfenoberfläche.** Die Diffusion der reduzierbaren Teilchen zur Tropfenoberfläche erfolgt unter der Einwirkung eines Konzentrationsgefälles, das infolge des Verschwindens der Teilchen durch Reduktion an der Oberfläche entsteht. In Fig. 7 ist als Ordinate die Konzentration des reduzierbaren Stoffes in der Lösung und als Abszisse von 0 an

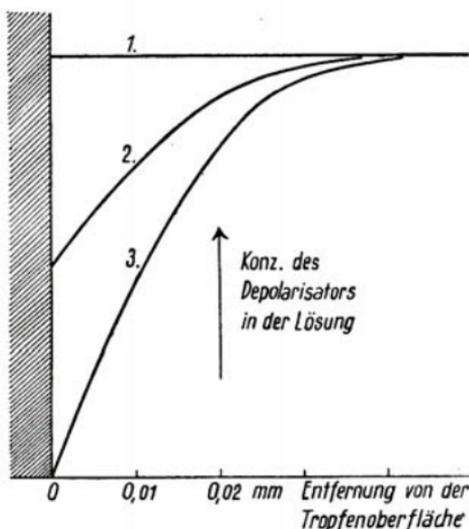


Fig. 7. Das Diffusionsgefälle an der Tropfenoberfläche

1. Beim Grundstrom. 2. Beim Halbstepenpunkt.
3. Beim Grenzstrom.

nach rechts die Entfernung von der Tropfenoberfläche dargestellt. Bei angelegten Spannungen, die positiver sind als das Reduktionspotential des Stoffes, ist seine Konzentration überall gleich (Kurve 1 der Fig. 7). Bei negativeren Spannungen als das Reduktionspotential ist die Konzentration an der Oberfläche dauernd Null; die Verarmung pflanzt sich allmählich in die Lösung hinein fort; die Konzentrationsverteilung hat (z. B. am Ende der Lebensdauer des Tropfens) die Gestalt der Kurve 3. Die Diffusions-

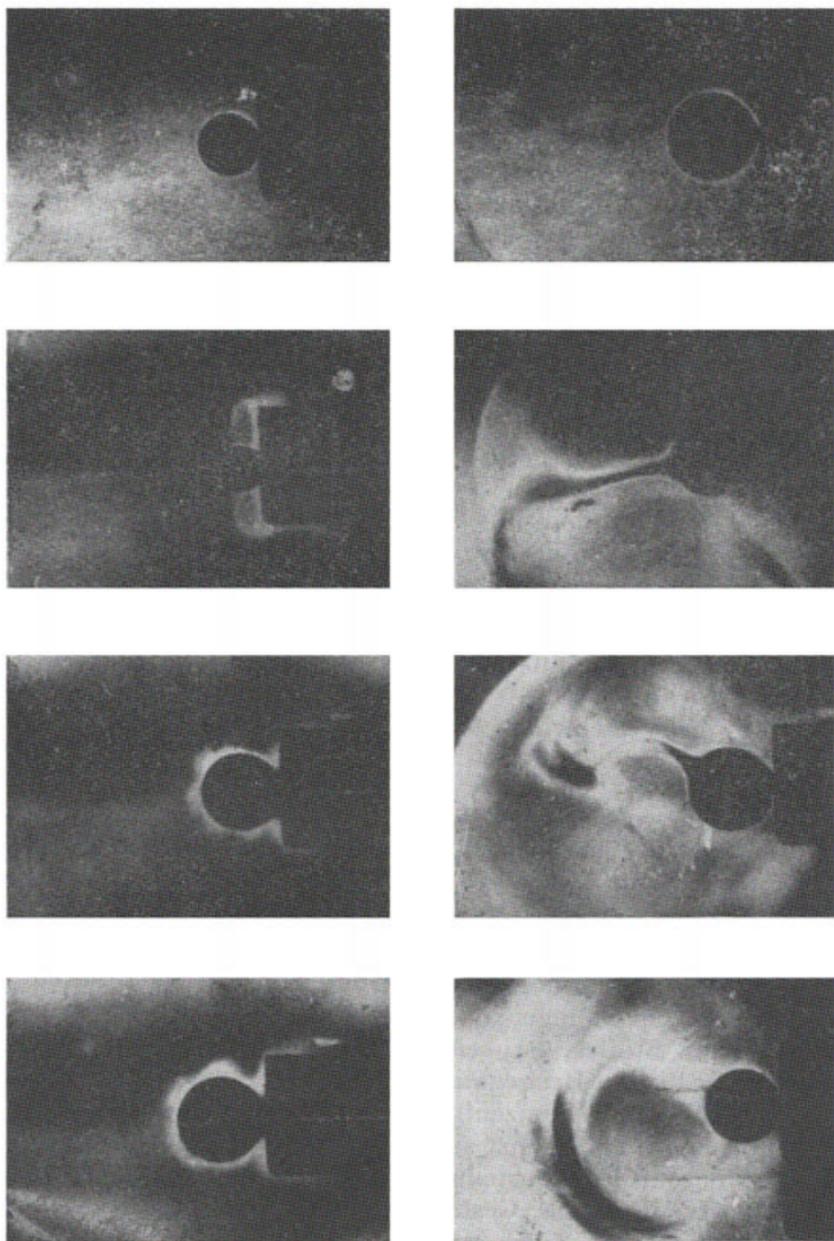


Fig. 8 (Erläuterung s. S. 25 unten)

schicht hat also keine scharfe Grenze. Dennoch ist die Menge des Depolarisators, der an die Oberfläche jedes Tropfens gelangt, genau definiert. — In der Mitte der Stufe, beim Halbstufenpotential, hat die Konzentrationsverteilung die Gestalt der Kurve 2: An der Oberfläche ist die Konzentration auf die Hälfte gesunken. Das Konzentrationsgefälle ist hier nur halb so groß wie bei Kurve 3, daher diffundiert der reduzierbare Stoff nur mit halber Geschwindigkeit heran: Die Stromstärke im Halbstufenpunkt ist halb so groß wie die Grenzstromstärke.

Ist durch den Zusatzelektrolyten die „Wanderung“ unterdrückt (s. oben Abschnitt b), so erfolgt der Antransport an die Oberfläche lediglich durch Diffusion. Die Menge des durch Diffusion an die Tropfenoberfläche gelangenden Depolarisators erreicht einen Höchstwert, wenn die Konzentration an der Oberfläche praktisch auf null herabgesetzt ist. Man nennt den dann fließenden Grenzstrom auch „Diffusionsstrom“. Zur ungehinderten Ausbildung des Diffusionsstromes ist also jede Rührung zu vermeiden. Diese würde die Stromstärke in unübersichtlicher Weise erhöhen.

Oft setzt bei der Reduktion eines Stoffes von selbst eine Rührung an der Tropfenoberfläche ein. Diese Wirbel (Fig. 8) sind verursacht durch Potentialunterschiede an verschiedenen Orten der Tropfenoberfläche und bedingen, daß die Stromstärke einer Stufe über den Wert der Grenzstromes steigt. Bei weiterer Erhöhung der angelegten Spannung hören die Wirbel meist auf und die Stromstärke sinkt plötzlich oder allmählich auf den Grenzstrom zurück. Diese als „Maximum“ bezeichnete Erschei-

Fig. 8. Die Elektrolytströmung beim Maximum (vgl. S. 24).

Nach Antweiler [Cm 20, 21]. Wie bei Fig. 2 durch die interferometrische Schlierenmethode sichtbar gemacht¹⁾.

Bild 1 bis 4. 0,02 n-FeCl₂.

Bild 1. Bei so hoher Spannung, daß das Maximum abgebrochen ist: Ungestörte Diffusionsschicht.

Bild 2 bis 4. Bei geringerer, ein Maximum ergebender Spannung: Nach unten gerichtete Strömung („positives“ Maximum, s. § 42).

Bild 5 bis 8. NiCl₂-Lösung.

Bild 5. Bei hoher Spannung: Ungestörte Diffusionsschicht wie bei Bild 1 und bei Fig. 2.

Bild 6 bis 8. Bei geringerer Spannung: Strömungen, wie sie für ein „negatives“ Maximum charakteristisch sind; nach oben gerichtete Strömung in Bild 6 (0,02 n-NiCl₂) oder unregelmäßige Wirbel in Bild 7 und 8 (0,1 n-NiCl₂).

¹⁾ Bei weniger als 0,01 m-Depolarisatorkonzentration versagt die Schlierenmethode. Doch kann die Strömung auch dann an in der Lösung suspendierten Teilchen beobachtet werden.

nung ist in den Fig. 9, 10 und 11 zu sehen und wird im § 42 näher besprochen. Um ungestörte Stufen zu erhalten, müssen die Maxima unterdrückt („gedämpft“) werden. Als Maxima dämpfer

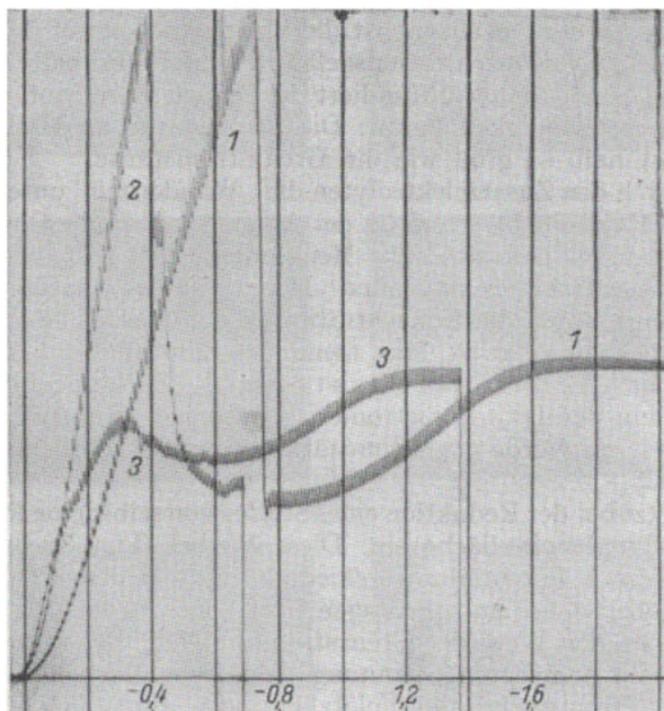


Fig. 9. O_2 -Stufen mit Maximum in Leitsalz verschiedener Konzentration

Luftgesättigte KCl-Lösungen, ohne Dämpfer, gegen n-Kalomelektrode.

1. 0,001 n-KCl. Maximum spitz. Der Anstieg entspricht einem hohen Widerstand $W' = 30000$ Ohm; entsprechend ist auch die zweite O_2 -Stufe nach rechts verschoben.
2. 0,01 n-KCl. Maximum schon etwas gerundet. Anstieg steiler wegen geringerem Widerstand.
3. 0,1 n-KCl. Maximum stark abgerundet.

dienen kleine Zusätze von oberflächenaktiven Stoffen zur Lösung, z. B. Gelatine.

In verdünnten Leitsalzlösungen bricht ein Maximum plötzlich ab: Der Strom fällt auf den Grenzstrom zurück (Fig. 9, Kurve 1). Bei Erhöhung der Leitsalzkonzentration rundet sich der Abbruch mehr und mehr ab (Fig. 9, Kurve 2 und 3). Und schließlich

kommt es gar nicht mehr zu einem Abbruch (Fig. 10 und 11). Das Vorhandensein eines solchen „nichtabbrechenden Maximums“ kann leicht zu fehlerhaften Analysen führen. Die Stufe, die man erhält, ist zu hoch, was in nicht sehr extremen Fällen (Fig. 11) leicht übersehen werden kann. Durch Anwendung von Dämpfern, nicht zu hoher Leitsalzkonzentration und nicht zu großer Tropfgeschwindigkeit ist dies zu vermeiden (Näheres im § 42).

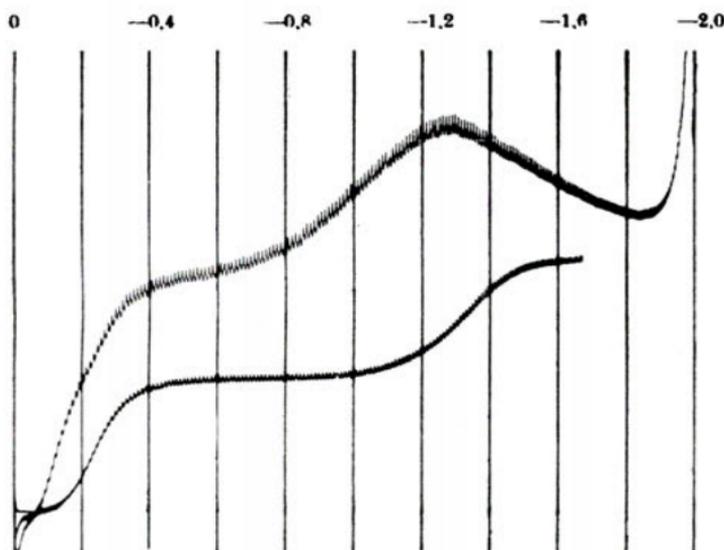


Fig. 10. O_2 -Stufen in konzentriertem Leitsalz

Luftgesättigte 1 n-KCl-Lösung.

Oben: Ohne Dämpfer; nichtabbrechendes Maximum.

Unten: Mit 0,1% Colloresin; normale Stufen mit richtigen Diffusionsgrenzströmen.

Neben der Diffusion ist als zweiter Vorgang an der Tropfenoberfläche die **Reduktion** des Stoffes zu betrachten. Um die Reduktion zu ermöglichen, ist eine bestimmte Mindestspannung notwendig. Oft erfolgt aber die Reduktion noch nicht, wenn das Kathodenpotential thermodynamisch dazu ausreichen sollte. Es liegt dies dann daran, daß die **Geschwindigkeit** der Reduktionsreaktion zu klein ist. Manchmal tritt dann die Reduktion bei einer weiteren Erhöhung der Spannung ein: sie wird durch eine

Überspannung erzwungen. So ist bekanntlich die Reduktion des H^+ -Ions an einer Hg-Elektrode nur mit einer großen Überspannung möglich; an der Quecksilbertropfenelektrode beträgt diese über 1 Volt. Dies ist von großem Vorteil für die Polarographie, denn dadurch ist es möglich, sogar in saurer Lösung eine Anzahl

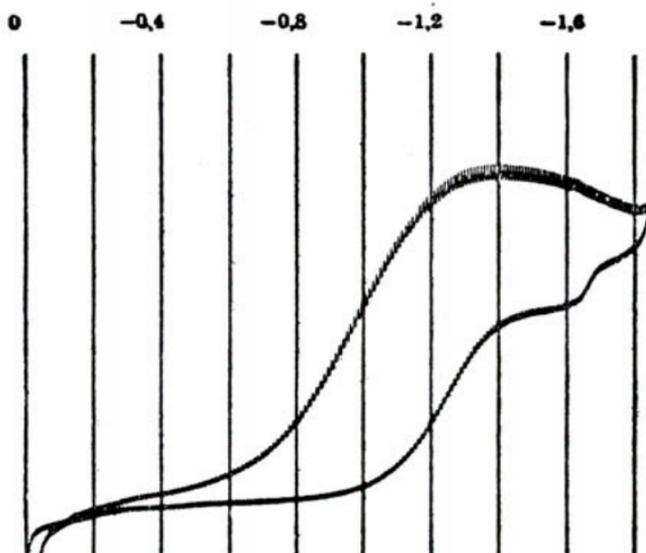


Fig. 11. H_2O_2 -Stufe in konzentriertem Leitsalz

0,003 m- H_2O_2 in 1 n-KCl, O_2 -frei (nicht ganz).

Oben: Ohne Dämpfer; nichtabbrechendes Maximum.

Unten: Mit 0,1% Colloresin; richtige H_2O_2 -Stufe (rechts die Colloresin-Stufe bei $-1,7$ V).

von Stufen verschiedener Stoffe zu erhalten, die sonst durch die H-Stufe verdeckt werden würden.

Erfolgt eine Reduktion ohne Überspannung beim thermodynamisch richtigen Kathodenpotential, so ist es umgekehrt möglich, das Reduktionsprodukt dieses Stoffes beim gleichen Potential zu oxydieren: Die Reduktionsstufe und die Oxydationsstufe liegen beim gleichen Potential, wie das z. B. für die Stufen des Hydrochinons und Chinons der Fall ist (Fig. 12). Liegt ein Gemisch beider Formen in der Lösung vor (z. B. Chinhydron), so erhält man eine Stufe, die teilweise unter, teilweise über der

Galvanometernulllinie des Polarogramms liegt: Die Kurve geht durch die Nulllinie hindurch; solche Elektrodenvorgänge bezeichnet man als *reversibel*.

Liegt dagegen die Reduktionsstufe infolge einer Überspannung zu sehr „rechts“, so liegt die entsprechende Oxydationsstufe zu

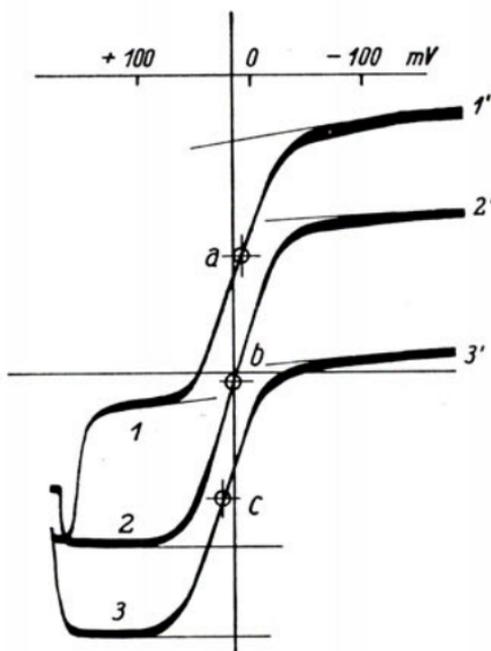


Fig. 12. Oxydations- und Reduktionsstufen
Nach O. H. Müller [C 27; E 80]

1—1': Reduktionsstufe von Chinon. 2—2': Redoxstufe von Chinhydron.
3—3': Oxydationsstufe von Hydrochinon.

Alles in 0,1 m-Phosphatpuffer vom pH 6,87. O₂-frei. 70 mV pro Windung.

Die Kreise *a*, *b*, *c* geben die unkorrigierten Halbstufenpunkte an. Wegen des Potentialabfalles in der Lösung liegt *a* um 11 mV zu negativ, *c* um 10 mV zu positiv. Die korrigierten Halbstufenpotentiale liegen alle bei + 12 mV: reversible Elektrodenreaktion.

weit „links“. Beide liegen also nicht beim gleichen Potential; ein Gemisch von oxydierter und reduzierter Form des Stoffes liefert eine Kurve mit einem waagerechten Abschnitt auf der Nulllinie des Polarogramms, wie dies Fig. 13 für den Elektrodenvorgang $\text{Ti IV} \rightleftharpoons \text{Ti III}$ zeigt. Hier handelt es sich also um einen *irre-*

versiblen Vorgang. Durch Zusatz von Weinsäure als Katalysator läßt sich jedoch eine so weitgehende Beschleunigung der Elektrodenreaktionen bewirken, daß die genannte Reaktion zu einer reversiblen wird. — Es sei hier erwähnt, daß die Reduktionen metallischer Kationen an der Tropfelektrode in der Mehrzahl reversibel sind, die Reduktionen organischer Stoffe dagegen überwiegend irreversibel. — Genau genommen besteht zwischen reversiblen und irreversiblen Vorgängen, wie aus den vorstehenden Ausführungen hervorgeht, nur ein gradueller Unterschied.

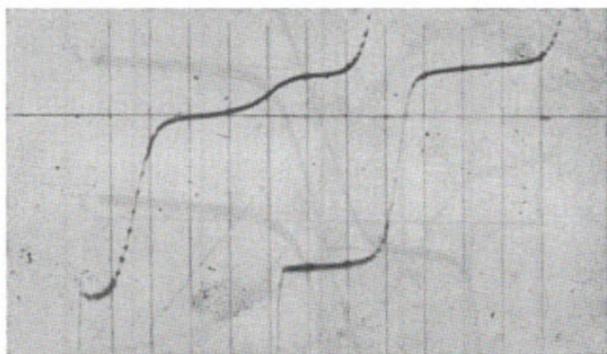


Fig. 13. Irreversible und reversible $\text{Ti III} \rightleftharpoons \text{Ti IV}$ -Redoxstufen

Nach Strubl [H 3].

Links irreversible Stufen. Mischung von TiCl_3 und TiCl_4 (etwa 1: 4, insgesamt 0,03% Ti) in 0,01 n-HCl, O_2 -frei. Oxydationsstufe des TiCl_3 bei $-0,18$, Reduktionsstufe des TiCl_3 bei $-0,98$ V

Rechts durch Weinsäurezusatz reversible Stufen. Zu 10 cm³ der genannten Lösung 0,5 cm³ gesättigte Weinsäurelösung: Redoxstufe bei $-0,48$ V.

Die Tatsache, daß es möglich ist, durch einen Katalysator eine irreversible Stufe zu verschieben, ermöglicht es, solche katalytisch wirkende Stoffe polarographisch zu bestimmen. So wird z. B. die irreversible H-Stufe durch Salze der Platinmetalle und durch Proteine nach links verschoben, und zwar so, daß ein Teil dieser Stufe, der als **katalytische Stufe** oder Welle bezeichnet wird, auf dem Polarogramm früher erscheint. Die Höhe dieses Teiles ist gegeben durch die Konzentration des Katalysators, die somit bestimmt werden kann (§ 22; Figg. 67 bis 70).

KAPITEL II

ALLGEMEINES ÜBER DIE POLAROGRAPHISCHE ARBEITSWEISE

§ 4. Die Tropfelektrode

Die Tropfelektrode ist das Kernstück jeder polarographischen Apparatur. Auf ihre Behandlung ist die größte Sorgfalt zu verwenden. Sie ist die häufigste Quelle von Mißerfolgen und Verdruß, obgleich sie im Prinzip eine überaus einfache Vorrichtung ist.

Die üblicherweise in der Polarographie benutzten Kapillaren haben einen Durchmesser von 0,03 bis 0,1 mm. Je größer der Durchmesser und damit die Tropfen sind, um so größer sind die erzielten Stromstärken. Auch verstopft sich eine weite Kapillare weniger leicht als eine enge. Diesen Vorteilen einer größeren Öffnung stehen jedoch schwerer wiegende Nachteile gegenüber. Vor allem tritt leicht Lösung in die Kapillare zwischen das Quecksilber und die Innenwand ein, was Störungen veranlassen kann. Ein anderer Nachteil weiter Kapillaren ist das leichte Eintreten des „Sprühens“ oder „Rinnens“. Dieses tritt ein, wenn höhere negative Spannungen an der Kapillare angelegt sind und besteht darin, daß statt der regelmäßigen Ausbildung normaler Tropfen kleinste Tröpfchen unregelmäßiger Größe mit großer Geschwindigkeit abfallen, wodurch die Stromstärke ganz unregelmäßig wird. Zur Aufnahme von Stufen in sehr negativem Gebiet wähle man daher besonders enge Kapillaren.

Die Herstellung von Tropfkapillaren erfolgt am einfachsten (nach Schwarz [D 85]), indem man ein absolut sauberes (aber nicht gewaschenes) Kapillarrohr aus Jenaer Glas von etwa 12 cm Länge, 0,2 mm lichter Weite¹⁾ und etwa 5 mm

¹⁾ Es ist darauf zu achten, daß die Kapillarenöffnung r u n d und nicht oval ist, da sie sonst auch nach dem Ausziehen nicht rund ist und dann kein regelmäßiges Tropfen erzielt werden kann.

äußeren Durchmesser in der Mitte erhitzt und ohne Einfallenlassen auf einen äußeren Durchmesser von 1,0 mm auszieht. Mit einem guten, frisch abgezogenen Glasmesser wird dann in der Mitte des ausgezogenen Teiles geritzt und schließlich abgebrochen. (Man erhält so zwei genau gleiche Kapillaren.)

Heyrovský [A 6] und Hohn [A 9] gehen von Kapillaren von etwa 0,5 mm innerem und 5 mm äußerem Durchmesser aus, erhitzen diese in der Mitte unter Drehen und leichtem Zusammendrücken in der Flamme so, daß sie an der erhitzten Stelle etwa doppelte Dicke erhalten, und ziehen dann langsam, aber kräftig bis auf etwa 2 mm äußeren Durchmesser aus. Sie empfehlen, das Stück durch Abschmelzen zu teilen und derart zugeschmolzen aufzubewahren.

Statt die Kapillaren selbst auszuziehen, kann man auch fertige Thermometerkapillaren von der erforderlichen Feinheit anschaffen (0,1 oder 0,05 mm innerer Durchmesser, zu beziehen von Schott & Gen., Jena). Dies hat den Vorteil, daß man eine solche „genormte“ Kapillare bei Unbrauchbarwerden gegen eine gleichartige austauschen kann¹⁾. — Die wichtigste Operation ist das Abschneiden der Kapillare, was auch bei fertig gekauften oft erforderlich ist, um eine saubere Endfläche zu erhalten. Die Kapillare wird etwa 1 cm vom Ende²⁾ (wenn sie nicht stärker gekürzt werden soll) mit einem guten Glasmesser geritzt und abgebrochen. Man überzeuge sich mit dem Mikroskop, daß die Kante um die Kapillarenöffnung glatt und ohne Risse ist; andernfalls ist die Kapillare unbrauchbar. Es sei darauf hingewiesen, daß sich besonders beim Abschneiden dickwandiger Kapillaren leicht Risse an der Öffnung bilden. Bei den auf 1 mm äußeren Durchmesser ausgezogenen Kapillaren tritt dies weniger leicht ein.

Für die meisten polarographischen Arbeiten sind die erwähnten fertigen Kapillaren, und zwar mit einem inneren Durchmesser von 0,05 mm, sehr gut brauchbar. Es kann daher empfohlen werden, in der Regel mit diesen zu arbeiten.

¹⁾ Diese nicht ausgezogenen „stumpfen“ Kapillaren haben noch den Vorteil geringerer Zerbrechlichkeit. Dagegen sind die spitzen Kapillaren leichter in Gummistopfen einzuführen und kommen für Mikrogefäße wegen des geringeren Raumbedarfs ihrer Spitze allein in Frage.

²⁾ Um noch kürzere Stücke abzubrechen, schiebt man das Kapillarenende bis zur geritzten Stelle in ein passendes Metallrohr (Korkbohrer).

Die Kapillare wird durch einen **V a k u u m s c h l a u c h** von etwa 80 cm Länge mit einem Niveaugefäß verbunden. Der Schlauch muß absolut sauber sein. Gummischläuche sind stets mit Talkum verunreinigt. **H o h n** empfiehlt, $\frac{1}{2}$ Stunde lang Wasserdampf durchzublasen und dann Luft durchzusaugen, bis der Schlauch vollständig trocken ist. Ein Gummischlauch gibt Schwefel an das Quecksilber ab, wobei sich Quecksilbersulfid bildet. Ein Eindringen des Sulfids in die Kapillare ist nicht zu befürchten, es sammelt sich auf der Quecksilberoberfläche im Niveaugefäß. Um diesen Schönheitsfehler zu vermeiden, wird die Anwendung von Mipolamschlauch empfohlen. Auch sind verschiedene Konstruktionen vorgeschlagen worden, die das Quecksilber lediglich mit Glas in Berührung treten lassen; sie werden im § 31 beschrieben.— Beim Einfüllen des Quecksilbers ist darauf zu achten, daß keine Luftblasen im Schlauch zurückbleiben. Man füllt es daher in kleinen Portionen unter Schütteln des Schlauches ein. Das Quecksilber muß rein und trocken sein. Da es beim polarographischen Arbeiten nur ganz unbedeutend verunreinigt wird, genügt kräftiges Schütteln mit HgNO_3 -haltiger, verdünnter Salpetersäure, um benutztes Quecksilber wieder brauchbar zu machen¹⁾. Stark verunreinigtes Quecksilber muß außerdem destilliert werden.

Da die Grenzflächenspannung Quecksilber-Lösung kleiner ist als die Grenzflächenspannung Quecksilber-Luft, so tropft eine Kapillare in der Lösung etwas schneller als in der Luft²⁾. Die gewünschte Tropfgeschwindigkeit wird daher in einer Elektrolytlösung (z. B. etwa 0,1 n-KCl) eingestellt. Die üblichen Tropfzeiten betragen 2 bis 4 Sekunden pro Tropfen. Geringere Tropfgeschwindigkeiten bedingen sehr große Zacken auf dem Polarogramm und beeinträchtigen dadurch die Ge-

¹⁾ Ein einfaches Reinigungsverfahren für stärker verunreinigtes Quecksilber, das ohne Verluste arbeitet, besteht darin, daß das Quecksilber in einem Rundkolben auf dem Sandbade auf 150° erhitzt wird, wobei mit der Wasserstrahlpumpe ein kräftiger Luftstrom einige Stunden lang durch das Quecksilber gesaugt wird. Die Verunreinigungen werden hierbei oxydiert und können durch Filtrieren (durchlochtetes Filter) entfernt werden.

²⁾ In der Luft, an einer trockenen Kapillare klebt der Quecksilbertropfen mitunter an der Kapillarenbasis, wodurch die Tropfengröße und die Tropfzeit um ein Mehrfaches heraufgesetzt werden.

nauigkeit der Vermessung der Stufenhöhen; auch sind die Stromstärken bei langsamem Tropfen etwas kleiner. Doch ist bei Kapillaren, deren Tropfzeit unter 2 Sekunden pro Tropfen liegt, die Stufenhöhe nicht genau proportional der Konzentration¹⁾, weil die Rührung der Lösung durch den Tropfenfall störend wirkt und weil nicht abbrechende Maxima auftreten. — Es empfiehlt sich also im allgemeinen, eine Tropfzeit von etwa 3 Sekunden zu wählen. Nur beim Aufnehmen von sehr negativen Stufen, wo die Gefahr des Sprühens eintritt und daher sehr enge Kapillaren anzuwenden sind, ist eine erheblich längere Tropfzeit von 10 bis 15 Sekunden (und ein sehr träges Galvanometer) zweckmäßig. Die angegebenen Tropfzeiten beziehen sich auf die Spannung Null; bei sehr negativen Spannungen tropft die Kapillare infolge der verminderten Grenzflächenspannung (vgl. Fig. 109) erheblich schneller, was an dem engeren Zusammenrücken der Zacken gegen Ende der Polarogramme zu sehen ist (s. z. B. Fig. 5).

Die Einstellung der Tropfzeit erfolgt zunächst durch die Wahl einer richtigen Kapillarenlänge²⁾, zur Feinregulierung wird die Höhe des Niveaufäßes variiert. Dieses soll sich etwa 50 cm über der Kapillare befinden. Tropft die Kapillare bei dieser Stellung zu langsam, so wird sie durch Abschneiden so lange verkürzt, bis die richtige Tropfzeit ungefähr erreicht ist. Die Tropfzeit ϑ ist umgekehrt proportional der Höhendifferenz Niveaufäß-Kapillare. Da nach Gl. (13c) § 36 die Stufenhöhe proportional ϑ^{-1} ist, so bedingt ein Fehler von 2% in der Einstellung der Tropfzeit einen Fehler von 1% in der Stufenhöhe.

¹⁾ Nach M a a s [C 28] ist dies schon bei Tropfzeiten unter 4 Sekunden der Fall, doch hat K o l t h o f f [A 18] gezeigt, daß man bei Vermessung des Grenzstromes gegen den „Reststrom“ (s. § 7e) auch bei Tropfzeiten von 2—3 Sekunden streng konzentrationsproportionale Stufenhöhen findet.

²⁾ Eine Tropfzeit von 3 Sekunden wird bei genormten Kapillaren (d. h. solchen gleichmäßigen Durchmessers) erreicht bei einer Länge von 6 cm bei einem Durchmesser von 0,05 mm, wenn die Hg-Niveaudifferenz 50 cm beträgt. Da die selbst hergestellten Kapillaren nur am Ende verjüngt sind, bieten sie dem Quecksilberdurchfluß einen geringeren Widerstand, wodurch sich die Möglichkeit ergibt, engere Enddurchmesser zu wählen. Das Gewicht eines Tropfens beträgt bei einer Kapillare von 0,05 mm Durchmesser etwa 6 mg, bei 0,1 mm Durchmesser etwa 11 mg.

Um diese Genauigkeit einzuhalten, muß daher die Niveaudifferenz auf 2%, d. h. auf ± 1 cm genau beibehalten werden. Da beim Polarographieren Quecksilber ausläuft, ist das Niveaugefäß von Zeit zu Zeit nachzuregulieren oder nachzufüllen. Die im § 31 beschriebenen, schlauchfreien Tropfelektroden halten das Quecksilberniveau teilweise automatisch konstant¹⁾. — Die Tropfzeitbestimmung ist in z. B. 0,1n-KCl durchzuführen, nicht in elektrolytfreiem Wasser, da hierbei der Tropfen oft an der Kapillarenbasis klebt [C 70, B 39]. Ein kleiner Unterschied der Tropfzeit ergibt sich auch, je nach dem, ob die Tropfelektrode mit der Bodenelektrode kurz geschlossen ist oder nicht. In letzterem Falle lädt sich der Tropfen negativ (in Richtung des elektrokapillaren Nullpotentials) auf, wodurch die Tropfzeit etwas heraufgesetzt wird.

Die Stufenhöhe wird also von folgenden Eigenschaften und Zuständen der Tropfkapillare beeinflusst: Dem Potential, der Tropfzeit ϑ und der Tropfengröße. Diese ist der leichter zu ermittelnden Fließgeschwindigkeit m des Quecksilbers (in Gramm oder Milligramm pro Sek.) proportional, wenn ϑ gegeben ist, und hängt von den Kapillarendimensionen und dem Hg-Druck ab. Um alle diese Umstände möglichst einfach zu berücksichtigen, ist es bei hohen Genauigkeitsansprüchen zweckmäßig, m und ϑ zu bestimmen und die „Kapillarenkonstante“ $K = m^{1/2} \cdot \vartheta^{1/2}$ zu berechnen. Die Stufenhöhe i_d ist proportional K (s. Gl. (13), § 36):

$$i_d = C \cdot \nu \cdot 60,7 \cdot D^{1/2} \cdot m^{1/2} \cdot \vartheta^{1/2} = C \cdot I \cdot K$$

wenn die Größen $\nu \cdot 60,7 \cdot D^{1/2}$ (D = Diffusionskonstante) zu der Größe I („Diffusionsstromkonstante“) zusammengefaßt werden. Jede Änderung von K , z. B. beim Auswechseln der Kapillare kann daher berücksichtigt werden. Für eine gegebene Kapillare bei gegebenem Hg-Druck und gegebener Temperatur ist m praktisch eine Konstante; ϑ dagegen muß bei dem gleichen Potential bestimmt werden, bei dem die Stufenhöhe vermessen wird.

Beim gleichen Potential wird auch der „Reststrom“ der Grundlösung (ohne den zu bestimmenden Stoff) ermittelt und von der Stufenhöhe ab-

¹⁾ Es ist also auch erforderlich, daß die Kapillare stets in genau der gleichen Höhe steht.

gezogen (s. § 7c). — Die Bestimmung von θ erfolgt am besten durch Stoppen der Zeit von z. B. 25 Tropfen; die Bestimmung von m durch Wägen der z. B. in 60 Sekunden ausfließenden Hg-Menge. (Auch eine Volumbestimmung mit einer Mikrobürette wird vorgeschlagen [B 31a, 40]. — Die Ermittlung der Kapillarenkonstanten K aus m und θ ist nach Kolthoff und Lingane [A 18] schneller und genauer als das Arbeiten mit Eichaufnahmen. Ob die „absolute“ Methode der vergleichenden allgemein vorzuziehen ist, ist fraglich, sicher ist, daß sie eine für viele Fälle wertvolle Möglichkeit darstellt. Vgl. hierzu [B 26a, 51, C 77, 80, 81].

Die Behandlung der Kapillare hat dafür Sorge zu tragen, daß jede Verunreinigung vermieden wird. Es ist zu vermeiden, daß Lösung in die Kapillare eingesaugt wird. Man stelle daher das Tropfen nicht ab, so lange sich die Kapillare in der Lösung befindet, tauche sie vielmehr zunächst in ein Becherglas mit destilliertem Wasser und stelle erst dann das Tropfen ab. Dies geschieht, indem man das Niveaugefäß so weit senkt (oder die Kapillare so hoch stellt), daß das Tropfen eben gerade aufhört.

In mancher Hinsicht ist es bequemer, das Niveaugefäß und die Kapillare in der Gebrauchsstellung zu belassen und das Tropfen abzustellen, indem man den Gummischlauch dicht über der Kapillare mit einem Quetschhahn abklemmt. Man kann auch zwischen Kapillare und Schlauch einen Glashahn anbringen, der durch ein kurzes Schlauchstück (Glas an Glas) mit der Kapillare verbunden wird. Der Glashahn wird nur an den äußeren Teilen der Schlißfläche gefettet. ([B 27] empfiehlt hierfür einen Hahn mit zwei Rillen, die den ungefetteten Mittelteil des Kückens von den beiden gefetteten Enden trennen.)

Zu beachten ist auch, daß die Kapillare durch hartnäckig haftende Bestandteile der Lösung an der Endfläche verunreinigt werden kann. Insbesondere sind die Maximadämpfer in dieser Hinsicht oft recht unangenehm. Man muß daher mitunter heißes Wasser zum Abspülen zu Hilfe nehmen, oder man taucht die tropfende Kapillare für kurze Zeit in konzentrierte Salpetersäure ein¹⁾.

Störungen des Tropfens der Kapillare können durch feste oder gasförmige Bestandteile der Analysenlösung hervorgerufen werden.

¹⁾ Eine innen verunreinigte Kapillare kann unter Umständen wieder gebrauchsfähig gemacht werden, indem man zuerst Salpetersäure oder Königswasser, dann destilliertes Wasser und schließlich — zum Trocknen — staubfreie (gefilterte) Luft durchsaugt. [Vgl. auch B 30.]

So ist z. B. eine carbonathaltige Lösung nach Ansäuern mit CO_2 gesättigt, wodurch sich CO_2 -Bläschen an der Kapillare ausscheiden können. Übersättigte Gase müssen daher z. B. mit Stickstoff aus der Analysenlösung ausgetrieben werden. Feste Bestandteile der Lösung (ein darin erzeugter Niederschlag) sind manchmal nicht störend, manchmal störend, dieses besonders dann, wenn sie teilweise kolloidal sind [z. B. $\text{Fe}(\text{OH})_3$].

Beim Ersatz einer Kapillare, die irgendwie unbrauchbar geworden ist, durch eine neue, ist zu beachten, daß die Stufenhöhe von der Tropfengröße nach Gl. (13a, b) § 36 abhängig ist. Diese Tropfengröße ist annähernd proportional dem Durchmesser der Kapillare. Dieser muß auf 1,5% genau konstant sein, wenn man eine Änderung der Stufenhöhe um mehr als 1% vermeiden will. Eine solche Konstanz wird auch durch Verwendung genormter Kapillaren nicht erreicht. Man muß daher mit jeder neuen Kapillare eine neue Eichkurve aufnehmen oder durch Bestimmung der „Kapillarenkonstante“ (s. oben) einen Umrechnungsfaktor ermitteln ¹⁾. Die genormten Kapillaren bieten immerhin den Vorteil, daß die Unterschiede gering sind und bei geringeren Genauigkeitsansprüchen vernachlässigt werden können. Glücklicherweise ist eine Erneuerung der Kapillare nicht oft notwendig. Manchen ist es geglückt, eine Kapillare jahrelang gebrauchsfähig zu erhalten.

Abschließend sei nochmals betont, daß auf ein einwandfreies Tropfen der Kapillare das größte Gewicht zu legen ist. Die Zacken eines Polarogramms müssen absolut regelmäßig sein. Unregelmäßige Zacken sind nicht nur ein Schönheitsfehler und beeinträchtigen die Vermeßbarkeit des Polarogramms, sondern sind auch ein Zeichen dafür, daß die Kapillare oder die elektrischen Kontakte nicht in Ordnung sind.

Für manche Zwecke wird statt der Tropfelektrode eine rotierende Platin-Elektrode benutzt, besonders erfolgreich bei manchen polarometrischen Titrationen (§ 32). Auch mit strömenden Hg-Elektroden sind Versuche durchgeführt worden [B 31 b, 47, C 92].

¹⁾ Über ein „Eichgerät“, das den ermittelten Umrechnungsfaktor apparativ auszuschalten ermöglicht, s. § 7b.

§ 5. Die Gegenelektrode und das Elektrolysengefäß

Die Art der benutzten Gegenelektrode und die Form des Elektrolysengefäßes sind miteinander auf das engste verknüpft und sollen daher hier gemeinsam behandelt werden. Es seien folgende Anordnungen unterschieden: a) Mit nicht getrennter, b) mit von der Analysenlösung getrennter Gegenelektrode, und c) besondere Anordnungen für sehr geringe Lösungsmengen (Mikrogefäße).

a) **Elektrolysengefäße mit nicht getrennter Gegenelektrode.** Die einfachste und oft ausreichende Anordnung, wie sie bereits S. 9 erwähnt wurde, besteht in einem kleinen Becherglase (Fig. 14 a). Muß jedoch der Luftsauerstoff aus der Lösung entfernt werden, so verwendet man zweckmäßig Gefäße von der in Fig. 14 b dargestellten Form: Rechts sind die Zu- und Ableitung für den indifferenten Gasstrom angeschmolzen, links ein Ansatz für die Stromzuführung mit einem eingeschmolzenen Platinstift. Die Tropfelektrode wird mit einem Stopfen in das erlenmeyerförmige Gefäß eingesetzt. Selbstverständlich kann die Form des Gefäßes je nach den Bedürfnissen in der verschiedensten Weise abgewandelt werden. So zeigt Fig. 14 c ein Gefäß für kleine Lösungsmengen.

Für Serienanalysen werden von Maljarewski [D 106] feststehende Elektrolysengefäße mit Abfluß empfohlen (Fig. 14d). Die Lösung kann durch den mit Schlauch und Quetschhahn versehenen Ansatz abgelassen werden, während das Bodenquecksilber im Gefäß verbleibt. Bei geringem Unterschied im Gehalt der Probelösungen ist beim Wechsel derselben ein Spülen mit der neuen Probelösung ausreichend oder kann ganz unterbleiben. Beim Übergang zu einer sehr viel verdünnteren Probelösung ist sorgfältig mit destilliertem Wasser zu spülen. Vgl. auch Novák [B 50].

Die Gegenelektrode. Der Vorteil der Verwendung einer nicht von der Lösung abgetrennten Gegenelektrode besteht in der Einfachheit der Anordnung; der Nachteil liegt darin, daß das Potential der Bodenelektrode von der Zusammensetzung der Lösung abhängt, wie dies im § 3 d ausgeführt wurde. Bei Serienanalysen stört dies jedoch nicht. Da bei quantitativen Bestimmungen die

Stufenhöhe maßgebend ist, so schaden Schwankungen des Potentials der Gegenelektrode nicht, da diese nur horizontale Verschiebungen der Stufe hervorrufen.

Solche Änderungen des Potentials der Gegenelektrode können durch eine Polarisation dieser infolge des Stromflusses eintreten. Um die Stromdichte und damit die Polarisation klein zu halten, wird die Bodenelektrode gewöhnlich groß gemacht. Bei der ausschließlich quantitativen Polarographie ist dies aber nicht erforderlich. So ist es z. B. in der Mikropolarographie (§ 5 c) möglich,

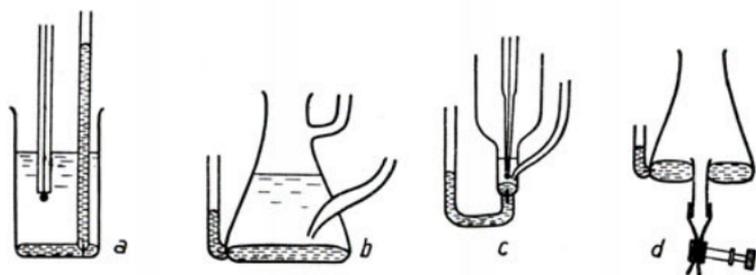


Fig. 14. Elektrolysengefäße ohne Diaphragma

- a) Einfachste Anordnung mit einem Becherglase.
 b) Gefäß mit Zu- und Ableitung für ein Entlüftungsgas. Angeschmolzener Anschluß zur Bodenelektrode.
 c) Desgleichen für kleine Lösungsmengen. d) Gefäß für Serienanalysen mit Ablauf.

mit kleinen Bodenelektroden auszukommen. Es ist aber auch möglich, statt einer Gegenelektrode aus Quecksilber eine solche aus Silber zu benutzen, wie Schwarz [D 85] gezeigt hat. Das führt zu einer besonders einfachen Anordnung: Ein Silberdraht von 1 mm Stärke und etwa 5 cm Länge wird in mehreren Windungen um die Tropfkapillare gelegt und zusammen mit dieser in die Lösung getaucht (Fig. 15). Lingane [B 40] empfiehlt, den Ag-Draht elektrolytisch schwach zu chlorieren. Doch ist dies nicht notwendig. Die Ag-Anode nimmt in chloridhaltigem Leitsalz etwa das gleiche Potential an wie eine Hg-Bodenanode, in 1n-NaOH ein Potential von etwa $-0,2$ V. In NH_3 - und KCN -Lösung ist die Ag-Elektrode nicht brauchbar. Nach Lingane [D 236] kann man in $\text{NH}_3\text{—NH}_4$ -Leitsalz eine Pb-Drahtanode benutzen, die hier ein Potential von etwa $-0,7$ V annimmt.