

FORTSCHRITTE DER CHEMISCHEN FORSCHUNG

HERAUSGEGEBEN VON

U. HOFMANN
HEIDELBERG

KL. SCHÄFER
HEIDELBERG

G. WITTIG
HEIDELBERG

SCHRIFTFLEITUNG

H. MAYER-KAUPP
HEIDELBERG

4. BAND, 2. HEFT

MIT 74 ABBILDUNGEN



BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
SPRINGER-VERLAG

1963

Die

„Fortschritte der chemischen Forschung“

erscheinen zwanglos in einzeln berechneten Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Ihre Aufgabe liegt in der Darbietung monographischer Fortschrittsberichte über aktuelle Themen aus allen Gebieten der chemischen Wissenschaft. Hauptgesichtspunkt ist nicht lückenloses Zitieren der vorhandenen Literaturangaben, sondern kritische Sichtung der Literatur und Verdeutlichung der Hauptrichtungen des Fortschritts. Auch wenden sich die Fortschrittsberichte nicht ausschließlich an den Spezialisten, sondern an jeden interessierten Chemiker, der sich über die Entwicklung auf den Nachbargebieten zu unterrichten wünscht. Die Berichterstattung erstreckt sich vorläufig über den Zeitraum der letzten 10 Jahre. Beiträge nichtdeutscher Autoren können in englischer oder französischer Sprache veröffentlicht werden.

In der Regel werden nur angeforderte Beiträge veröffentlicht. Nicht angeforderte Manuskripte werden dem Herausgeberkollegium überwiesen, das über die Annahme entscheidet. Für Anregungen betreffs geeigneter Themen sind die Herausgeber jederzeit dankbar.

Es ist ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophoto u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Anschriften:

Prof. Dr. U. Hofmann, 69 Heidelberg, Tiergartenstraße (Anorganische Chemie).

Prof. Dr. Kl. Schäfer, 69 Heidelberg, Tiergartenstraße (Physikalische Chemie).

Prof. Dr. G. Wittig, 69 Heidelberg, Tiergartenstraße (Anorganische Chemie).

Dr. H. Mayer-Kaupf, 69 Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28–30 (Springer-Verlag).

Springer-Verlag

69 Heidelberg 1, Postfach 3027
Fernsprecher 27901
Fernschreib-Nr. 04-61 723

1 Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301
Fernschreib-Nr. 01-83319

4. Band

Inhaltsverzeichnis

2. Heft

Seite

SEEL, F., Chemie der RASCHIGSchen Hydroxylamin-Synthese und ihrer Folge- reaktionen. Mit 2 Abbildungen	301
NEEB, R., Neuere polarographische und voltammetrische Verfahren zur Spuren- analyse. Mit 72 Abbildungen	333

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Molekülverbindungen und Koordinationsverbindungen in Einzeldarstellungen

Herausgegeben von GÜNTHER BRIEGLER, Würzburg, FRIEDRICH CRAMER, Darmstadt, HERMANN HARTMANN, Frankfurt a. M., HANS LUDWIG SCHLÄFER, Frankfurt a. M.

Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe

Von GÜNTHER BRIEGLER, o. Professor der Physikalischen Chemie an der Universität Würzburg. Unter Mitwirkung von Dr. W. LIPTAY. Mit 93 Abbildungen. X, 279 Seiten Gr.-8°. 1961. Ganzleinen DM 48,—

Aus den Besprechungen:

... Es ergibt sich ein überraschend reichhaltiges Material an experimentellen Tatsachen, das nach den verschiedensten Gesichtspunkten möglichst vollständig durchgesprochen wird. ... Das Buch kann jedem Laboratorium, das hauptsächlich oder auch nur gelegentlich über EDA-Komplexe arbeitet (und das kommt für katalytische und Adsorptionsuntersuchungen, Halbleiter- und biochemische Arbeiten, Redox- und Energieleitungs Vorgänge in Frage), ein unentbehrlicher Leitfaden, Ratgeber und Informationsvorrat sein.

Die Naturwissenschaften

Komplexbildung in Lösung

Methoden zur Bestimmung der Zusammensetzung und der Stabilitätskonstanten gelöster Komplexverbindungen.

Von HANS LUDWIG SCHLÄFER, Dr. phil. nat., Privatdozent am Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M. Mit 76 Abbildungen. X, 348 Seiten Gr.-8°. 1961. Ganzleinen DM 59,60

Aus den Besprechungen:

Im vorliegenden Buch erfolgt zum ersten Mal in deutscher Sprache eine Zusammenstellung der mannigfachen Methoden, die für die Aufklärung der komplizierten Ionengleichgewichte angewendet werden. Das Erscheinen dieses Lehrbuches der messenden Komplexchemie entspricht zweifellos einem wichtigen Bedürfnis. Im einleitenden ersten Kapitel werden die Definitionen und thermodynamische Bedeutung von Komplexbildungskonstanten gegeben und erläutert, weshalb im allgemeinen Lösungen konstanter ionaler Stärke gewählt werden. Die weiteren neun Kapitel sind nach den jeweils an den Systemen untersuchten Eigenschaften, d. h. nach den auszuführenden Meßoperationen, eingeteilt: Diffusions- und Dialysmessungen, Löslichkeitsmessungen, Verteilungsmessungen, potentiometrische Methoden, polarographische Methoden, konduktometrische und amperometrische Methoden, optische Messungen, refraktometrische Methoden, Ionenaustauschverfahren. In jedem Kapitel werden die Grundlagen der jeweiligen Meßoperationen beschrieben und die mathematischen Gleichungen, die zur Auswertung der Meßdaten notwendig sind, hergeleitet. Jedes Kapitel enthält eine Liste mit Zitaten der Originalliteratur, die im allgemeinen bis 1958 berücksichtigt ist. Die Monographie, die vor allem für den Gebrauch des experimentell arbeitenden Chemikers gedacht ist, kann bestens empfohlen werden. *Chimia*

Next to appear

Thin-Layer Chromatography

A Laboratory Handbook

Edited by EGON STAHL

Contributions by H. R. BOLLIGER, M. BRENNER, H. GÄNSHIRT, H. K. MANGOLD,
H. SEILER, E. STAHL, D. WALDI

With 197 figures and 2 tables in colour. Approx. 560 pages 8vo. 1963

Plastic binding DM 68,—

Published jointly by Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, and Academic Press Inc., Publishers, New York and London

For Information:

“Thin-layer” chromatography is an ideal method for the rapid separation of mixtures of organic substances, which surpasses all former chromatographic procedures in simplicity and scope of application. The selectivity is amazingly good throughout, from the ultra-micro- to the milligramme-region. Therefore, thin-layer chromatography has been employed most successfully by many laboratories all over the world for some years now. Hundreds of publications in nearly all scientific journals prove the worldwide significance of this method and necessitate a compilation in the form of a handbook. Prominent specialists with relevant knowledge and laboratory practice associated for the purpose of composing a handbook for the practice, which will be of actual assistance to beginners as well as specialists.

All information available at present is presented in the 15 chapters of the special part. From lipides, vitamins, sterols, via medicaments, auxiliary substances of the industry, amino and nucleic acids, to anion- and cation-separation — every subject is dealt with. The possible new applications of the method in medical diagnosis and pharmacology are described in a special chapter. The authors of the respective chapters, after having employed the method for years, report also on the results of their own work; some of this information has not been published before and will save time-consuming preliminary tests and studies of literature for beginners and specialists and will give valuable hints.

The handbook contains also a general part, which deals with the equipment and its use, standard conditions, and special working techniques. The quantitative evaluation and the especially important isotope techniques are discussed in detail. The final chapter explains the theoretical principles of chromatography comprehensively and in a new view. Numerous illustrations and tables comment in a graphic way upon the concise and clear text and contribute to make this handbook an indispensable aid for each laboratory.

SPRINGER-VERLAG · BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Chemie der RASCHIGschen Hydroxylamin-Synthese und ihrer Folgereaktionen*

Von

FRITZ SEEL

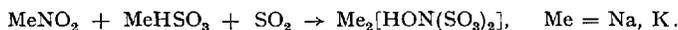
Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

	Seite
A. Einleitung	301
B. Kinetik und Chemismus	304
1. Analytik	304
2. Stöchiometrie der Nitrit-Hydrogensulfit-Reaktion	306
3. Nachweis des Primärschrittes	310
4. Kinetik und Chemismus der Nitrit-Hydrogensulfit-Reaktion	311
5. Weitere Sulfonierungs- und Reduktionsreaktionen	314
6. Sekundärreaktionen mit salpetriger Säure	318
7. Hydrolysevorgänge	321
C. Die rationelle Synthese	324
D. Zusammenfassung und Schlußbetrachtung	327
Literatur und Patentverzeichnis	329

A. Einleitung

Gegen Ende seiner Assistentenzeit bei KARL FRIEDRICH RAMMELSBERG, kurz vor seinem Eintritt in die Badische Anilin- & Soda-Fabrik und vier Jahre vor Gründung einer eigenen chemischen Fabrik beanspruchte FRITZ RASCHIG 1887 ein „Verfahren zur Darstellung der hydroxylamindisulfonsauren Alkalisalze und von Hydroxylamin aus letzteren (1*)¹, bei welchen Alkalihydrogensulfite mit Alkalinitriten umgesetzt werden. Später erkannte RASCHIG (2*) die Bedeutung der freien schwefligen Säure für die Umsetzung, deren erster Schritt sich in der Substanzgleichung als einfache Summierung dreier Komponenten, Nitrit, Hydrogensulfit und Schwefeldioxyd darstellt, welche in dieser Reihenfolge umgesetzt werden:



Entsprechend den Anweisungen, die bereits in der ersten Patentschrift gegeben worden sind, ist der zweite Schritt des Raschigschen Hydroxylaminverfahrens die *Hydrolyse* der Disulfonate, welche unmittelbar im

* Zum 100. Geburtstag von FRITZ RASCHIG am 8. Juni 1963.

¹ Die Literaturnummern mit Sternchen beziehen sich auf das Patentverzeichnis am Ende des Beitrags.

Anschluß an die Synthese (für die niedrige Temperaturen empfohlen werden) durch Kochen der Reaktionslösung bewirkt wird:

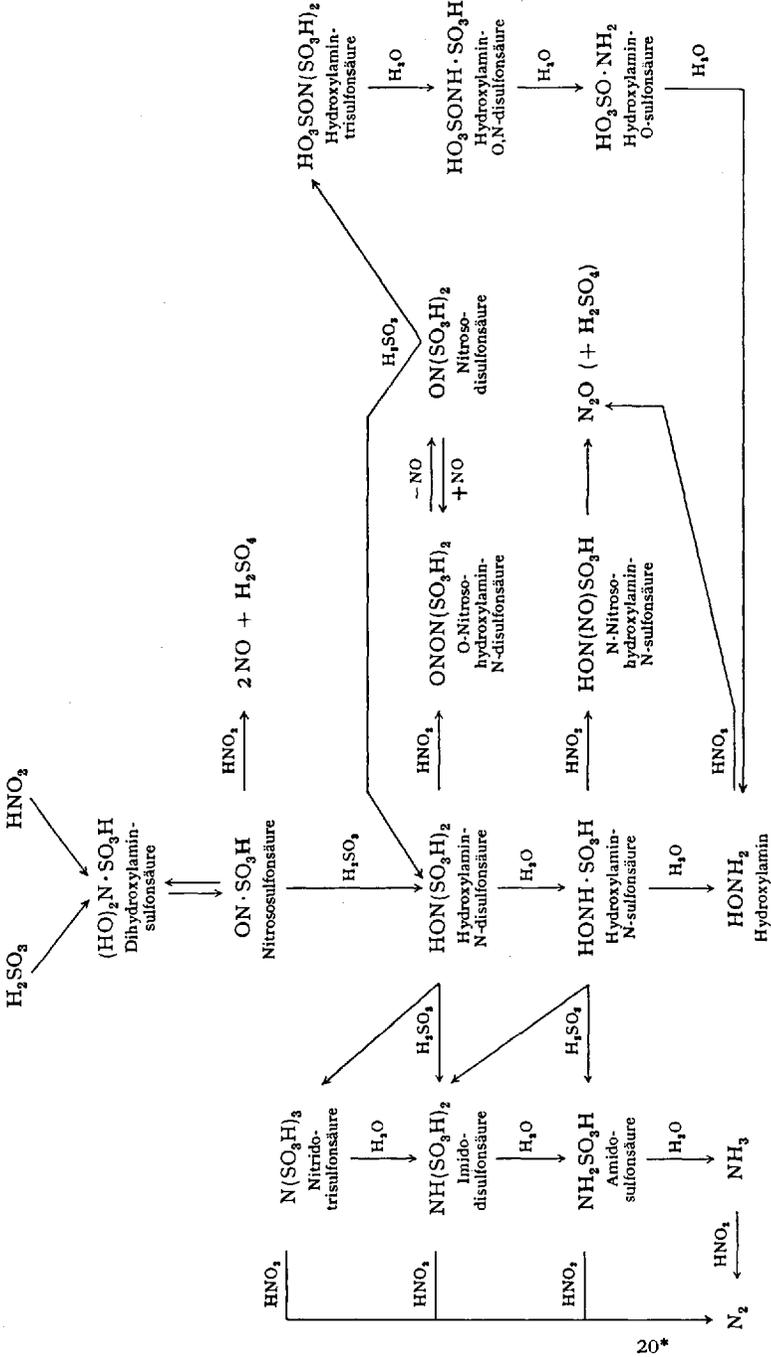


Auch heute noch wird Hydroxylamin auf dem Wege der Raschig-Synthese dargestellt. Zahlreiche Patente (3*)—(14*) späterer Jahre, die sich mit Verbesserungen des Verfahrens befassen, beweisen das große Interesse an dieser Umsetzung, welche inzwischen vor allem durch die Möglichkeit der Beckmannschen Umlagerung carbocyclischer *Oxime* zu Lactamen technisch bedeutungsvoll geworden ist, die als Ausgangsstoffe für *Polyamide* dienen.

Im Jahre 1887 erschien auch die erste wissenschaftliche Abhandlung „Über das Verhalten der salpetrigen zur schwefligen Säure“ (29), in welcher RASCHIG bereits aufzeigte, daß seine Hydroxylamin-Synthese nur *eine* von zahlreichen möglichen Reaktionsfolgen eines vielverzweigten, in der anorganischen Chemie einzigartigen Reaktionsmechanismus ist. RASCHIG erkannte auch schon, daß der erste Schritt eigentlich ein Doppelschritt sein muß, und daß das Erstprodukt mit großer Wahrscheinlichkeit auch ein Zwischenstoff der Schwefelsäure-Synthese nach dem Stickoxydverfahren („Bleikammerverfahren“) ist. Auf den ersten Schritt folgt eine Vielzahl von Umsetzungen, die darin begründet sind, daß die zuvor entstandenen Produkte teils unmittelbar, teils nach ihrer Hydrolyse immer wieder mit salpetriger bzw. schwefliger Säure reagieren können — den beiden Stoffen, welche am Anfang des gesamten Geschehens stehen, das durch Tabelle 1 beschrieben wird. (In dieser Zusammenstellung ist eine zwar nicht unwesentliche, jedoch die Übersichtlichkeit erhöhende Vereinfachung gemacht: anstelle von Salzen sind stets die zugeordneten *Säuren* gesetzt, die zumeist nicht beständig sind. HNO_2 steht deshalb auch für Nitrit, H_2SO_3 für Hydrogensulfit, usw.)

Im Hinblick auf die industrielle Bedeutung der Hydroxylamin-Synthese erscheint es recht überraschend, daß der Chemismus der Umsetzung von „salpetriger“ mit „schwefliger Säure“ erst in jüngster Zeit in seinen wesentlichen Zügen aufgeklärt worden ist. Die eigenen Untersuchungen des Verfassers und seiner Mitarbeiter — welche durch die Beschäftigung mit der Chemie des Stickoxyd-ions angeregt worden sind — ließen dies sehr bald verstehen: der zur Aufklärung des Chemismus notwendigen reaktionskinetischen Untersuchung der einzelnen Phasen der Nitrit-Sulfit-Reaktion stellen sich ungewöhnlich viele Schwierigkeiten entgegen. Die Untersuchung der zeitlichen Änderung der Zusammensetzung von Nitrit-Sulfit-Reaktionslösungen erfordert die Lösung schwieriger analytischer Probleme. Jede Einzelreaktion kann leicht durch Neben- und Folgereaktionen gestört werden, welche nur unter besonderen Bedingungen zu unterdrücken sind. Oft läßt sich nur

Tabelle 1. *Chemismus der Umsetzung von salpetriger Säure mit schwefliger Säure*



bei einer ganz speziellen Versuchsgestaltung ein Einblick in das Gesetz gewinnen, welches den zeitlichen Ablauf der Reaktion bestimmt und Rückschlüsse auf ihren Mechanismus ermöglicht (Nitrit-Hydrogensulfit-Reaktion, Nitrosierung von Hydroxylamindisulfonat, Hydrolyse von Nitridotrisulfonat). Endlich erfordert die Deutung und gleichermaßen das Auffinden der Geschwindigkeitsgesetze besondere Vorkenntnisse auf dem Gebiet der allgemeinen Kinetik von Reaktionen der salpetrigen Säure. Ein günstiger Umstand ist allerdings der, daß bei Aufwand der nötigen Sorgfalt fast alle Einzelreaktionen nach Isolierung der Zwischenstoffe für sich reproduzierbar sind.

RASCHIG (29), (32) versuchte den Chemismus der ihn interessierenden Umsetzungen durch das Studium der Veränderung ihrer Stöchiometrie während des Reaktionsablaufes aufzuklären. Der folgende zusammenfassende Bericht über Resultate konsequenter kinetischer Untersuchungen — die hier angebracht sind — und ihrer Rechenergebnisse soll zeigen, wie überraschend weitgehend wir ihm heute bestätigen könnten, daß seine Vorstellungen im wesentlichen richtig waren, soweit diese den Mechanismus seiner Hydroxylamin-Synthese betreffen. Daß RASCHIG selbst von der zu seiner Zeit noch jungen physikalischen Chemie und der mathematischen Behandlung chemischer Fragen keine allzu gute Meinung hatte — und dadurch auch manchen Irrtümern zum Opfer fiel — bezeugen seine temperamentvollen Diskussionen mit den Fachkollegen der physikalischen Chemie (8), (24). Unbedingt besaß er jedoch — um mit VAN'T HOFF (18) zu sprechen — „den wundervollen Instinkt des Chemikers“ und die Gabe, richtig zu beobachten. Seine im Alter von 60 Jahren abgeschlossene, auch heute noch sehr anregende Monographie „Schwefel- und Stickstoffstudien“ (33) hat der Verfasser oft zu Rate gezogen.

B. Kinetik und Chemismus

1. Analytik

Der Besitz geeigneter analytischer Methoden war für die Untersuchungen, deren Ergebnisse in den folgenden Kapiteln beschrieben und erörtert werden, eine so wesentliche Voraussetzung, daß diese Verfahren eingangs gesondert kurz besprochen werden sollen. Die Analyse von Lösungen, welche gleichzeitig Nitrit, Hydrogensulfit und die Sulfonate des Hydroxylamins enthalten, ist dadurch besonders problematisch, daß diese Stoffe im sauren pH-Bereich miteinander reagieren, daß es nicht möglich ist, sie in alkalischer Lösung in einfacher Weise (z. B. durch Fällung) voneinander abzutrennen, und daß es kaum völlig störungsfreie spezifische Einzelreaktionen der genannten Stoffe gibt. Zum Beispiel ist ihr Verhalten gegenüber vielen Oxydations- und Reduktionsmitteln durchaus unspezifisch, so daß die oxydimetrische Bestimmung einer einzelnen Komponente durch das Vorhandensein der anderen gestört wird. Sowohl Nitrit und Sulfit als auch Hydroxylaminsulfonate können als kräftige Reduktionsmittel wirken. In stark sauren Lösungen haben Nitrit und Hydroxylaminsulfonate auch oxydierende Eigenschaften. Schließlich

kommen nur Analysenmethoden in Frage, welche unter Bedingungen durchführbar sind, bei welchen die zu bestimmenden Stoffe nicht miteinander reagieren, oder Verfahren, welche deren wechselseitige Umsetzung augenblicklich unterbrechen.

Die chemische Bestimmung von *Nitrit* (41) in Nitrit-Hydrogensulfit-Reaktionslösungen ist zwar möglich, jedoch sehr zeitraubend und setzt zudem voraus, daß die Konzentrationswerte ziemlich hoch sind. Überschüssiges Sulfit muß zunächst bei $\text{pH} = 5,6$ (alkalische Seite des Essigsäure-Acetat-Puffergebietes) durch Jod zu Sulfat oxydiert werden. Hierauf kann Nitrit — bei peinlichem Ausschluß von Luftsauerstoff — in stärker (essig)saurer Lösung mit Jodid in stöchiometrischem Verhältnis zu Stickoxyd reduziert werden. Offensichtlich verläuft die Nitrit-Jodid-Reaktion viel rascher als die Umsetzung von Hydroxylamindisulfonat mit Nitrit bei gleicher Acidität.

Im Hinblick auf diese Schwierigkeiten der jodometrischen Bestimmung ist günstig, daß man Nitrit im Konzentrationsbereich von 0,005 bis 0,01 Mol/l bei 29200 cm^{-1} (Maximum einer ausgeprägten Absorptionsbande im nahen UV) neben Nitrat, Sulfit, Sulfat und Sulfonaten des Ammoniaks und Hydroxylamins *spektral-photometrisch* bestimmen kann (45). Diese analytische Methode war für die Aufklärung der Kinetik der Umsetzung von Nitrit in Hydrogensulfit-Sulfit-Pufferlösungen besonders wertvoll, ja sogar unbedingte Voraussetzung.

Für die Bestimmung des gesamten *Sulfitschwefels* ($\text{HSO}_3^- + \text{SO}_3^{2-}$) schienen sich zunächst verschiedene oxydimetrische Verfahren anzubieten. Das einzige spezifisch wirkende Oxydationsmittel, welches *Sulfit* zu Sulfat oxydiert, ohne Nitrit und Hydroxylamindisulfonat anzugreifen ist jedoch allein *Jod* bzw. *Trijodid*, sofern die Oxydation im pH-Bereich 5,4 bis 6 ausgeführt wird. Bereits RASCHIG (30), (32), (33) benutzte eine Jodlösung zur Bestimmung von Sulfit neben Nitrit und Hydroxylamindisulfonat. Daß durch Acetat-Zusatz eine bestimmte Acidität eingestellt werden muß, fand er auf empirischem Wege. In stärker sauren Lösungen wird Trijodid durch salpetrige Säure zu Jod oxydiert. In neutraler Lösung kann Jod (durch Licht katalysiert) Nitrit zu Nitrat oxydieren. Auch das Hydroxylamindisulfonat-ion ist gegenüber Jod *und* Jodid nicht indifferent: in stark saurer Lösung oxydiert es Jodid zu Jod, andererseits reduziert es in neutraler Lösung langsam in stärker alkalischer Lösung recht rasch Jod zu Jodid (41).

Zur Bestimmung von Sulfitschwefel in Nitrit-Sulfit-Reaktionslösungen mußte die Umsetzung zunächst durch einen nicht zu kleinen Überschub an Jodlösung unterbrochen werden. Auch bei Anwesenheit größerer Mengen Nitrit konnte hierauf im angegebenen pH-Bereich mit *Arsenit* zurücktitriert werden. (Thiosulfat läßt sich zu diesem Zweck nicht verwenden, da dessen Lufoxydation zu Sulfat durch Nitrit induziert wird.) Neben Hydroxylamindisulfonat allein ließ sich überschüssiges Jod mit Arsenit und Thiosulfat zurücktitrieren. In Gegenwart von Hydroxylaminmonosulfonat mußte die vorgegebene Jodlösung stark angesäuert werden, da in neutraler und schwach saurer Lösung auch das Monosulfonat durch Trijodid rasch (zu Distickstoffoxyd) oxydiert wird.

Hydrogensulfit-wasserstoff titrierte RASCHIG (30), (32), (33) acidimetrisch mit Phenolphthalein als Indikator. Für diese Bestimmung ist jedoch Phenolphthalein nicht der richtige Indikator, weil es im pH-Bereich 8 bis 9,8 umschlägt, während die potentiometrische Indizierung der Neutralisationsreaktion eindeutig zeigt, daß der Äquivalenzpunkt bei 9,9 liegt. Tatsächlich findet man bei der Hydrogensulfit-Titration mit Phenolphthalein ein sehr breites Umschlagsintervall, und es tritt die rote Farbe zu früh auf. Bei Verwendung von *Thymolphthalein*, welches bei $\text{pH} = 9,3$ bis 10,5 umschlägt, ergeben sich bei der Titration mit carbonatfreier Lauge befriedigende Werte (46). („Reaktionslösungen“ wurden zunächst mit Laugeüberschub gestoppt und hierauf „zurücktitriert“.)

In Gegenwart von *Imidodisulfonat* ($pK_S = 8,0$ bis $8,5$) konnte Hydrogensulfit nicht unmittelbar acidimetrisch bestimmt werden. Jedoch war es hier möglich, den Gehalt an SO_3H^- nach Wasserstoffperoxyd-Oxydation des Sulfits durch Rücktitration im Überschuß zugesetzter Lauge (Methylrot-Methylenblau-Mischindikator) zu ermitteln (43).

Bei der Umsetzung der Hydroxylaminsulfonate konnte auch *Sulfit* für sich allein nach der Formalin-Methode von KURTENACKER (20) bestimmt werden (43).

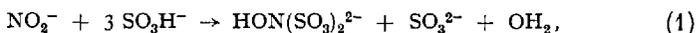
Daß sich *Hydroxylaminmonosulfonat* durch Jod (am besten in hydrogen-carbonatgepufferter Lösung) zu Distickstoffmonoxyd oxydieren und auf diese Weise analytisch bestimmen läßt, war bereits RASCHIG bekannt (33). In ähnlicher Weise konnte nach rascher Sulfit-Oxydation bei $pH = 5,6$ *Hydroxylamindisulfonat* in Borsäure-Borat-Puffern ($pH = 9,8$) zur Oxydationsstufe $+1$ des Stickstoffs oxydiert und dadurch jodometrisch mit einem Fehler von $\pm 2\%$ jodometrisch bestimmt werden (41). Zu einer ebenso genauen und spezifischen colorimetrischen Analysenmethode für Hydroxylamindisulfonat ließ sich dessen Oxydation mit Silberoxyd zum tief violetten *Nitrososulfonat* (41) ausbauen. Günstig ist hierbei, daß die Dehydrierung in alkalischer Lösung möglich ist, d.h. unter Bedingungen, bei welchen die Nitrit-Hydrogensulfit-Reaktion nicht abläuft.

2. Die Stöchiometrie der Nitrit-Hydrogensulfit-Reaktion

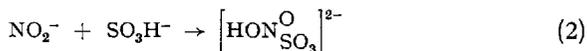
Mit Hilfe der ausgearbeiteten analytischen Verfahren war es möglich, die *Stöchiometrie* der Nitrit-Hydrogensulfit-Reaktion im Hydrogensulfit-Sulfit-Puffergebiet sorgfältig zu untersuchen, in welchem die Reaktion bei entsprechend niedrigen Konzentrationswerten mit gut meßbarer Geschwindigkeit verläuft, und dadurch einige Unklarheiten und Widersprüche zu klären, welche durch die Unzulänglichkeit einiger Beobachtungen und vor allem der Hilfsmittel RASCHIGs entstanden waren. (Die sehr wesentliche Methode der spektralanalytischen Nitritbestimmung stand RASCHIG nicht zur Verfügung!) Vor allem mußte zunächst untersucht werden, ob bei der Umsetzung von Nitrit und Hydrogensulfit tatsächlich primär analytisch nachweisbare Mengen von *Dihydroxylaminsulfonat* entstehen, welches in der Theorie RASCHIGs das Primärprodukt der Umsetzung ist. Falls diese Annahme RASCHIGs zutraf, mußten natürlich alle Analysenmethoden darauf abgestimmt werden. Auch mußte bei der Auswertung der reaktionskinetischen Untersuchungen berücksichtigt werden, daß in diesem Falle eine Reaktionsfolge *ohne* stationären Zustand vorlag. Fernerhin sollte die Untersuchung der Stöchiometrie der Nitrit-Sulfit-Reaktion die Bedingungen ergeben, unter denen wirklich quantitativ Hydroxylamindisulfonat gebildet wird; denn nur unter diesen Voraussetzungen konnten die kinetischen Untersuchungen zuverlässige Ergebnisse bringen.

Da bei der Umsetzung von Nitrit mit Hydrogensulfit/Sulfit-Lösungen keine Gase entstehen, sind nur die beiden Schritte der Bildung von Hydroxylamindisulfonat, seine Hydrolyse und seine weitere Umsetzung zu Nitridotrisulfonat, und dessen Hydrolyse zu Imidodisulfonat zu diskutieren. Aus der Gleichung der Umsetzung von Nitrit mit Hydrogen-

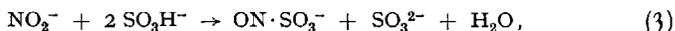
sulfit zu Hydroxylamindisulfonat,



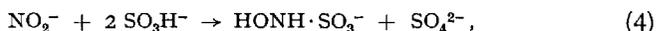
ist zu entnehmen, daß sich die Änderungen der Konzentrationswerte von Nitrit, Hydrogensulfit, Gesamtsulfit und Hydroxylamindisulfonat $-\Delta[\text{NO}_2^-]$, $-\Delta[\text{SO}_3\text{H}^-]$, $-\Delta[\text{S}^{4+}]$ und $+\Delta[\text{HON}(\text{SO}_3)_2^{2-}]$ wie 1:3:2:1 verhalten müssen, wenn die Reaktion stöchiometrisch verläuft. Sofern sich der *Primärschritt*, der nach RASCHIG (30), (33) in der Umsetzung von Nitrit mit Hydrogensulfit zu sekundärem Dihydroxylamin-sulfonat besteht,



abhebt, muß $(-\Delta[\text{NO}_2^-]) : (-\Delta[\text{SO}_3\text{H}^-]) : (-\Delta[\text{S}^{4+}]) = 1:1:1$ sein. Im Falle des Entstehens des als Primärprodukt weiterhin zu diskutierenden *Nitrososulfonat-ions*,



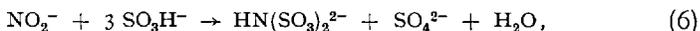
müßte dieses Verhältnis 1:2:1 sein. Im Falle einer raschen Hydrolyse des Disulfonates zu Hydroxylaminmonosulfonat müßte es dem Grenzwert 1:2:2 zustreben:



und bei der weiteren Umsetzung von Hydroxylamindisulfonat zu *Nitridotrisulfonat* oder *Imidodisulfonat*,



bzw.



den Grenzwerten 1:4:3 bzw. 1:3:3. Versuche sowohl mit Nitritüberschuß (41), als auch mit Hydrogensulfitüberschuß (45) ergaben völlig eindeutig, daß das Verhältnis $(-\Delta[\text{NO}_2^-]) : (-\Delta[\text{SO}_3\text{H}^-]) : (-\Delta[\text{S}^{4+}])$ zu Beginn der Reaktion sehr genau 1:3:2 ist und später — um so rascher, je höher die Temperatur ist — dem Grenzwert 1:3:3 zustrebt. Hieraus ist zu schließen, daß sich der erste Schritt der Bildungsreaktion von Hydroxylamindisulfonat *nicht* abhebt, und daß mit fortschreitender Zeit (und beschleunigt durch Temperatursteigerung) seine Umsetzung zu *Imidodisulfonat* mehr und mehr einsetzt. Aus dem über das Verhältnis $(-\Delta[\text{S}^{4+}]) : (-\Delta[\text{NO}_2^-]) = 2$ hinausgehenden Mehrverbrauch an Sulfitschwefel läßt sich auf das entstandene Nitridotrisulfonat bzw. Imidodisulfonat und somit auch Hydroxylamindisulfonat rückschließen (vgl. Abb. 1).

RASCHIG (30), (33) verglich nur den Hydrogensulfit-Verbrauch mit der Abnahme des Sulfitschwefels, indem er SO_3H^- acidimetrisch unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator und S^{4+} jodometrisch bestimmte, und glaubte mit Versuchen, bei welchen sich das Verhältnis $(-\Delta[\text{SO}_3\text{H}^-]) : (-\Delta[\text{S}^{4+}])$ dem Wert 1

annäherte, die Bildung des für seine Theorie sehr wichtigen Primärproduktes ON(OH)SO_3^- nachgewiesen zu haben. Bei genauerer Prüfung erscheinen seine Überlegungen jedoch widerspruchsvoll. Zunächst ist zu sagen, daß seine Schlußweise nur unter der Voraussetzung zulässig sein kann, daß sekundäre Dihydroxylaminsulfonate gegenüber Phenolphthalein indifferent sind. Indessen ist es nicht sehr wahrscheinlich, daß die Dihydroxylaminmonosulfonsäure als starke zweiwertige Säure wirkt, da ja die Hydroxylamindisulfonsäure auch keine dreiwertige starke Säure ist. (Tertiäre Hydroxylaminisulfonate reagieren gegenüber Phenol-

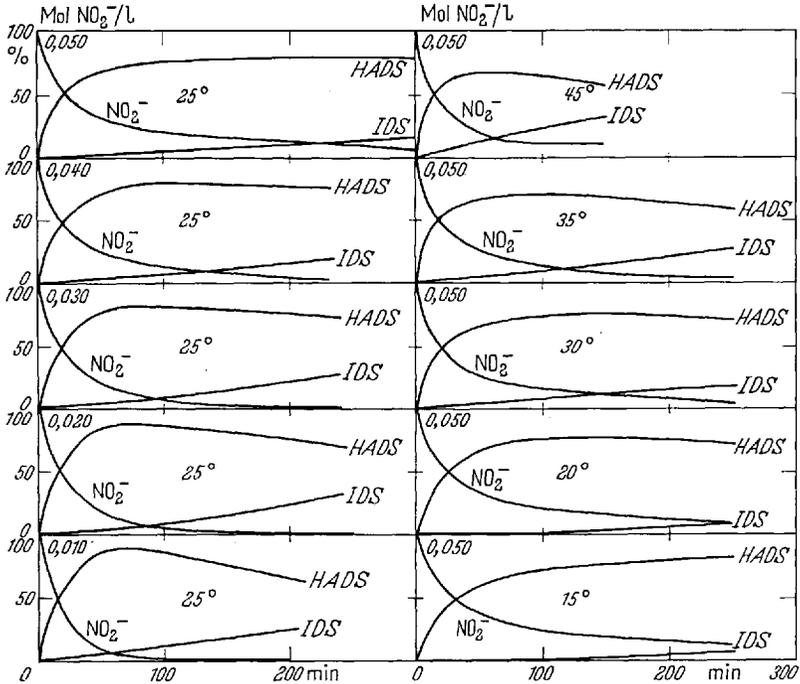
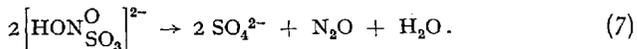


Abb. 1. Zeitabhängigkeit des Verbrauchs von Nitrit sowie der Bildung von Hydroxylaminisulfonat (HADS) und Imidodisulfonat (IDS). ($[\text{HSO}_3^-] = 0,2$, $[\text{SO}_3^{2-}] \approx 0,1$ Mol/l)

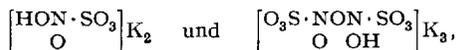
phthalein alkalisch.) Um seine Theorie dennoch mit den Beobachtungen in Übereinstimmung bringen zu können, behauptete RASCHIG später, daß die sekundären Dihydroxylaminsulfonate, welche sich bei der Titration der hydrogensulfitsauren Lösung mit NaOH erst aus den zunächst entstandenen primären Dihydroxylaminsulfonaten (oder Nitrososulfonaten) bilden, augenblicklich in (neutral reagierendes) Sulfat und Distickstoffoxyd zerfallen:



Nach der Interpretation RASCHIGS erscheint ferner merkwürdig, daß er gerade dann, wenn die Bedingungen für eine Bildung des Dihydroxylaminsulfonates besonders günstig erschienen — nämlich bei Verwendung eines Nitritüberschusses —, stets das für die sofortige Entstehung von Hydroxylaminisulfonat charakteristische Verhältnis $(-\Delta [\text{SO}_3\text{H}^-]) : (-\Delta [\text{S}^{4+}]) = 1,5 : 1$ fand. Um diesen auffallenden Wider-

spruch zu erklären, behauptete RASCHIG, die veränderten stöchiometrischen Verhältnisse seien auf die *Aciditätserhöhung* bei den Versuchen mit überschüssigem Hydrogensulfit zurückzuführen, und die Änderung des Konzentrationsverhältnisses $[N^{3+}]:[S^{4+}]$ sei bedeutungslos. Tatsächlich wird jedoch das pH einer Lösung von Natriumnitrit und Natriumhydrogensulfit durch Erhöhung der Hydrogensulfitkonzentration nur geringfügig geändert.

Schließlich glaubte RASCHIG, durch Isolierung von einheitlich kristallisierten Stoffen aus der Reaktionslösung, welche die gleiche Zusammensetzung haben wie das sekundäre Kaliumsalz der Dihydroxylaminsulfonsäure und das Trikaliumsalz eines Anhydrids dieser Säure,



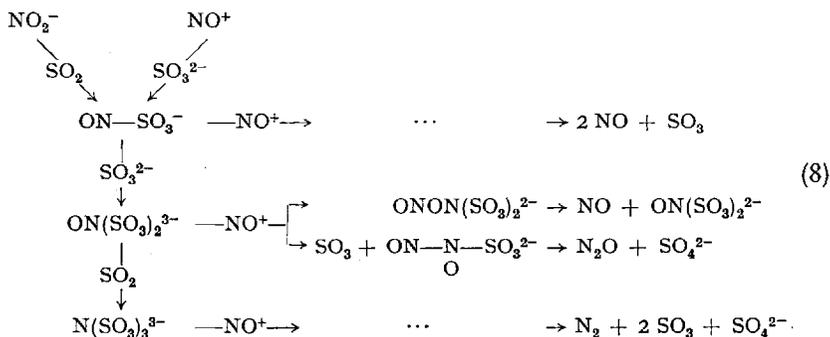
den Nachweis der *Primärstufe* erbracht zu haben. Jedoch konnten bald darauf DIVERS und HAGA (14) zeigen, daß es sich bei diesen Stoffen um Doppelsalze des sekundären und tertiären Kalium-hydroxylamin-disulfonates handelte,



(Die beiden Doppelsalze lassen sich aus ihren Komponenten leicht herstellen. Ihr Nitritgehalt ist IR- und UV-spektroskopisch überzeugend zu beweisen.)

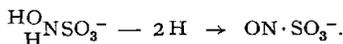
Beim Einsatz von nur 2 Mol Hydrogensulfit auf 1 Mol Nitrit entsprechend der Anweisung der ersten Patentanmeldung RASCHIGS (1*) können nach (1) nur $\frac{2}{3}$ des Nitrits umgesetzt werden. RASCHIG hatte mit dieser Verfahrensweise wohl nur deshalb Erfolg, weil er das in Wasser nur mäßig lösliche Kaliumhydroxylamin-disulfonat leicht abscheiden konnte.

Daß die *Hydrolysevorgänge* kein wesentlicher Bestandteil des Gesamtchemismus der Umsetzung von „dreiwertigem Stickstoff“ mit „vierwertigem Schwefel“ sind, ergibt sich daraus, daß die wesentlichen Produkte der Reaktion von salpetriger mit schwefliger Säure in Wasser — Nitridotrisulfonat, violettes Nitrososulfonat, die Gase Stickstoff, Distickstoffoxyd und Stickoxyd — auch bei der Einwirkung löslichen Nitrits auf *flüssiges Schwefeldioxyd* oder von Nitrosylverbindungen (NOCl , NOSO_4H , $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$) auf eine Sulfitlösung in flüssigem SO_2 entstehen (47). Der Chemismus läßt sich hier durch ein Schema anschaulich machen, in dem SO_3^{2-} bzw. SO_2 und das Stickoxydkation, NO^+ , sich immer wieder aneinander setzen und die komplexen Teilchen in ungeladene Stickoxyde bzw. Stickstoff und Schwefeltrioxyd zerfallen:

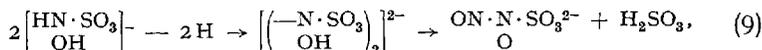


3. Der Nachweis des Primärschrittes

Nachdem sich aus der Zeitabhängigkeit der Stöchiometrie der Umsetzung von Nitrit mit Hydrogensulfit eindeutig ergibt, daß Dihydroxylaminsulfonat (bzw. Nitrososulfonat) keinesfalls auf diese Weise *präparativ* isoliert werden kann, erhebt sich zunächst die Frage, ob dieses wichtige Glied der Raschigschen Theorie nicht etwa auf andere Weise erhalten werden kann und somit ebenso wie die vielen anderen Produkte einer separaten Untersuchung zugänglich ist. Naheliegend ist eine *Dehydrierung* der Hydroxylaminmonosulfonate zu Nitrososulfonat:

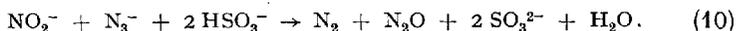


Nun führt aber die Dehydrierung in saurer Lösung mittels Jod oder anderen Oxydationsmitteln, wie z.B. Permanganat, zu *Distickstoffmonoxyd*. Besonders interessant ist, daß bei der Oxydation mit stark alkalischer Permanganat-Lösung *N-Nitrosohydroxylaminsulfonat* entsteht, wobei das Permanganat bis zu Mangan(II)-hydroxyd reduziert wird. RASCHIG deutete diese Umsetzung folgendermaßen (33):



Eine Möglichkeit, Nitrososulfonate präparativ zu synthetisieren, scheint somit nicht zu bestehen.

Einen überzeugenden Beweis, daß die Umsetzung von Nitrit mit Hydrogensulfit tatsächlich über einen bimolekularen Primärschritt verläuft, liefert die *Kinetik* der Umsetzung von Nitrit mit Azid in Hydrogensulfit-Sulfit-Pufferlösungen (50), bei welcher Hydrogensulfit lediglich als Säure wirkt:

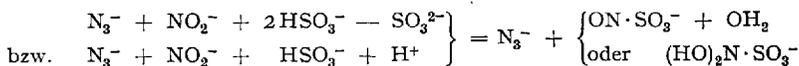


Die Reaktion läßt sich an der Gasentwicklung leicht feststellen und damit auch messend verfolgen. Es ergab sich, daß die Konzentrationsverhältnisse so gewählt werden können, daß die gleichzeitig mögliche Synthese von Hydroxylamin-disulfonat vollständig inhibiert wird. Die Nitrit-Azid-Reaktion wird bei sonst gleich bleibenden Bedingungen durch Erhöhung der Nitrit-, Azid- und Hydrogensulfit-Konzentration beschleunigt, und durch Zusatz von Sulfit, d.h. Herabsetzung der Acidität gebremst; die Meßergebnisse ließen sich quantitativ durch das Geschwindigkeitsgesetz

$$\begin{aligned} -d[\text{NO}_2^-]/dt &= k [\text{NO}_2^-] [\text{N}_3^-] [\text{HSO}_3^-]^2 / [\text{SO}_3^{2-}] \\ \text{entspr.} & \\ &= k' [\text{NO}_2^-] [\text{N}_3^-] [\text{HSO}_3^-] [\text{H}^+] \end{aligned} \quad (I)$$

interpretieren ($k = 8,45 \text{ l}^2 \text{ Mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$, $k' = 22,4 \cdot 10^6 \text{ l}^3 \text{ Mol}^{-3} \text{ min}^{-1}$).

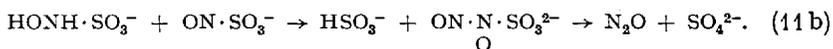
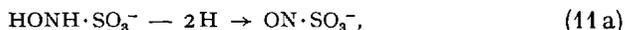
Aus (I) ist zu entnehmen, daß die Nitrit-Azid-Reaktion in Hydrogensulfit-Sulfit-Pufferlösungen über einen Aktivierungskomplex der Zusammensetzung



verläuft. Die Inhibierung der Raschigschen Hydroxylamin-Synthese durch Azid beruht also nicht auf einer Störung der Umsetzung der salpetrigen Säure mit Hydrogensulfit, sondern auf einer Verhinderung der weiteren Reaktion des Primärproduktes, Nitroso- bzw. Dihydroxylaminsulfonat, dessen Bildung man auch im vorliegenden Fall als vorgelagerte Gleichgewichtsreaktion betrachten kann.

Sehr auffallend ist, daß die Nitrit-Azid-Reaktion in Hydrogensulfit-Sulfit-Pufferlösungen bereits bei pH-Werten um 7 mit einer Geschwindigkeit abläuft, die mit der Reaktionsgeschwindigkeit in *Abwesenheit* von Sulfit bei $\text{pH} \approx 5$ vergleichbar ist, und daß die Umsetzung — im Gegensatz zu anderen Reaktionen der salpetrigen Säure — durch *Acetat*, *Chlorid* und *Bromid* nicht beschleunigt wird. Offensichtlich ist das Nitrososulfonat-ion ein besonders rasch wirkendes Nitrosierungsmittel — im Falle des Dihydroxylaminsulfonat-ions wäre dies wohl weniger zu erwarten — oder es ist die Gleichgewichtskonstante der vorgelagerten (in diesem Falle exergonischen) Bildungsreaktion (welche in k eingeht) im Vergleich zu der anderer in Frage kommender Überträger für das Stickoxydkation groß, oder es wirkt beides zusammen. [Zum Beispiel sind Bromionen wesentlich wirkungsvollere Katalysatoren der Ammoniumnitrit-Zersetzung als Chlorionen, weil die Bildungskonstante des Nitrosylbromids aus Nitrit in wäßriger Lösung größer ist als die von Nitrosylchlorid; die Umsetzungsgeschwindigkeit von NOCl und NOBr mit Ammoniak ist nahezu die gleiche (36).]

Die Umsetzung von Hydroxylaminmonosulfonat mit Oxydationsmitteln ist hiernach wohl besser durch die nitrosierende Wirkung des Nitrososulfonat-ions auf Hydroxylaminmonosulfonat zu erklären:



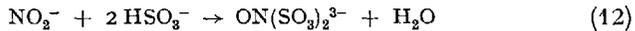
4. Kinetik und Chemismus der Nitrit-Hydrogensulfit-Reaktion

Zunächst wurde versucht, das Geschwindigkeitsgesetz der Bildung von Hydroxylamindisulfonat aus Nitrit und Hydrogensulfit bei möglichst konstanter Lösungssacidität in *Essigsäure-Acetat*-Pufferlösungen zu ermitteln (41). Dieses Vorhaben ergab jedoch offensichtlich infolge Eingreifens des *Essigsäure-Chemismus* der Nitrosierung (s. Abschn. 6) Resultate, die auf einen Reaktionsmechanismus schließen lassen, der unter normalen Bedingungen nicht abläuft. (Ein klares Ergebnis dieser ersten Untersuchung ist bis jetzt nur ein weiterer Hinweis auf die *Vorstufe* der Reaktion, der durch die niedrige Ordnung des Sulfits erbracht wird.) Zu übersichtlichen Ergebnissen führten jedoch Versuche, bei welchen Nitrit und Hydrogensulfit in mit Sulfit abgepufferter Lösung umgesetzt wurden (45). Es ergab sich wiederum wie beim ersten Ver-

suchsprojekt (41), daß die Umsetzung in bezug auf Nitrit nach erster Ordnung verläuft. Änderungen der *Hydrogensulfit*-Konzentration beeinflußten die Reaktionsgeschwindigkeit besonders stark: beispielsweise wurde durch deren Verdopplung die Reaktionsgeschwindigkeit vervierfacht. Dagegen änderte sich die Geschwindigkeit des Nitritverbrauchs kaum, wenn die Sulfitkonzentration ebenso stark geändert wurde. So mußte für die Kinetik der Umsetzung von Nitrit mit Hydrogensulfit unter den gewählten Versuchsbedingungen in guter Näherung die Beziehung

$$-d[\text{NO}_2^-]/dt = k_{1,2}[\text{NO}_2^-][\text{HSO}_3^-]^2 \quad (\text{II})$$

gelten. Hieraus ist zu schließen, daß im wesentlichen die Bildung des dreiwertigen (d. h. vollständig protolysierten) Hydroxylamindisulfonations



die Geschwindigkeit der Nitrit-Hydrogensulfit-Reaktion bestimmt.

Die geringe *Hemmwirkung* einer Erhöhung der *Sulfit*-Konzentration läßt sich bestens mit der Hypothese RASCHIG^s erklären, daß die Umsetzung als Zweistufenreaktion über ein Teilchen der Zusammensetzung $\text{NO}_2^- + 2\text{HSO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$, d. h. über das *Dihydroxylaminsulfonat-ion*, $(\text{HO})_2\text{N} \cdot \text{SO}_3^-$, oder — da in der Kinetik von Umsetzungen in verdünnten wäßrigen Lösungen nicht zwischen „Hydraten“ und Anhydriden unterschieden werden kann — das *Nitrososulfonat-ion*, $\text{ON} \cdot \text{SO}_3^-$ verläuft. Hiermit erhält das vollständige Geschwindigkeitsgesetz unter Berücksichtigung der Stationarität der Konzentration des Primärteilchens die Form

$$-d[\text{NO}_2^-]/dt = \frac{k_{1,2}[\text{NO}_2^-][\text{HSO}_3^-]^2}{1 + k'[\text{SO}_3^{2-}]} \quad k_{1,2} = k_1 k_2 / k_{-1}, \quad k' = k_2 / k_{-1}. \quad (\text{III})$$

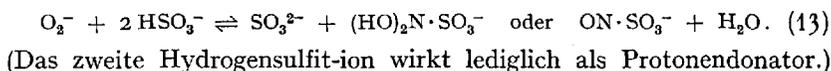
Für die spezifische Geschwindigkeit $k_{1,2}$ des Doppelschrittes wurde bei $\mu = 1,5$ im Temperaturbereich 5 bis 45° C die Beziehung

$$\log k_{1,2} = 6,285 - 1825/T \quad (\text{Einheiten: Mol, l, min})$$

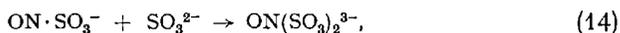
gefunden. k' ließ sich infolge des geringen Einflusses der Sulfitkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit in verdünnteren Lösungen nicht sehr genau bestimmen.

Daß die Hydroxylamindisulfonat-Synthese und die Nitrit-Azid-Reaktion in Hydrogensulfit-Lösung über das gleiche Zwischenprodukt führen, geht daraus hervor, daß beide Reaktionen eine durchaus vergleichbare *spezifische* Geschwindigkeit besitzen. Dividiert man (I) durch (II) unter Berücksichtigung des $k_{1,2}$ -Wertes bei 25°, so ergibt sich, daß das Azid-ion etwa 5mal rascher mit dem Nitrososulfonat-ion reagiert als das Sulfit-ion.

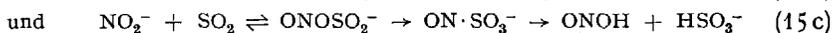
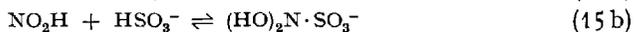
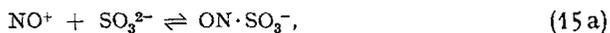
Aus der Temperaturabhängigkeit von $k_{1,2}$ ergab sich für die Arrheniusche Aktivierungsenergie $E_{1,2}^* = 8,34$ kcal/Mol und den Arrhenius-Faktor $A = 1,9 \cdot 10^6$ l Mol⁻¹ min⁻¹. Vergleicht man die Aktivierungsenergie der Umsetzung von Nitrit mit Hydrogensulfit zu Hydroxylamindisulfonat mit der der Umwandlung von Hydroxylamindisulfonat in Nitridotrisulfonat bzw. Imidodisulfonat, 18,0 kcal/Mol (vgl. Abschn. 5), so fällt sofort der anomal *niedrige* Wert der Aktivierungsenergie des ersten Reaktionsdoppelschrittes auf. Hier kommt wiederum (wie bereits im Geschwindigkeitsgesetz) zum Ausdruck, daß schon der erste präparativ beobachtbare Schritt der Umsetzung von Nitrit mit Hydrogensulfit eine *komplexe* Reaktion ist. Die niedrige Aktivierungsenergie der Bildung von Hydroxylamindisulfonat läßt darauf schließen, daß an ihr eine *exotherme* „vorgelagerte“ Gleichgewichtsreaktion beteiligt ist. Unter Berücksichtigung der im gegebenen Aciditätsbereich vorliegenden Protolysestufen gilt für das vorgelagerte Gleichgewicht, das zu Dihydroxylamin- bzw. Nitrososulfonat führt:



Während die Kinetik eine eindeutige Aussage über die bimolekulare „geschwindigkeitsbestimmende“ Folgereaktion (zweiter Schritt der Sulfonierung) zu machen gestattet, die sich an die vorgelagerte Gleichgewichtsreaktion (13) anschließt,



lassen sich hinsichtlich der bimolekularen Umsetzung, die das Nitrososulfonat liefert, zunächst nur Vermutungen anstellen. Mit dem Geschwindigkeitsgesetz (II) bzw. (III) stehen die Schritte



in Einklang. Die bereits experimentell erwiesene Tatsache, daß das Nitrososulfonat-ion ein Nitrosierungsmittel ist, das sicher auch auf Wasser nitrosierend wirken kann (Bildung von salpetriger Säure) läßt verstehen, daß die Primärreaktion reversibel ist.

Durch besondere Versuche konnte festgestellt werden, daß die Nitrit-Hydrogensulfit-Reaktion (ebenso wie die Nitrit-Azid-Reaktion) in Hydrogensulfit-Sulfit-Pufferlösungen nicht durch *Halogen-ionen* katalysiert wird. Zudem verläuft die Umsetzung wesentlich *rascher* als die Bildung des Nitrosylium im Aciditätsbereich des Hydrogensulfit-Sulfit-Puffers. Es ist damit sicher, daß die Nitrosierung der schwefligen Säure nach einem anderen Chemismus verläuft als die Nitrosierung der *Stickstoff-* oder *Sauerstoffbasen* (Amine, Alkohole), für welche eine allgemeine

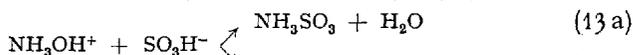
„*Basekatalyse*“ sehr charakteristisch ist. Im Hinblick darauf, daß sie eine innermolekulare Umlagerung voraussetzt, scheint die Umsetzung von Nitrit mit Schwefeldioxyd zunächst weniger wahrscheinlich. Die Ablösung eines Sauerstoffatoms vom Stickstoffatom verlangt jedoch ebenso die spätere Umsetzung des Hydroxylamindisulfonats mit Hydrogensulfit (vgl. Abschn. 5). Auch ist bekannt, daß sich Nitroverbindungen mit Hydrogensulfit reaktiv-sulfonierend umsetzen lassen.

Die Tatsache, daß der 1. Schritt der Umsetzung von Nitrit mit Hydrogensulfit eine Gleichgewichtsreaktion ist, der zweite aber nicht, ist bereits eine ausreichende Erklärung dafür, daß RASCHIG trotz intensiven Suchens das Primärprodukt der Schwefelsäure- und der Hydroxylamin-Synthese niemals finden konnte. (Sehr wahrscheinlich ist die Umsetzung 13 infolge des Entropieverlustes auch endergonisch.)

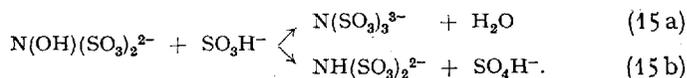
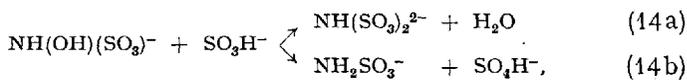
5. Weitere Sulfonierungs- und Reduktionsreaktionen

Im Hinblick darauf, daß beim Raschig-Verfahren die Ausbeute an Hydroxylamin durch die Umwandlung des Hydroxylamindisulfonates in *Nitridotrisulfonat* bzw. *Imidodisulfonat* am meisten gefährdet wird, erscheint der Chemismus der Umsetzung von Hydroxylamin und seinen Sulfonaten mit Hydrogensulfit zu *Sulfonaten* des Ammoniaks besonders bedeutungsvoll.

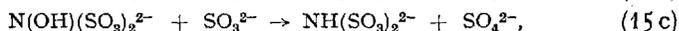
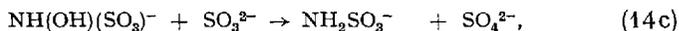
Bei der Umsetzung von Hydroxylammoniumsalz mit Hydrogensulfit im pH-Bereich von 1,5 bis 7 werden außer Amidosulfonsäure etwa 8 bis 10 Mol-% *Ammoniumhydrogensulfat* gebildet (7), (5I):



Letzteres entsteht dabei sicher nicht durch Hydrolyse von Amidosulfonsäure, da diese unter entsprechenden Bedingungen durch Wasser nicht zersetzt wird. Deshalb mußte untersucht werden, ob auch bei der Einwirkung von Hydrogensulfit auf die beiden Hydroxylamin-N-sulfonate neben der „Sulfonierung“ (a) eine *Reduktion* (b) abläuft:



Versuche in Lösungen, die gleichzeitig Hydrogensulfit und Sulfit enthielten — in diesem Falle treten an die Stelle der Umsetzungen (14 b) und (15 b) die Reaktionen



zeigten, daß tatsächlich bei der Umsetzung von Hydroxylaminsulfonaten mit Sulfit ebenfalls die *Sulfonierung* und die *Reduktion* nebeneinander verlaufen. Bei beiden Reaktionen wurde in dem Maße Säure (SO_3H^-) verbraucht, wie es bei einem etwa 70% igen Umsatz nach (a) und einem 30% igen nach (b) bzw. (c) entsprach. (Änderungen des Verhältnisses der Konzentrationen von Hydrogensulfit und Sulfit änderten hieran nichts.)

Das Zeitgesetz der Umwandlung von *Hydroxylammonium-hydrogensulfit* läßt die Deutungen zu, daß die Umsetzungen $\text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{SO}_3\text{H}^-$, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OH} + \text{SO}_2$ oder $\text{H}_3\text{NO} + \text{SO}_2$ geschwindigkeitsbestimmend sind (7). (Untersuchungen hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit liegen bis jetzt nicht vor.) Die Kinetik der Umsetzungen der *Sulfonate* mit *Hydrogensulfit* in Essigsäure-Acetat-Pufferlösungen (pH=4 bis 6, Existenzbereich des Hydrogensulfitions) und Hydrogensulfit-Sulfit-Pufferlösungen ist bei etwas erhöhter Temperatur untersucht worden (43). Die beiden Reaktionen verlaufen streng nach der zweiten Ordnung; es gelten die Geschwindigkeitsgesetze

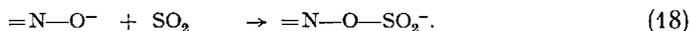
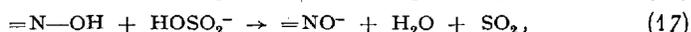
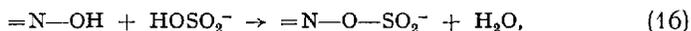
$$-d[\text{NH}(\text{OH})(\text{SO}_3^-)]/dt = k[\text{NH}(\text{OH})(\text{SO}_3^-)][\text{SO}_3\text{H}^-] \quad (\text{IV})$$

mit $\log k = 15,08 - 5240/T$ für 35 bis 60° C und $\mu = 1,0$ (Einheiten: Mol, l, min) und

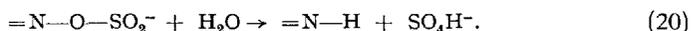
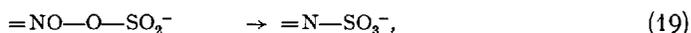
$$-d[\text{N}(\text{OH})(\text{SO}_3)_2^{2-}]/dt = k_3[\text{N}(\text{OH})(\text{SO}_3)_2^{2-}][\text{SO}_3\text{H}^-] \quad (\text{V})$$

mit $\log k_3 = 11,63 - 3943/T$ für 25 bis 60° C und $\mu = 1,0$.

Sowohl die Sulfonierung als auch die Reduktion des Hydroxylamins und seiner Sulfonate durch Sulfit erfordern eine Wanderung des Hydroxyl-Sauerstoffs vom Stickstoff zum Schwefel. Es liegt daher die Vorstellung nahe, daß die Umsetzungen über eine Konfiguration mit einer Stickstoff-Sauerstoff-Schwefel-*Brücke* verlaufen. Eine solche ist in den Anionen entsprechender Hydroxylamin-*O-sulfinsäuren* enthalten, die entweder unmittelbar entsprechend (16) oder — nach der protolytischen Reaktion (17) — mittelbar gemäß (18) gebildet werden können:

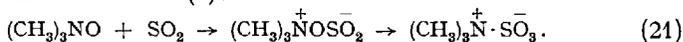


Schließlich können sich durch innermolekulare Umlagerung *und* Hydrolyse die beiden Reaktionswege (a) und (b) ergeben:



Diese Hypothese wird noch überzeugender durch den Befund, daß sich *Trimethylaminoxid* und Schwefeldioxyd zu etwa 90% zum Betain der

Hydroxylamin-O-sulfinsäure und etwa 10% zum Betain der Amido-sulfonsäure umsetzen lassen (9):



Die Geschwindigkeitsgesetze (IV) und (V) sind ebensogut mit der Annahme zu deuten, daß die Bildung des O-Sulfinat-ions nach (16) bzw. (17) bis (18), oder daß die innermolekulare Umlagerung (19), oder die Hydrolyse (20) geschwindigkeitsbestimmend ist. [Im ersten *und* zweiten Fall entsprechen die Anteile der Stoffumsätze (a) und (b) dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von (19) und (20).] Zunächst ist erstaunlich, daß die beiden mit durchaus vergleichbarer

Tabelle 2. *Aktivierungsenergien und A-Faktoren der Umsetzungen von Hydroxylamin-mono- und -disulfonat mit Hydrogensulfid*

Umsetzung von	E* kcal/Mol	A l/Mol · min
NH(OH)(SO ₃) ⁻	24,5	1,2 · 10 ¹⁵
N(OH)(SO ₃) ₂ ²⁻	18,0	4,3 · 10 ¹¹

Geschwindigkeit ablaufenden Reaktionen (14) und (15) eine sehr verschiedene Aktivierungsenergie besitzen (vgl. Tabelle 2). Die Wirkung der starken Erniedrigung der Aktivierungsenergie beim Übergang vom Hydroxylaminmonosulfonat zum Disulfonat (Beschleunigungsfaktor bei 40° C = 1,4 · 10⁴) wird durch die Erniedrigung des A-Faktors (Hemm-

faktor 3,6 · 10⁻⁴) weitgehend ausgeglichen. (Die starke Erniedrigung des A-Faktors beim Übergang von Monosulfonat zu Disulfonat erklärt sich aus der kleineren Stoßwahrscheinlichkeit des höher geladenen Disulfonations mit dem gleichsinnig geladenen Hydrogensulfid-ion, bzw. aus dem Eingehen des Produktes der Ionenladungen in die Aktivierungsentropie von (16) oder Reaktionsentropie von (17).) Der große Unterschied der Aktivierungsenergien der beiden einander sehr ähnlichen Reaktionen wird verständlich, wenn man annimmt, daß die tatsächlichen Reaktionspartner durch Gl. (18) wiedergegeben werden; denn unter dieser Voraussetzung gehen in die Aktivierungsenthalpien die Enthalpiewerte der protolytischen Umsetzungen (17) ein, die beim Mono- und Disulfonat sehr verschieden sein können.

Aus der zeitlichen Änderung der Stöchiometrie der Umsetzung von Nitrit mit Hydrogensulfid zu Hydroxylamin-disulfonat und Nitridotrisulfonat bzw. Imidodisulfonat lassen sich die beiden Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,2}$ und k_3 auch *simultan* bestimmen (45). Aus (II) und (V) ergibt sich

$$\begin{aligned} d[\text{N(OH)(SO}_3)_2^{2-}]/dt \\ = k_{1,2}[\text{NO}_2^-][\text{HSO}_3^-]^2 - k_3[\text{N(OH)(SO}_3)_2^{2-}][\text{HSO}_3^-] \end{aligned}$$

und hieraus durch Division mit (II)

$$-d[\text{N(OH)(SO}_3)_2^{2-}]/d[\text{NO}_2^-] = 1 - \alpha \frac{[\text{N(OH)(SO}_3)_2^{2-}]}{[\text{NO}_2^-][\text{HSO}_3^-]},$$

wobei $k_3/k_{1,2} = \kappa$ gesetzt wurde. Aus der Stöchiometrie (vgl. 15 a und c) erhält man fernerhin für jedes Stadium der Umsetzung

$$\begin{aligned} [\text{NO}_2^-]_0 &= [\text{NO}_2^-] + [\text{N(OH)(SO}_3)_2^{2-}] + [\text{N(SO}_3)_3^{3-}] + [\text{NH(SO}_3)_2^{2-}] \\ [\text{HSO}_3^-]_0 &= [\text{HSO}_3^-] + 3 [\text{N(OH)(SO}_3)_2^{2-}] + 4 [\text{N(SO}_3)_3^{3-}] + 3 [\text{NH(SO}_3)_2^{2-}]. \end{aligned}$$

(Die Indizes 0 beziehen sich auf Ausgangskonzentrationen.) Berücksichtigt man, daß im pH-Bereich des Hydrogensulfit-Sulfit-Puffers Nitridotrisulfonat und Imidodisulfonat im Verhältnis 3:1 gebildet werden, so ergibt sich für die momentane Hydrogensulfit-Konzentration

$$[\text{HSO}_3^-] = [\text{HSO}_3^-]_0 - 3,75 ([\text{NO}_2^-]_0 - [\text{NO}_2^-]) + 0,75 [\text{N(OH)(SO}_3)_2^{2-}].$$

Setzt man zur Erzielung größerer Übersichtlichkeit fernerhin $[\text{NO}_2^-]_0 = a$, $[\text{HSO}_3^-]_0 = 3a \cdot q$, für den Umsatz an Nitrit $x = ([\text{NO}_2^-]_0 - [\text{NO}_2^-]) / [\text{NO}_2^-]_0$, für die Ausbeute an Hydroxylamindisulfonat $y = [\text{N(OH)(SO}_3)_2^{2-}] / [\text{NO}_2^-]_0$, und für die Ausbeute an Nitridotrisulfonat und Imidodisulfonat: $z = ([\text{N(SO}_3)_3^{3-}] + [\text{NH(SO}_3)_2^{2-}]) / [\text{NO}_2^-]_0$, so erhält man schließlich die Differentialgleichung

$$\frac{dy}{dx} = 1 - \kappa \frac{y}{a(1-x)(3q - 3,75x + 0,75y)}.$$

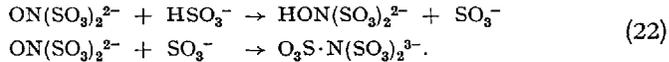
Durch einfache Integration kann diese Gleichung im allgemeinen nicht gelöst werden. Jedoch läßt sich κ aus den Werten der Veränderlichen x und y zu dem Zeitpunkt der Reaktion, in dem die Zunahme an Hydroxylamindisulfonat gleich dessen Wiederverbrauch ist, errechnen. Für $dy/dx = 0$ ist:

$$\kappa = a(1-x)(3q - 3,75x + 0,75y)/y.$$

Die aus κ und $k_{1,2}$ errechneten kinetischen Daten der Umsetzung von Hydroxylamindisulfonat mit Hydrogensulfit stimmen gut mit den unmittelbar bestimmten überein ($E^* = 16,8$ kcal/Mol, $A = 3,0 \cdot 10^{10}$ l/Mol·min). Die Sulfonate des Ammoniaks werden also in Nitrit-Sulfit-Reaktionslösungen auf dem gleichen Wege gebildet, wie bei der Umsetzung von Hydroxylamindisulfonat mit Hydrogensulfit.

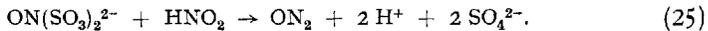
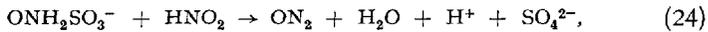
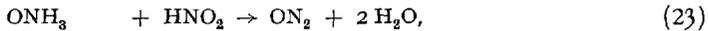
Die Ergebnisse der genauen Untersuchung der Kinetik und Stöchiometrie der Hydrogensulfit-Nitrit-Reaktion bestätigen die bereits bekannten *qualitativen Beobachtungen* hinsichtlich des Ablaufes dieser Mehrstufenreaktion in quantitativer Weise. Infolge der niedrigeren Aktivierungsenergie der Bildung von Hydroxylamindisulfonat ist auch der Temperaturkoeffizient dieser Reaktion wesentlich niedriger als im Falle der Folgereaktion, bei der Aktivierungsenergie und Temperaturkoeffizient normal sind. Die langsamere Folgereaktion holt deshalb die Primärreaktion um so mehr ein, je höher die Temperatur wird. Man versteht damit, daß im Falle der Raschigschen Hydroxylaminsynthese die Ausbeute um so mehr gefährdet wird, je *höher* die *Temperatur* ist.

Die Bildung des *Hydroxylamin-O,N-trisulfonats* weicht hinsichtlich des Chemismus sicher von den Sulfonierungen am Stickstoff ab. Man darf wohl annehmen, daß die Umsetzung von Nitrosodisulfonat mit Sulfid eine Radikalreaktion ist, an der sich das einwertige Sulfid-ion SO_3^- beteiligt:



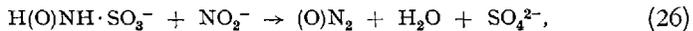
6. Die Sekundärreaktionen mit salpetriger Säure

Jeder Umsetzung des Hydroxylamins und seiner Sulfonate mit slapetriger Säure zu *Distickstoffoxyd* läßt sich eine entsprechende Reaktion des Ammoniaks und seiner Sulfonate zu *Stickstoff* zuordnen; es liegt dabei nahe, das Hydroxylamin als *Ammoniak-Oxyd* zu betrachten:

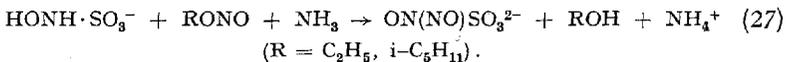


Daß eine derartige, allein in der Stöchiometrie begründete Auffassung eine rein formale ist, ergibt sich aus dem Chemismus dieser Reaktionen.

Innerhalb der Stoffklasse der Sulfamate sind bis jetzt am besten die Umsetzungen des *Sulfamat-* (23) und *Hydroxysulfamat-*(Hydroxylaminmonosulfonat-)Ions (28), (48) untersucht, die im pH-Bereich der Existenz des Nitrit-ions isohydrisch,

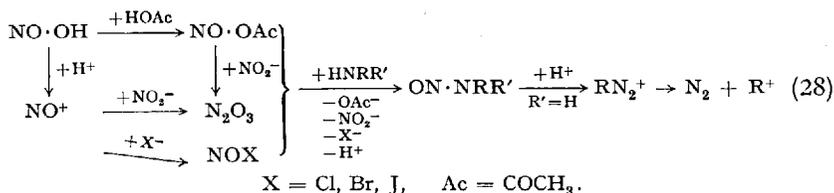


jedoch sehr stark *katalysiert* durch Wasserstoff-ionen verlaufen. (Die Wasserstoffionenaktivität geht in das Geschwindigkeitsgesetz sogar im Quadrat ein.) Daß beide Reaktionen Umsetzungen der *Sulfonat-ionen* — nicht ihrer Hydrolyseprodukte — mit „salpetriger Säure“ sind, geht daraus hervor, daß deren Hydrolyse in pH-Bereichen noch nicht einsetzt, in welchen die Umsetzung mit Nitrit bereits möglich ist (pH=5). Durch Umsetzung mit Estern der salpetrigen Säure in schwach alkalischer (ammoniakalischer) Lösung konnte auch das Primärprodukt der Nitrosierung des Hydroxysulfamat-ions, das (zweiwertige) *N-Nitrosohydroxylaminsulfonat-ion* in Form des Kaliumsalzes stabilisiert und präparativ isoliert werden (13):



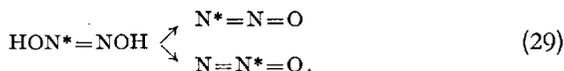
Im Falle der Umsetzung des *Hydroxysulfamations* mit Nitrit ist die katalytische Wirkung vorhandenen Chlorids, Bromids oder Jodids, sowie insbesondere von Acetat bzw. Essigsäure besonders auffällig, während beim Sulfamat nur Acetat bzw. Essigsäure katalytisch wirken. Schließ-

lich ist bemerkenswert, daß die Reaktionsordnung des Hydroxysulfamats (nicht des Sulfamats) kleiner als 1 ist. Alle diese reaktionskinetischen Befunde deuten darauf hin, daß die Umsetzung nach dem zunächst von INGOLD (19) und SCHMID (36), (37) angegebenen und später vom Verfasser (39), (40) erweiterten Reaktionsschema der Nitrosierung von Stickstoff- und Sauerstoffbasen (bzw. der Diazotierung primärer Amine) verläuft, bei welchem das Stickoxydkation durch einen der Protonenübertragung in wäßrigen Lösungen äquivalenten Chemismus auf den Akzeptor übertragen und in diesen elektrophil eingeführt wird:



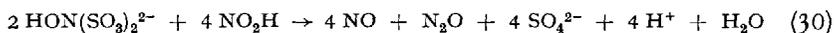
Erfahrungsgemäß ist bei der Zersetzung der Nitrite stärkerer Basen — wie z. B. des Ammoniaks — der letzte Schritt der Umsetzung geschwindigkeitsbestimmend, weil die freie Base in dem Aciditätsbereich, in welchem die Reaktion abläuft, nur in sehr geringer Konzentration vorliegt. Im Falle schwacher Basen — wie z. B. Anilin (44) und auch Hydroxylamin (15) — ist dagegen die Bildung der nitrosierenden Zwischenstoffe geschwindigkeitsbestimmend. (Man erkennt dies daran, daß im Geschwindigkeitsgesetz die Reaktionsordnung der Base kleiner als 1 wird.) In der Kinetik der Umsetzung des Hydroxysulfamat-ions heben sich, ebenso wie beim Hydroxylamin selbst, deutlich als geschwindigkeitsbestimmende Schritte die Bildung des Stickoxydkations, der Nitrosylhalogenide und des Nitrosylacetats ab, welche als Überträger des ersteren wirken. Beim Sulfamat-ion wirken nur Acetat bzw. Essigsäure katalytisch (28). Auch ist die Reaktionsordnung des Sulfamats gleich 1. Man hat hieraus zu schließen, daß das stärker basische Sulfamat-ion rascher mit dem NO⁺-Ion reagiert als Halogenionen und daß dessen Nitrosierungsprodukt nicht so rasch zersetzt wird wie das des Hydroxysulfamat-ions.

CLUSIUS (12) konnte auf dem erwähnten Wege der alkalischen Nitrosierung von Hydroxylaminmonosulfonat am Nitroso-Stickstoff (d. h. einfach) ¹⁵N-markiertes Nitrosohydroxylaminsulfonat herstellen und durch Analyse des Distickstoffoxydes zeigen, daß der Zerfall der Nitrosoverbindung über ein symmetrisches Teilchen mit einer O-N-N-O-Kette, vermutlich untersalpetriger Säure, verläuft:

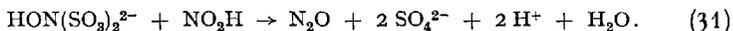


In der gleichen Weise wie das Sulfonat scheint sich auch das (unbeständige) *Nitrosohydroxylamin* selbst über einen symmetrischen Zwischenstoff in Distickstoffoxyd umzuwandeln, da die Zersetzung des am Nitrit-Stickstoff markierten Hydroxylammonium-nitrits bei $\text{pH}=7$ gleiche Anteile der beiden möglichen Distickstoffoxyde ergibt (6). Hiernach ist es ausgeschlossen, daß sich Hydroxylamin bei der Nitrosierung wie ein Ammoniakoxyd verhält. (Wenn in stark sauren Lösungen umgesetzt wird, erscheint der Nitrit-Sauerstoff sogar bevorzugt im Distickstoffoxyd.)

Im Gegensatz zum Monosulfonat ist das *Hydroxylamindisulfonat* gegenüber salpetriger Säure sehr resistent (28). (Es ist dies ein für die technische Hydroxylamin-Synthese sehr glücklicher Umstand.) Ein Gemisch von Nitrit und Disulfonat entwickelt erst Gase, wenn so stark angesäuert wird, daß *freie* salpetrige Säure entsteht. Die sorgfältige Untersuchung der Stöchiometrie der Umsetzung unter Stickstoff und Stickoxyd ergab, daß sich *zwei* Reaktionen abspielen können: unter *Stickstoff* eine raschere, bei welcher 1 Mol Hydroxylamindisulfonat mit 2 Molen salpetriger Säure ein Gasmisch aus Stickoxyd und Distickstoffoxyd ergibt,

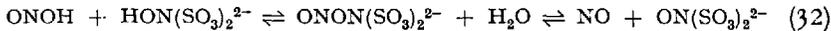


und eine langsamere, die zu beobachten ist, wenn die erste durch *Stickoxyddruck* inhibiert wird. Bei der zweiten Reaktion wird ebenso wie im Falle des Monosulfonates 1 Mol Hydroxylamindisulfonat mit 1 Mol salpetriger Säure zu Distickstoffoxyd umgesetzt:

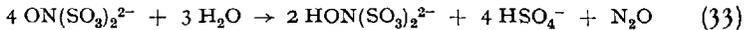


Versetzt man eine tiefgekühlte (durch Distickstofftrioxyd schwach blaue) Lösung von salpetriger Säure, wie sie beim Ansäuern einer Nitrit-Lösung entsteht, mit einer konzentrierten Lösung von Hydroxylamindisulfonat, so beobachtet man die Bildung einer *tiefbraunen* Substanz, deren Farbe von der gelbroten einer wäßrigen Stickstoffdioxyd-Lösung deutlich verschieden ist. (Auch beim Hydroxylaminprozeß läßt sich diese Braunfärbung beobachten, wenn salpetrige Säure im Überschuß vorhanden ist, oder wenn die Acidität stark ansteigt (4), (8*.) Beim Erwärmen mit Ammoniak-Lösung verschwindet die braune Farbe und es tritt die *violette* des Nitrosodisulfonat-ions auf. Die charakteristische Braunfärbung entsteht schließlich auch beim Schütteln einer *Nitrosodisulfonat*-Lösung unter *Stickoxyd*. Offensichtlich handelt es sich bei der braunen Substanz um ein labiles Anlagerungsprodukt von Stickoxyd an Nitrosodisulfonat — wahrscheinlich *O-Nitrosohydroxylamindisulfonat* —, welches eine Zwischenstufe der Umsetzung von Hydroxylamin-

disulfonat mit salpetriger Säure ist, und dessen (reversible) Bildungsreaktion

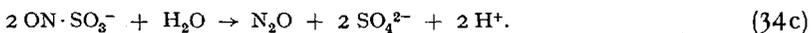
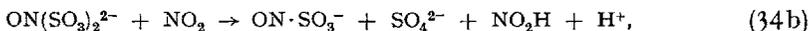
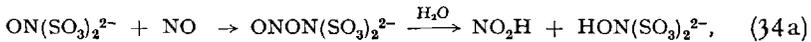


zur Bruttoreaktion (30) führt. Tatsächlich ergibt sich Gl. (30), wenn man (32) mit der bekannten Zersetzungsreaktion des Nitrosodisulfonats in saurer Lösung



kombiniert. Die Inhibierung der Umsetzung (30) durch Stickoxyd ist damit durch die Stabilisierung des O-Nitrosohydroxylamindisulfonates zu erklären.

Eingehende Untersuchungen hinsichtlich des Chemismus des durch salpetrige Säure katalysierten Zerfalls des *Nitrososulfonats* verdanken wir LI und RITTER (22). Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion ist die Disproportionierung der salpetrigen Säure in Distickstofftrioxyd bzw. Stickoxyd und Stickstoffdioxyd. Es wird vermutet, daß sich hieran eine Reduktion durch NO und eine Oxydation durch NO₂ anschließen, die salpetrige Säure regenerieren; das Distickstoffoxyd soll aus intermediär auftretendem Nitrososulfonat entstehen:



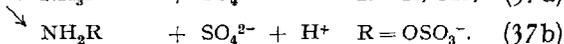
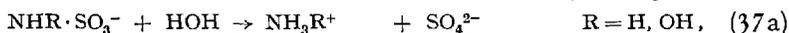
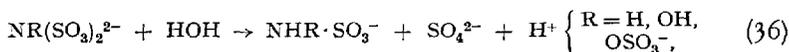
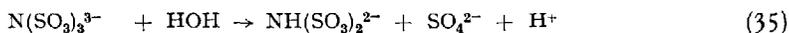
Schließlich ist noch die Frage zu beantworten, ob die Umsetzung (31) unmittelbar oder über eine vorherige Hydrolyse des Disulfonats zum Monosulfonat verläuft. Besondere Versuche ließen ersteres wahrscheinlicher werden (28). (Auch die Bildung von Distickstoffoxyd bei der Umsetzung von Nitrit in flüssigem Schwefeldioxyd und von Nitrosylverbindungen mit Sulfid, die nur durch eine Reaktion von N⁺³ mit N⁻¹ zu deuten ist, ergibt einen Beweis für die Möglichkeit der direkten Nitrosierung von Hydroxylamindisulfinat am Stickstoff.)

Für die Umsetzung von *Imidodisulfonat* mit salpetriger Säure (28) ergab sich das gleiche Geschwindigkeitsgesetz wie im Falle von Amidosulfonat.

7. Die Hydrolysevorgänge

Von allen hier diskutierten Umsetzungen verlaufen die *Hydrolyse*-reaktionen am übersichtlichsten. Es war in diesem Falle auch möglich, die Versuche so zu gestalten, daß die reaktionskinetischen Daten auf den Zustand großer Lösungsverdünnung interpoliert werden konnten. Sämtliche Sulfonate des Ammoniaks und Hydroxylamins sind in schwach alkalischer Lösung beständig. In *saurer*, ja sogar *neutraler*

Lösung (Nitridotrisulfonat) werden die Salze jedoch mehr oder minder rasch hydrolytisch gespalten. Da in den Bruttogleichungen auf seiten der Ausgangsstoffe keine Wasserstoffionen auftreten, handelt es sich offensichtlich um einen Fall echter *Katalyse*. Bei den Tri- und Disulfonaten liegt überdies eine Autokatalyse vor, da bei der Hydrolyse Wasserstoffionen entstehen:



Bei vergleichbarer Acidität nimmt die Hydrolysegeschwindigkeit in der Reihenfolge N-Mono, Di-, Trisulfonat stark zu. So war es möglich, im Falle der N-Mono- und N-Disulfonate die Geschwindigkeit der Hydrolyse bei hoher bzw. mittlerer Lösungstemperatur durch Einstellung der Acidität durch Zugabe starker Säure messend zu verfolgen, bei Nitridosulfonat mußte a_{H^+} etwa auf den Wert 10^{-5} (Essigsäure-Acetat-Puffer) eingeregelt werden. Stets wurde hierbei ein Geschwindigkeitsgesetz der Form

$$-d[\text{Sulfonat}]/dt = \frac{k}{f^\ddagger} a_{\text{Sulfonat}} \cdot a_{\text{H}^+} \quad (\text{VI})$$

(f^\ddagger = Aktivitätskoeffizient der Aktivierungskonfiguration) gefunden. Tabelle 3 zeigt, daß die Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten sowohl auf Änderungen der *Aktivierungsenthalpie* als auch (in theoretisch vorherzusehender Weise) der *Aktivierungsentropie* zurückzuführen sind.

Tabelle 3. *Aktivierungsenthalpien und -entropien der Hydrolyse von Sulfonat-betainen und Sulfonat-ionen des Ammoniaks und des Hydroxylamins*

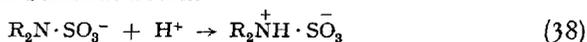
	ΔH^\ddagger kcal	ΔS^\ddagger cal/Grad		ΔH^\ddagger kcal	ΔS^\ddagger cal/Grad
$^+\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_3^-$	29,0 (10)				
$^+\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{SO}_3^-$	23,0 (4)				
$\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3^-$	29,8 (25)	9,7 (25)	$\text{NH}(\text{OH})\text{SO}_3^-$	—	
$\text{NH}(\text{SO}_3)_2^{2-}$	23,5 (16)	21,3 (16)	$\text{N}(\text{OH})(\text{SO}_3)_2^{2-}$	20,6 (11) ¹	16,3 ²
			$\text{NH}(\text{OSO}_3)(\text{SO}_3)^{2-}$	28,5 ³	20,5 ³
$\text{N}(\text{SO}_3)_3^{3-}$	19,2 (42)	28,5 (42)	$\text{N}(\text{OSO}_3)(\text{SO}_3)_2^{3-}$	23,1 ³	16,8 ³

¹ Die von NAIDITCH und YOST (27) angegebenen Werte für ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger sind revisionsbedürftig.

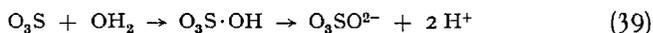
² Berechnet aus den k -Werten von NAIDITCH und YOST (27) und der Aktivierungsenergie von CANDLIN und WILKINS (11).

³ Berechnet aus den Arrhenius-Gleichungen von CANDLIN und WILKINS (11).

Das Geschwindigkeitsgesetz (VI) steht mit der Vorstellung in Einklang, daß entweder die Bildung oder der Zerfall bzw. die Hydrolyse des protonierten Sulfonat-ions die Geschwindigkeit der gesamten Zersetzungsreaktion bestimmen. Ersteres ist sehr unwahrscheinlich, weil Protonenübertragungen äußerst rasch verlaufen. Ebenso spricht der Umstand dagegen, daß keine allgemeine Säurekatalyse vorliegt. Sofern die zweite, wahrscheinlichere Möglichkeit zutrifft, ist die Protonierung des Sulfonat-ions zum Sulfonat-betain

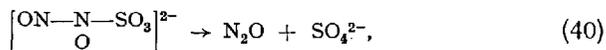


als vorgelagerte Gleichgewichtsreaktion anzusehen, und die Übertragung des monomeren Schwefeltrioxyds auf Wasser

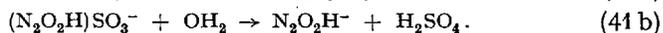
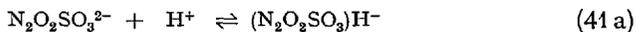


als „geschwindigkeitsbestimmende“ Umsetzung. Im Einklang mit (39) steht, daß $\frac{1}{4}$ des Sauerstoffs des nach der Hydrolyse von Hydroxylamin-disulfonat und Nitridotrisulfonat entstandenen Sulfats tatsächlich aus dem Lösungsmittel *Wasser* entstammt (34). An Überzeugungskraft gewinnt diese Hypothese weiterhin dadurch, daß die Hydrolyse der Amidosulfonsäure selbst — die als Ammoniak-Schwefeltrioxyd-Addukt bzw. *Ammoniumsulfonat-Betain*, $H_3\overset{+}{N} \cdot \overset{-}{S}O_3$, anzusehen ist — und ihres Trimethylderivates, $(CH_3)_3\overset{+}{N} \cdot \overset{-}{S}O_3$, nicht durch Wasserstoffionen katalysiert wird (10), (36). Sicher liegt das Protonierungsgleichgewicht um so mehr auf seiten des (nicht protonierten) Ausgangsproduktes, je mehr SO_3 -Gruppen dieses enthält. Offensichtlich wird jedoch dieser bei zunehmender Sulfonierung des Ammoniaks bzw. Hydroxylamins die Hydrolyse mehr und mehr hemmende Effekt durch die größere Leichtigkeit der Ablösung einer SO_3 -Gruppe mehr als ausgeglichen.

Das Geschwindigkeitsgesetz der ebenfalls säurekatalysierten Dissoziation des *Nitrosohydroxylaminsulfonat-ions*



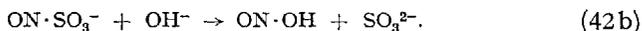
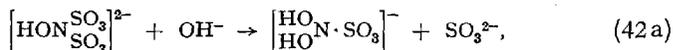
hat gleichermaßen die Form (VI). ($\Delta H^\ddagger = 14,0$ kcal/Mol, $\Delta S^\ddagger = 22,4$ cal/Grad) (49). Damit darf man wohl auch diese Reaktion zu den Sulfonat-Hydrolysen zählen:



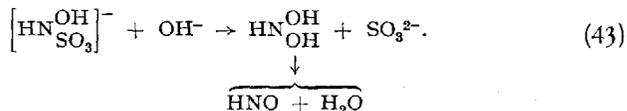
In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß mittels Nitrosohydroxylaminsulfonat *Alkohole* und *Amine* (Anilin, Phenylhydrazin) sulfoniert werden können. Offensichtlich können in (41 b) anstelle von Wasser beliebige andere Basen treten. Daß die Zerfallsreaktion der Nitrosohydroxylaminsulfonate durchaus über „normale“ untersalpetrige

Säure bzw. normales Hyponitrit führen kann — es ist auch an cis- bzw. trans-isomere (17) oder angeregte Formen zu denken — steht in Einklang mit den spezifischen Geschwindigkeiten der Entstehung von Distickstoffoxyd aus $N_2O_2SO_3^{2-}$ und $N_2O_2H_2$ bei vergleichbarer Acidität ($0,083 \text{ min}^{-1}$ (49) bzw. 600 min^{-1} (3) bei $\text{pH} = 7$ und 25°C).

In stark alkalischer Lösung erleiden Hydroxylamindisulfonat und ebenso das Monosulfonat eine *Sulfit*-Spaltung, welche als nucleophile Reaktion am Stickstoff das Gegenstück der elektrophil eingeleiteten Heterolyse der Stickstoff-Schwefel-Bindung ist. Im ersten Fall bedeutet diese Umsetzung die *Umkehrung* der Raschigschen Hydroxylamin-Synthese. Man wird sicher auch diese (reaktionskinetisch noch nicht untersuchte) Spaltung des Disulfonats als Zweistufenreaktion betrachten dürfen, die wiederum über Dihydroxylamin- bzw. Nitrososulfonat führt:



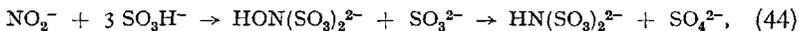
Die alkalische Hydrolyse der Hydroxylaminmonosulfonate bedeutet die Erschließung der Chemie des *Dioxyammonia*ks (bzw. Nitroxyls) (5), (26):



C. Die rationelle Synthese

Fast alle Patente empfehlen — aus den uns nun wohlbekannten Gründen — die (stark exotherme) Synthese des Hydroxylamins nach RASCHIG bei möglichst niedriger Lösungstemperatur und unter guter Kühlung durchzuführen. Die Kenntnis der Kinetik der Nitrit-Hydrogensulfit-Reaktion einerseits und der Hydroxylamindisulfonat-Hydrogensulfit-Reaktion andererseits vermittelt uns nun eine weitere Möglichkeit, die störenden Folgereaktionen der Hydroxylamin-Synthese einzuschränken. Da die Bildung des Hydroxylamindisulfonats in bezug auf Hydrogensulfit nach *zweiter* Ordnung abläuft und sein Verbrauch durch Hydrogensulfit nach *erster* Ordnung, muß die zeitliche Trennung der beiden Vorgänge um so besser sein, je mehr *Hydrogensulfit* im Vergleich zu Nitrit eingesetzt wird.

Auch eine *Erhöhung* der Konzentrationen bei gleichbleibendem Verhältnis $[\text{SO}_3\text{H}^-]:[\text{NO}_2^-]$ führt zu einer Steigerung der im Verlaufe der Umsetzung gebildeten Maximalkonzentration an Hydroxylamindisulfonat. Für den Stoffumsatz



welcher berücksichtigt, daß Nitridotrisulfonat in saurer Lösung sehr rasch zu Imidodisulfonat hydrolysiert wird (42), findet man aus (II) und (V) unter Benützung der in B.5 eingeführten Symbole die Differentialgleichung

$$\frac{dy}{dx} = 1 - \frac{\kappa \cdot y}{3a(1-x)^2}$$

Mit den Abkürzungen $\kappa/3a = n$ und $\kappa/3a(1-x) = z$ ergibt sich durch Integration

$$y = \frac{n[\text{Ei}(z) - \text{Ei}(n)] + e^n}{e^z} - (1-x) \quad \text{Ei}(n) = \int_{-\infty}^n \frac{e^x}{x} dx.$$

Die Funktion y ist für verschiedene Werte des Parameters n in Abb. 2 graphisch dargestellt; man erkennt, daß die maximal erzielbare Ausbeute um so größer wird, je kleiner n und damit je größer a ist. Hohe n -Werte entsprechen nicht nur niedrigen Konzentrationswerten, sondern auch hohen Temperaturen, da k_3 bei Temperaturerhöhung rascher anwächst als $k_{1,2}$. (Aus $\kappa = 0,01$ für 25°C und $\mu = 1,5$ (43) errechnet man z.B. für $n = 0,01$ die Nitrit-Anfangskonzentration $a = 1/3$ Mol/l. Mit $k_{1,2} = 1,55 \text{ min}^{-1}$ findet man weiterhin, daß das Maximum nach 155 min erreicht wird.)

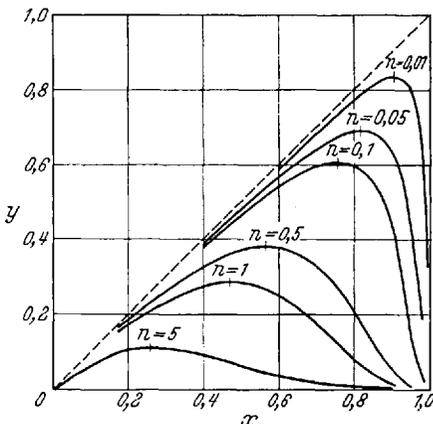


Abb. 2. Abhängigkeit der Ausbeute an Hydroxylamin-disulfonat vom Parameter n

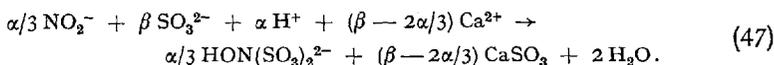
Nach diesen Überlegungen erscheint es also durchaus sinnvoll — im Widerspruch zur Stöchiometrie — die Raschigsche Hydroxylamin-Synthese mit einem *Überschuß* an Hydrogensulfit durchzuführen und die Umsetzung in dem Stadium durch Zugabe von Alkali- oder Erdalkalihydroxyd abubrechen, in dem die maximal erzielbare Ausbeute an Hydroxylamindisulfonat erreicht ist (46), (14*). Die Aufarbeitung der entstandenen Lösung kann hierauf in der Weise geschehen, daß vor der Hydrolyse zu Monosulfonat und Hydroxylammonium-Salz das überschüssige Sulfit als schwerlösliches *Erdalkalisulfit* ausgefällt wird.

Als besonders vorteilhaft erweist sich die *Simultanfällung* des nach (1) gebildeten Sulfits als *Calciumsulfit* durch Einsatz von Calciumhydrogensulfit als Reaktionspartner von Nitrit (46), (14*). Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß Calciumhydrogensulfit-Lösungen stets *freie schweflige Säure* enthalten, spielen sich bei der Umsetzung von Nitrit die folgenden

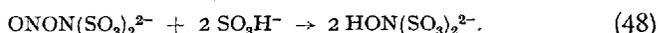
zwei Bruttovorgänge ab:



Wenn wir mit H^+ den in (45) und (46) enthaltenen (potentiellen) Säurewasserstoff zusammenfassend symbolisieren, d. h. alle Säuren in der protolysierten Form schreiben, läßt sich nun für die Umsetzung einer Nitrit-Lösung mit einer Calciumhydrogensulfit-Lösung folgende Gesamtgleichung ableiten:

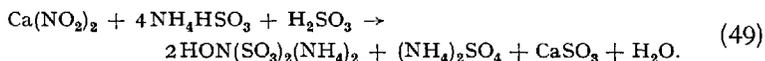


Die Werte von α und β sind durch die *Acidität* der Lösung (Titration gegen Thymolphthalein) und durch ihren Gehalt an *vierwertigem Schwefel* bestimmt. Man beachte, daß sich die Molzahl des Nitrits zu den Wasserstoffionen-Äquivalenten wie 1:3 verhält. (Die Bedingung $3\beta > 2\alpha$ ist bei frisch bereiteten technischen Calciumhydrogensulfit-Lösungen erfüllt.) Infolge der Temperaturerhöhung ist die Reaktion in wenigen Minuten beendet. Das anfallende schwerlösliche Calciumsulfit kann leicht durch Dekantieren und Filtrieren abgetrennt und wieder in Hydrogensulfit umgewandelt werden. Wenn sehr konzentrierte Lösungen umgesetzt werden, beobachtet man zwischendurch eine intensive Braunfärbung, die auf die Entstehung von O-Nitrosohydroxylamindisulfonat zurückzuführen ist (vgl. Abschn. B.6). Offensichtlich wird dieses jedoch durch Hydrogensulfit wieder abgebaut:



Diese neuartige hat gegenüber den bisherigen Arbeitsweisen wesentliche verfahrenstechnische Vorteile (*14**): 1. Sie berücksichtigt nicht nur die *Stöchiometrie* der Umsetzung, sondern auch deren *Kinetik*. 2. Deshalb können in der beschriebenen Weise konzentrierte Lösungen der Ausgangsstoffe bereits bei Normaltemperatur praktisch 100% ig zu Hydroxylamindisulfonat umgesetzt werden, wobei die Reaktionstemperatur bis zu 35 bis 40° C ansteigen darf, so daß eine Kühlung nicht notwendig ist. 3. Abgesehen von der Gehaltsbestimmung der Hydrogensulfit-Ausgangslösung sind keinerlei analytische Kontrollen (pH-Messung, Sulfitbestimmung in der Reaktionslösung) nötig. 4. Bei der Regeneration von Hydrogensulfit aus dem abgeschiedenen Calciumsulfit kann in die Sulfit-Suspension wesentlich sorgloser Schwefeldioxyd eingeleitet werden, als in die Nitrit-Sulfit-Reaktionslösungen der älteren Arbeitsweise, die das gegen lokale Übersäuerung sehr empfindliche Hydroxylamindisulfonat-Nitrit-Gemisch enthalten. 5. Bei Einsatz von Calciumnitrit und Calciumhydrogensulfit kann der eingesetzte Sulfitschwefel bei der Hydrolyse des Hydroxylaminsulfonates fast vollständig als Calciumsulfat zurückgewonnen werden. 6. Aus Gl. (47) ist zu ersehen, daß nur ein Teil der eingesetzten Kation-Äquivalente aus dem umgesetzten Calciumsalz stammen muß. So ist es möglich, nicht nur Calciumnitrit mit Calciumhydrogensulfit umzusetzen, sondern auch Alkalinitrite mit Calciumhydrogensulfit oder mit Gemischen von Calciumhydrogensulfit und Alkalihydrogensulfiten, oder Calciumnitrit mit solchen Gemischen. Schließlich kann Alkalihydrogensulfit durch Ammoniumhydrogen-

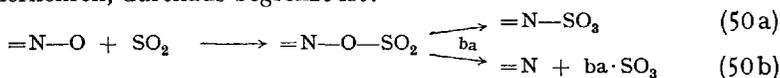
sulfit ersetzt werden. Die Hydroxylamin-Synthese nach RASCHIG kann so in der Weise ausgeführt werden, daß als einziges Nebenprodukt *Ammoniumsulfat* entsteht:



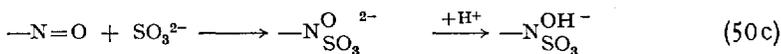
Die Umsetzung von Nitrit mit Calciumhydrogensulfit ist ein empfehlenswerter *Vorlesungsversuch*, da man hierbei alle Phasen der Raschigschen Hydroxylamin-Synthese beobachten kann.

D. Zusammenfassung und Schlußbetrachtung

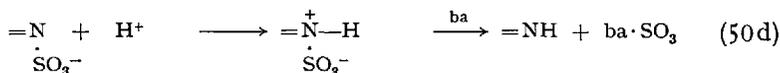
RASCHIG (3I) schrieb einmal gelegentlich der Verteidigung seiner Theorie des Bleikammerverfahrens: „In der Regel findet man, daß die Natur der Dinge eine größere Einfachheit besitzt, als auf den ersten Blick erscheint. Aber man muß nach ihr suchen, sonst findet man sie nicht.“ Dagegen liest man in einer an ihn gerichteten Entgegnung von LUNGE und BERL (24): „Die Kompliziertheit liegt unbedingt in der Natur des Falles.“ Zweifellos wird man zu dieser Ansicht neigen, wenn man die Umsetzung von salpetriger mit schwefliger Säure als Ganzes sieht. Bei genauerer Betrachtung erkennt man jedoch, daß die Zahl der innerhalb kleinerer Atomgruppen lokalisierten *Teilreaktionen*, die immer wiederkehren, durchaus begrenzt ist:



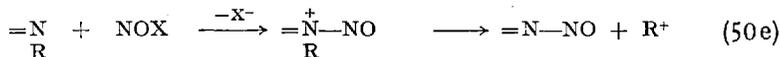
Sulfonierung, 3. (und 1.?) Reaktionsschritt, Sulfonierung am N,



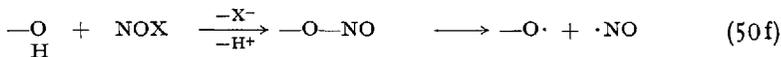
2. (1.?) Reaktionsschritt,



ba = OH₂: Hydrolyse,



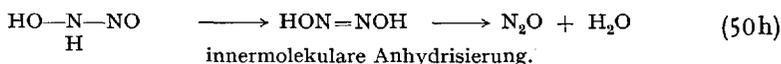
Nitrosierung am N (R = H, SO₃⁻),



Nitrosierung am O und Homolyse,



Diazotierung (R = H, SO₃⁻, ≠ OH),



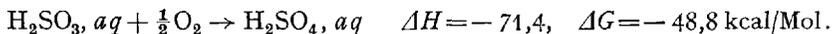
innermolekulare Anhydrierung.

Die Mannigfaltigkeit des gesamten Reaktionsgeschehens ist in der Möglichkeit der Änderung der Reihenfolge und der Wiederholung der Einzelschritte begründet.

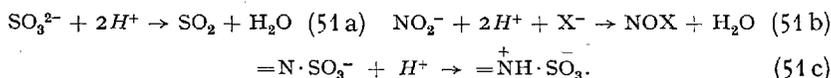
Tabelle 4. *Thermodynamische Daten zur Umsetzung von salpetriger Säure mit schwefliger Säure in Wasser*

Umsetzung	$-\Delta H$ kcal/Mol HNO_2	$-\Delta G$
$\text{HNO}_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$	78,3	35,6
$\text{HNO}_2 + 3 \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4$	147,3	85,2
$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	49,9	31,7
$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	62,2	51,0
$\text{HNO}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	107,6	87,6
$\text{HNO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{NO} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	14,6	18,2

Sehr aufschlußreich ist auch eine Zusammenstellung der *thermodynamischen* Größen verschiedener „Reaktionslinien“ soweit diese aus zugänglichen Einzeldaten (21) errechnet werden können (vgl. Tabelle 4). Man ersieht hieraus, daß das System salpetrige Säure/schweflige Säure eine sehr hohes Energiepotential besitzt. Deshalb können instabile Zwischenstufen (wie z. B. *untersalpetrige Säure*) durchlaufen und auch thermodynamisch instabile Endprodukte (*Stickoxyd*) gebildet werden. Der pro umgesetztes Mol salpetrige Säure erzielbare Energiegewinn nimmt mit abnehmender Oxydationsstufe des Stickstoffs innerhalb homologer Reihen der gebildeten Stickstoffverbindungen zu ($\text{NO} < \text{N}_2\text{O} < \text{N}_2$, $\text{NH}_2\text{OH} < \text{NH}_3$). Daß es innerhalb der Reihenfolge sämtlicher Oxydationsstufen des Stickstoffs zu Umstellungen kommt, beruht offensichtlich auf der besonderen Stabilität des Stickstoffmoleküls und des ihm nahestehenden Distickstoffmonoxydes. Energieliefernd ist in allen Fällen die stark exotherme und exergonische Oxydation der *schwefligen Säure* zur *Schwefelsäure*:



Thermodynamisch gesehen müßten salpetrige Säure und schweflige Säure im sauren, ja (als Nitrit und Sulfit) sogar im alkalischen Bereich ($\Delta G = -93,9$ kcal/Mol HNO_2) ausschließlich zu *Stickstoff* reagieren. Wenn nun tatsächlich die *Kinetik* den Reaktionsablauf bestimmt, so liegt dies daran, daß jede der unter (50a) bis (50h) aufgeführten Teilreaktionen eine spezifische Aktivierungsschwelle besitzt — und vor allem daran, daß die Konzentrationen der aktiven Teilchen *aciditätsabhängig* sind:



(Nitrit und Sulfit ergeben keine aktiven Teilchenpaare, da beide unter Berücksichtigung ihrer „einsamen“ Elektronenpaare koordinativ gesättigt sind.)

In der Teilchenaktivierung durch *Protonierung* (51 a) bis (51 c) ist die Steuerung des Reaktionsgeschehens durch die Wasserstoffionenaktivität des Mediums begründet und die *katalytische* bzw. *autokatalytische* Wirksamkeit der Wasserstoffionen, wenn diese nicht nur verbraucht, sondern auch regeneriert werden. Daß im schwach sauren pH-Bereich Hydroxylamindisulfonat entsteht, im „übersauren“ dagegen *Stickoxyd* und *Schwefelsäure* gebildet werden, erklärt sich zwanglos daraus, daß sich das *Nitrososulfonat-ion* sowohl mit dem „basischen“ Sulfit-ion als auch mit dem „antibasischen“ Stickoxydkation umsetzen kann (vgl. Tabelle 1). Im Bereiche mittlerer Acidität laufen beide Umsetzungen nebeneinander ab, und es sind Hydroxylamindisulfonat und Imidosulfonat der Einwirkung freier salpetriger Säure ausgesetzt. Hierdurch entstehen neben Schwefelsäure die gasförmigen Reaktionsprodukte Stickstoff, Distickstoffoxyd und Stickoxyd. (In den Chemismus dieses komplexen Reaktionsgeschehens versuchte ABEL (1), (2) einzudringen.) Für die Entwicklung der chemischen Technik, in der *Schwefelsäure* und *Hydroxylamin* wichtige Rohstoffe sind — erstere wurde ja lange Zeit nur nach dem *Bleikammerverfahren* gewonnen — ist die Möglichkeit der sauberen Trennung der beiden Hauptreaktionslinien der Umsetzung von salpetriger mit schwefliger Säure zweifellos sehr bedeutungsvoll gewesen. (Die geringen — wirtschaftlich jedoch tragbar gewesen — Stickoxyd-Verluste des Bleikammerverfahrens erklären sich dadurch, daß die Gabelung „hinter“ der Nitrososulfonsäure auch im hohen Aciditätsbereich nicht völlig unterdrückt werden kann.) Wenn es nicht möglich wäre, die (freien) Aktivierungsenergien der beiden Reaktionen, welche an der Nitrososulfonsäure angreifen, so wie die Schalen einer Waage durch Auflage oder Wegnahme von Gewichten, durch Erhöhung oder Minderung der Wasserstoffionenaktivität bis zum Übergewicht der einen Seite zu heben oder zu senken, wäre weder die erste technische Synthese der Schwefelsäure, noch die Hydroxylaminsynthese nach RASCHIG möglich gewesen!

Literatur und Patentverzeichnis

a) Zeitschriften

1. ABEL, E., u. J. PROISL: Untersuchungen über den Mechanismus der Bleikammerreaktion. I. Die Umsetzung zwischen schwefliger und salpetriger Säure in verdünntem System. Mh. Chem. 66, 6 (1935).
2. — — II. Die Umsetzung zwischen schwefliger und salpetriger Säure unter wechselnden Bedingungen. Mh. Chem. 70, 201 (1937).
3. — — Kinetik der untersalpetrigen Säure. I. Hyponitrit in alkalischer Lösung. Mh. Chem. 72, 1 (1938).

4. ADAMS, R., and O. KAMM: Organic chemical reagents I. Dimethylglyoxime. *J. Amer. chem. Soc.* **40**, 1283 (1918).
5. ANGELI, A.: Über einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs. *Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge*, Bd. XIII, S. 32ff. Stuttgart: Ferdinand Enke 1908.
6. BOTHNER-BY, A., and L. FRIEDMAN: The reaction of nitrous acid with hydroxylamine. *J. chem. Physics* **20**, 459 (1952).
7. BRACKMAN, D. S., and W. C. E. HIGGINSON: The reaction between hydroxylamine and sodium sulphite in solution in dilute acid. *J. chem. Soc. (London)* **1953**, 3896.
8. BREDIG, G.: Über Katalyse. *Z. angew. Chem.* **20**, 308 (1907).
9. BURG, A. B.: The behaviour of trimethylamine, trimethylaminosulfur trioxide and trimethylamine oxide toward sulfur dioxide. *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 1629 (1943).
10. CANDLIN, J. P., and R. G. WILKINS: The hydrolysis of sulphamate ion in perchloric acid. *J. chem. Soc. (London)* **1960**, 4236.
11. — — The hydrolysis of hydroxylaminetrisulphonate and hydroxylamine-NO-disulphonate ions in perchloric acid. *J. chem. Soc. (London)* **1961**, 3625.
12. CLUSIUS, K., u. H. SCHUMACHER: Konstitution und Zerfall von Kaliumnitrosohydroxylaminsulfonat. *Helv. chim. Acta* **40**, 1137 (1957).
13. DEGENER, E., u. F. SEEL: Chemischer Konstitutionsbeweis der Nitrosohydroxylaminsulfonate. *Z. anorg. allg. Chem.* **285**, 129 (1956).
14. DIVERS, E., and T. HAGA: Potassium nitrito-hydroximido-sulphates and the non-existence of dihydroxylamine derivatives. *J. chem. Soc. (London)* **72**, 432 (1900).
15. DÖRING, C., u. H. GEHLEN: Über die Kinetik der Reaktion zwischen Hydroxylamin und salpetriger Säure. *Z. anorg. allg. Chem.* **312**, 32 (1961).
16. DOYLE, G. J., and N. DAVIDSON: The kinetics of the acid-catalysed hydrolysis of amine disulfonate ion. The third ionisation constant of amine disulfonic acid. *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 3491 (1949).
17. GOEHRING, M.: Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefel-Stickstoffverbindungen, S. 107—109. Berlin: Akademie-Verlag 1957.
18. VAN T'HOFF, J. H.: Vorlesungen, III (1901), S. 136.
19. INGOLD, C. K.: L'acide nitreux en chimie organique. *Bull. Soc. chim. France*, Documentat. (5) **19**, 667 (1952).
20. KURTENACKER, A.: Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels, S. 90. Stuttgart: Ferdinand Enke 1938.
21. LATIMER, W. M.: Oxidation Potentials. New York: Prentice-Hall, Inc. 1952.
22. LI, J. C. M., and D. M. RITTER: Decomposition of nitrosyl disulfonate ion. III. Reaction with nitrous acid and its relation to the mechanism in acid solution. *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 5823 (1953).
23. — — IV. The reaction of sulfamate ion with nitrous acid. *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 5828 (1953).
24. LUNGE, G., u. E. BERL: Untersuchungen über Stickstoffoxyde und über den Bleikammerprozeß. *Z. angew. Chem.* **19**, 807 (1906).
25. MARON, S. H., and A. R. BERENS: The kinetics of hydrolysis of the sulfamate ion. *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 3571 (1950).
26. NAST, R., K. NYUL u. E. GRZIWOK: Über die alkalische Hydrolyse von Hydroxylaminsulfonaten. *Z. anorg. allg. Chem.* **267**, 304 (1952).
27. NAIDITCH, S., and D. M. YOST: The rate and mechanism of the hydrolysis of hydroxylamine disulfonate ion. *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 2123 (1941).
28. PAUSCHMANN, H.: Kinetik und Chemismus der Umsetzungen von Hydroxylamin-N-sulfonaten mit salpetriger Säure. Diss. T. H. Stuttgart 1959.

29. RASCHIG, F.: Über das Verhalten der salpetrigen zur schwefligen Säure. Liebigs Ann. Chem. **214**, 161 (1887).
30. — Zur Theorie des Bleikammerprozesses. Z. angew. Chem. **17**, 1398 (1904).
31. — Zur Theorie des Bleikammerprozesses. II. Z. angew. Chem. **17**, 1781 (1904).
32. — Der Bleikammerprozeß und die Oxyde des Stickstoffs. Z. angew. Chem. **20**, 694 (1907).
33. — Schwefel- und Stickstoffstudien. Leipzig-Berlin: Verlag Chemie 1924.
34. RUTENBERG, A. C., J. HALPERIN and H. TAUBE: Oxygen atom transfer in oxidation reduction reactions. II. The mechanism of the sulfite-nitrite reaction. J. Amer. chem. Soc. **73**, 4487 (1951).
35. RYSS, I. G., u. L. P. BOGDANOVA: Hydrolyse des Trimethylamin-schwefeltrioxyds. Zh. Neorgan. Khim. **7**, 1316 (1962).
36. SCHMID, H.: Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. VII. Mh. Chem. **85**, 424 (1954).
37. — Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. Chemiker-Ztg **78**, 565 (1954).
38. — Der gegenwärtige Einblick in den Mechanismus der Diazotierung. Chemiker-Ztg **86**, 809 (1962).
39. SEEL, F.: Die Chemie des Stickoxyd-Ions NO^+ . Angew. Chemie **68**, 272 (1956).
40. — Zur Kinetik der salpetrigen Säure. I. Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60**, 741 (1956).
41. —, u. E. DEGENER: Kinetik und Chemismus der Raschigschen Hydroxylamin-Synthese. Z. anorg. allg. Chem. **284**, 101 (1956).
42. — — u. K. KEHRER: Die Kinetik der Hydrolyse des Nitridotrisulfonat-ions. Z. anorg. allg. Chem. **290**, 103 (1957).
43. — — u. H. KNORRE: Stöchiometrie und Kinetik der Umsetzungen von Hydroxylamin-N-sulfonaten mit Hydrogensulfit. Z. anorg. allg. Chem. **299**, 122 (1959).
44. —, u. W. HUFNAGEL: Die Essigsäure-Katalyse der Diazotierung von Anilin. Z. physik. Chem. (Frankfurt/M.) **26**, 269 (1960).
45. —, u. H. KNORRE: Die Umsetzung von Nitrit mit Hydrogensulfit in Hydrogensulfit-Sulfit-Pufferlösungen. Z. anorg. allg. Chem. **313**, 70 (1961).
46. — — Die rationelle Synthese von Hydroxylamin nach dem Nitrit-Hydrogensulfit-Verfahren. Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).
47. —, u. H. MEIER: Über den Chemismus des Bleikammerverfahrens. Z. anorg. allg. Chem. **274**, 197 (1953).
48. —, u. H. PAUSCHMANN: Zur Kinetik der Umsetzung von Hydroxylaminmonosulfonat mit Nitrit. Z. Naturforsch. **17b**, 347 (1962).
49. —, u. R. WINKLER: Kinetik des säurekatalysierten Zerfalls des Nitrosohydroxylaminsulfonat-ions. Z. Naturforsch. **18a**, 15 5(1963).
50. —, u. R. WÖLFLE: Die Inhibierung der Umsetzung von Nitrit mit Hydrogensulfit durch Azid. Kinetik der Nitrit-Azid-Reaktion in Hydrogensulfit-Sulfit-Pufferlösungen. Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).
51. SISLER, H. H., and L. F. AUDRIETH: The preparation of sulfamic acid by the hydroxylamine-sulfur dioxide reaction. J. Amer. chem. Soc. **61**, 3389 (1939).

b) Patente (chronologisch)

- 1*. F. RASCHIG: Verfahren zur Darstellung der hydroxylamindisulfonsauren Alkalisalze und von Hydroxylamin aus letzteren. DRP. 41 987 (1887).
- 2*. — Verfahren zur Herstellung von hydroxylamindisulfonsauren Erdalkalisalzen. DRP. 216 747 (1908).
- 3*. R. SCHULZE: Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen. DRP. 692 412 (1940).

- 4*. D.A. KRAJEWSKI: Verfahren zur Herstellung von Salzen des Hydroxylamins. DRP. 727108 (1942).
- 5*. A. VON FRIEDOLSHHEIM: Verfahren zur Herstellung von Hydroxylaminsalzlösungen. DRP. 730516 (1943).
- 6*. G. SCHULZE: Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen. DRP. 734215 (1943).
- 7*. F. SCHUBERT, E. KNEBEL und G. SCHULZE: Herstellung von hydroxylamin-disulfonsaurem Alkali. DRP. 752207 (1952).
- 8*. K. TRAUlsen: Herstellung von Hydroxylammoniumsulfat durch Reduktion von Nitriten mit Hilfe von Bisulfiten und/oder schwefliger Säure. DRP. 756961 (1952).
- 9*. R.N.G. ZEEGERS: Verfahren zur Herstellung von Hydroxylaminsulfonaten und/oder Hydroxylaminsulfat. DP. 814144 (1951).
- 10*. G. SCHULZE, W. SPORMANN und F. SCHUBERT: Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen. DP. 855844 (1952).
- 11*. F. SCHUBERT: Vorrichtung zur Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen. DP. 884357.
- 12*. A. SCHMIDT und H. RÖHL: Verfahren zur Herstellung von Hydroxylaminsulfat. DP. 900337 (1953).
- 13*. H. SCHMITZ, J. SCHAAFHAUSEN und G. MIKA: Verfahren zur Herstellung von Hydroxylamin-disulfonatlösungen. DP. 908490 (1954).
- 14*. F. SEEL: Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Lösung von Hydroxylamin-disulfonaten. DP. 1135431 (1960).

(Abgeschlossen im Januar 1963)

Prof. Dr. FRITZ SEEL, Saarbrücken, Institut für Anorganische Chemie
der Universität des Saarlandes

Neuere polarographische und voltammetrische Verfahren zur Spurenanalyse

Von

R. NEEB

Mit 72 Abbildungen

Inhaltsübersicht

	Seite
I. Einleitung	335
II. Methoden zur Verringerung des nichtfaradayschen Stromes	337
A. Der nichtfaradaysche Strom	337
1. Die elektrische Doppelschicht	337
2. Die nichtfaradayschen Ströme bei den verschiedenen polarographi- schen und voltammetrischen Verfahren	339
a) Klassische Gleichspannungspolarographie	339
b) Randles-Sevčík-Voltammetrie	340
c) Wechselstrompolarographie	341
B. Die Kompensation des nichtfaradayschen Stromes	342
1. Elektrische Kompensation	342
2. Elektromechanische Kompensation	344
3. Kompensation durch Anwendung von Differentialverfahren	345
4. Derivativverfahren	347
a) Verwendung von zwei Elektroden	348
b) Elektrische Ableitungsbildung an <i>RC</i> -Gliedern	349
c) Umschaltverfahren	350
d) Inkrementpolarographie	351
C. Die Eliminierung des nichtfaradayschen Stromes	354
1. Wechselstromverfahren	354
a) Wechselstrompolarographie mit sinusförmiger Wechselspannung	354
α) Allgemeines	354
β) Wege zur Empfindlichkeitssteigerung der gewöhnlichen Wechselstromverfahren	357
γ) Phasempfindliche Meßanordnungen	358
b) Verfahren, die auf der Nichtlinearität der Faradayschen Impedanz beruhen	360
α) Oberwellen-Wechselstrompolarographie	361
β) Intermodulationspolarographie	366
γ) Radiofrequenz-Polarographie	367
c) Square-wave-Polarographie	370
α) Allgemeines	370
β) Apparative Einrichtung	371
γ) Empfindlichkeit	373
δ) Selektivität	376
ϵ) Analytische Anwendungen	377
ζ) Weiterentwicklungen	377

	Seite
2. Pulse-Polarographie	380
a) Allgemeines	380
b) Apparative Einrichtung	382
c) Anwendungsbereich	384
3. Tastpolarographie	386
III. Die Erhöhung des Faradayschen Stromes	390
A. Die Verringerung der Diffusionsschichtdicke	392
1. Rotierende Elektroden	392
2. Die rotierende Quecksilbertropfelektrode	394
3. Verschiedene Quecksilberelektroden	397
a) Mehrfachtropfelektroden	397
b) Schnelltropfende Quecksilberelektroden	397
c) Quecksilbertropfelektroden mit weiter Öffnung	397
d) Verschiedene Elektrodentypen	398
4. Vibrierende Elektroden	399
5. Anordnungen mit gerührter Lösung (Konvektionssysteme)	399
B. Die Verwendung stationärer Elektroden	401
1. Stationäre Quecksilberelektroden	403
2. Festelektroden	405
C. Kathodenstrahlpolarographie	406
1. Allgemeines	406
2. Apparative Einrichtung	407
a) Allgemeiner Aufbau eines Kathodenstrahlpolarographen	407
b) Differential- und Derivativanordnungen	409
c) Weiterentwicklungen	411
3. Analytische Anwendungen	412
a) Auswertung der Stromspannungskurven	412
b) Empfindlichkeit	413
c) Selektivität	413
d) Anwendungsbeispiele	414
D. Inverse Polarographie und Voltammetrie	417
1. Allgemeines	417
2. Die Elektroden	420
a) Stationäre Hg-Elektroden	420
b) Mit Quecksilber überzogene Metallelektroden	423
c) Reine Metallelektroden	423
3. Die Anreicherungselektrolyse	424
4. Der Auflösungsvorgang	425
5. Störungsmöglichkeiten	426
6. Anwendungsbereich	428
IV. Nachtrag: Verschiedene voltammetrische Verfahren	432
A. Chronopotentiometrie	432
B. Coulostatische Analyse	436
C. Potentiostatisches Verfahren mit der Quecksilbertropfelektrode	439
Literatur	440

Häufig benutzte Symbole

- c = Konzentration des Depolarisators in der Lösung (Mol/Liter),
- C_D = Doppelschichtkapazität (Farad/cm²),
- E = Potential der Elektrode,
- i_c = nichtfaradayscher Strom,
- i_F = Faradayscher Strom,
- m = Zufließende Hg-Menge (Gewicht/Zeiteinheit),
- O = Elektrodenoberfläche,
- t = Zeit,
- θ = Tropfzeit,
- n = Zahl der umgesetzten Elektronen,
- Q = Elektrizitätsmenge (Strom \times Zeit),
- ω = Kreisfrequenz ($= 2\pi f$, f = Frequenz),
- D = Diffusionskoeffizient,
- F = 1 Faraday (96494 Coulomb/val),
- R = Widerstand (Ohm) oder Gaskonstante,
- v = Geschwindigkeit der Spannungsänderung (Volt/Zeiteinheit).

I. Einleitung

Polarographische Arbeitsverfahren gehören seit einer Reihe von Jahren zu den unerläßlichen Hilfsmitteln des analytisch arbeitenden Chemikers. Die steigenden Anforderungen an die Empfindlichkeit analytischer Bestimmungen, besonders bei der Ausführung von „Spurenanalysen“ (Bestandteile unter 10⁻² bis 10⁻³%) führten zwangsläufig zur Entwicklung neuer analytischer Arbeitstechniken. Mehrere davon leiten ihren Ursprung von der klassischen polarographischen Methode ab, die in ihrer ursprünglichen Arbeitsweise aber eine im allgemeinen nicht mehr zu überschreitende Anwendungsgrenze besitzt.

Bei der klassischen Gleichstrompolarographie (Heyrovsky) nimmt man bekanntlich mit einer tropfenden Hg-Elektrode in einer ungerührten Lösung Stromspannungskurven auf. Dabei ändert man die angelegte Gleichspannung E so langsam, daß die Strommessung bei praktisch konstantem Potential der Arbeitselektrode durchgeführt wird. Es entstehen Stromstufen (i_D), das Halbstufenpotential ($E_{\frac{1}{2}}$) ist für den elektrochemischen Vorgang charakteristisch. Für den über die Tropfzeit gemittelten Diffusionsgrenzstrom ergibt sich (ЛКОВИЧ):

$$i_D = 607 \cdot n \cdot c \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot m^{\frac{3}{2}} \cdot \theta^{\frac{1}{2}} \tag{1}$$

Die Gestalt der Stromspannungskurve wird annähernd durch die folgende Gleichung angegeben:

$$E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_D - i}{i} \tag{2}$$

Eine ausführliche neuere Zusammenfassung über Gleichspannungspolarographie s. bei NÜRNBERG und VON STACKELBERG (266).

Betrachtet man den in einer üblichen polarographischen Zelle bei Anwesenheit eines „Depolarisators“ fließenden Strom, so lassen sich zwei Anteile unterscheiden:

1. der „Diffusionsstrom“ und
2. der sogenannte „Kapazitätsstrom“.

Der Diffusionsstrom ist auf Grund der Ilkovič-Gleichung der zu bestimmenden Depolarisator-Konzentration proportional; er ist also die eigentliche „analytische Kenngröße“ (wie sonst etwa: Extinktion, Masse, Volumen). Der Kapazitätsstrom dagegen ist von der Anwesenheit des Depolarisators unabhängig. Er entsteht durch die Aufladung der Grenzfläche Elektrode (Hg)/Lösung (s. unten). Vagabundierende Diffusionsströme, die von geringsten, nicht entfernbaren Depolarisator-mengen herrühren (O_2 -Reste, metallische Verunreinigungen, usw.) können einen schwachen Diffusionsstrom liefern, den man zusammen mit dem Kapazitätsstrom auch als Reststrom bezeichnet. Dieser stellt aber keinen, durch das Verfahren notwendigerweise bedingten „Reststrom“ dar, so daß wir uns auf die Besprechung des durch Kapazitätserscheinungen bedingten Anteils des Reststroms beschränken können. Da der Diffusionsstrom von elektrochemischen Vorgängen an der Elektrode herrührt, wird er auch als „Faradayscher“ Strom bezeichnet, der Kapazitätsstrom entsprechend als „nichtfaradayscher“ Strom.

Für die analytische Praxis wichtig ist nun die Tatsache, daß die Messung geringer Faradayscher Ströme erschwert wird durch den verhältnismäßig rasch anwachsenden Kapazitätsstrom, dessen Größe etwa dem Diffusionsstrom von 10^{-3} bis 10^{-4} m Lösungen entspricht. Niedrigere Depolarisatorkonzentrationen lassen sich ohne eine elektrische Kompensation des Kapazitätsstromes nicht mehr bestimmen. In allen kommerziellen Gleichstrompolarographen ist daher heute eine Möglichkeit zur „Reststromkompensation“ vorhanden. Infolge des potentialabhängigen Verlaufes nichtfaradayscher Ströme (s. unten) versagt diese Anordnung aber in der Regel bei etwa 10^{-5} bis 10^{-6} m Lösung.

Versuche, empfindlichere polarographische Verfahren zu entwickeln, sind vorwiegend von zwei Richtungen her unternommen worden. Man kann

1. den Anteil des Faradayschen Stromes erhöhen und
2. den Anteil des nichtfaradayschen Stromes verringern, wodurch die Messung schwacher Faradayscher Ströme ermöglicht wird.

Von beiden Möglichkeiten wird heute bei den verschiedenen Verfahren Gebrauch gemacht. Diese Einteilung wird daher auch dem vorliegenden Bericht zugrunde liegen, dessen Rahmen und Grenzen sich somit ergeben.

Einige, den Analytiker interessierenden Techniken, die sich in die Hauptabschnitte nicht zwanglos einfügen ließen, werden in einem Schlußkapitel aufgezählt (Abschnitt IV). Nicht berücksichtigt werden titrimetrische Verfahren, auch wenn sie sich zur Endpunktanzeige eines der angeführten Verfahren bedienen, da ihr Wert für die Spurenanalyse in jedem Fall problematisch ist.

Die für die Spurenanalyse weiterhin wichtige Forderung nach der Selektivität des Bestimmungsverfahrens wird heute von verschiedenen

polarographischen Verfahren in steigendem Maße erfüllt, worauf bei der Besprechung der einzelnen Methoden jeweils besonders eingegangen werden wird.

II. Methoden zur Verringerung des nichtfaradayschen Stromes

A. Der nichtfaradaysche Strom

Einige Bemerkungen über Wesen und Größe des bei den wichtigsten polarographischen Verfahren entstehenden Kapazitätsstromes ist für das bessere Verständnis des vorliegenden Berichtes von Bedeutung und seien daher vorweggenommen.

1. Die elektrochemische Doppelschicht

Taucht eine metallische Elektrode (z. B. Quecksilber) in eine Elektrolytlösung, so bildet sich zwischen Elektrode und Elektrolytlösung eine sogenannte „elektrochemische Doppelschicht“ aus, die vergleichbar mit den beiden Platten eines geladenen Kondensators ist. Die Belegung der Elektrodenplatte mit Ladung ist vorwiegend bedingt durch (spezifische) Adsorptionswirkungen der Metalloberfläche auf die in der Lösung vorhandenen Ionen, besonders auf Anionen. Die Ladung der lösungsseitigen „Kondensatorplatte“ entsteht dann ausschließlich durch elektrostatische Wechselwirkung der in Lösung befindlichen Ionen mit der aufgeladenen Metalloberfläche (elektrische Bildkräfte). Über die Verteilung dieser lösungsseitigen Ladung im Raum herrschen verschiedene Vorstellungen (111), (112). Für unsere Betrachtungen ist die ältere Helmholtzsche Vorstellung ausreichend, nach der die überschüssigen Ladungsträger auf der festen Phase eine gleichgroße, entgegengesetzt gerichtete Ladungsmenge im Elektrolyten erzeugen, mit einem Mindestabstand, der dem Ionenradius entspricht. Dieser Mindestabstand der beiden Ladungsflächen entspricht dem Plattenabstand des das gesamte System formal darstellenden Platten-Kondensators. Dieses einfache Modell gilt in konzentrierten Elektrolytlösungen als brauchbare Näherung. Derartige Lösungen liegen aber stets in polarographischen Grundlösungen vor. Experimentell gesichert ist diese elektrochemische Doppelschicht durch zahlreiche Messungen, vor allem mit Wechselstrom (46), (23), (110), bei denen das System Elektrode/Lösung in einer entsprechenden Wechselstrommeßbrücke mit vorgegebenen Kapazitäten verglichen wird. Die Mehrzahl der experimentellen Untersuchungen zur elektrochemischen Doppelschicht wurden bisher mit einer Quecksilberelektrode durchgeführt, da an ihr viele elektrolytische Vorgänge (z. B. H_2 -Abscheidung) eine hohe Überspannung besitzen und die Elektrodenoberfläche außer-

dem hinreichend rein und mit bekannter Oberfläche und Geometrie zu erhalten ist.

Andere Systeme aus Festelektrode/Elektrolytlösung zeigen zwar kompliziertere Erscheinungen, grundsätzlich besteht aber eine Ähnlichkeit der Verhältnisse, so daß wir unsere Betrachtungen auf die Quecksilberelektrode beschränken dürfen. Wäre die Kapazität des oben beschriebenen Kondensators im gesamten Potentialbereich polarographischer Untersuchungen konstant, so würde der bei der Aufladung des

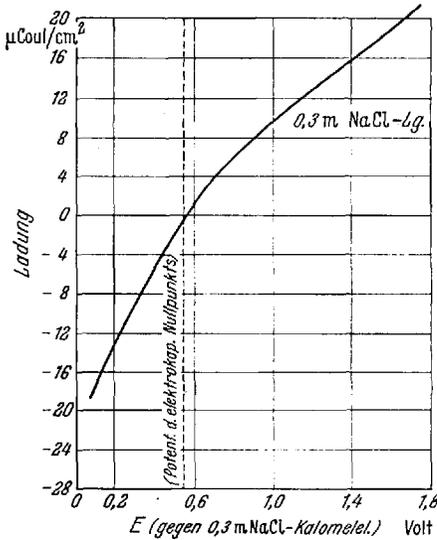


Abb. 1. Aufladung einer Quecksilberelektrode in einer 0,3 m NaCl-Lösung (III)

„Doppelschichtkondensators“ entstehende Strom in verhältnismäßig einfacher Weise zu kompensieren sein. Tat-

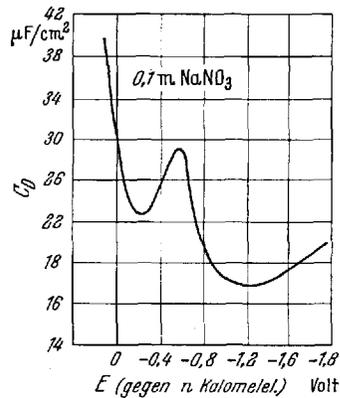


Abb. 2. Doppelschichtkapazität C_D an Hg/0,1 m NaNO_3 -Lösung (nach (III))

sächlich aber zeigt sich, daß die Größe dieser Doppelschichtkapazität in erheblichem Maße vom Potential der Elektrode abhängig ist.

Betrachtet man die Aufladung einer Quecksilberelektrode in einer indifferenten Grundlösung bei verschiedenen Potentialen, so zeigt sich, daß sowohl die Größe der Ladung als auch ihr Vorzeichen vom Potential der Elektrode erheblich abhängig ist. Abb. 1 zeigt die Verhältnisse in einer 0,3 m NaCl-Lösung. Bei einem bestimmten von der Zusammensetzung der Lösung abhängigem Potential, dem Potential des elektrokapillaren Nullpunkts, wird die Summe der Ladungen gleich Null. Auf der positiven Seite des Nullpunktpotentials treten besonders starke Ladungsänderungen auf. Die nach einem Wechselstromverfahren ermittelten Kapazitäten in einer NaNO_3 -Lösung zeigt Abb. 2, aus der die Abhängigkeit der Doppelschichtkapazität¹ vom Potential der Elektrode

¹ Bezeichnet von GRAHAME (III) als differentielle Doppelschichtkapazität. Über die integrale Doppelschichtkapazität s. ebenfalls (III).

deutlich hervorgeht. Temperatur und Zusammensetzung des Elektrolyten beeinflussen ebenfalls die Doppelschichtkapazität. In allen Elektrolytlösungen herrschen im Prinzip ähnliche Verhältnisse.

Für unsere Betrachtungen ergibt sich aus dem Vorausgegangenen:

1. Das System Quecksilber/Elektrolytlösung stellt einen Kondensator dar.

2. Die Kapazität dieses Kondensators sowie seine Ladung sind vom Potential der Elektrode und der Zusammensetzung der Grundlösung abhängig.

2. Die nichtfaradayschen Ströme bei den verschiedenen polarographischen und voltammetrischen Verfahren

Zunächst sollen Größe und Verlauf der Kapazitätsströme verschiedener Verfahren betrachtet werden.

a) **Klassische Gleichstrompolarographie.** Hier arbeitet man bekanntlich mit der tropfenden Quecksilberelektrode in ungerührter Lösung. Die Oberfläche der Elektrode ist also nicht konstant. Zur Aufladung der Doppelschicht fließt, ohne daß Ladungsträger die Grenzfläche passieren, ein Strom, dessen Größe außer vom Elektroden-Potential von den Schwankungen der Elektrodenoberfläche abhängig sein wird. Die Tropfzeit (ϑ) und die Tropfengröße beeinflussen den Ladungsstrom, dessen Größe, über die Tropfzeit gemittelt sich nach folgender Gleichung ergibt (190):

$$i_c = 0,0085 \cdot C_D \cdot m^{\frac{1}{2}} \cdot \vartheta^{-\frac{1}{2}} (E_{\max} - E), \quad (3)$$

worin E_{\max} das Potential des elektrokapillaren Nullpunktes ist. Für $m = 1$ bis 2 mg Hg/sec, $\vartheta = 3$ bis 4 sec und seinem Wert für die Doppel-

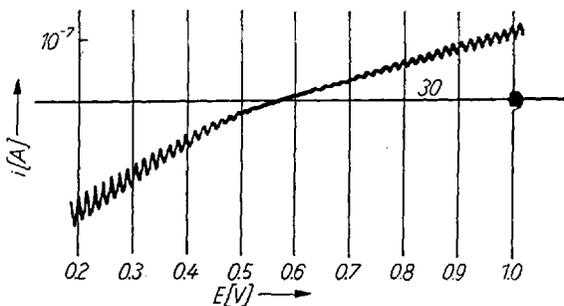


Abb. 3. Kapazitätsstrom in luftfriert 0,1 m KCl-Lösung [nach (120)]

schichtkapazität (C_D) von $20 \mu\text{F}/\text{cm}$ erhält man bei einem Potential der Elektrode von einem Volt Ladungsströme von einigen Zehntel μA . Da die Ladung der Quecksilberelektrode auf beiden Seiten des elektrokapillaren Nullpunktes verschiedene Vorzeichen trägt ist der Ladungsstrom entsprechend gerichtet.

Abb. 3 zeigt seinen Verlauf in einer sorgfältig gelüfteten indifferenten Grundlösung. Die Richtung der Stromzacken hängt, wie sich aus dem oben gesagten ergibt, gleichfalls vom Elektrodenpotential ab.

Die Stromänderung ist zu Beginn der Tropfzeit am größten, da hier die stärkste Oberflächenänderung stattfindet. Der nichtfaradaysche Strom verläuft im positiven Teil des Polarogramms verhältnismäßig flach, im polarographisch hauptsächlich interessierenden Teil ($-0,2$ bis $-0,9$ V) verläuft er nahezu linear und ist hier durch einen entsprechend gerichteten Gegenstrom (s. unten) gut zu kompensieren.

b) Randles-Sevčik-Voltammetrie¹. Bei diesen von RANDES (283) und SEVČIK (314) theoretisch begründeten Verfahren legt man an eine stationäre Elektrode eine sich schnell verändernde Spannung (1 bis 10 sec/V) und registriert die entstehenden Spannungskurven, die jetzt charakteristische Spitzenströme ausweisen (s. S. 401). Der auf diesem Prinzip beruhende „Kathodenstrahlpolarograph“ (s. S. 406) arbeitet mit einer pseudostationären Quecksilberelektrode und benutzt zur Registrierung der Stromspannungskurven einen Kathodenstrahloszillographen.

Die Quecksilberoberfläche bleibt jetzt während der Aufnahme der Stromspannungskurven nahezu konstant. Wegen der Potentialabhängigkeit der Doppelschichtkapazität hat der Kapazitätsstrom dennoch keinen einfachen Verlauf. Sieht man von letzterem ab, so erhält man den Kapazitätsstrom i_c aus der allgemeinen Gleichung $C = Q/E$ durch Differentiation (66), (138)

$$\frac{dQ}{dt} = i_c = \frac{\partial Q}{\partial t} C_D \cdot E + \frac{\partial E}{\partial t} C_D \cdot O. \quad (4)$$

Bei der klassischen Gleichstrompolarographie mit der Tropfelektrode fällt das zweite Glied dieser Gleichung weg, da man bei praktisch konstantem Potential arbeitet. Durch Weiterentwicklung des ersten Gliedes erhält man die oben angegebene Gl. (3) für i_c . Bei Elektroden mit konstanter Oberflächengröße haben wir schließlich

$$i_c = C_D \cdot O \cdot \frac{\partial E}{\partial t} \quad (5)$$

bzw. mit $\frac{\partial E}{\partial t} = v$:

$$i_c = O \cdot C_D \cdot v. \quad (6)$$

¹ Als „Voltammetrie“ wird die Betrachtung von Stromspannungs- (und Zeit-) Beziehungen an stromdurchflossenen Elektroden (bzw. elektrochemischen Zellen) bezeichnet (68), (138), der Sonderfall bei Verwendung von tropfenden Hg-Elektroden als Polarographie. Über eine allgemeine Klassifikation und Nomenklatur elektrochemischer Analysenverfahren s. (74). Nach dieser hier weiter nicht berücksichtigten Einteilung sind verschiedene voltammetrische Verfahren als „Chronoamperometrie“ zu bezeichnen.

Aus der Gleichung geht hervor, daß der nichtfaradaysche Strom von der Geschwindigkeit der Spannungsänderung abhängig ist. Der Spitzenstrom i_{Sp} bei Anwesenheit eines Depolarisators, der zur Konzentrationsbestimmung desselben herangezogen wird, ist für reversible Fälle nach RANDES und SEVČIK von \sqrt{v} abhängig. Für das Verhältnis i_c/i_{Sp} ergibt sich für diesen Fall als Näherungsgleichung (68):

$$\frac{i_c}{i_{Sp}} \simeq k \cdot \frac{v^{\frac{1}{2}}}{n^{\frac{3}{2}} \cdot c} \quad (7)$$

Mit zunehmender Spannungsänderungsgeschwindigkeit wächst der Kapazitätsstrom schneller als der analytisch interessierende Spitzenstrom. Eine Steigerung von v zur Erhöhung der Empfindlichkeit ist daher nur in gewissen Grenzen sinnvoll. Die Potentialabhängigkeit von C_D bewirkt zudem noch im üblichen Bereich der Aufnahme einer Stromspannungskurve einen unregelmäßigen Verlauf des nichtfaradayschen Grundstromes, in dem sich kleinere Spitzenströme nur noch durch graphische Interpolation mit einiger Willkür bestimmen lassen.

c) Wechselstrompolarographie. Bei der Wechselstrompolarographie (s. S. 354) überlagert man dem durch die Zelle in der üblichen Weise fließenden Gleichstrom einen Wechselstrom geringer Amplitude (etwa 1 bis 50 mV) und mißt mit einer geeigneten Anordnung den durch die Zelle fließenden (Faradayschen) Wechselstromanteil, dessen Größe von den an der Elektrode stattfindenden elektrochemischen Umsetzungen abhängig ist. Da die elektrochemische Doppelschicht sich wie ein (verlustfreier) Kondensator verhält, wird zusätzlich noch ein weiterer, von der Doppelschichtkapazität herrührender Stromanteil fließen (sog. Kapazitätsstrom), der infolge der hohen Kapazität des Systems Quecksilber/Lösung (15 bis 30 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, s. Abb. 2) recht beträchtliche Werte annehmen kann. Der Wechselstromwiderstand R_c eines Kondensators ist von der Frequenz des Wechselstromes abhängig und läßt sich für sinusförmige Wechselspannung durch folgende Gleichung angeben:

$$R_c = \sqrt{\frac{1}{\omega^2 \cdot C^2}} \quad (8)$$

R_c wird als kapazitiver Widerstand bezeichnet. Bei der praktischen Ausführung polarographischer Messungen entsteht durch R_c ein vom Potential abhängiger, dem Verlauf der Doppelschichtkapazität (siehe Abb. 2) ähnlicher nichtfaradayscher Grundstrom, der die Auswertung geringer Faradayscher Ströme erschwert. Da letztere in anderer Weise von der Frequenz des angelegten Wechselstromes abhängig sind als der Kapazitätsstrom, sie nehmen mit $i_{Sp} \sim \sqrt{\omega}$ zu (s. S. 356), lassen sich im Prinzip durch Wahl einer geeigneten, möglichst tiefen Frequenz des überlagerten Wechselstromes günstige Verhältnisse von i_c/i_{Sp} erzielen.

Über die Phasenverhältnisse zwischen Faradayschen und nichtfaradayschen Strömen sowie über den Oberwellengehalt des Faradayschen Stromes und die analytische Auswertung beider Erscheinungen wird später berichtet (s. S. 358, 361).

Verwendet man statt eines sinusförmigen Wechselstromes andere Impulsformen, so verhält sich der über mehrere Impulse gemittelte Strom qualitativ ähnlich wie sinusförmiger Wechselstrom. Beobachtet man aber die bei rechteckförmigen Wechselspannungen auftretenden Stromverhältnisse für nur einen Impuls, so ergeben sich interessante Möglichkeiten zur Eliminierung des Ladungsstromes, auf die später ausführlich eingegangen wird (s. S. 370).

Außer den häufig benutzten polarographischen und voltammetrischen Verfahren werden gelegentlich auch einige von diesen abgeleitete Verfahren (z. B. mit rotierender oder vibrierender Elektrode, gerührte Elektrolytlösung) vorgeschlagen die zu einem abweichenden Verlauf des nichtfaradayschen Stromes führen, dessen Besonderheit an der entsprechenden Stelle jeweils berücksichtigt werden wird.

B. Die Kompensation des nichtfaradayschen Stromes

1. Elektrische Kompensation

Die einfachste Möglichkeit zur Ausschaltung des nichtfaradayschen Stromes bei der Auswertung geringer Faradayscher Ströme besteht in der Gegenschaltung eines dem Kapazitätsstrom entgegen gerichteten,

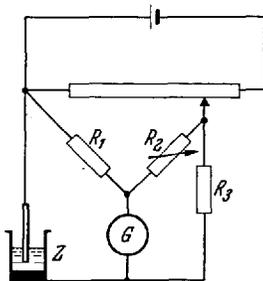


Abb. 4. Anordnung zur Kompensation des Ladungsstromes nach ILKOVIČ und SEMERANO (137).
 $R_1 = 1000 \Omega$; $R_2 = 10$ bis 50Ω ;
 $R_3 = 75000 \Omega$

ihm gleichgroßen Stromes bei der Aufnahme der Stromspannungskurve. Besonders einfach gestaltet sich diese Kapazitätsstromkompensation dann, wenn der Verlauf des nichtfaradayschen Stromes im Bereich der aufgenommenen Stromspannungskurve linear ist. Bei der klassischen Gleichspannungspolarographie gilt dies für kleine Potentialbereiche angenähert (s. Abb. 3), so daß hierfür schon frühzeitig von ILKOVIČ und SEMERANO (137) eine Schaltung zur linearen Reststromkompensation angegeben wurde, die Abb. 4 zeigt.

Mit Hilfe dieser Anordnung, deren Prinzip heute bei der Konstruktion aller kommerziellen Gleichspannungspolarographen berücksichtigt ist, kann die Empfindlichkeit polarographischer Bestimmungen beträchtlich gesteigert werden. Bei höchster Empfindlichkeit wird aber eine lineare Stromkompensation dem Verlauf des Kapazitätsstromes nicht mehr gerecht, wodurch er-

hebliche, die genaue Auswertung erschwerende Verzerrungen der polarographischen Stufen entstehen.

In einem neueren, vollelektronisch arbeitenden Gleichstrompolarographen des Oak-Ridge-Laboratoriums (USA) (171) wird ebenfalls wieder eine der Ilkovič-Semerano-Schaltung ähnliche Anordnung über geeignete elektronische Verstärker zur linearen Reststromkompensation herangezogen.

Versuche zur nichtlinearen Kompensation des Kapazitätsstromes in der Gleichspannungspolarographie wurden bisher nur wenige unternommen. Zur Kompensation des bei der Verwendung stationärer Elektroden und schneller Spannungsänderungen auftretenden Ladungsstromes (s. S. 340) empfiehlt WEIDMANN (368) die Gegenschaltung des bei der Entladung eines Kondensators entstehenden nichtlinearen Stromes. Bei der Konstruktion eines ähnlichen „Kathodenstrahlpolarographen“ wurde von DAVIS und SEABORN (62), (63) ein parallel zur Zelle geschalteter Kondensator in umgekehrter Stromrichtung aufgeladen, wodurch der Ladungsstrom der Zelle, der sich entsprechend dem Glied $\frac{dE}{dt} \cdot C_D$ der Gl. (5) ausbildet, ausgeglichen wird.

Zur Beseitigung des vom Tropfenwachstum¹ herrührenden Anteils des nichtfaradayschen Stromes (entsprechend $\frac{dO}{dt} C_D \cdot E$, s. Gl. (4)) wird in einem neuen Differential-Kathodenstrahlpolarographen (64), (310) außerdem noch eine lineare elektronische Gegenstromkompensation benutzt. Die damit erreichte weitgehende Linearisierung des Grundstromverlaufes gestattet die sichere Erkennung wesentlich geringerer Faraday-scher Spitzenströme.

Einen komplizierten, aber exakten Weg zur Kapazitätsstromkompensation in der Gleichstrompolarographie beschreibt BARKER (15). Er überlagert dem Gleichstromkreis eine kleine Wechselspannung (etwa 5 mV) und mißt den durch die Zelle fließenden Wechselstromanteil. Bei einer kleinen Impedanz des Meßkreises ist dieser Strom proportional der Doppelschichtkapazität der Elektrode² und damit dem jeweiligen Kapazitätsstrom

Nach Umwandlung in einen entsprechenden Gleichstrom wird dieser dem Meßkreis zur Kompensation des Kapazitätsstromes zugeführt. Da letzterer jetzt bei jedem Potential der Elektrode genau ermittelt wird, führt der dem Kompensationskreis zugeführte Gegenstrom zu einer sonst mit keinem Verfahren zu erreichenden vollständigen Kompensation des Ladungsstromes.

¹ Das Gerät arbeitet mit einer tropfenden Quecksilberelektrode.

² Um Verfälschungen durch den von der Faradayschen Impedanz herrührenden Wechselstromanteil (s. S. 355) zu vermeiden, wird man vermutlich höhere Frequenzen des Wechselstromes anwenden müssen.

Dieser Vorschlag berücksichtigt auf elegante Weise die Potentialabhängigkeit der Doppelschichtkapazität, die sonst eine Kompensation des nichtfaradayschen Stromes mit einfachen Mitteln unmöglich macht.

Über Kompensationsverfahren in der Wechselstrompolarographie s. S. 357.

2. Elektromechanische Kompensation

Von KELLEY und MILLER (173) stammt ein interessanter Vorschlag zur Kompensation auch nichtlinearer Grundströme in der Gleichstrompolarographie: Dazu wird der

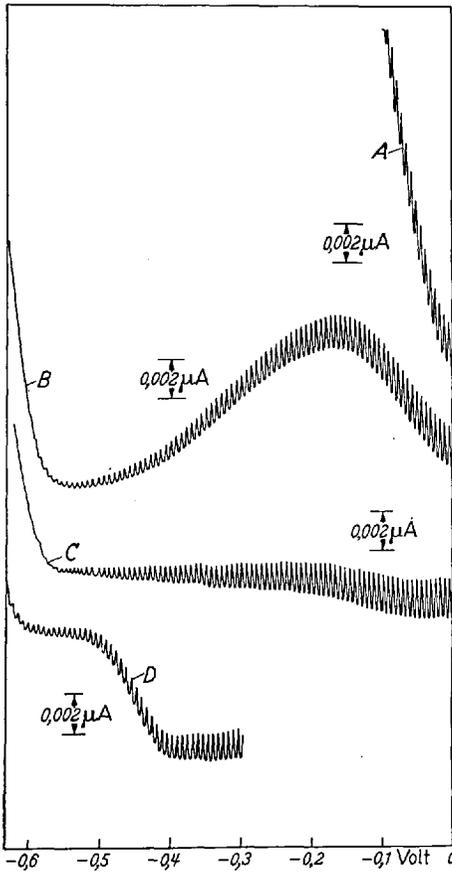


Abb. 5. Wirkungsweise der elektromechanischen Kompensation (173)

durch eine Ilkovič-Semerano-Schaltung bereits weitgehend kompensierte Grundstrom einer depolarisatorfreien Grundlösung geschrieben (Kurve B, Abb. 5) und eine Linie entlang der maximalen Oszillationen ausgezogen. Bei der Aufnahme der polarographischen Stromspannungskurve mit geringen Depolarisator Mengen wird diese Linie gleichzeitig in einer getrennten Anordnung mit einem „Curve-follower“ abgetastet. Der Curve-follower besteht aus einem mit einer Differential-Photozelle versehenen mikroskopischen Objektiv, das über einen Servomotor beweglich, während der Registrierung des Polarogramms der Kante der aus Kurve B gezeichneten und sich mit gleicher Geschwindigkeit bewegenden Linie folgt.

Die zur Bewegung des Servomotors notwendige Steuerspannung wird dabei vom Photozellenverstärker ge-

liefert. Ein mit dem Servomotor verbundenes weiteres Potentiometer liefert dann schließlich einen von der Stellung der Photozelle abhängigen, zur Kompensation notwendigen Gegenstrom, der dem Eingang des mit der polarographischen Zelle verbundenen Schreibers zugeführt wird,

wodurch jetzt nach Substraktion ein linearer Grundstromverlauf entsteht (s. Kurve C, Abb. 5).

Mit dieser Anordnung läßt sich im Prinzip ein beliebiger Kurvenverlauf bei der Registrierung einer Kurve subtrahieren und somit jeder Grundstromverlauf linearisieren.

KELLEY und MILLER gelangen mit dieser Anordnung die Bestimmung des Bleis noch in $2 \cdot 10^{-7}$ m Lösungen, was eine erhebliche Empfindlichkeitssteigerung gegenüber der klassischen Polarographie bedeutete (s. Kurve D, Abb. 5).

So überzeugend diese Methode ist, so beschränkt doch der notwendige apparative Aufwand (z.B. zwei Schreiber!) ihre Anwendung in der analytischen Praxis. Voraussetzung für ihre Wirksamkeit ist schließlich noch die Bedingung, daß der Grundstromverlauf mit und ohne Depolarisator in allen Fällen genau gleich und reproduzierbar ist.

3. Kompensation durch Anwendung von Differentialverfahren

Ein allgemein anwendbares Verfahren zur Beseitigung des Reststromes besteht in der Gegenschaltung einer gleichartigen, mit reiner Grundlösung gefüllten polarographischen Zelle zu der mit Grundlösung + Depolarisator gefüllten Meßzelle. Der durch die Vergleichszelle fließende Strom wird dabei von dem durch die Meßzelle fließenden Strom abgezogen, wobei nicht nur der Ladungsstrom, sondern auch die von Verunreinigungen der Grundlösung herrührenden geringen Faradayschen Ströme kompensiert werden¹.

Das Prinzipschaltbild einer derartigen Anordnung zeigt Abb. 6. Voraussetzung für das Gelingen der Anordnung ist außer der Gleichheit der beiden Elektroden vor allem noch die Übereinstimmung des Potentials der Vergleichselektroden. Geringe Unterschiede der beiden Zellen können mit den in der Wheatstoneschen Brücke liegenden Potentiometern $P_{1,2}$ ausgeglichen werden

Eine erste derartige Anordnung für die klassische Polarographie mit der Quecksilbertropfelektrode wurde von SEMERANO und RICCOBONI² (311) angegeben.

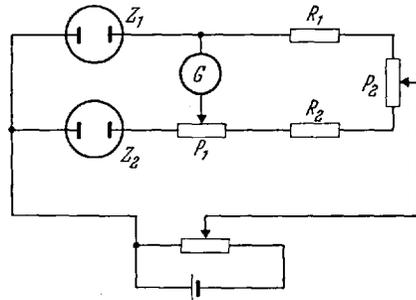


Abb. 6. Prinzipschaltbild einer Differentialanordnung

¹ Durch Zusatz gleich großer Depolarisatorkonzentrationen zu beiden Zellen können ganz allgemein störende Diffusionsströme beseitigt werden, wodurch die Selektivität und die Genauigkeit der Bestimmung geringerer Faradayscher Ströme erheblich erhöht werden kann (s. S. 410).

² Eine ähnliche Anordnung wurde von KANVEVSKI (161) beschrieben.

Die notwendige Verwendung zweier Tropfelektroden bringt aber, bedingt durch Ungleichheiten des Tropfenwachstums der beiden Elektroden, Schwebungserscheinungen des Diffusionsstromes mit sich, wodurch ein erheblicher Teil des Empfindlichkeitsgewinnes wieder verloren geht. Durch Überbrückung der beiden Tropfelektroden mit Kondensatoren (37) bzw. durch Verwendung von Elektroden mit höherer Tropfgeschwindigkeit und stärkerer Dämpfung der Registriereinrichtung (323) läßt sich dieser Effekt zwar merklich herabsetzen, ohne ihn aber vollständig beseitigen zu können. Erfolgversprechender sind Versuche zur Synchronisation des Tropfenfalls beider Elektroden, wozu eine geeignete, steuerbare Anordnung zur Ablösung des Quecksilbertropfens von der Kapillare Voraussetzung ist. Dies kann auf verschiedenen Wegen erreicht werden:

1. Durch Spannungsimpulse wird die Oberflächenspannung Quecksilber/Lösung so stark verändert, daß der anhaftende Tropfen abfällt (4).

2. Durch Druckstöße im Quecksilberreservoir wird der Tropfenfall künstlich ausgelöst (258).

3. Schließlich kann durch mechanische Bewegung der Kapillare der Tropfen abgeschlagen werden [s. z.B. (4), (6)]. AIREY und SMALES (4) gaben letzterem Verfahren unter verschiedenen Untersuchungen den Vorzug. Sie verwandten einen elektromechanischen Klopfer, der dem unteren Ende der Tropfkapillare eine in ihrer Größe einstellbare, kurze und kräftige seitliche Bewegung erteilt.

Die Verschiebung der Kapillare darf nur ein mehrfaches des Innendurchmessers der Tropfkapillare betragen, da sonst unliebsame Rühreffekte auftreten, die zu einer Störung des Polarogramms führen können¹.

Analytische Anwendungen zur Erhöhung der Empfindlichkeit der klassischen Gleichstrompolarographie durch Verwendung von Differentialverfahren wurden bisher kaum versucht. In der oszillographischen Polarographie erreichte KARGIN (165) mit zwei synchronisierten Tropfelektroden und Differentialschaltung eine etwa 10fache Steigerung der Empfindlichkeit. 10^{-6} m Lösungen von Cd, Bi, Pb und Zn können bestimmt werden.

Über Anwendungen von Differentialschaltungen mit Tropfelektroden in der Wechselstrompolarographie (s. S. 357).

Die Probleme der Tropfensynchronisation der beiden Elektroden fallen bei Verwendung von strömenden und stationären Quecksilber-

¹ Diese Erscheinungen sind besonders in der sog. „Rapidpolarographie“ (370) näher untersucht, bei der durch einen ähnlichen elektromagnetischen Tropfenabreißer (s. oben) eine einstellbare Tropfenfolge von 1 bis 5 Tropfen/sec erhalten wird. Durch diese verhältnismäßig rasche Tropfenfolge entfällt vor allem die starke Dämpfung der Registriereinrichtung bei der klassischen Gleichstrompolarographie, wodurch die Aufnahme eines Polarogramms in wesentlich kürzerer Zeit erfolgen kann.

elektroden weg. Erstere (124) geben etwa hundertmal höhere Faraday-sche Ströme als normale Tropfelektroden. Durch die gleichzeitige Erhöhung des Ladungsstromes wird aber keine echte Empfindlichkeitssteigerung erreicht. In Differentialschaltung sind noch Bestimmungen in 10^{-5} m Lösung möglich. Der aufwendige Betrieb (vor allem: hoher Hg-Verbrauch) macht sie für praktisch-analytische Anwendungen wenig geeignet. Sie sind dagegen für allgemeine Untersuchungen besonders in der Oszillographie (129) von Interesse.

Stationäre Elektroden¹ sind selbstverständlich wegen ihrer konstanten Oberfläche für Differentialschaltungen am besten geeignet. MARTIN und SHAIN (225) berichten über die erfolgreiche Anwendung zweier sog. „hängender Quecksilber-Tropfelektroden“ in Differentialschaltungen zur voltammetrischen Analyse verdünnter Lösungen. Es gelang ihnen eine vierfache Empfindlichkeitssteigerung gegenüber der Verwendung einer einzelnen Elektrode. Durch Kompensation vorausgehender Spitzenströme unedlerer Elemente kann eine wesentlich bessere Trennung und Auswertbarkeit der einzelnen Spitzenströme erreicht werden. Auch in der inversen Voltammetrie (s. S. 417) läßt sich durch Verwendung stationärer Elektroden eine beträchtliche Steigerung der Bestimmungsempfindlichkeit des Verfahrens erzielen (166), (256).

In der Kathodenstrahlpolarographie führte die Verwendung der Differentialschaltung in Verbindung mit entsprechenden instrumentellen Verbesserungen zur Entwicklung eines völlig neuen Gerätes, das in seiner Wirkungsweise über das ursprünglich vorgeschlagene Gerät weit hinaus geht und das daher später ausführlich besprochen wird (s. S. 409).

Im allgemeinen sind Differentialverfahren zur Beseitigung des nicht-faradayschen Stromes aufwendig und ungenügend. Daher sind eine Reihe von Verfahren von Interesse, die bei Verwendung von nur einer Arbeitselektrode durch das ihnen zugrunde liegende Prinzip den Kapazitätsstrom herabsetzen und so das Verhältnis i_p/i_c wesentlich erhöhen.

4. Derivatverfahren

Bei den Derivatverfahren werden nicht die normalen Stromspannungskurven $i=f(E)$ aufgenommen, sondern ihre erste Ableitung: $di/dE=f'(E)$. Man kann im Prinzip auch höhere Ableitungen bilden, wobei aber meist ein komplizierter, in der Praxis schlecht auswertbarer Kurvenverlauf entsteht.

Die Form der Derivativkurve geht aus Abb. 7 hervor. Eine polarographische Stufe ergibt zunächst eine Spitze, als zweite Ableitung eine Doppelspitze. Zeigt der ursprüngliche Verlauf der Stromspannungs-

¹ Das heißt Elektroden, deren Oberfläche sich während des Meßvorganges nicht oder nur wenig („pseudostationär“) ändert.

kurve bereits einen Spitzenstrom, so erhält man als erste Ableitung ebenfalls eine derartige Doppelspitze.

Die Aufnahme der abgeleiteten polarographischen und voltammetrischen Kurve bringt einige Vorteile mit sich:

1. Bessere Trennungsmöglichkeiten eng zusammenliegender polarographischer Stufen infolge des erhöhten Auflösungsvermögens der Spitzenströme. Selbst die Ableitung voltammetrischer Spitzenströme, die also der zweiten Ableitung einer polarographischen Stufe entspricht,

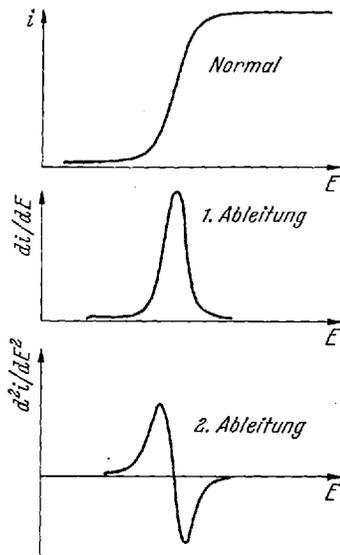


Abb. 7. Polarographische Derivativkurven

soll zu einer Verbesserung des Trennvermögens führen.

2. Da der Spitzenstrom der Ableitungskurve stets wieder auf Null zurückgeht, lassen sich unedlere Elemente neben edleren ohne Anwendung einer besonderen Diffusionsstromkompensation bestimmen. Als Beispiel sei auf die Bestimmung des Zinks neben viel Cadmium und auf die Bestimmung des Cadmiums neben viel Kupfer hingewiesen (99).

3. Schließlich ist eine Steigerung der Empfindlichkeit möglich, da der im kleineren Potentialbereich nahezu lineare Bereich des nichtfaradayschen Stromes eine waagrechte Ableitungskurve ergibt, von der sich kleine Spitzenströme deutlich abheben.

In der Regel stehen aber der Ausbildung idealer Ableitungskurven besonders bei Verwendung der tropfenden Quecksilberelektrode einige Hindernisse entgegen, so daß ihre vollen Vorteile mit einfachen Anordnungen nicht erreicht werden können. Ehe darauf näher eingegangen wird, sollen im folgenden die gebräuchlichen Ableitungsverfahren kurz beschrieben werden.

a) Verwendung von zwei Elektroden, zwischen denen eine Spannungsdifferenz ΔE liegt [HEYROVSKY (125)]. Die Schaltung zeigt Abb. 8.

ΔE liegt in der Größe von 5 bis 20 mV. Der durch das Galvanometer G fließende Strom entspricht der Differenz der beiden Zellströme und damit unmittelbar dem Ableitungsstrom, wie aus der Abbildung ersichtlich ist¹.

¹ Anstelle der beiden Widerstände R_1 und R_2 werden von BARENDRECHT (12) unmittelbar die beiden Spulen eines Differentialgalvanometers benutzt, dessen Ausschlag dann proportional der Differenz der durch beide Spulen fließenden Ströme ist.

Bei Verwendung von Tropfelektroden treten wieder Schwierigkeiten bei ungenügender Synchronisation der beiden Elektroden auf. Mechanische Tropfenabreißer (s. oben) führen auch hier zu besseren Erfolgen (4). Da bei diesen Verfahren keine zusätzliche elektronische Anordnung zur Ableitung notwendig ist, ergibt sich im Prinzip eine einfache und verzerrungsfreie Technik zur Aufnahme abgeleiteter Kurven, deren Anwen-

dungsmöglichkeiten mit einer geeigneten Lösung des Synchronisationsproblems noch anwachsen dürften.

In einem neuen Differential-Kathodenstrahlpolarographen (s. S. 409) ist diese Technik zusätzlich zur Gewinnung der

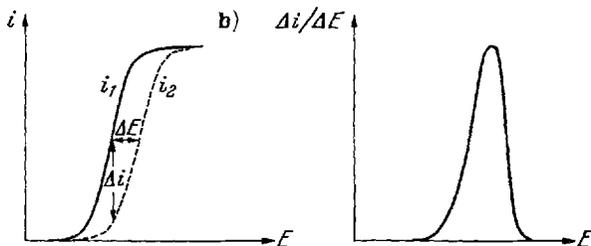
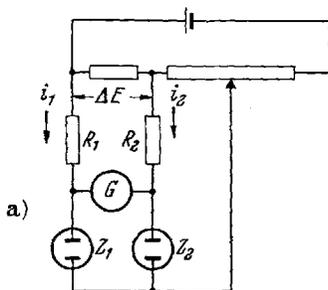


Abb. 8a u. b. Aufbau (a) und Wirkungsweise (b) der Ableitungsschaltung nach HEYROVSKY (125)

Ableitung über RC -Glieder (s. unten) zur Bildung der für höhere Auflösung wünschenswerten zweiten Ableitung enthalten.

Die folgenden Verfahren benötigen nur eine Arbeitselektrode:

b) Elektrische Ableitungsbildung an RC -Gliedern. Die ursprünglich von LÉVÉQUE und ROTH (208) und VOGEL und RIHA (366) angegebene Anordnung zeigt Abb. 9. Der Spannungsabfall an R , hervorgerufen durch den im polarographischen Meßkreis fließenden Strom i_D führt zu einer Aufladung des Kondensators C über den Serienwiderstand R' und den Innenwiderstand R_g des Galvanometers. Dieser Aufladungsstrom i_g ist aber proportional der zeitlichen Änderung des Spannungsabfalls an R , also $i_g \sim R \cdot \frac{di_D}{dt}$, wofür man auch, da die Veränderung der an der polarographischen Zelle liegenden Spannung E linear mit der Zeit erfolgt, setzen kann: $i_g \sim R \cdot \frac{di_D}{dE}$. Der durch das Galvanometer fließende Strom ist somit unmittelbar proportional der gewünschten Ableitung des im polarographischen Meßkreis fließenden Stromes.

Eine ausführliche experimentelle und theoretische Untersuchung dieser Arbeitstechnik besonders im Hinblick auf die Konzentrationsproportionalität der Spitzenströme und die Symmetrie der Derivativkurven enthalten die Arbeiten von LINGANE und WILLIAMS (210) sowie von JÄCKEL (150), auf die hier verwiesen sei.

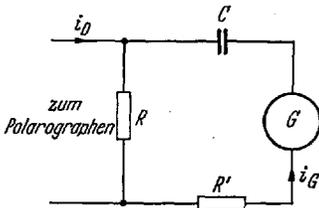


Abb. 9. Derivativschaltung mit RC-Glied

c) Umschaltverfahren. Bei dem von ISHIBASHI und FUJINAGA (141) angegebenen Verfahren wird durch einen mechanischen Umschalter (Kommutator) der durch einen transistorisierten, elektronischen Schalter ersetzt werden kann (200), die an die Elektrode angelegte Spannung E um ΔE (etwa 20 bis 100 mV) verschoben. Gleichzeitig werden die Anschlüsse zum Galvanometer (bzw. Registriergerät) umgepolt. Abb. 10 zeigt die

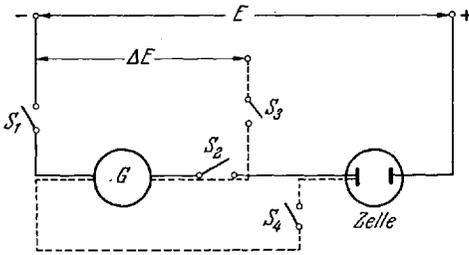


Abb. 10. Wirkungsweise des Umschaltverfahrens (200).
1. Stromweg: S_1 und S_2 geschlossen; 2. Stromweg: S_2 und S_4 geschlossen

Prinzipschaltung der beiden Stromkreise.

Bei $\Delta E = 0$ fließt kein Strom durch das Galvanometer da die Größe der Ströme in beiden Stromrichtungen gleich ist. Wird aber $\Delta E \neq 0$ so fließt ein Strom Δi , der außer von ΔE vor allem vom Anstieg der Stromspannungskurve abhängig ist. Der durch das

Galvanometer G fließende Strom gegen E aufgetragen gibt unmittelbar einen der Ableitungskurve analogen Kurvenverlauf. Die Ausbildung dieser Ableitungskurve sowie die Spitzenstromgröße sind von der Umschaltfrequenz abhängig. Optimal sind 20 Hz (200). Bei irreversiblen Elektrodenreaktionen werden die Spitzenströme kleiner, wodurch die enge Beziehung dieser Methode zu den Wechselstromverfahren augenscheinlich wird. Anwendungen des Umschaltverfahrens speziell zur Steigerung der Empfindlichkeit der Bestimmung liegen noch nicht vor. Dazu müßten die Störströme am mechanischen Umschalter bzw. die Rauschströme der Transistoren kleiner gehalten werden können als die bei hohen Empfindlichkeiten zur Messung gelangenden geringen Faradayschen Ströme. Bei Verwendung von rauscharmen Hochleistungstransistoren dürften sich evtl. auch für empfindliche Messungen brauchbare Anordnungen entwickeln lassen.

d) Inkrementpolarographie. Bei diesem Verfahren (8), (108) wird synchron mit der Tropfenfolge das an die Elektrode angelegte Potential E stufenweise um ΔE (etwa 5 bis 10 mV) erhöht. Der in der polarographischen Zelle fließende Strom i wird jeweils in einem bestimmten Stadium des Tropfenwachstums¹ bei konstanter Tropfenoberfläche gemessen, wodurch sich eine Einrichtung zur Dämpfung der durch das Tropfenwachstum bedingten Stromoszillationen erübrigt. Der gemessene Stromwert wird außerdem bis zur nächsten Messung bei einem wieder um ΔE verschobenen Potential gespeichert. Ein mit der Stromspeicherungsanlage verbundener Differentialverstärker zeigt schließlich die Stromdifferenz Δi zweier aufeinanderfolgender Messungen an. Δi gegen E aufgetragen ergibt wieder die abgeleitete Kurve. Eine gewisse Beziehung zum Umschalerverfahren ist ersichtlich, der elektronische Aufwand ist aber erheblich größer. Der Meßvorgang wird durch den Tropfenabfall photoelektrisch über Verzögerungsrelais ausgelöst. Die erreichbare Auflösung nimmt mit abnehmendem ΔE zu.

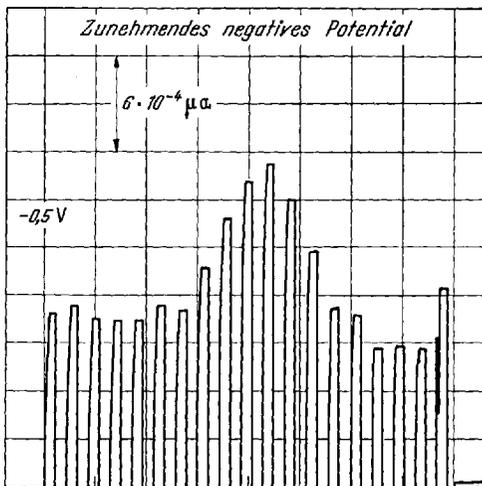


Abb. 11. Inkrementpolarogramme von $1 \cdot 10^{-6} \text{ m Cd}^{2+}$ in $0,1 \text{ m HCl}$ (8) ($\Delta E = 10 \text{ mV}$)

Mit dieser Anordnung sollen sich noch 10^{-6} m Lösungen auf $\pm 3\%$ genau bestimmen lassen. Die Empfindlichkeit ist hoch, noch 10^{-7} m Cd sind nachweisbar (s. Abb. 11). Man erreicht also neben der besseren Auflösung eine etwa 10fache Empfindlichkeitssteigerung im Vergleich zur normalen polarographischen Kurve.

Die mit Derivatverfahren in der Gleichspannungspolarographie erreichbare Empfindlichkeitssteigerung wird im wesentlichen durch zwei Faktoren begrenzt:

1. Durch Schwierigkeiten bei der verzerrungsfreien Unterdrückung der durch das Tropfenwachstum bedingten Oszillationsströme und
2. durch Unregelmäßigkeiten der Tropfcharakteristik der Kapillaren, die zu einem schlecht reproduzierbaren, schwankenden Grundstromverlauf führen.

¹ Ähnlich wie bei der Tastpolarographie (s. S. 386).

Die Tropfenströme werden, da sie mit differenziert werden, bei den Ableitungsverfahren besonders groß und verlangen, falls man sie nicht durch intermittierende Registrierung wie bei der Inkrementpolarographie ausschaltet, besondere Mittel zu ihrer Unterdrückung. In dem voll-elektronischen Polarographen der Oak-Ridge Laboratorien (USA) (169), (170), (172) wird zu diesem Zweck ein sogenanntes Quadrupol T-RC-

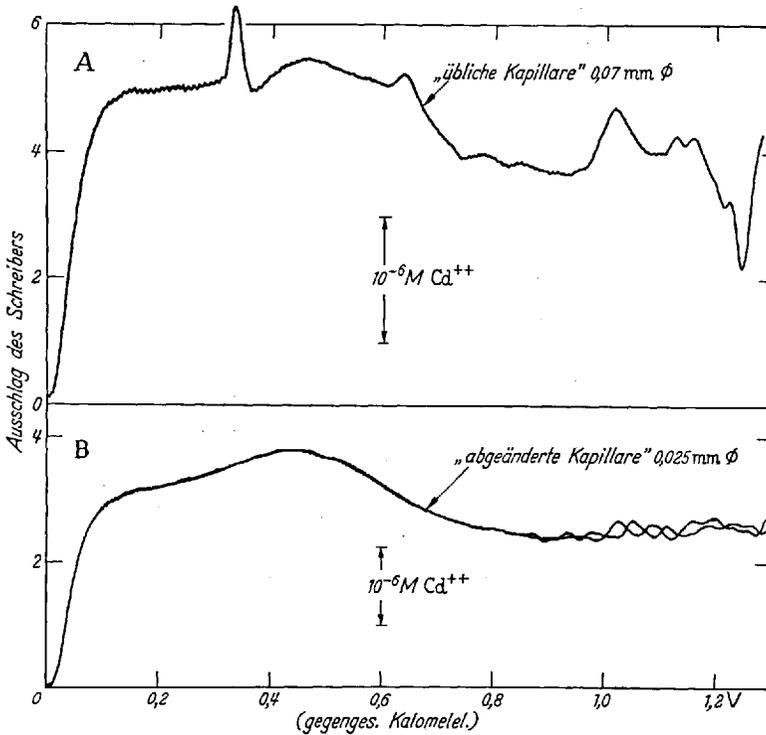


Abb. 12 A u. B. Grundstromkurven der Derivatpolarographie ohne (A) und mit (B) Spezialkapillaren (59)

Filter (168) benutzt, das aus mehreren, hintereinander geschalteten Filterkreisen besteht. Dieses an Stelle der üblichen Dämpfungskondensatoren eingebaute Filter bewirkt eine praktisch verzerrungsfreie Glättung der Stromspannungskurve, wodurch vor allem eine unsymmetrische Ausbildung der Ableitungsspitzen, die zu einer Verringerung des Auflösungsvorganges führen würden, vermieden wird. Der weitgehend aus elektronischen Bausteinen zusammengesetzte Polarograph enthält außerdem eine elektronische Gleichspannungsquelle, wie sie ähnlich schon seit längerem in der oszillographischen Polarographie üblich ist (282), (327). Sie besteht im wesentlichen aus einem über einen Widerstand aufladbaren Kondensator mit anschließendem Verstärkerteil. Durch Wahl

geeigneter Widerstände und Kapazitäten lassen sich auch sehr langsame und praktisch lineare Änderungen der Gleichspannung erreichen. Unregelmäßigkeiten des Spannungsverlaufes, wie sie durch Kontaktstörungen an den sonst zur Erzeugung der veränderlichen Gleichspannung verwandten rotierenden Drehpotentiometern oder Kohlradschwalzen entstehen können, treten bei diesen elektronischen Gleichspannungserzeugern nicht auf. Ein wesentlich ruhigerer Verlauf des Grundstromes kann auf diese Weise erreicht werden, was gerade für das Arbeiten bei höchsten Empfindlichkeiten von großer Bedeutung ist. Die Unregelmäßigkeiten der Tropfkapillare (59), ohne deren Beseitigung die volle Empfindlichkeit des Gerätes mit Derivativschaltung nicht ausgenutzt werden kann, haben folgende Ursachen:

1. Mechanische Erschütterungen des Elektrodenstativs können zu einer Inkonzanz der Tropfzeit führen. Durch eine geeignete, erschütterungsfreie Aufstellung läßt sich hier Abhilfe schaffen.

2. Eingestreute geringe Wechselströme bewirken Vibrationen des Quecksilbertropfens (s. S. 384) und damit zusätzliche Stromschwankungen. Durch sorgfältige Abschirmung der Elektrode und Zuleitungen läßt sich diese Störung weitgehend beseitigen.

3. Die schließlich noch bleibenden stärkeren Schwankungen rühren von einem unregelmäßigen Eindringen des Elektrolyten in den unteren Teil der Kapillare her. Dieser „Kapillareffekt“¹ läßt sich nur durch Verwendung spezieller Kapillaren² herabsetzen.

Abb. 12 zeigte den Grundstromverlauf mit und ohne solche Spezialkapillare.

In der Abbildung ist auch die Größe des Spitzenstromes für eine 10^{-6} m Cd-Lösung eingetragen. Mit voller Empfindlichkeit des Gerätes sind noch 10^{-7} m Lösungen zu bestimmen (s. Abb. 13).

Das Gerät ist ein schönes Beispiel dafür, wie durch genaue Untersuchung und Verfeinerung bestehender Techniken diese unter Umständen noch beträchtlich verbessert werden können.

¹ Er war in ähnlicher Weise schon früher in der Square-wave-Polarographie bekannt (s. S. 376).

² Durch Verengung des unteren Teils einer gewöhnlichen Kapillare von etwa 0,07 mm auf 0,02 mm Innendurchmesser (59).

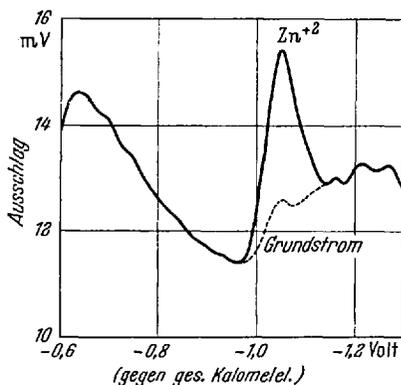


Abb. 13. Derivatpolarogramme von $5,7 \cdot 10^{-7}$ m Zn^{+2} in 0,1 m KNO_3 [nach (59)] (unter Verwendung von Spezialkapillaren)

C. Die Eliminierung des nichtfaradayschen Stromes

1. Wechselstromverfahren

Während in der klassischen Polarographie die angelegte Spannung sich so langsam ändert, daß die Messung des Polarisationsstromes bei praktisch konstanter Spannung erfolgt, wird bei einer Reihe von Verfahren die an die Arbeitselektrode angelegte Spannung mehr oder weniger rasch geändert¹. Dabei können außer der Geschwindigkeit der Spannungsänderung Gestalt und Größe der Spannungsimpulse sich wesentlich unterscheiden. Die wichtigsten Arten der angewandten Spannungsvorgabe² sind:

Sägezahnimpulse. Man unterscheidet „single“- oder „multi-sweep“-Verfahren. Letztere werden vorwiegend für kinetische Messungen angewandt. Die „single-sweep“-Methode ist als sogenannte „Kathodenstrahlpolarographie“ von großem analytischem Interesse geworden und wird später ausführlich behandelt (s. S. 406).

Dreieckimpulse. Da sie bei einer Aufnahme sowohl kathodische als auch anodische Vorgänge zu erfassen vermögen, werden voltammetrische Verfahren mit Dreieckimpulsen besonders für Reversibilitätsuntersuchungen benutzt. Für analytische Zwecke blieben sie bisher ohne Bedeutung.

Rechteckimpulse siehe „Square-wave-Polarographie“ (S. 370).

Sinusförmige Impulse. Je nach der Größe der Amplitude ergeben sich Verfahren von unterschiedlichem Charakter.

Große Amplitude: Analog den Verfahren mit linearen Dreieckimpulsen erhält man Stromspannungskurven mit gleichzeitiger Abbildung kathodischer und anodischer Vorgänge (226).

Kleine Amplitude: Während bei den bisher angeführten Verfahren die Ereignisse an der Elektrode für den einzelnen Impuls aufgezeichnet wurden, wird bei den eigentlichen Wechselstromverfahren der polarographischen Zelle eine Wechselspannung kleinerer Amplitude überlagert und die Größe des durch die Zelle fließenden Wechselstromes in Abhängigkeit von der außer der Wechselspannung gleichzeitig angelegten Gleichspannung gemessen. Wegen der steigenden Bedeutung dieser Verfahren, besonders auch für die chemische Analyse, werden sie im folgenden ausführlich behandelt.

a) Wechselstrompolarographie mit sinusförmiger Wechselspannung³. *α) Allgemeines.* Die Wechselstrompolarographie mit sinus-

¹ Eine Zusammenfassung s. bei CRUSE (60).

² In analoger Weise lassen sich bei chronopotentiometrischen Messungen die der Zelle aufgeprägten Ströme verändern (s. S. 433).

³ Eine neuere Zusammenfassung findet sich bei BAUER (32) und SCHMIDT VON STACKELBERG (332).

förmiger Wechselspannung wurde von BREYER u. Mitarb. (47), (48) entwickelt und in die analytische Praxis eingeführt¹.

Abb. 14 zeigt die Anordnung zur Aufnahme von Wechselstrompolarogrammen. Man überlagert der Zelle eine Wechselspannung U_{\sim} (5 bis 50 mV, 5 bis 500 Hz, optimal 20 bis 30 Hz) und mißt als Folge der sich mit U_{\sim} periodisch ändernden elektrochemischen Vorgänge an der Elektrode den durch die Zelle fließenden Wechselstrom. Trägt man diesen gegen die angelegte Gleichspannung auf, so erhält man eine Stromspannungskurve mit einem Maximum wie bei der Ableitungspolarographie. Die äußerliche Gleichheit dieser beiden Spitzenströme darf aber nicht darüber hinwegtäuschen, daß beide Kurven nach grundsätzlich verschiedenen Verfahren erhalten werden². Der Wendepunkt der polarographischen Stufe ($=E_{\frac{1}{2}}$) stimmt annähernd mit dem Spitzenpotential überein. Die Größe

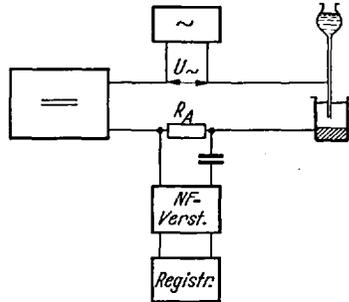


Abb. 14. Anordnung zur Wechselstrompolarographie. = Gleichspannungsquelle; \sim Wechselstromquelle; R_A Meßwiderstand

des Spitzenstromes ist außer von der Wechselspannung U_{\sim} vor allem von der Reversibilität der Elektrodenreaktion abhängig und nimmt mit steigender Irreversibilität ab. Bei der Behandlung wechselstrompolarographischer Fragen ist es üblich, den polarographischen Stromkreis durch ein Ersatzschaltbild anzugeben, in dem die einzelnen Widerstände des Meßkreises enthalten sind und wie es Abb. 15 zeigt. Die eigentliche polarographische Zelle ist hier durch einen Widerstand mit parallel geschalteter Kapazität dargestellt³. Letztere entspricht der Doppelschichtkapazität bzw. ihrem zugehörigen Wechselstromwiderstand, während R_F der durch die elektrolytischen Reaktionen bedingte Faradaysche Anteil des Wechselstromwiderstandes (Faradaysche Impedanz) ist. Seine Größe wird außer von der Art der Elektrodenreaktion von der Depolarisatorkonzentration abhängig sein.

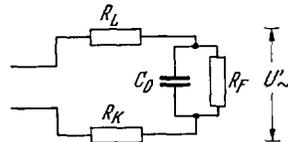


Abb. 15. Ersatzschaltbild der polarographischen Zelle. R_L Widerstand der Lösung; R_K Widerstand der Kapillare; C_D Doppelschichtkapazität; R_F Faradayscher Widerstand; U_{\sim} an der polarographischen Zelle unmittelbar wirksame Wechselspannung

¹ Das Prinzip des Verfahrens war zwar schon in früheren Patentschriften (215) beschrieben worden, doch lagen keine Versuchsergebnisse und quantitative Angaben mit den dort beschriebenen Geräten vor.

² Die Bezeichnung der Wechselstrompolarographie als Derivatpolarographie ist daher unzulässig.

³ Über genauere, die verschiedenen Polarisationsarten berücksichtigenden Ersatzschaltbilder siehe zusammengefaßt bei VETTER (360).

Der durch R_F fließende Wechselstrom wurde mehrfach theoretisch behandelt (30), (228), (312). Eine kritische Untersuchung der verschiedenen theoretischen Ansätze siehe bei REINMUTH und D. E. SMITH (288). Übereinstimmend ergibt sich für den Spitzenstrom folgende Gleichung:

$$i_F = i_{Sp} = k \cdot n^2 \cdot c \cdot \sqrt{\omega} \cdot U_{\sim}' \quad (9)$$

(k ist eine unter anderem von der Kapillarkonstante und dem Diffusionskoeffizienten abhängige Konstante, U_{\sim}' die unmittelbar an der Zelle wirksame Wechselspannung).

In der Praxis ist dieser Strom aber nicht ohne weiteres allein meßbar, da der am Meßwiderstand R_A (s. Abb. 14) vorhandene Spannungsabfall durch den im gesamten Stromkreis fließenden Wechselstrom entsteht. Man mißt also eigentlich die Summe der durch die verschiedenen Widerstandsanteile fließenden Ströme, aus denen sich der allein interessierende Faradaysche Anteil wegen der Phasendifferenz zwischen den einzelnen Komponenten nur durch vektorielle Subtraktion erhalten läßt (33), (280). Die in der Praxis meist vorgenommene Bestimmung des Spitzenstromes gegen den Grundstrom kann, da sie keine vektorielle Subtraktion darstellt, besonders bei hohen Außenwiderständen des Meßkreises keine genaue Angabe für den konzentrationsabhängigen Faradayschen Anteil sein. So aufgestellte Eichkurven sind daher in der Regel nicht geradlinig und jeweils empirisch zu ermitteln.

Aus den gleichen Gründen ist die durch die obige Gleichung geforderte Frequenzabhängigkeit der Spitzenstromstärke nicht gegeben, da die für ihre Größe verantwortliche wirksame Wechselspannung U_{\sim}' von dem frequenzabhängigen Widerstand der Doppelschichtkapazität mitbestimmt wird. Wie bereits früher ausgeführt (s. S. 341) ist der Anteil des Kapazitätsstromes in der normalen Wechselstrompolarographie besonders groß. Die Methode ist daher verhältnismäßig unempfindlich und beschränkt sich auf die Analysen von 10^{-4} bis 10^{-5} m Lösungen. Durch die Wahl sehr tiefer Frequenzen müßte sich das Verhältnis i_F/i_c verbessern lassen. Die meßtechnischen Schwierigkeiten beim Arbeiten mit tiefsten Frequenzen besonders wegen der notwendigen Ausschaltung der im gleichen Frequenzgebiet liegenden Tropfenoszillationsströme sind aber so groß, daß derartige Versuche bisher nicht unternommen wurden.

Für die analytische Praxis sind diese einfachen wechselstrompolarographischen Verfahren trotz ihrer geringen Empfindlichkeit von großem Interesse, da sie, dies gilt in gleichem Maße für die weiter unten behandelten Sonderverfahren, gegenüber der Gleichstrompolarographie folgende Vorteile besitzen:

1. Das Auflösungsvermögen ist, ähnlich wie bei den Derivativerfahren, wesentlich größer.

2. Da der Spitzenstrom wieder auf Null absinkt ergeben sich günstige Grenzverhältnisse bei der Bestimmung der Elemente nebeneinander.

3. Irreversibel reduzierbare Ionen geben keine oder nur sehr geringe Spitzenströme. Durch Verwendung geeigneter, die Reversibilität der Elektrodenreaktion beeinflussender Grundlösungen lassen sich daher zusätzliche Trennungseffekte erreichen. Ein Beispiel dafür ist die Bestimmung des Kupfers und des Bleis neben Indium in einer halogenid-freien Perchlorsäure (142), (346), in der die Reduktion des $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_x]^{+3}$ -Ions stark irreversibel ist.

β) Wege zur Empfindlichkeitssteigerung der gewöhnlichen Wechselstromverfahren. Eine Erhöhung der Empfindlichkeit wechselstrompolaro-

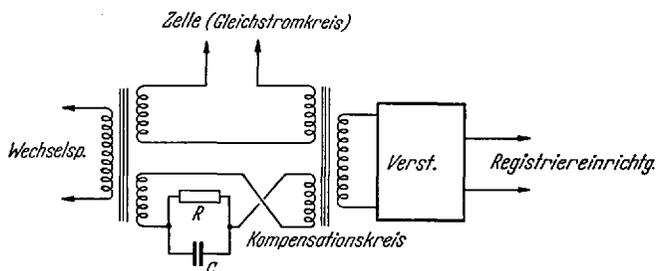


Abb. 16. Kompensation des Kapazitätsstromes in der Wechselstrompolarographie (142)

graphischer Verfahren ohne eigentliche Trennung des Faradayschen vom nichtfaradayschen Strom wurde auch hier durch Anwendung einer besonderen Kapazitätsstromkompensation und von Differentialverfahren versucht.

1. Die Kompensation des Kapazitätsstromes wurde in der Weise angegeben (142), daß der durch ein parallel geschaltetes RC -Glied (entspricht dem Ersatzschaltbild der polarographischen Zelle, s. oben) fließende Wechselstrom in einem Transformator mit zwei entgegengesetzt gewickelten Primärspulen von dem durch die zweite Wicklung fließenden Strom des Meßkreises subtrahiert wird (s. Abb. 16). Die in der Sekundärspule entstehende Spannung entspricht dann der Differenz der Ströme der beiden Stromkreise. Durch Einstufen der Widerstände R und Kapazitäten C des Kompensationskreises läßt sich in einem nicht zu großen Spannungsbereich der Stromspannungskurve eine beträchtliche Empfindlichkeitssteigerung durch die weitgehende Beseitigung des sonst erheblichen Grundstromes erreichen.

2. Die vorgeschlagene Differentialanordnung (375) in Verbindung mit der Wechselstromtechnik gestattet ebenfalls eine wirksame Kompensation des Grundstromes. Die Schaltung dazu zeigt Abb. 17. Man benötigt allerdings wieder zwei Tropfelektroden, die mit einer elektromagnetischen Tropfenkontrolle synchronisiert werden.

Analytische Anwendungen speziell in der Spurenanalyse haben beide Anordnungen bisher noch nicht gefunden.

Ein neuerer Vorschlag (214) sieht die Parallelschaltung einer Induktivität zur polarographischen Zelle vor. Im Resonanzfall herrscht zwischen

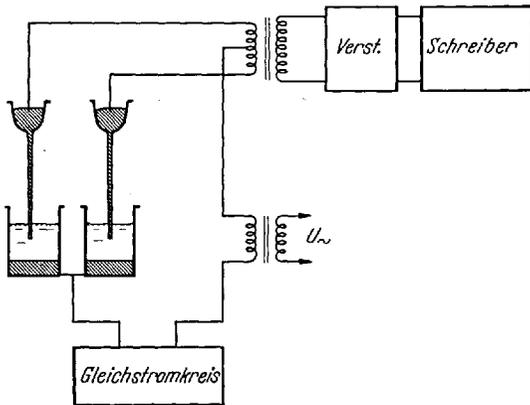


Abb. 17. Differentialanordnung in der Wechselstrompolarographie (375)

den Kapazitätsstrom und dem durch die Induktivität fließenden Wechselstrom eine Phasenverschiebung von 180° , wodurch sie sich gegenseitig aufheben. Eine Verringerung des Grundstromes um den Faktor 2 bis 3 soll auf diese Weise erreichbar sein.

γ) Phasenempfindliche Meßanordnungen. Interessante Möglichkeiten zur Herabsetzung

des nichtfaradayschen Stromes ergeben sich, wenn man die Phasenverhältnisse zwischen dem Faradayschen und dem nichtfaradayschen Anteil berücksichtigt (44), (280).

Legt man nämlich an einen Kondensator mit einem parallel dazu geschalteten Widerstand eine sinusförmige Wechselspannung, so hat er

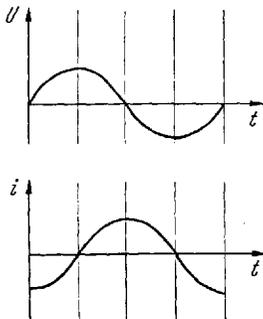


Abb. 18. Die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung am Kondensator

bekanntlich seine maximale Spannung erreicht, wenn der Stromfluß durch den Widerstand gleichzeitig Null wird. Umgekehrt erreicht bei der Entladung des Kondensators der Strom im Widerstand ein Maximum wenn die Spannung des Kondensators auf Null abgesunken ist (s. Abb. 18). Zwischen Strom und Spannung herrscht also, wie aus Abb. 18 hervorgeht, eine Phasenverschiebung von 90° .

Bei der Übertragung dieser vereinfachten Darstellung auf die Verhältnisse der polarographischen Zelle ist noch der Einfluß des äußeren Widerstandes, d. h. der Summe von Lösungs-, Kapillar- und Meßwiderstand zu berücksichtigen. Die tatsächlichen Strom- und Spannungsgrößen und ihre Phasenverhältnisse lassen sich daher, wie schon gesagt, nur durch vektorielle Rechnung bestimmen. Es stellte sich dabei heraus (35), daß der Phasenwinkel zwischen Faradayschem Strom und dem Potential

der Doppelschicht (bzw. dem nichtfaradayschen Strom) bei der Reaktion Cd^{+2}/Cd^0 etwa 45° beträgt. Die oben angegebenen Ersatzvorstellungen stellen also bestenfalls nur eine Annäherung an die physikalisch-chemische Wirklichkeit dar. Unabhängig davon ist, was für die praktische Anwendung von Bedeutung ist, der Phasenwinkel zwischen der angelegten Wechselspannung und dem nichtfaradayschen Strom 90° .

Eine getrennte Messung phasenverschobener Ströme läßt sich mit phasenabhängigen Gleichrichtern erreichen. Ihre Wirkungsweise ist die folgende: Die Ventilwirkung eines mechanischen oder elektronischen Gleichrichters wird im Rhythmus einer Wechselspannung auf geeignete Weise umgekehrt.

Ist diese Steuerspannung in Phase mit der zu messenden Wechselspannung (a) so werden, wie aus Abb. 19 hervorgeht, beide Halbwellen gemessen (b), und es tritt eine resultierende Gleichspannung (i_{Gl}) auf.

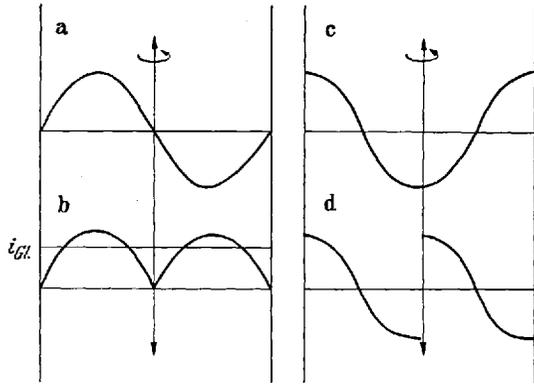


Abb. 19 a—d. Arbeitsweise des phasenempfindlichen Gleichrichters [nach (154)]. \updownarrow Umkehrung der Ventilwirkung des Gleichrichters

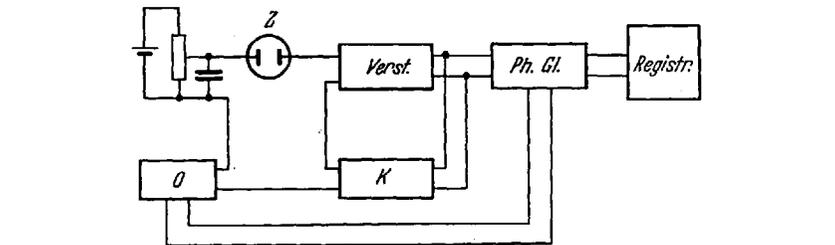


Abb. 20. Blockschaltbild des Wechselstrompolarographen mit phasenempfindlicher Gleichrichtung nach Jessor (153)

Sind dagegen beide Wechselspannungen um 90° phasenverschoben (c), so kompensieren sich die beiden Halbwellen der zu messenden Wechselspannung und es fließt kein Gleichstrom (d).

Da zwischen i_c und der angelegten Wechselspannung die Phasenverschiebung 90° beträgt, wird mit einer solchen Anordnung die Grundstromkomponente weitgehend unterdrückt. Die Faradaysche Komponente mit ihrer Phasenverschiebung von nur etwa 45° (s. oben) wird dagegen nur um den Faktor $1/\sqrt{2}$ abgeschwächt. Insgesamt bringt dieses

Meßprinzip damit eine wesentliche Verbesserung des für die Empfindlichkeit allein wichtigen Verhältnisses i_F/i_C .

Ein Wechselstrompolarograph mit phasenabhängiger Gleichrichtung wurde zuerst von JESSOP (154) angegeben und ist unter der Bezeichnung Univector im Handel erhältlich¹. Den Aufbau des Gerätes zeigt Abb. 20. Der Oszillator *O* steuert den phasenabhängigen Gleichrichter (*Ph. Gl.*) und liefert gleichzeitig die der polarographischen Zelle zu überlagernde

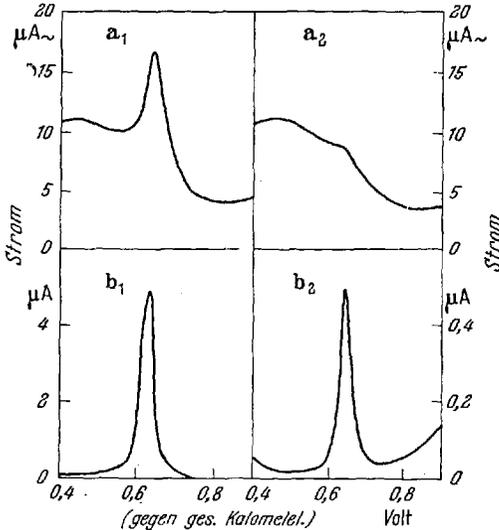


Abb. 21 a u. b. Wechselstrompolarogramme von Cadmium: Einfluß der phasenempfindlichen Gleichrichtung [nach (118)]. Cd in 1 m KCl + 0,01 m HCl. a konventionelle Wechselstrompolarogramme; b Univector Polarogramme; 1 = 10^{-4} m Cd^{++} , 2 = 10^{-5} m Cd^{++}

Wechselspannung. Der Kompensationskreis *K* (153) liefert zusätzlich eine der vorgegebenen Wechselspannung U_{\sim} gleichphasige, dem Spannungsabfall am äußeren Widerstand R_A (s. oben) entsprechende Spannung, wodurch an der polarographischen Zelle eine stets gleichgroße Wechselspannungsamplitude liegt. Die lineare Konzentrationsproportionalität der Spitzenströme wird dadurch erheblich verbessert. Von HAYES und BAUER (118) wurde dieses Gerät in seiner Wirkungsweise mit einem konventionellen Wechselstrompolarographen verglichen. Die Eliminierung des Grundstromes ist vollständig. Man erhält eine etwa 10- bis 100fache höhere Empfindlichkeit, so daß wenigstens noch 10^{-6} m Lösungen zu bestimmen sind (s. Abb. 21).

Eine andere Ausführung eines Wechselstrompolarographen in Brückenschaltung mit phasenempfindlicher Anzeige wurde von TAKAHASHI und NIKI beschrieben (345). Über eine Verbesserung dieses Gerätes durch Einbau einer automatischen Kapazitätsstromkompensation s. (349).

b) Verfahren, die auf der Nichtlinearität der Faradayschen Impedanz beruhen. Betrachten wir unser Ersatzschaltbild der polarographischen Zelle, so haben wir in dem Faradayschen Widerstand den Widerstandsanteil, dessen Größe durch die elektrochemischen Vorgänge an

¹ Firma: Cambridge Instruments Company, Ltd., London (England).

der Elektrode gegeben ist. Ohne auf die genauen in diesem Zusammenhang weniger interessierenden Gründe einzugehen¹, verhält sich dieser Widerstand im Gegensatz zum kapazitiven Widerstand wie ein sogenannter „nichtlinearer Widerstand“. Das charakteristische eines solchen Widerstandes ist, daß die Abhängigkeit zwischen Strom und Spannung nicht mehr durch eine einfache Beziehung darzustellen ist, sondern etwa durch eine ganze rationale Funktion der allgemeinen Form:

$$U = a_0 + a_1 i + a_2 i^2 + \dots \quad (a_0, a_1, a_2, \dots = \text{Koeffizienten}). \quad (10)$$

Diese Funktion wird im einfachsten (linearen) Fall mit $a_0, a_2, a_3, \dots = 0$ zum Ohmschen Gesetz. Das eigentümliche im Verhalten eines solchen Widerstandes tritt besonders bei der Einwirkung eines Wechselstromes hervor. Setzt man nämlich in obige Gleichung für $i = i_0 \cdot \sin \omega t$, den einfachsten Ausdruck für einen Wechselstrom, ein, so erhält man unter Berücksichtigung von $\sin^2 \omega t = \frac{1 - \cos 2\omega t}{2}$:

$$U = (a_0 + \frac{1}{2} a_2 i_0^2) + (a_1 i_0 \sin \omega t) - (\frac{1}{2} a_2 i_0 \cdot \cos 2\omega t). \quad (11)$$

Es ergibt sich also, daß beim Durchgang eines Wechselstromes durch einen nichtlinearen Widerstand außer einer im Rhythmus der angelegten Frequenz schwankenden Wechselspannung (2. Klammer) eine Gleichspannung (1. Klammer) und Spannungskomponenten mit höheren Frequenzen (Oberwellen 2, 3 ω , 3. Klammer und folgende) auftreten.

Sämtliche Effekte lassen sich nun auch in der Tat beim Anlegen einer Wechselspannung an eine polarographische Zelle beobachten, wobei die normale Wechselstrompolarographie sich ausschließlich mit der Messung der gesamten Faradayschen Impedanz begnügte, ohne auf die durch ihre Nichtlinearität bedingten Besonderheiten Rücksicht zu nehmen.

Das Auftreten einer Gleichspannung an Elektroden, die von Wechselströmen durchflossen werden, wurde von DOSS und AGARWAL (84) entdeckt und von ihnen als „redoxkinetischer Effekt“ bezeichnet. In Abgrenzung der beiden anderen Erscheinungen an Faradayschen Widerständen trifft die von OLDHAM (267) gewählte Bezeichnung „Faradaysche Gleichrichtung“ gut den Sachverhalt und wird daher heute meist benützt. Sie ist die Grundlage der Radiofrequenz-Polarographie, die weiter unten ausführlich besprochen wird.

Wenden wir uns nun zuerst den durch das Auftreten höherer, ganzzahliger Vielfache der Grundfrequenz, den Harmonischen oder Oberwellen, bedingten Erscheinungen und den aus ihnen abgeleiteten Techniken zu.

a) Oberwellen-Wechselstrompolarographie. Die Verzerrung sinusförmiger Wechselströme beim Durchgang durch eine polarographische Zelle

¹ Siehe dazu etwa VAN CAKENBERGHE (54), OLDHAM (267), (268) und weiter unten.

bei gleichzeitig stattfindenden elektrochemischen Reaktionen wurde qualitativ bereits sehr früh durch die Beobachtungen der Form der Wechselfspannung am Oszillographen festgestellt (245). VAN CAKENBERGHE (54) bestimmte mit Hilfe eines frequenzselektiven Filters den Nullpunkt der ersten Oberwelle, der, wie sich theoretisch zeigen läßt, im Falle einer reversiblen Elektrodenreaktion dem polarographischen Halbstufenpotential entspricht. Bei geringfügig irreversiblen Reaktionen läßt sich aus der Verschiebung dieses Nullpunktpotentials gegen das Halbstufenpotential, das nach dieser Methode auf einige ZehntelmV genau zu bestimmen ist, der Durchtrittsfaktor¹, der für die elektrochemische Reaktionskinetik von großem Interesse ist, bestimmen. Das Verfahren wurde von H. BAUER und ELVING (34) experimentell verbessert, und zur Bestimmung des Durchtrittsfaktors weiter ausgebaut.

Zu analytischen Zwecken wurde die Messung der 1. Oberwelle (=2. Harmonische) von BAUER (31) vorgeschlagen. Da, wie bereits gesagt, der nichtfaradaysche Strom keine oder nur geringe Oberwellenanteile enthält, ist die Empfindlichkeitssteigerung im Vergleich zur konventionellen Wechselstrompolarographie beträchtlich. In verschiedenen theoretischen Untersuchungen zur Wechselstrompolarographie wurde das Auftreten von Oberwellen berücksichtigt (227), (312). OLDHAM (268) bezeichnete diesen Vorgang als „Faradaysche Verzerrung“ (faradaic distortion). SMITH und REINMUTH (325) wandelten die allgemeinen Ergebnisse von SENDA und TACHI (312) für die erste Oberwelle ab und erhielten folgende (hier vereinfachte) Gleichung für die Amplitude der ersten Oberwelle beim Halbstufenpotential:

$$I_{(1)} = k \cdot n^3 \cdot c \cdot \sqrt{\omega} \cdot (U_{\sim})^2 \quad (12)$$

(k ist eine u. a. von D , T , R und F abhängige Konstante).

Aus der Gleichung geht hervor, daß die Amplitude der ersten Oberwelle außer von der Frequenz vor allem vom Quadrat der angelegten Wechselfspannung abhängig ist. Für die höheren Oberwellen ergibt sich entsprechend (254):

$$I_m = k' \cdot U_{\sim}^{(m+1)}, \quad (13)$$

worin m die fortlaufende Nummer der Oberwelle und k' eine Konstante bedeutet. Diese Abhängigkeit bringt es mit sich, daß der Gehalt der höheren Oberwellen erst mit größerer Amplitude der angelegten Wechselfspannung erheblich ansteigt. Da, wie Gl. (10) zeigt, die Amplitude der Oberwelle linear proportional der Konzentration c des Depolarisators ist², kann ihre Messung zu analytischen Zwecken herangezogen werden.

¹ Näheres über den Durchtrittsfaktor s. bei VETTER [(360), S. 100, 119].

² Voraussetzung dafür ist auch hier wieder (s. oben) daß die Summe der Außenwiderstände gleich Null ist. In allen anderen Fällen bekommt man ohne Korrektur des Spannungsabfalls an den Außenwiderständen gekrümmte Eichkurven für größere Konzentrationsbereiche.

Bei der praktischen Ausführung der Oberwellenpolarographie geht man wieder von der allgemeinen Schaltung des Wechselstrompolarographen aus, wie sie Abb. 14 zeigte. Der Einbau eines zusätzlichen Filters oder selektiven Verstärkers zwischen R_A und dem N. F.-Verstärker ist die

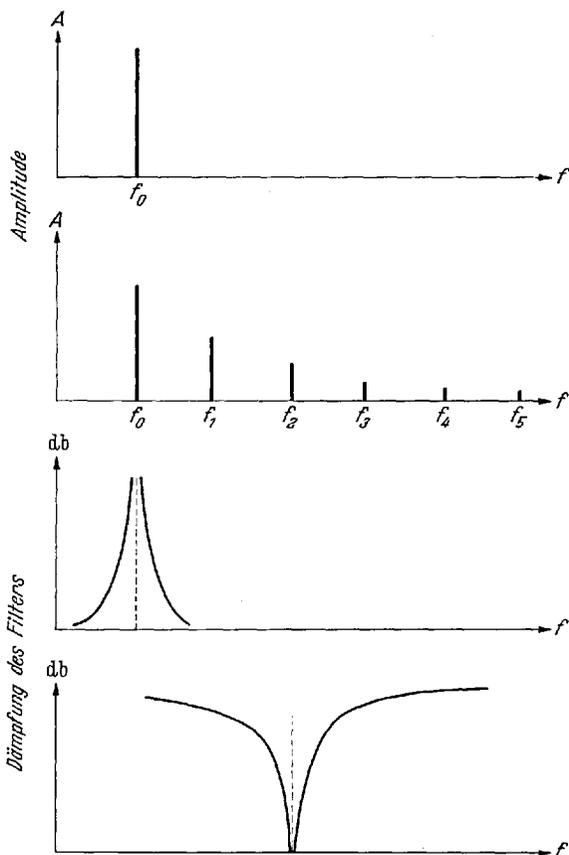


Abb. 22. Meßprinzipien der Oberwellen-Wechselstrompolarographie (f = Frequenz)

einzig notwendige Ergänzung der Anordnung. Die Messung der Oberwellen läßt sich nun auf zwei Wegen (s. Abb. 22) durchführen:

I. Durch Verwendung eines für die angelegte Grundfrequenz f_0 undurchlässigen Filters wird die Summe sämtlicher Oberwellen gemessen (253). Die mit einem derartigen Sperrfilter erreichbare Verringerung des Grundstromes zeigt Abb. 23. Es läßt sich im Vergleich zur normalen Wechselstrompolarographie eine etwa 10- bis 20fach höhere Empfindlichkeit der Bestimmung erzielen.

II. Ein auf eine bestimmte Frequenz einstellbares Filter gestattet die Messung der einzelnen Oberwellen im Frequenzgemisch (31), (252),

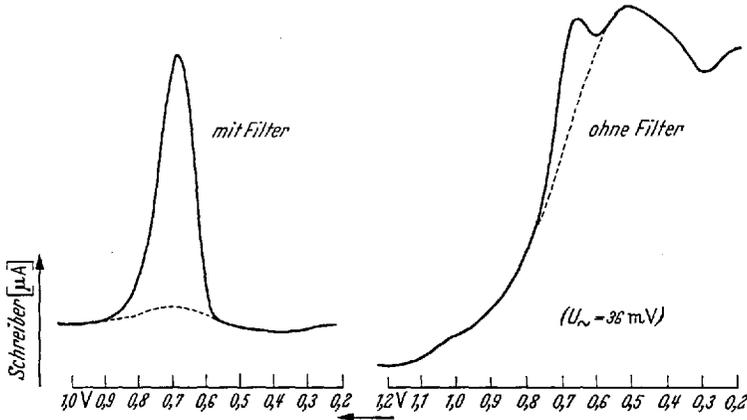


Abb. 23. Oberwellenpolarographie: Wirkungsweise des Sperrfilters (253). 9,3 µg In³⁺ in 0,5 m HCl - $f_0 = 48$ Hz

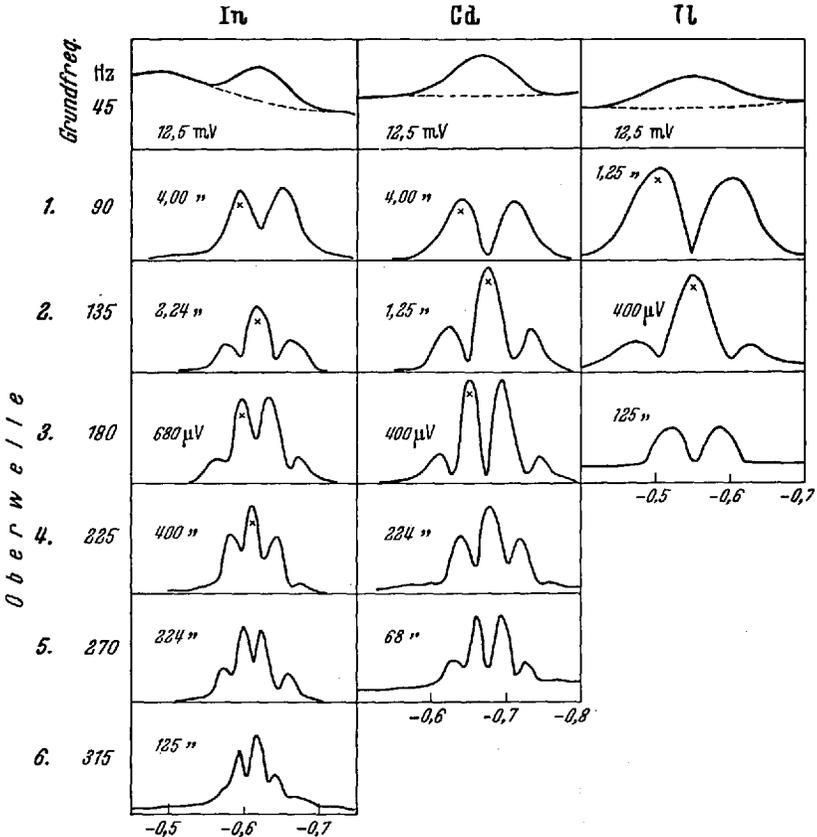


Abb. 24. Die Oberwellenpolarogramme von In, Cd und Tl. Grundlösung, Gehalt: (µg/ml) In 0,5 m HCl 9,3; Cd 0,5 n HClO₄ 10; Tl 1 m HClO₄ 22,8. Die in der Abbildung enthaltenen Spannungsangaben entsprechen einem Drittel des Vollausschlages im Abbildungsmaßstab [nach (254)]

(325). Abb. 22 enthält die Dämpfungskurven der für beide Verfahren notwendigen Selektionsmittel. Während Filter für Verfahren I zwar experimentell einfach zu erstellen sind, bringt aber die Messung der einzelnen Oberwellen unter Umständen eine höhere Selektivität der Bestimmung (252), da, wie schon Gl. (11) für die erste Oberwelle zeigte, eine starke Abhängigkeit zwischen n , der elektrochemischen Wertigkeit und dem Oberwellengehalt besteht. Tabelle 1 enthält nun als Beispiel die Größe der einzelnen Oberwellen bezogen auf die Stärke des mit der Grundfrequenz erhaltenen Spitzenstromes. Abb. 24 zeigt die Gestalt der Oberwellenpolarogramme für einige Elemente (252). Ähnliche Ergebnisse für die 2. und 3. Oberwelle wurden von PAYNTER u. REINMUTH (272) erhalten.

Man erkennt die zunehmende Aufspaltung der ursprünglichen Spitzenströme mit den besonders ausgeprägten Minima der 1. und 3. Oberwelle, sowie den Maxima der 2. und 4. Oberwelle. Sie liegen jeweils bei den Werten für das Halbstufenpotential des Depolarisators.

Die fast völlige Eliminierung des Grundstromes ist aus Abb. 24 ebenfalls ersichtlich. Die Bestimmungsgrenze dieser Verfahren, die vorläufig noch vorwiegend durch instrumentelle Mängel bedingt sein dürfte, liegt in etwa 10^{-7} m Lösung. Sie wird

Tabelle 1. Der Oberwellengehalt verschiedener Elektrodenreaktionen [nach (254)]

Element	Tl ⁺	U ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Su ⁺⁺	Pb ⁺⁺	Te ⁺⁺	In ⁺⁺	Bi ⁺⁺	Sb ⁺⁺
	1 m HClO ₄ + 0,02 m HCl	0,05 m ADTA + 0,2 m Na-acetat	1 m HClO ₄ + 0,02 m HCl	1 m HCl + 5 m NH ₄ Cl	1 m HClO ₄ + 0,02 m HCl	1 m NH ₄ OH + 1 m NH ₄ Cl	0,5 m HCl	1 m HCl	1 m HCl
Oberwelle	22,8 µg/ml	20,0 µg/ml	10,0 µg/ml	20,0 µg/ml	20,0 µg/ml	10,0 µg/ml	9,3 µg/ml	100,0 µg/ml	20,0 µg/ml
1.	32,5	26,5	43,1	43,5	52,5	35,0	68,0	42,0	46,0
2.	10,5	6,2	24,1	22,3	28,0	20,1	43,5	16,5	29,5
3.	0,9	1,0	7,4	6,3	9,1	11,2	18,0	6,7	8,0
4.			3,2	3,0	3,2		10,2	3,3	5,6
5.			0,8	1,1	1,4		4,9	1,6	3,0
6.				0,6			2,3	0,6	2,1
7.				0,3			0,8		
8.							0,3		

Arbeitsfrequenz: 45 Hz; $U_{\omega} = 36$ mV; Angabe der Oberwellen in Prozent des mit der Grundfrequenz erhaltenen Spitzenstromes.

vor allem mitbestimmt durch die Eigenschaften der Doppelschichtkapazität, die sich im idealen Falle wie ein linearer Widerstand verhalten sollte. Bisher zwar noch unzureichende Beobachtungen (252) sprechen aber dafür, daß auch durch die Doppelschichtkapazität eine gewisse Verzerrung des durch die Zelle fließenden Wechselstromes bewirkt wird, wodurch die Möglichkeiten zur Trennung vom Faradayschen Strom begrenzt werden.

Die Oberwellenpolarographie wird vor allem auf Grund der Einfachheit der Meßanordnung für viele analytische Anwendungen geeignet sein. Sie besitzt alle Vorteile der konventionellen Wechselstrompolarographie, ist aber wie diese auf reversiblen Elektrodenreaktionen beschränkt. Ihre

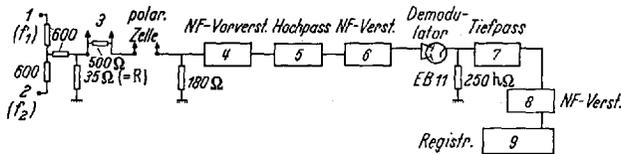


Abb. 25. Meßanordnung zur Intermodulations-Polarographie. 1, 2 NF-Generatoren (Ausgang 600 Ω); 3 elektronischer Gleichspannungs-Generator; 4 Philips GM 4574/04; 5, 7 LC-Glieder; 6 Grundig RV 54; 8 NF-Verstärker, Ausgang niederohmig; 9 Gleichrichter-, Dämpfungs- und Registriereinrichtung [nach (257)]

höhere Empfindlichkeit und Selektivität macht sie aber der konventionellen Wechselstrompolarographie und möglicherweise den auf phasenabhängiger Gleichrichtung beruhenden Verfahren überlegen.

β) *Intermodulationspolarographie* (257). Die Nichtlinearität des Faradayschen Widerstandes gestattet nun Verfahren, die ganz allgemein in der Elektrotechnik zur Messung nichtlinearer Widerstände herangezogen werden, für polarographische Zwecke zu verwenden. Intermodulationsmessungen beruhen darauf, daß zwei in einem gewissen Abstand voneinander liegende Frequenzen (f_1 , f_2) von denen die niedrigere die größere Amplitude besitzt, in einem nichtlinearen Widerstand in der Weise aufeinander einwirken, daß die Höhere durch die Niedere moduliert wird. Aus dem Frequenzgemisch entsteht also nach Abtrennung der tieferen Frequenz (Hochpaß der Abb. 25) die durch letztere modulierte höhere Frequenz, deren Modulationsspannung in geeigneter Weise gemessen wird. Abb. 25 zeigt die Meßanordnung zur Intermodulations-Polarographie.

Für polarographische Zwecke erweist sich die Verwendung niederer Frequenzen ($f_1=3$ bis 30 Hz, $f_2=50$ bis 150 Hz) als günstig. Die entstehenden Intermodulations-Polarogramme sind verhältnismäßig kompliziert und von den gewählten Frequenzen abhängig (s. Abb. 26).

Die Spitzenhöhen sind der Konzentration proportional und können daher zur quantitativen Bestimmung herangezogen werden. Wird die Amplitude einer Wechselspannung gleich Null, so bilden sich keine Intermodulations-Polarogramme mehr aus. Da der Kapazitätsstrom

wieder weitgehend eliminiert ist, dürfte die Empfindlichkeit der Intermodulations-Polarographie größer als die der gewöhnlichen Wechselstrompolarographie sein. Eingehende Untersuchungen und analytische Anwendungen dieses Verfahrens liegen bisher noch nicht vor.

γ) Radiofrequenz-Polarographie. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Verfahren wird bei der Radiofrequenz-Polarographie die Faradaysche Gleichrichtung und die Messung der durch sie bedingten Veränderung des mittleren Elektrodenpotentials für polarographisch-analytische Zwecke herangezogen. Diese Faradaysche Gleichrichtung kommt im Falle einer rein diffusionskontrollierten Elektrodenreaktion auf folgende Weise zustande (19): Abb. 27 zeigt die Veränderung der

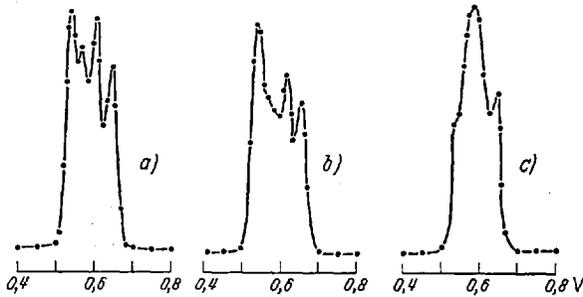


Abb. 26 a—c. Intermodulationspolarogramme des Indiums (9,3 $\mu\text{g/ml}$). Frequenzen f_1 : a 4, b 7, c 20 Hz; f_2 : a, b 70, c 95 Hz. — Wechselspannung an R: $U_1=16$ mV, $U_2=12$ mV. Abszisse: Spannung gegen Bodenquecksilber [nach (257)]

Konzentration eines reduzierbaren Ions in der Umgebung des Halbstufenpotentials. Aus dem Verlauf der Kurve erkennt man, daß eine plötzliche zusätzliche Polarisation durch eine kleine sinusförmige Wechselspannung nur dann zu keiner Veränderung der mittleren Konzentration des Depolarisators führt, wenn der Mittelwert der angelegten Wechselspannung genau mit dem Halbstufenpotential übereinstimmt.

In allen anderen Fällen (z. B. Abb. 27) erzwingt die angelegte Wechselspannung eine Verschiebung der mittleren Konzentration um Δc , deren Größe außer von der Dauer der Einwirkung der zusätzlichen Polarisationsspannung von der Lage an der Stromspannungskurve, die ja im wesentlichen nebenstehender Kurve entspricht, abhängt. Unterbricht man nun periodisch die einwirkende polarisierende Wechselspannung etwa durch Modulation mit einer Rechteckspannung, so wird sich Δc im gleichen Rhythmus ändern, was dem Auftreten eines entsprechenden Rechteckstromes gleichkommt¹. Die Größe dieser Rechteckspannung wird sich mit dem Potential der angelegten Gleichspannung ändern.

¹ Jede Veränderung von c führt zu einer entsprechenden Veränderung des Stromflusses.

Unter Berücksichtigung des oben über den Gang der Veränderung von Δc gesagten wird ein rein diffusionsbedingtes R.F.-Polarogramm die Gestalt der 2. Ableitung einer normalen gleichstrompolarographischen Kurve besitzen.

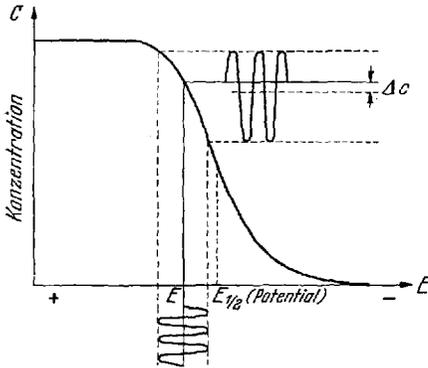


Abb. 27. Faradaysche Gleichrichtung (diffusionskontrollierte Reaktionen) [nach (19)]

Bedingt durch die angewandten hohen Frequenzen der Polarisationswechselspannung (100 kHz bis 1 MHz) kann eine Elektrodenreaktion auch dann noch weitgehend kinetisch bedingt¹ sein, wenn im konventionellen Polarogramm eine reversible Stufe erscheint. In solchen Fällen erklärt sich dann das Zustandekommen eines Radiofrequenz-Polarogramms durch

die Berücksichtigung der unterschiedlichen Potentialabhängigkeit der Geschwindigkeiten der elektrochemischen Teilreaktionen, der sog. Hin- und Rückreaktion. Die Potentialabhängigkeit beider Reaktionen folgt im

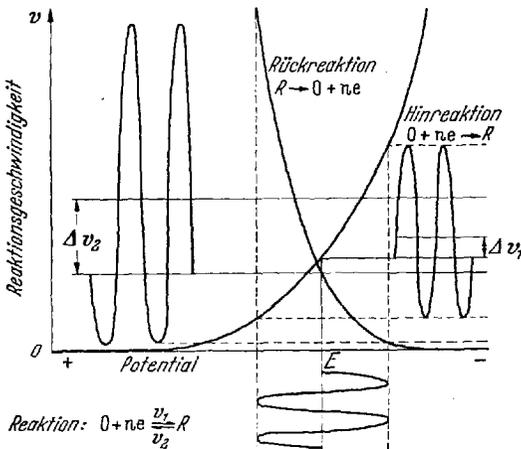


Abb. 28. Faradaysche Gleichrichtung (kinetisch kontrollierte Reaktionen) [nach (19)]

allgemeinen einfachen Exponentialfunktionen der Form (196):

$$v_1 \sim \exp \frac{\alpha n F E}{RT} \quad (14)$$

und

$$v_2 \sim \exp \frac{(1-\alpha) n F E}{RT}, \quad (15)$$

worin α der Durchtrittsfaktor ist.

Ist $\alpha \neq 0,5$, was für die Mehrzahl der Fälle zutrifft (25), so ergeben sich etwa für den Vorgang $0 + ne \rightleftharpoons R$ zwei verschiedene Funktionen der Abhängigkeit

der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten vom Potential E , wie sie Abb. 28 mit $\alpha < 0,5$ für den Reduktionsvorgang zeigt (19).

Im Falle der kinetisch bedingten Reaktionen bewirkt eine analog zu oben eingelegte Polarisationsspannung nun zwar keine Verschiebung der

¹ Das System folgt nicht mehr den Konzentrationsänderungen wie oben beschrieben, es ist „langsamer“. Die Durchtrittsreaktion wird mitbestimmend für die Polarisationsstromstärke.

mittleren Konzentration mehr, dagegen wird jetzt aber in entsprechender Weise die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit für beide Teilreaktionen unterschiedlich beeinflusst, so daß insgesamt bei Anwendung einer modulierten Polarisationsspannung eine der Konzentrationsverschiebung entsprechende Verschiebung der mittleren Reaktionsgeschwindigkeit resultiert. Mit $\alpha < 0,5$ erhält man eine Erniedrigung, mit $\alpha > 0,5$ eine Erhöhung des Diffusionsstromes, wie die entsprechenden Größen für Δv aus Abb. 28 erkennen lassen¹. Im Gegensatz zu den rein diffusionsbedingten Vorgängen tritt ein Maximum der Einwirkung beim Halbstufenpotential

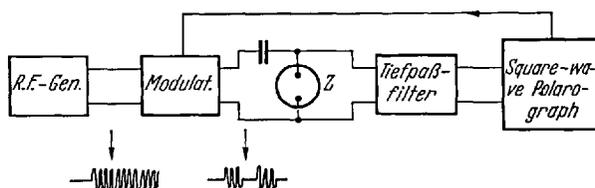


Abb. 29. Anordnung zur RF-Polarographie (18)

auf. Das Radiofrequenz-Polarogramm wird daher in diesem Falle die allgemeine Form der ersten Ableitung einer polarographischen Kurve besitzen.

Die Meßanordnung der von BARKER (18) entwickelten R.F.-Polarographie zeigt schematisch Abb. 29. Grundgerät ist der Square-wave-Polarograph (s. unten), der sowohl die zur Modulation des HF-Stromes im Modulator notwendige Spannung abgibt, als auch die an der polarographischen Zelle infolge der Faradayschen Gleichrichtung auftretende Modulationsspannung mißt. Die an der polarographischen Zelle anliegende Gleichspannung E wird ebenfalls vom Square-wave-Polarograph vorgegeben.

Das Tiefpaßfilter zwischen Zelle und Square-wave-Polarograph dient zur Vermeidung einer Demodulation des HF-Stromes durch die elektronischen Schaltkreise des Polarographen.

Die tatsächlich beobachteten RF-Polarogramme liegen in ihrem Aussehen zwischen den beiden oben beschriebenen Idealfällen. Sie lassen sich in ihrer Form durch die Grundlösung weitgehend beeinflussen und variieren außerdem von Element zu Element.

Auf Grund der Gestalt der Polarogramme lassen sich oft einzelne Elemente unterscheiden. Die Empfindlichkeit ist wegen der weitgehenden Beseitigung der Störungen durch den sich linear verhaltenden Kapillareffekt (s. S. 361) größer als die der Square-wave-Polarographie und beträgt für irreversible Elektrodenreaktionen etwa 10^{-7} m, für

¹ Die Diffusionsstromverschiebung ergibt sich aus der Differenz von Δv_1 und Δv_2 . Im Falle der Abb. 28 ($\alpha < 0,5$) wird der durch den Reduktionsvorgang gegebene Diffusionsstrom herabgesetzt.

reversible etwa 10^{-8} m. Die Empfindlichkeit der Anordnung ist vorwiegend durch die Eigenschaften des elektronischen Meßkreises gegeben und im Prinzip noch zu steigern. Die Auflösung ist wie Abb. 30 zeigt, besser als in der Square-wave-Polarographie.

c) **Square-wave-Polarographie.** $\alpha)$ *Allgemeines.* Bei der bisher behandelten Wechselstrom-Polarographie wurde der Strom stets über viele Perioden gemittelt und die bei Wechselspannungen übliche effektive

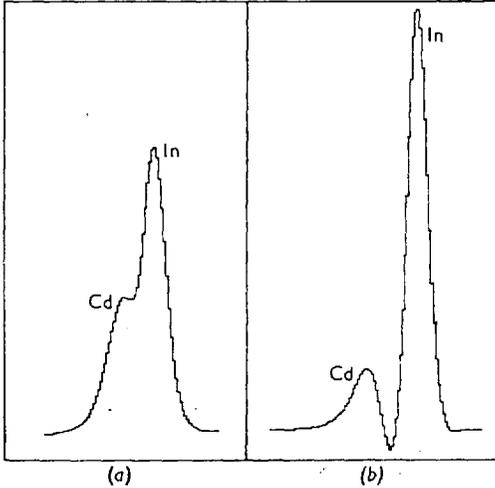


Abb. 30 a u. b. Square-wave- (a) und RF-Polarogramm (b) von $4 \cdot 10^{-8}$ m In^{+3} und $8 \cdot 10^{-8}$ m Cd^2 (Radiofrequenz: 400 kHz) [nach (17)]

Stromstärke gemessen. Die Vorgänge an der Elektrode während einer Periodendauer interessieren in der Regel nicht. Bei der Square-wave-Polarographie nach BARKER-JENKINS (28) überlagert man nun der Zelle zwar auch eine periodische Wechselspannung, man arbeitet aber jetzt nicht mehr mit sinusförmigen sondern mit rechteckförmigen (= „square-wave“) Impulsen. Der Vorteil dieser Impulsform tritt zutage, wenn man den Verlauf der nach Anlegen

einer Rechteckspannung durch die polarographische Zelle fließenden Ströme während der Dauer eines Rechteckimpulses (s. Abb. 31) betrachtet.

Der plötzliche Spannungsanstieg bedingt einen Zellstrom, der sich wieder aus einer Faradayschen und nichtfaradayschen Komponente zusammensetzt. Betrachtet man die zeitliche Abnahme beider Ströme während des konstanten Verlaufes des Rechteckimpulses für sich, so sieht man, daß der durch die Polarisationserscheinungen bedingte Faradaysche Strom (c) wesentlich langsamer abnimmt als der einer Kondensatorentladung entsprechende nichtfaradaysche Strom (b). Ein Vergleich der Zeitabhängigkeit beider Ströme zeigt, daß nach τ der nichtfaradaysche Strom i_c praktisch auf Null abgesunken ist, während i_F noch einen beträchtlichen Wert besitzt. Verfügt man nun über geeignete Meßgeräte, die gewissermaßen intermittierend den Strom nach der Zeit τ messen, so wird der in diesem Zeitpunkt gemessene Strom im wesentlichen nur von dem durch die Elektrodenreaktion bedingten Faradayschen Strom herrühren. Eine elegante und sichere Beseitigung des kapazitiven Grundstromes läßt sich so erreichen.

β) *Apparative Einrichtung* (18), (21), (28), (56). Bei der praktischen Ausführung der Square-wave-Polarographie verwendet man nun keine idealen Rechteckimpulse sondern solche mit einer geringen Dachschräge (s. Abbildung 31, d) und zwar aus folgendem Grund: Während der Einwirkung eines Rechteckimpulses ändert sich etwas die Oberfläche der Elektrode auch wenn man, wie weiter unten näher ausgeführt, kurz vor dem Tropfenfall mißt. Durch die Änderung der Oberfläche erhält man gemäß Gl. (4) (s. S. 340) bei konstantem Potential einen Ladungsstrom, der auch durch die intermittierende Strommessung nicht beseitigt wird. Die Anwendung der in der Gleichstrompolarographie üblichen linearen Gegenstromkompensation (s. S. 342) führt dann sinngemäß auf die Überlagerung von Rechteckspannungen angewandt, zu einer Abnahme der Impulsamplitude. Durch letztere entsteht dann ein zusätzlicher Ladungsstrom gemäß Gl. (5) (s. S. 340) der dem durch den Oberflächenzuwachs bedingten Strom entgegengesetzt gerichtet ist. Den Aufbau eines Square-wave-Polarographen zeigt Abb. 32.

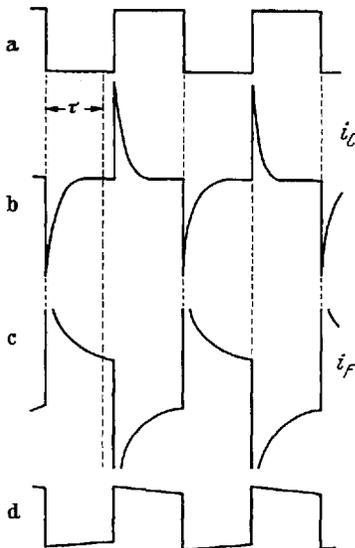


Abb. 31 a—d. Prinzip der Square-wave-Polarographie [nach (28)]

Die Rechteckspannung, aus instrumentellen Gründen trotz der Vorteile geringerer Frequenzen auf 225 Hz festgelegt, wird in einem Modulator (M) einer aus einem elektronischen Gleichspannungserzeuger G stammenden, langsam veränderlichen Gleichspannung aufgeprägt und an die Zelle, jede normale polarographische Zelle ist verwendbar, angelegt. Der durch die Zelle fließende Strom, der außer dem Wechselstromanteil noch einen Gleichstromanteil enthält, wird zur Trennung von letzterem durch einen

Filter → Verstärker → D

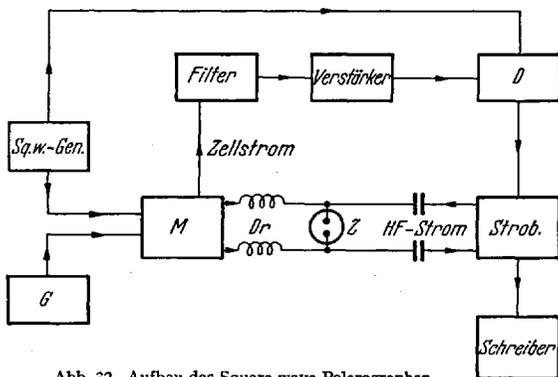


Abb. 32. Aufbau des Square-wave-Polarographen

Schreiber

Der durch die Zelle fließende Strom, der außer dem Wechselstromanteil noch einen Gleichstromanteil enthält, wird zur Trennung von letzterem durch einen

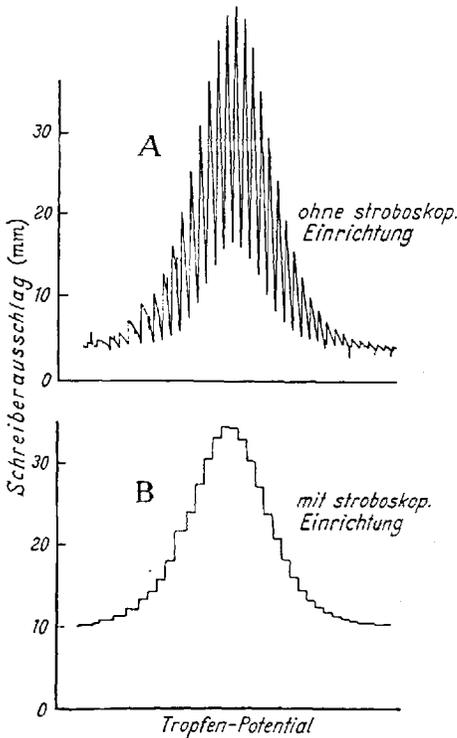


Abb. 33 A u. B. Stroboskopisches Square-wave-Polarogramm (21)

HF-Strom über zwei Trennkondensatoren durch die polarographische Zelle. Beim Abfallen des Tropfens ändert sich sprunghaft der Wechselstromwiderstand des Kreises, wodurch über einen regelbaren elektronischen Verzögerungskreis die Registriereinrichtung ein und aus geschaltet wird. Ein Eindringen der HF-Ströme in den eigentlichen Meßkreis wird durch die für hochfrequente Ströme undurchlässigen Drosseln D_r verhindert. Die von Filter kommende Wechselspannung wird nun auch nach weiterer Verstärkung in dem durch den Rechteckgenerator gesteuerten Detektor (D) nach der Zeit τ (s. Abb. 31) gemessen. Die auf diese Weise in einem bestimmten Teil der Impulsperiode ermittelten Werte

¹ Siehe vor allem die „Tastpolarographie“ (S. 386) und (376).

Filter geleitet, das nur für Wechselstrom durchlässig ist. Die Trennung der beiden Stromanteile gelingt am besten, wenn man sich zur Messung auf ein kleines Intervall der Tropfenlebensdauer kurz vor dem Tropfenabfall beschränkt, da während dieser Zeit die durch das Tropfenwachstum bedingte Änderung der Gleichstromkomponente am geringsten ist. Ein weiterer Vorteil dieser „stroboskopischen“ Technik liegt darin, daß die durch das Tropfenwachstum bedingten Veränderungen der Wechselstromamplitude ohne zusätzliche Dämpfungsglieder verzerrungsfrei beseitigt werden, da man ja bei jeweils nahezu konstanter Tropfenoberfläche mißt.

Abb. 33 zeigt den Unterschied zweier Square-wave-Polarogramme mit und ohne diese stroboskopische Registriertechnik. Dieses Prinzip verdient eine allgemeine Anwendung und wird auch bereits bei verschiedenen Verfahren benutzt¹.

Bei der praktischen Ausführung darf die Registriereinrichtung nur während des Meßintervalls eingeschaltet sein, was sich nur mit einem beträchtlichen Mehraufwand an Schaltelementen erreichen läßt. Beim Square-wave-Polarograph leitet man zu diesem Zweck einen schwachen

für den im polarographischen Stromkreis fließenden (Square-wave)-Wechselstrom gelangen schließlich mit der stroboskopischen Einrichtung (СТРОБ) in der oben beschriebenen Weise zur Registrierung. Weitere Zusatzeinrichtungen sind:

1. ein Oszilloskop, mit dem die Square-wave-Spannung zur Prüfung auf Frequenzkonstanz mit der Netzfrequenz verglichen wird und

2. eine Vorrichtung, durch die die Square-wave-Spannung erst jeweils kurz vor dem Meßvorgang an die Elektrode gelegt wird. Damit verbunden stellt sich die während der Meßpausen auf $-0,5$ V (entspricht etwa dem Potential des elektrokapillaren Nullpunktes) gehaltene Gleichspannung auf die entsprechende Größe ein. Durch dieses Abschalten der Gleichspannung während der Meßpausen sollen sich neben einer Verbesserung der Konstanz der Tropfzeit vor allem eine Verringerung der durch den sogenannten Kapillareffekt (s. unten) bedingten Unterschwankungen erreichen lassen.

Die Gesamteinrichtung eines Square wave Polarographen, es werden 58 Elektronenröhren für ein Gerät benötigt (28), ist somit wesentlich komplizierter als die eines gewöhnlichen Wechselstrom- oder gar Gleichstrompolarographen. Dennoch haben die heute kommerziell¹ hergestellten Geräte bereits eine gute Betriebskonstanz und eine einfache Bedienung, so daß sich bereits, wie Abschnitt ϵ) zeigt, zahlreiche analytische Anwendungen dieser polarographischen Technik ergeben haben.

Square-wave-Polarographen ähnlicher, z. T. etwas einfacherer Bauart wurden von HAMM (117), YASUMORI (337) und von GEERINCK u. a. (104) beschrieben.

γ) *Empfindlichkeit*. Die Square-wave-Polarographie ist wie jede Wechselstrompolarographie bei reversiblen Elektrodenreaktionen besonders empfindlich. Für diesen Fall ergibt sich (vereinfacht) für die Spitzenhöhe beim Halbstufenpotential (24):

$$i_{sp} = k \cdot U_{\square} \cdot c \cdot n^2 \cdot \sqrt{D} \quad (16)$$

(U_{\square} = Amplitude der angelegten Rechteckspannung).

Die Abhängigkeit der Spitzenstromstärke von der Konzentration und der angelegten Wechselspannung ist also die gleiche wie bei der Wechselstrompolarographie mit sinusförmiger Wechselspannung (s. S. 356).

Für geringfügig irreversible und vollständig irreversible Fälle sind die entsprechenden Gleichungen ebenfalls abgeleitet worden (24), (162), (228). Aus ihnen geht hervor, daß man mit irreversiblen Reaktionen außer einer Verbreiterung des Spitzenstromes eine etwa 20fache Verringerung der Spitzenhöhe erhält.

Die Empfindlichkeit der Square-wave-Polarographie ist nach Angaben von BARKER (18) für reversible Vorgänge etwa $4 \cdot 10^{-8}$ m, für

¹ Firma Mervyn Instruments, Woking, Surrey (England).

irreversible nur 10^{-6} m. Nach VON STURM (342) lassen sich bei einigen Elementen folgende Grenzkonzentrationen erreichen (s. Tabelle 2).

Die Erhöhung der Empfindlichkeit der Bestimmung im Vergleich zur normalen Wechselstrompolarographie ist also beträchtlich. Diese höchsten Empfindlichkeiten lassen sich aber nur unter einigen Voraussetzungen erreichen, nämlich:

1. Der Gesamtwiderstand des Meßkreises muß möglichst gering sein und

2. Störungen durch den sogenannten „Kapillareffekt“ müssen durch geeignete Maßnahmen herabgesetzt werden.

Tabelle 2. *Empfindlichkeit der Square-wave-Polarographie*
[nach (342)]

Element	Grenzkonzentration µg/ml	Erfassungsgrenze ¹ µg
Zn	0,07	0,007
Pb	0,01	0,004
Cd	0,005	0,001
In	0,005	0,0015
Tl	0,04	0,01
Mn	0,1	0,01

¹ Unter Verwendung einer Mikrozele von 0,05 ml.

Wie SCHMIDT und v. STACKELBERG (331) zeigten, ist für diese Aufladung der Doppelschichtkapazität der Ohmsche Gesamtwiderstand des Stromkreises von großer Bedeutung. Für die Zeitabhängigkeit des Ladestromes eines Kondensators C ergibt sich:

$$i_C = \frac{E}{R} \cdot e^{-t/RC}, \quad (17)$$

(worin E die angelegte Spannung und R der Ohmsche Gesamtwiderstand ist).

Um bei der Square-wave-Polarographie diesen Ladestrom vernachlässigen zu können, muß sein Maximalwert auf wenigstens 1% abgesunken sein. Da dieser Maximalwert bei $t=0$ fließt, wird er:

$$i_C^{\max} = \frac{E}{R}. \quad (18)$$

Zur Zeit t_x soll er noch 1% dieses Wertes betragen, also

$$\frac{E}{R} e^{-t_x/RC} = \frac{1}{100} \cdot \frac{E}{R}. \quad (19)$$

Damit wird $t_x = -RC \cdot \ln \frac{1}{100} = 4,6 RC$. Bei einer Rechteckfrequenz f liegt die konstante Spannung während der Zeit $\frac{1}{2} \cdot f$ an der Doppelschicht. Diese Zeitspanne muß noch unter Berücksichtigung obiger Forderung

ad 1. Voraussetzung für die Durchführbarkeit des Prinzips des Square-wave-Polarographen ist die Tatsache, daß der nichtfaradaysche Strom i_c im Gegensatz zu i_F zum Zeitpunkt der Messung weitgehend abgeklungen ist. Je rascher die Aufladung (bzw. Entladung) der Doppelschicht erfolgt, um so größer ist der noch verbleibende Faradaysche Stromanteil und damit die Empfindlichkeit des Gerätes.

Wie SCHMIDT und v. STACKELBERG (331) zeigten, ist für diese Aufladung der Doppelschichtkapazität der Ohmsche Gesamtwiderstand des Stromkreises von großer Bedeutung. Für die Zeitabhängigkeit des Ladestromes eines Kondensators C ergibt sich:

länger sein als etwa $5 RC$. Die Mindestbedingung für die sinnvolle Anwendung des Square-wave-Polarographen ist somit:

$$5RC < \frac{1}{2}f \quad \text{bzw.} \quad RC < \frac{1}{10}f.$$

Mit $f = 225$ Hz und einer Doppelschichtkapazität von $4 \mu\text{F}$ (für größere Tropfen) ergibt sich für R :

$$R < \frac{1}{10 \cdot 4 \cdot 10^{-6} \cdot 222} \leq 111 \Omega.$$

Berücksichtigt man schließlich noch, daß die Zeit $\frac{1}{2}f$ eigentlich zu lang ist, der Meßvorgang setzt ja vor dem Impulsende ein, so ergibt sich, daß der Gesamtwiderstand in jedem Fall unter 100Ω liegen sollte. Da ein gewisser Mindestwiderstand stets durch die elektronische Meßanordnung im Stromkreis vorliegt, bedeutet diese Forderung für die chemische Anwendung des Gerätes, daß die Leitsalzkonzentration möglichst hoch, mindestens $0,1$ m, besser noch 1 m, gewählt werden muß. Eine Forderung, die bei der hohen Empfindlichkeit des Gerätes meist erhebliche Anforderungen an die Reinheit der Grundlösung stellt, zumindest bei der Bestimmung häufig vorkommender Elemente.

Zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang die von v. STURM und RESSEL (343) in einigen Fällen beobachtete Erhöhung der Empfindlichkeit bei der Verwendung stark verdünnter Grundlösungen, die den oben gemachten Ausführungen eigentlich widersprechen. Da dieser Effekt besonders ausgeprägt bei bekanntermaßen irreversiblen Elektrodenreaktionen auftritt, werden zu seiner Erklärung Änderungen der Struktur der Doppelschicht in leitsalzarmen Lösungen herangezogen, die zu einer bevorzugten Anreicherung der Depolarisatorokationen an der Elektrodenoberfläche führen. Die Zunahme der Spitzenströme ist u. U. beträchtlich und für die analytische Praxis und besonders für die Spurenanalyse von großem Interesse. Außer einer Erhöhung der Empfindlichkeit bei irreversiblen Reaktionen bringt die Verwendung verdünnter Leitsalzlösungen wegen der verringerten Gefahr des Einschleppens von Verunreinigungen große Vorteile mit sich.

Dieser Effekt ist auch in der Wechselstrompolarographie ganz allgemein zu erwarten, hier aber noch nicht beobachtet und untersucht.

ad 2. Wie oben ausgeführt wurde, ist für ein erfolgreiches Arbeiten des Square-wave-Polarographen die Größe des Gesamtwiderstandes des Meßkreises von großer Bedeutung. Unkontrollierbare Veränderungen dieses Widerstandes können zu Unregelmäßigkeiten des restlichen Ladungsstromes und damit des Grundstromes führen. Beim Arbeiten mit dem Square-wave-Polarographen beobachtet man nun tatsächlich Schwankungen des Grundstromes, die noch etwa viermal höher sind als der mit dem derzeitigen technischen Entwicklungsstand erreichbare elektronische Rauschpegel des Gerätes und die vor allem für die untere

erreichbare Empfindlichkeit verantwortlich sind. Ihre Ursache ist der von BARKER und COCKBAIN (21) entdeckte und als „capillary noise“ bezeichnete Effekt, der durch das Eindringen eines dünnen Flüssigkeitsfilmes in das untere Ende der Kapillare der Hg-Tropfenelektrode bedingt ist. Die Leitfähigkeit dieses von Tropfen zu Tropfen meist schwankenden Flüssigkeitsfilmes führt dazu, daß auch der in der Kapillare befindliche Quecksilberfaden Potentialänderungen im Rhythmus der Rechteckimpulse erfährt, was zu einem zusätzlichen geringen Zellstrom führt.

Bedingt durch den hohen Widerstand des Flüssigkeitsfilmes klingt aber dieser Ladungsstromanteil wesentlich langsam ab, so daßer zum Zeitpunkt der Messung besonders bei hohen Empfindlichkeiten des Gerätes in merklicher Weise zum Gesamtstrom beitragen kann. Die Schwankungen dieses „Reststromes“ sind bei Verwendung normaler Kapillaren mit gleichförmigem Durchmesser am größten. Sie lassen sich etwas herabsetzen durch die bereits erwähnte Umschaltung des Tropfenpotentials während der Meßpausen auf $-0,5$ V, da beim Potential des elektrokapillaren Nullpunktes die höhere Oberflächenspannung des Quecksilbers das Eindringen von Flüssigkeit in die Kapillare erschwert.

Eine andere Möglichkeit zur Herabsetzung des Kapillareffektes ergibt sich durch die Verwendung spezieller Kapillaren mit besonders geformten Austrittsöffnungen (18). Beschränkt man sich auf den Potentialbereich bis $-0,9$ V, so läßt sich auch durch Silikonisieren gewöhnlicher Kapillaren eine Verbesserung des Grundstromes erreichen (21).

Der Kapillareffekt macht sich beim Arbeiten mit der Quecksilbertropfenelektrode bei allen polarographischen Verfahren im empfindlichsten Anwendungsbereich bemerkbar. Eine sorgfältige Beobachtung dieser Erscheinungen und eine entsprechende Behandlung bzw. Änderung der Kapillare ist in solchen Fällen daher unbedingt zu empfehlen.

δ) *Selektivität.* Ausführliche theoretische und experimentelle Untersuchungen über Grenzverhältnisse in der Polarographie stammen von v. STURM (342). Danach erhält man in der Square-wave-Polarographie im Vergleich zur gewöhnlichen Gleichstrompolarographie eine Verbesserung der Grenzverhältnisse um den Faktor 10 bis 1000. Besonders günstig sind die Verhältnisse bei der Bestimmung neben edleren Metallen, wo durch Wegfall der in der Gleichstrompolarographie notwendigen Diffusionsstromkompensation Bestimmungen neben 10^{-4} fachen Überschüssen durchführbar werden. Liegt das Reduktionspotential um wenigstens $0,5$ V negativer, so ist das Grenzverhältnis nur noch durch die Sättigungskonzentration des im Überschuß vorhandenen Salzes gegeben und liegt infolge der gesteigerten Empfindlichkeit der Square-wave-Polarographie jetzt bei etwa $1:10^7$.

Einige experimentell ermittelte Grenzverhältnisse bei der Bestimmung von Pb^{+2} neben anderen Kationen in salzsaurer Lösung zeigt Abb. 34.

Zur Unterscheidung zweier benachbarter, von Lösungen vergleichbarer Konzentrationen herrührenden Spitzenströme genügt in der Square-wave-Polarographie eine Differenz der Spitzenpotentiale von 40 mV. Das Auflösungsvermögen ist also etwa von der gleichen Größe wie das der gewöhnlichen Wechselstrom- und Derivativpolarographie.

ε) *Analytische Anwendungen*¹. Alle wechselstrompolarographisch bestimmbareren Ionen sind auch mit dem Square-wave-Polarographen zu bestimmen. Durch die höhere Empfindlichkeit und Selektivität ergeben

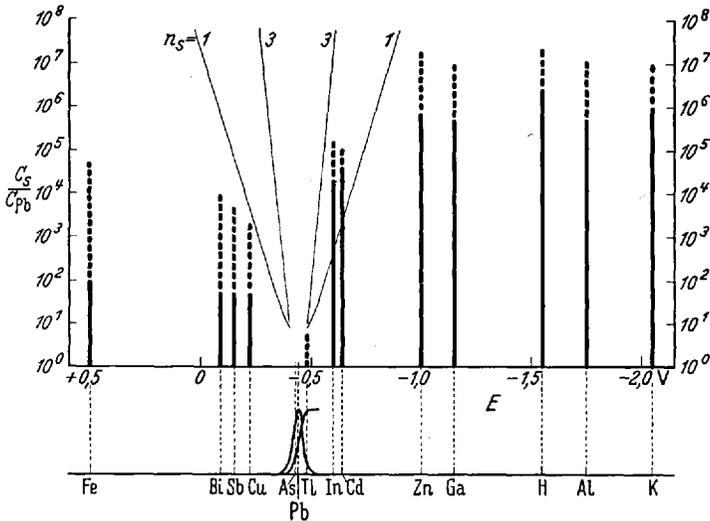


Abb. 34. Grenzverhältnisse bei der Bestimmung des Bleis in salzsaurer Lösung [nach (342)]. Ausgezogene Linien: Gleichstrompolarographie; gestrichelte Linien: Square-wave-Polarographie

sich aber für die Spurenanalyse in vielen Fällen schon nahezu ideale Arbeitsverfahren in der Weise, daß nach dem Lösen der Analysensubstanz in der Aufschlußlösung ohne weitere Trennung die Bestimmung der Spurenbestandteile durchgeführt werden kann. Die bis jetzt bekannten analytischen Anwendungen des Square-wave-Polarographen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Die mit den verschiedenen Geräten erhaltenen Ergebnisse sind mit Ausnahme der Empfindlichkeit untereinander vergleichbar. Letztere dürfte, soweit bis jetzt bekannt ist, beim Barker-Mervyn-Modell am größten sein. Über ausführliche Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Messungen mit diesem Gerät s. (341).

ξ) *Weiterentwicklungen*. Eine gewisse Herabsetzung des die Empfindlichkeit begrenzenden Kapillareffektes läßt sich auch durch Aufnahme der gesamten Stromspannungskurve in einem kurzen, mit dem

¹ Siehe auch (29).

Tabelle 3. Analytische Anwendungen der Square-wave-Polarographie

Elemente	Grundlösung	Konzentrationsbereich ¹	Bemerkungen	Anwendungen	Literatur
Cd	1 m HCl	0,01 µg/ml	neben Blei	Bestimmung in Uran	(248)
Cr(VI)	3 m NaOH + 6% Mannitol	0,03 µg/ml	neben 500facher Fe-Menge	—	(92)
Cu	5 m H ₂ SO ₄	0,01 µg/ml	Arbeitstemperatur: 50°	Bestimmung in Schwefelsäure	(378) (379)
Cl ⁻	10 m H ₂ SO ₄	1 bis 10 µg/ml	Arbeitstemperatur: 50°	Bestimmung in Schwefelsäure	(378), (380)
Fe	0,4 m H ₂ SO ₄ + Oxalsäure	5 µg/ml	Cu stört nicht	Bestimmung in H ₂ SO ₄	(381)
In	HBr(1:5) + H ₃ PO ₄ (1:5)	< 10 ⁻⁷ m	neben 3 · 10 ⁴ facher Fe-Menge	Bestimmung in verschiedenen Legierungen	(270)
Mn ⁺³	0,2 m Triäthanolamin + 0,5 m KOH	2 · 10 ⁻⁵ bis 10 ⁻⁶ m	(nach Oxydation von Mn ⁺²)	10 ⁻³ % Mn in Eisensalzen	(100)
Pb	0,6 n HCl	0,001 bis 0,2 µg/ml	—	in org. Substanz (bis 0,005 ppm)	(94)
Pb	0,6 m KCN + 2 m NaOH	—	neben 200facher Cu-Menge	Bestimmung in Bronze	(92)
Pb	1 m H ₃ PO ₄	0,1 bis 1 µg/ml	neben 10 ³ facher Cu- und Sn-Menge	Bestimmung in Cu-, Zn-, Sn- und Al-Legierungen und in verschiedenen Erzen	(236)
Pb	10 m H ₂ SO ₄	0,1 µg/ml	Arbeitstemperatur: 50°	Bestimmung in Schwefelsäure	(282)
Pb	schwach ammoniakalische Lösung	0,2 µg/ml	Abtrennung: Mitfällung an BaCrO ₄	in verschiedenen reinen Metallen	(372)
Pu	1 m HCl oder 2 n HNO ₃	< 10 ⁻⁶ m	—	—	(197)
Sn	5 m HCl	einige µg/ml	—	Bestimmung in Stahl	(92)
Te	1,5 n H ₃ PO ₄ (+ H ₂ SO ₄)	< 0,3 µg/ml	Se, As, Sb (1:30); Sn, Bi (1:1) und Pb (1:200) stören nicht	Bestimmung in Cu, Se und Ag (10 ⁻² bis 10 ⁻⁴ %)	(146)
U	1 m H ₂ SO ₄	—	neben Cu und Pb	—	(91)
U	25 g SO ₂ ²⁻ /l + 0,25 m Ascorbinsäure	1 µg U ₃ O ₈ /ml	—	Kontinuierliche Bestimmung von U in Betriebsanlage	(109)

U	2 m HClO ₄ + 1 % Na-fartrat	0,6 bis 50 µg/ml	—	Analyse verschiedener Minerale und Erze	(235)
U	1 m HClO ₄ + 0,1 m Hydrazin	0,2 µg/ml	Cr, Fe, Mn stört nicht	—	(86)
Zn	0,1 bis 1 m HCl	0,2 µg/ml	—	0,02% Zn in Cd	(148)
Pb, Cu	etwa 1 m HCl	—	—	20 ppb (!) in Katalysatoren	(309)
Pb, Cu, Cd	1 m KCl + 0,1 m HCl	0,02 µg/ml	—	Untersuchung hochaktiver Lösungen	(322)
Pb, Cu	3 % ige HClO ₄	0,3 µg/ml	—	Bestimmung in reinem Se und Sn	(144)
Cu, Zn	1 m NH ₄ Cl/NH ₄ OH	—	—	Bestimmung in reinem Chrom	(273)
Cu, Zn, Cd	1 m H ₃ PO ₄	0,01 bis 1 ppm	—	Bestimmung in verschiedenen Legierungen	(236)
Cu, Pb	1 m HCl	einige µg/ml	—	Bestimmung in Stahl	(92)
Cu, Bi, Pb	1 m HCl	—	Fe, Zn, Sb, Te stören nicht	Bestimmung in reinem Gold	(147)
Bi, Pb	1 m HCl	0,1 µg/ml	—	Bestimmung in Reinsilber (10 ⁻³ bis 10 ⁻⁴ %)	(145)
Cu, Zn, Cd	1 m HCl	0,05 bis 5 µg/ml	—	Bestimmung in Ga-arsenid (0,1 bis 1 ppm)	(151)
Ni, Mn	1 n NaOH + 0,03 n KCN	0,06 bis 0,4 µg/ml	—	—	(93)
Ni, Mn	1 n KOH + 0,03 n KCN	etwa 0,1 µg/ml	Ni: Mn 1 : 100 bis 15 : 1	Bestimmung in Al-Legierungen	(91)
Cu, Pb, Zn, In, Cd	1 m KCl (pH = 2)	0,01 bis 5 µg/ml	—	Bestimmung in verschiedenen von Zn, Mg und Al	(91)
Ni, Zn	1 m NH ₄ OH + 0,2 m NH ₄ Cl	einige µg/ml	Cu stört nicht	Bestimmung in Bronze-Legierung	(92)
Fe, Cr(VI)	5 m NaOH + 3 % Mannitol	etwa 1 µg/ml	—	—	(93)
Fe, Zn, Ni, Mn, Pb, Cd, In, Tl, Ti	verschiedene Grundlösungen	10 ⁻⁵ bis 10 ⁻⁸ m	(ausführliche Angaben s. Original)	Anwendung zur Analyse von Reinaluminium und Gallium	(167)
Pb, Cu, Cd, W, Zn, Mo	verschiedene Grundlösungen	—	(ausführliche Angaben s. Original)	Bestimmung in Zr und Hf	(371)

¹ bzw. untere Bestimmungsgrenze.

Tropfenfall synchronisiertem Zeitintervall während der Lebensdauer eines Tropfens erreichen (17). Der von Tropfen zu Tropfen veränderliche Anteil des Kapillareffektes wird auf diese Weise eliminiert. Man erhält mit dieser Technik eine etwa vierfache Steigerung der Empfindlichkeit ohne Verringerung des Auflösungsvermögens.

Die Verwendung von Zwillingselektroden in Differentialschaltung wurde auch für die Square-wave-Polarographie vorgeschlagen (22). Der Tropfenfall zweier möglichst identischer Hg-Elektroden wurde wieder durch eine elektromechanische Anordnung ähnlich der von AIREY und SMALES (4) angegebenen synchronisiert. Eine Steigerung der Empfindlichkeit allerdings ist in der Square-wave-Polarographie mit einer Differentialschaltung kaum noch zu erzielen. Dagegen ergeben sich merkliche Verbesserungen der Genauigkeiten und des Trennvermögens, ähnlich wie bei dem weiter unten beschriebenen Differential-Kathodenstrahlpolarographen (s. S. 409). Gleichfalls von BARKER (16) wurde schon frühzeitig auf die Anwendung stationärer Hg-Elektroden zur inversen Square-wave-Polarographie hingewiesen. Mit dieser Technik erreicht man bei einer Reihe von Elementen eine etwa 100fache zusätzliche Steigerung der Empfindlichkeit (344).

2. Pulse-Polarographie

a) **Allgemeines.** Wie oben gezeigt wurde ist die Voraussetzung für ein wirkungsvolles Arbeiten des Square-wave-Polarographen ein möglichst geringer Widerstand des Meßkreises, da bei einem hohen Widerstand einmal der Kapazitätsstrom zum Zeitpunkt der Messung des Faradayschen Stromes noch nicht hinreichend abgeklungen ist und zum anderen die Wirkung des Kapillareffektes beträchtlich wird. Den Einfluß des Widerstandes könnte man im Prinzip durch eine Erhöhung der Impulsdauer herabsetzen, d. h. durch Verringerung der Rechteckfrequenz auf wenigstens einige Hz anstelle der benutzten Frequenz von 225 Hz. Dabei entstehen aber meßtechnische Schwierigkeiten, wenn man sich auf das für den „stroboskopischen Effekt“ wichtige kurze Meßintervall (s. oben) beschränkt, während dem dann nur noch einige Impulse zur Messung gelangen würden.

Bei der von BARKER und GARDNER entwickelten Pulse-Polarographie¹ (20), (26), (27) verzichtet man nun ganz auf das Anlegen einer periodischen Rechteckwechselspannung in einem bestimmten Teil der Lebensdauer des Hg-Tropfens und legt statt dessen nur noch einen einzigen Rechteckimpuls pro Tropfen von $\frac{1}{25}$ sec Dauer an die Elektrode an. Die Messung des Zellstromes erfolgt wie bei der Square-wave-Polarographie gegen Ende der Impulslebensdauer, zu einem Zeitpunkt also wo der Faradaysche Strom bereits weitgehend abgeklungen ist.

¹ Pulse (engl.) = Takt(schlag).

Das Prinzip der Beseitigung des nichtfaradayschen Stromes ist demnach das gleiche wie bei der Square-wave-Polarographie, nur daß infolge der größeren Impulsdauer der Gesamtwiderstand R (s. oben), der für die Entladung der Doppelschichtkapazität maßgeblich ist, größere Werte als in der Square-wave-Polarographie annehmen darf. Infolge der verschiedenen Zeitabhängigkeit von i_C und i_F wird in jedem Fall noch ein erheblicher Faradayscher Strom fließen, gleichfalls sind die durch Unregelmäßigkeiten des Kapillareffektes bedingten Störungen weitgehend verringert.

Grundsätzlich gibt es bei der Pulse-Polarographie nun zwei Arbeitsverfahren, die sich hinsichtlich der Größe des angelegten Impulses und in der Art der zusätzlichen Polarisationsgleichspannung unterscheiden und die zu unterschiedlich ausgebildeten Polarogrammen führen. Bei Verfahren I steigt die Impulsamplitude von einer konstanten einstellbaren Gleichspannung ausgehend langsam bis maximal 1 V an. Bei Verfahren II dagegen werden kleine Impulse konstanter

Größe (etwa 50 mV) einer langsam ansteigenden Gleichspannung überlagert (siehe Abb. 35 a). Die Art und das Zustandekommen der Polarogramme verstehen sich, wenn man die durch die Zelle fließenden, durch Elektrodenreaktionen bedingten Ströme berücksichtigt, wie es Abb. 35 für Verfahren II zeigt. Es lassen sich folgende Ströme unterscheiden:

1. Ein vor dem Auslösen des Impulses fließender Diffusionsstrom (I_u = Untergrundstrom), der sich im Rhythmus der Schwankungen der Tropfenoberfläche ändert [s. c)].

2. Durch den zusätzlichen Spannungsimpuls wird nun wie bei der Square-wave-Polarographie ein Faradayscher und ein

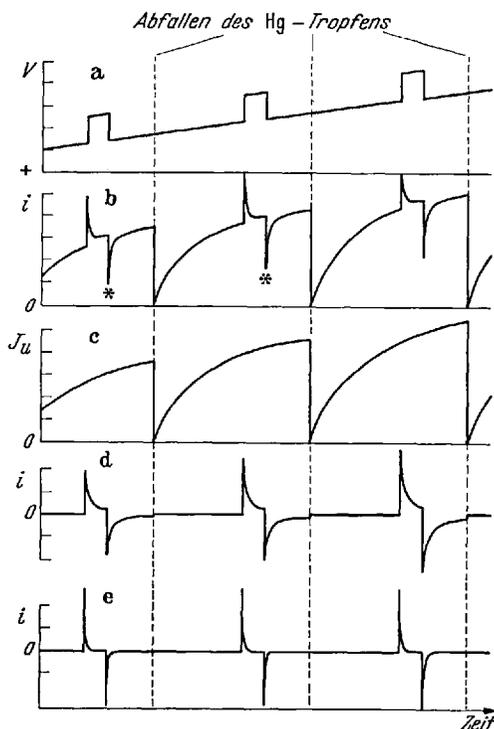


Abb. 35a-e. Zeitlicher Verlauf der Ströme und Spannungen bei der Pulse-Polarographie (26). a Zellspannung; b Zellstrom; c Diffusionsstrom ohne zusätzlichen Impuls ($=I_u$); d Zellstrom und e kapazitiver Strom nach Abtrennung von I_u im dynamischen Filter

3. nichtfaradayscher Strom entstehen. Ihre Summe ergibt den Zellstrom b). Der zweite, nach unten gerichtete Stromzacken (x) ist rein kapazitiv bedingt und entsteht beim Abschalten des Impulses. Insgesamt erhalten wir jetzt wieder einen Stromverlauf ähnlich wie bei der Square-wave-Polarographie, der aber nur einmal pro Tropfen entsteht und der außer den durch den Spannungsimpuls bedingten Strömen, noch einen von I_u herrührenden Anteil enthält. Die Abtrennung des letzteren ist der wichtigste meßtechnische Unterschied zum Square-wave-Polarographen. Sie erfolgt mit einem eigens dazu entwickelten Filterverstärker (26), ein sogenanntes dynamisches Filter, in komplizierter elektronischer Weise.

Den am Ausgang dieses dynamischen Filters liegenden Strom zeigt der untere Teil der Abb. 35 d). Mit ihm erfolgt analog zum Square-wave-Polarographen durch Verlegen des Meßintervalls an das Impulsende die Trennung des Faradayschen vom nichtfaradayschen Strom.

Der so ermittelte Faradaysche Strom entspricht also der Veränderung des Diffusionsstromes beim Anlegen des Impulses. Die Größe dieser Veränderung wird von der vor dem Impulsanstieg an der Zelle liegenden Gleichspannung (s. Abb. 35 a) abhängig sein. Bleibt diese Gleichspannung bei der Aufnahme eines Polarogramms konstant (Verfahren I) und ist sie so ausgewählt, daß sie etwa einige Zehntel Volt vor dem Halb-stufenpotential liegt, so wird man einen ansteigenden Faradayschen Strom erhalten, der schließlich konstant bleibt. Das Pulse-Polarogramm gleicht dann einem normalen Gleichspannungspolarogramm. In der Art seiner Aufnahme ist aber eine ideale Kompensation vorausgehender Diffusionsströme begründet, da diese ja nur zu einer Erhöhung des Untergrundstromes I_u führen und vom Filter-Verstärker (s. oben) zurückgehalten werden.

Bei Verfahren II dagegen erhält man am Ausgang des dynamischen Filters nur dann einen Faradayschen Strom, wenn überhaupt eine Änderung des Diffusionsstromes auftritt. Ähnlich wie bei der Inkrementpolarographie (s. S. 351) erhält man also jetzt wieder ein abgeleitetes Polarogramm.

b) Apparative Einrichtung (26). Den Gesamtaufbau des jetzt kommerziell¹ erhältlichen Pulse-Polarographen zeigt Abb. 36.

Im Modulator (2) werden die vom Impulsgenerator (6) kommenden Rechteckimpulse entweder einer konstanten Gleichspannung oder einer vom Gleichspannungserzeuger (1) gelieferten langsam veränderlichen Gleichspannung überlagert und über den Kathodenverstärker (3) an die Zelle gelegt. Mit dem Schalter S kann das gewünschte Verfahren (I oder II) gewählt werden.

¹ Southern Instruments Company Camberley, Surrey (England).

Drossel (Dr) und Kondensatoren C führen wie beim Square-wave-Polarographen zur „Strobe“-Einrichtung. Der von der Zelle gelieferte Strom wird durch das oben erwähnte dynamische Filter (8) geleitet. Zur besseren Trennung des Untergrundstromes I_u vom Impulsstrom wird dieser Vorgang wiederholt (9), (10). Am Ausgang des vom Verzögerungskreis (4), (5) gesteuerten Strommeßkreises (11) liegt schließlich der Schreiber (12). Zusätzlich zu den oben erwähnten Komponenten des

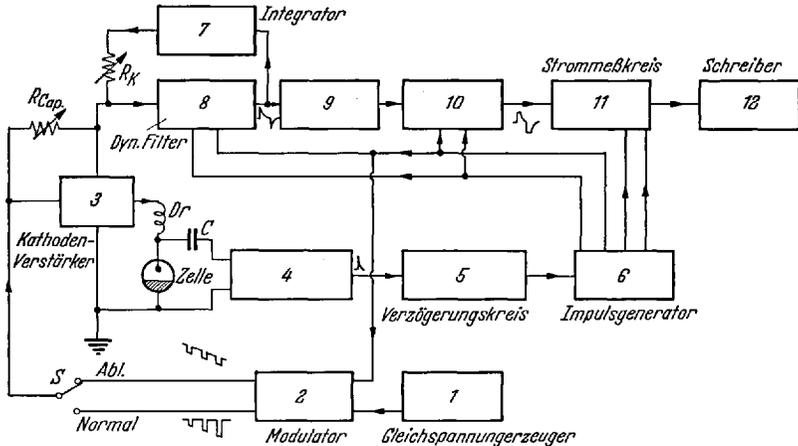


Abb. 36. Aufbau eines Pulse-Polarographen [nach (26)]. (Erläuterungen s. Text)

Zellstromes fließen noch geringe, besonders bei hohen Empfindlichkeiten des Gerätes störend in Erscheinung tretende Ströme, die sich z. T. meßtechnisch noch weitgehend herabsetzen lassen.

Bei Veränderung des Potentials der Tropfelektrode durch die Impulsspannung ändert sich auch der durch die Ausdehnung des Hg-Tropfens während der Impulsdauer bedingte Kapazitätsstrom [s. Gl. (4), S. 340]. Diese Änderung wird proportional der Ladung sein, die der Doppelschichtkapazität der Elektrode zu Beginn des Impulses zugeführt werden muß, um sie auf die Impulsspannung zu bringen. Durch Rückführung eines Teiles des über die Impulsdauer mittels des Integrators (7) integrierten Ladungsstromes über den regelbaren Widerstand R_K in den Meßstromkreis erreicht man eine weitgehende Kompensation dieses Kapazitätsstromes.

In ähnlicher Weise dient ein zweiter Widerstand (R_{cap}) zur Erzeugung eines der Impulsamplitude proportionalen Gegenstromes, der in einem kleineren Potentialbereich wirkungsvoll die auch in der Pulse-Polarographie noch geringfügig durch den Kapillareffekt erzeugten Störströme kompensieren kann.

Eine weitere Möglichkeit für das Auftreten geringer Störströme ist durch die Tatsache bedingt, daß die Veränderung der Oberflächenspannung des Quecksilbers beim Anlegen einer Wechselfspannung zu Schwingungen des Hg-Tropfens (354) und somit zu kleinen zusätzlichen Oszillationsströmen führen kann. Auch beim Anlegen einer Rechteckspannung beobachtet man diesen Effekt (26). Diese Oszillationsströme gehen nun durch die als Hochpaß wirkenden dynamischen Filter und können zu Verfälschungen der Meßergebnisse führen. Sie lassen sich durch Ver-

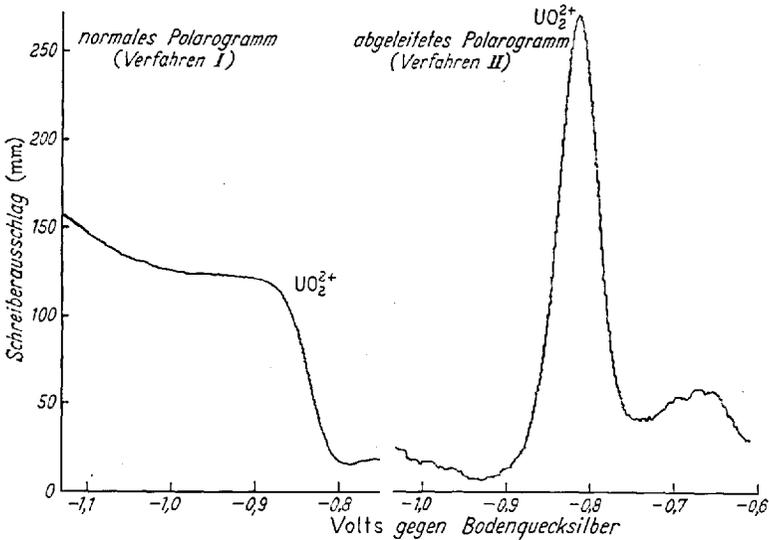


Abb. 37. Pulse-Polarogramme von 10^{-6} m UO_2^{2+} neben $1,25 \cdot 10^{-2}$ m Fe^{3+} . Grundlösung: 4 m H_2SO_4 [nach (26)]

wendung kleinerer Tropfengrößen und geringer Impulsamplituden (0,2 bis 0,3 V für normale Polarogramme) verringern.

c) Anwendungsbereich. Oberflächenaktive Stoffe, deren Adsorptions- und Desorptionsströme Abklingzeiten zwischen Faradayschen und nichtfaradayschen Strömen haben, stören bei der Pulse-Polarographie in geringerem Maße als in der Square-wave-Polarographie. Beim Arbeiten mit erhöhten Empfindlichkeiten des Gerätes sollen sie aber dennoch möglichst vollständig abwesend sein.

Die Empfindlichkeit des Gerätes bei der Aufnahme normaler Polarogramme (Verfahren I) ist unabhängig vom Reversibilitätsgrad der Elektrodenreaktion und liegt bei ungefähr 10^{-7} m Lösungen. Ein großer Vorteil des Gerätes in diesem Konzentrationsbereich ist das Auftreten flacher, gut auswertbarer Diffusionsstromplateaus, so daß auch größere Überschüsse an edleren Depolarisatoren die Ausbildung der Stufen nicht stören. So konnte z. B. das UO_2^{2+} -Ion neben einem $5 \cdot 10^3$ -fachen Eisen (III)-

Überschuß (s. Abb. 37) und Cd^{2+} neben der 10^4 fachen Cu-Menge bestimmt werden (26).

Bei der Aufnahme der Polarogramme nach Verfahren II erhält man Spitzenströme wie bei der Square-wave-Polarographie, die aber aus den anfangs erwähnten Gründen empfindlichere Bestimmungen gestatten. Letzteres fällt besonders bei irreversiblen Elektrodenreaktionen erheblich ins Gewicht, wie Abb. 38 am Beispiel des Nickels deutlich zeigt.

Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei 10^{-8} m Lösungen, für irreversible Reaktionen bei $5 \cdot 10^{-8}$ m Lösungen. Abb. 39 zeigt Pulse-Polarogramme für Cadmium und Blei in diesem Bereich. Das Auflösungsvermögen gleicht dem der Square-wave-Polarographie, die zulässigen Grenzverhältnisse sind ähnlich wie bei der Aufnahme normaler Pulse-Polarogramme. Die Konzentration der Grundlösung für die Pulse-Polarographie kann wesentlich geringer sein als in der

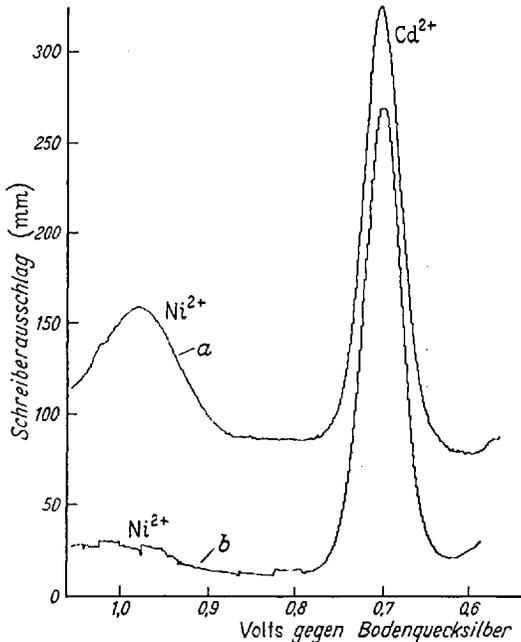


Abb. 38. Pulse- (a) und Square-wave-Polarogramm (b) von $2 \cdot 10^{-5}$ m Cd^{2+} und $2 \cdot 10^{-6}$ m Ni^{2+} (36). Grundlösung: 1 m $\text{NH}_4\text{Cl} + 1$ m NH_4OH

Square-wave-Polarographie. Mit 0,01 m KCl-Lösungen werden noch befriedigende Polarogramme erhalten. An die Reinheit der zum Ansetzen der Grundlösungen benötigten Reagentien sind daher wesentlich geringere Anforderungen zu stellen, was für die praktische Analyse von großem Interesse ist.

Die Pulse-Polarographie ist noch verhältnismäßig jung, kommerzielle Geräte sind erst seit einiger Zeit erhältlich. Ausführliche Erfahrungsberichte liegen daher bis jetzt noch nicht vor, ebenso fehlen noch Vergleichsmöglichkeiten mit anderen polarographischen Verfahren.

Eine eingehende Untersuchung von MILNER u. a. (237) befaßt sich mit der pulse-polarographischen Bestimmung des Urans im Meerwasser. Als Grundlösung zur Uranbestimmung wird eine tartrathaltige Perchlorsäure benutzt. Da Molybdän sowie größere Mengen von Pb, Cu und

Chloridionen stören, muß eine sorgfältige chemische Abtrennung des Urans, die mit Hilfe von ^{237}U nach der Isotopenverdünnungsmethode kontrolliert wird, vorgenommen werden. Besondere Vorteile der Verwendung des Pulse-Polarographen sind aus dieser Arbeit nicht ersichtlich. Die ermittelten Urangelhalte lagen zwischen 3,2 und 3,7 ppm, je nach der Tiefe der Probeentnahme des Meerwassers.

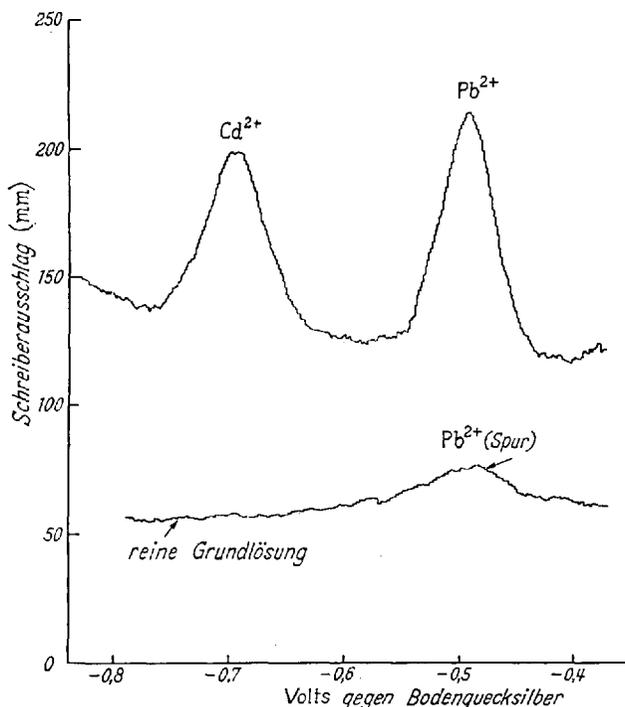


Abb. 39. Pulse-Polarogramme von $9 \cdot 10^{-8}$ m Cd^{2+} und $8 \cdot 10^{-8}$ m Pb^{2+} in 0,1 m KCl. Verfahren II [nach (36)]

3. Tastpolarographie

Als letztes der neueren polarographischen Verfahren, die außer anderen Vorteilen eine Erhöhung der Empfindlichkeit durch Herabsetzen des Kapazitätsstromanteils bringen, ist die sogenannte „Tastpolarographie“ (199) zu erwähnen. Sie arbeitet im wesentlichen mit der Einrichtung der konventionellen Gleichstrompolarographie. Ähnlich wie bei den vorher erwähnten Verfahren (Square-wave-Polarographie, Pulse-Polarographie) wird aber nun nicht mehr der gesamte Strom über die Tropfzeit durch eine starke Dämpfung der Anzeige gemittelt und gemessen, sondern man beschränkt sich jetzt auf die Messung der Stromstärke in einem bestimmten Intervall („Tastintervall“) der Lebensdauer des Tropfens. Der Vorteil dieser Meßtechnik wird ersichtlich, wenn man den Ver-

lauf der Ströme i_C und $i_F (=i_D)$ für den Einzeltropfen betrachtet (s. Abb. 40).

Man sieht, daß das Verhältnis i_D/i_C zu verschiedenen Zeiten der Lebensdauer des Tropfens verschiedene Werte annehmen kann und daß eine Messung gegen Tropfenende besonders günstige Verhältnisse bringt.

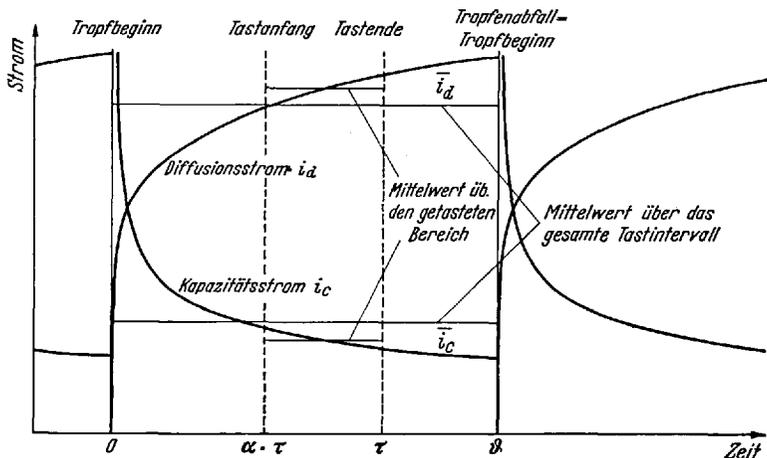


Abb. 40. Stromstärke-Zeit-Diagramm für den Einzeltropfen bei konstantem Kathodenpotential (199)

Wie KRONENBERGER, STREHLOW und ELBEL (199) zeigen konnten, wird dieses Verhältnis für die Mittelwerte:

$$\frac{\bar{i}_D}{\bar{i}_C} = 0,0713 \cdot \frac{nc\sqrt{D}}{C_D \cdot \Delta E} \cdot \frac{1 - \alpha^{\frac{2}{3}}}{1 - \alpha^{\frac{1}{3}}} \cdot \tau^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

(ΔE = Elektrodenpotential bezogen auf den elektrokapillaren Nullpunkt, zur Bedeutung von α , s. Abb. 40).

Mit $\alpha=0$ und $\tau=\vartheta$ (=Tropfzeit) gilt diese Gleichung für die konventionelle Polarographie. In Abb. 41 ist

$$f = \frac{1 - \alpha^{\frac{2}{3}}}{1 - \alpha^{\frac{1}{3}}} \quad (21)$$

gegen α aufgetragen.

In der Praxis arbeitet man mit $\alpha \geq 0,5$ und erhält eine Verbesserung des Verhältnisses i_D/i_C um den Faktor $f \geq 1,5$ im Vergleich zur konventionellen Polarographie ($\alpha=0$).

Bei der praktischen Ausführung der Tastpolarographie¹ wird wieder die sprunghafte Änderung der Zellkapazität bei der Ablösung des Hg-

¹ WÄHLIN und BRESLE (367) haben bereits ein ähnliches Verfahren mit mechanischer Tropfzeitunterbrechung und Steuerung des Schreibers zu physikalisch-chemischen Messungen verwandt, in dem auch die prinzipiellen analytischen Möglichkeiten der Tastpolarographie angedeutet werden.

Tropfens von der Kapillare zur Steuerung des Tastgerätes und des Schreibers über elektronischen Relais, ähnlich wie bei den oben beschriebenen Techniken benutzt.

Bei der ursprünglich vorgeschlagenen Anordnung¹ liegt dabei die Gleichspannung während der gesamten Zeitdauer der Aufnahme des Polarogramms an der Zelle und ändert sich stetig. Bei einem neueren Modell² (198) wird der Spannungsvorschub in Stufen von wahlweise 2,5, 10 oder 50 mV mit Hilfe eines Relaisystems geändert. Die Spannung

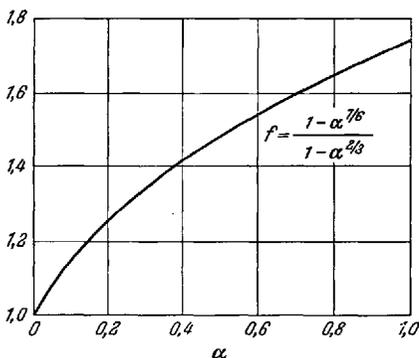


Abb. 41. Verlauf der Funktion $f = \frac{1 - \alpha^{7/6}}{1 - \alpha^{5/6}}$
[nach (199)]

springt dabei am Ende jedes Tropfens³ auf den nächst höheren bzw. nächst niederen Wert, entsprechend der Richtung, in welcher das Polarogramm aufgenommen wird. Außerdem wird das Meßintervall zu einem Meßpunkt verkürzt. Durch vorzeitiges Einschalten des Schreibers vermeidet man dabei Einschwingvorgänge, die zu einer Restwelligkeit des Zellstromes führen können. Die jetzt aus einer Punktfolge bestehenden Polarogramme zeigt Abbildung 42.

Die Vorteile einer derartigen Zellspannungsvorgabe soll vor allem darin liegen, daß außer der Vermeidung von Spannungssprüngen infolge der durch die Drahtwindungen bedingten Diskontinuität des Drehpotentiometers den einzelnen Meßpunkten genau definierte Zellspannungen zugehören. Beim Arbeiten mit Lösungen geringer Depolarisator-konzentrationen sind jetzt die Punkte des Polarogramms der Analysenlösung unmittelbar mit denen der reinen Grundlösung vergleichbar, wodurch sich geringe Stufenströme besser ermitteln lassen. Außerdem wird bei dieser Art der Zellspannungsvorgabe der nichtfaradaysche Strom noch etwa verkleinert, da die zweite, durch die Spannungsänderung bedingte Komponente des Kapazitätsstromes (s. Gl. (4) S. 340) wegfällt.

Neben einer merklichen Empfindlichkeitssteigerung der Tastpolarographie⁴, es können noch Bestimmungen in 10^{-6} m Lösungen durch-

¹ Modell Selektor D, Atlas-Werke, Bremen.

² Modell Selektor V, Atlas-Werke, Bremen.

³ Nicht zu verwechseln mit der Pulse-Polarographie bei der sinngemäß die Spannungsänderung erst kurz vor dem Tastintervall, also nicht zu Beginn des Tropfens, erfolgt und bei der außerdem die Strommessung nicht sofort, sondern erst nach Abklingen des Kapazitätsstromes erfolgt.

⁴ Die Empfindlichkeitssteigerung wird außer durch Messung im Tastintervall durch eine bessere Wirksamkeit der linearen Grundstromkompensation erreicht.

geführt werden, sind folgende weitere Vorteile der Tastpolarographie zu erwähnen:

1. Eine zusätzliche apparative Dämpfung der Tropfoszillationen erübrigt sich, da der Anstieg des Diffusionsstromes während des Meßintervalls nur gering ist bzw. beim Selektor V ganz wegfällt. Da sowohl große Tropfenzacken als auch eine starke Dämpfung die wahre Gestalt des

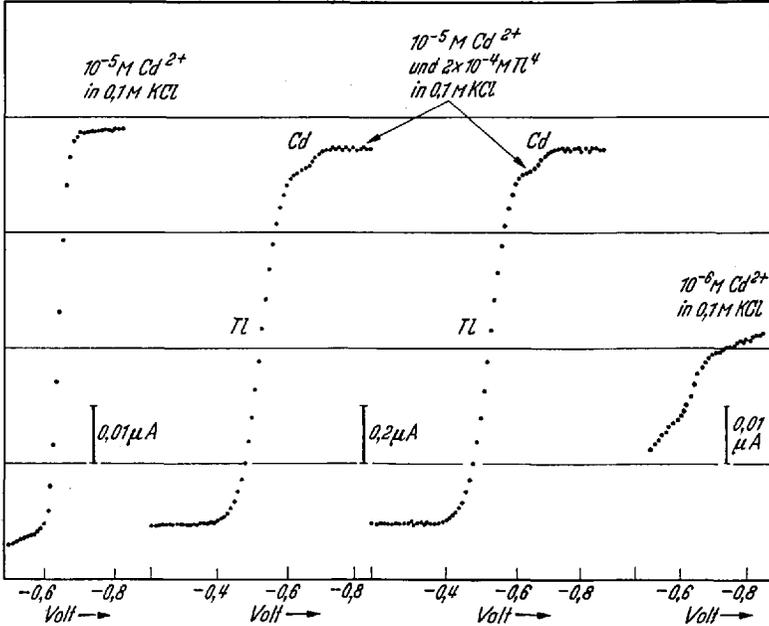


Abb. 42. Tastpolarogramme „Selector V“ [nach (198)]

Polarogramms erheblich verfälschen können, erhält man bei der dämpfungsfreien Aufzeichnung der Tastpolarogramme exakte und einfach auszuwertende Polarogramme, die darüber hinaus noch eine wesentlich bessere Auflösung eng zusammenliegender Stufen gestatten (s. Abb. 42).

2. Da bei der konventionellen Gleichstrompolarographie die Tropfzeit vom Elektrodenpotential und i_c wiederum von der Tropfzeit abhängt (s. S. 339), macht sich besonders bei stark negativen Potentialen, wo die Änderung der Tropfzeit erheblich wird, ein merklicher Abfall des Grenzstromes einer polarographischen Stufe bemerkbar. Bei der Tastpolarographie besteht dagegen ein fast linearer Zusammenhang zwischen gemessenem Strom (i_c und i_p) und Zellspannung. Diffusionsstromstufen unterschiedlicher Konzentration eines Depolarisators verlaufen daher im Grenzstromgebiet stets parallel, wodurch die Genauigkeit der Auswertung erhöht wird.

Die Tastpolarographie zeigt ähnlich wie die weiter oben beschriebenen Ableitungsverfahren, die in der konventionellen Gleichspannungspolarographie noch enthaltenen Möglichkeiten. Der zu ihrer vollen Ausschöpfung aber notwendige instrumentelle Aufwand rückt die so vervollkommnete Gleichspannungspolarographie in die Nähe der Wechselstromverfahren, wodurch die ursprüngliche instrumentelle Einfachheit der Gleichspannungspolarographie weitgehend verloren gegangen ist.

III. Die Erhöhung des Faradayschen Stromes

Beim Auftreten diffusionsbedingter Polarisationsströme lassen sich bekanntlich [s. z. B. (196)] durch Betrachtung der Konzentrationsverhältnisse des Depolarisators in der Nähe der Elektrodenoberfläche zwei

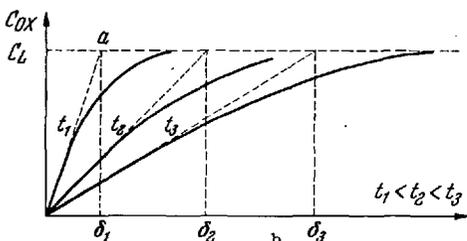
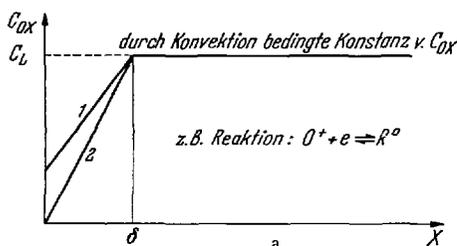


Abb. 43a u. b. Konzentrationsverhältnisse in Elektrodennähe beim Auftreten diffusionsbedingter Polarisationsströme. a Stationärer, b nichtstationärer Zustand. c_L Konzentration des Depolarisators in der Lösung; x Abstand von der Elektrodenoberfläche

vereinfachte Grenzfälle unterscheiden: der stationäre und der nichtstationäre Zustand.

1. Im stationären Zustand existiert an der Oberfläche der Elektrode eine ruhende Lösungsschicht der Dicke δ , die sogenannte Nernstsche Diffusionsschicht, in der jeder Massentransport ausschließlich durch Diffusion stattfindet (s. Abb. 43). Bis zu diesem Abstand wird die Konzentration des Depolarisators in der Lösung durch Konvektion (Rühren der Lösung oder Bewegen der Elektrode) konstant gehalten. Der sich ausbildende Diffusionsstrom ist dem Konzentrationsgradienten dc/dx , der wiederum potentialabhängig ist, proportional. Nach Erreichen

eines Grenzpotentials fließt schließlich ein zeitlich konstanter Grenzstrom i_{Gr} für dessen Größe sich ergibt:

$$i_{Gr} = k \cdot \frac{c \cdot O}{\delta} \quad (k = \text{Konstante}). \quad (22)$$

Bei der potentiostatischen¹ Aufnahme einer Stromspannungskurve erhält man Stromstufen, deren Höhen konzentrationsabhängig sind.

¹ Die zur Aufnahme der Stromspannungskurve notwendige Änderung des Potentials der Arbeitselektrode erfolgt langsam im Vergleich zur Einstellung des Diffusionsgleichgewichtes.

2. Im nichtstationären Zustand (ruhende Elektrode und ruhende Lösung) resultiert dagegen durch Wegfall des Gebietes einer konstanten Depolarisatorkonzentration kein zeitlich konstanter Diffusionsstrom mehr.

Die Nachlieferung des Depolarisators muß jetzt durch Diffusion aus der Lösung heraus erfolgen. Die dabei eintretende Verarmung des Depolarisators in der Nähe der Elektrode führt zu wachsenden Diffusionswegen, wodurch der für die Größe des Diffusionsstromes maßgebliche Konzentrationsgradient (dc/dx) kleiner wird (s. Abb. 43 b).

Nimmt man ähnlich wieder wie beim stationären Fall eine konstante Diffusionsschicht an ($\delta_{1,2,3\dots}$), so wandert jetzt gewissermaßen die Grenze dieser Diffusionsschicht von der Elektrode weg. Die Vergrößerung von δ führt dann gemäß Gl. (22) zu einer Abnahme des Diffusionsstromes. Die zeitliche Abnahme der Konzentration für einen konstanten Abstand von der Elektrode läßt sich längs der Strecke $a - \delta_1$ (s. Abb. 43 b) erkennen. Der Diffusionsstrom, dessen Anfangsgröße ($t=0$) bei potentiostatischer Aufnahme der Stromspannungskurve nach Erreichen eines bestimmten Potentials wieder einem Grenzstrom zustrebt, nimmt jetzt proportional zu $1/\sqrt{t}$ ab¹.

Dieser „nichtstationäre“ Fall liegt bei der Quecksilbertropfelektrode vor. Der Abnahme des Diffusionsstromes überlagert sich dabei die zeitliche Zunahme der Elektrodenoberfläche, woraus bekanntlich die durch die Ilkovic-Gleichung beschriebene Abhängigkeit von $t^{3/2}$ resultiert.

Eine Erhöhung des Faradayschen Stromes (= Diffusionsstrom) läßt sich im ersten Fall durch alle die Diffusionsschicht verkleinernden Mittel erreichen, während für den zweiten Fall vor allem die bei nicht potentiostatischer Arbeitsweise auftretende Erhöhung des Faradayschen Stromes i_F von Bedeutung ist. Die gleichzeitig bei konstanter Elektrodenoberfläche erreichte Verringerung von i_C wegen des Fehlens des Gliedes $\frac{\partial O}{\partial t} \cdot C_D \cdot E$ der Gl. (4) verbessert weiterhin das Verhältnis i_F/i_C . Eine Vergrößerung der Elektrodenoberfläche führt zwar in beiden Fällen zu höheren Faradayschen Strömen, sie ist aber in der Regel nicht sinnvoll, da die gleichzeitig stattfindende Erhöhung des nichtfaradayschen Stromanteils das für die analytische Empfindlichkeit allein maßgebliche Verhältnis i_F/i_C nicht verbessert.

Gelegentlich kann aber bei Verfahren mit einem verhältnismäßig geringen Kapazitätsstromanteil die durch eine Vergrößerung der Elektrodenoberfläche bedingte Erhöhung des Faradayschen Stromes aus meßtechnischen Gründen zweckmäßig sein, vor allem etwa, wenn bei der Anwendung dieser Verfahren zur automatischen Betriebsanalyse die Verwendung robuster Meßgeräte ermöglicht wird. Von diesem Gesichts-

¹ Für den Fall der linearen Diffusion. Vgl. Korrekturglied in Gl. (35), S. 437.

punkt wird die Entwicklung großflächiger Elektroden zur Spurenanalyse verständlich (265), (264).

Schließlich läßt sich der Faradaysche Strom noch durch eine dem elektrochemischen Bestimmungsvorgang vorausgehende Anreicherungs-elektrolyse erhöhen, bei der die zu bestimmenden Depolarisatoren in fester Form oder als Amalgame auf der Arbeitselektrode konzentriert werden. Der in umgekehrter Richtung¹ verlaufende Bestimmungsvorgang liefert jetzt um den Anreicherungsfaktor höhere Faradaysche Ströme. Diese Arbeitsverfahren sind zwar nur bei einer begrenzten Anzahl von Depolarisatoren anwendbar, liefern dann aber mit verhältnismäßig einfachen Mitteln eine etwa 100 bis 1000fach höhere Empfindlichkeit des Verfahrens (s. Abschnitt D.).

A. Die Verringerung der Diffusionsschichtdicke

Bei fast allen stationären Elektroden (s. unten) läßt sich durch geeignete Konvektion (meist Rotation der Elektrode oder Rühren der Lösung) eine 3 bis 10fache Erhöhung des Faradayschen Stromes im Vergleich zu ruhenden Lösungen bzw. Elektroden erzielen. Die schnellere Heranführung des Depolarisators an die Elektrodenoberfläche durch die Verringerung der Diffusionsschichtdicke ist, wie oben beschrieben, dafür verantwortlich. Die Diffusionsschichtdicke läßt sich bis zu molekularen Dimensionen verkleinern.

Neben höheren Faradayschen Strömen bilden sich bei Stromspannungskurven im stationären Bereich Stromstufen aus, die sich besonders bei Vorliegen von Depolarisatorgemischen oft besser auswerten lassen als Spitzenströme. In allen Fällen bedeutet aber die Forderung nach einer konstanten Konvektion zur Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse einen zusätzlichen technischen Aufwand bei der Konstruktion der Arbeitselektrode bzw. der Elektrolysezelle.

1. Rotierende Elektroden

Sie wurden bereits frühzeitig von NERNST (1905) zur Aufnahme von Stromspannungskurven benutzt. Eine Zusammenstellung der älteren Literatur findet sich bei KOLTHOFF und LINGANE (190). Die Elektroden bestehen meist aus einem quer zur Drehachse angeordnetem Platinstift. Es entstehen konzentrationsproportionale Stufenströme nach der Gleichung:

$$i_{Gr} = k \cdot O \cdot c \cdot U \quad (U = \text{Umdrehungszahl der Elektrode/min}). \quad (23)$$

¹ Verläuft die Elektrolyse z. B. unter Reduktion eines Kations zum Metall, so wird der Bestimmungsvorgang in umgekehrter Richtung unter Oxydation des Metalls zum Kation erfolgen.

Der allgemeinen analytischen Anwendung derartiger Elektroden stand ihre mangelnde Reproduzierbarkeit infolge Vergiftung der Elektrodenoberfläche¹ entgegen. Sie sind verwendbar bei amperometrischen Titrationen, wo nur die relative Änderung des Diffusionsstromes analytisch von Interesse ist. Große Vorteile als Elektrodenmaterial besitzt Platin im Vergleich zum Quecksilber bei der Verwendung im positiven Spannungsbereich (s. unten), da hier bekanntlich die Brauchbarkeit des Quecksilbers eher aufhört als die des Platins.

Arbeitet man mit rotierenden Elektroden und läßt den Spannungsanstieg verhältnismäßig rasch vor sich gehen (0,2 bis 10 V/sec = nicht potentiostatische Arbeitsweise), so erhält man ebenfalls wieder Stufenströme (314). Rotierende Elektroden wurden in der Kathodenstrahlpolarographie aber bisher nicht weiter eingesetzt.

Eine Abänderung der rotierenden Platinelektrode stellt die Mikroscheibenelektrode dar, die vor allem zur quantitativen Untersuchung kinetischer Größen benutzt wird². Für analytische Anwendungen blieb sie bisher ohne Bedeutung. Zur Ausdehnung des Potentialbereiches in positiver Richtung wurde eine rotierende, wachsimprägnierte Graphitelektrode von BARENDRECHT (14) zur Bestimmung organischer Stoffe (10^{-7} m!) herangezogen.

Gelegentlich wurde auch versucht, durch Überziehen reiner Metallelektroden mit Quecksilber die großen Vorteile dieses Elektrodenmaterials auf die Festmetallelektroden zu übertragen. Eine derartige rotierende amalgamierte Platinelektrode soll ähnlich wie eine Hg-Tropfelektrode brauchbar sein, aber im Vergleich zu dieser eine 50 bis 100fach höhere Empfindlichkeit besitzen (58). Durch Überziehen mit Quecksilber soll die Elektrode auch ohne „Konditionierung“ reproduzierbare Ergebnisse liefern. Über Erfahrungen mit einer rotierenden amalgamierten Ag-Elektrode bei der Bestimmung von Cu, Cd, Zn und Mn (etwa 0,5 bis 1 µg/ml) berichtet KOGAN (187).

Besser als Platin sollen in Lösungen, die frei von Komplexbildnern sind, rotierende Goldelektroden anwendbar sein (36). 10^{-6} m Cr^{+6} -Lösungen ließen sich mit einer derartigen Elektrode in 1 m HClO_4 bestimmen.

Die rotierende Al-Elektrode wurde von KOLTHOFF und SAMBUCETTI (194) zur Bestimmung des F^- -Ions benutzt³. Die bei der Depolarisation der Al-Elektrode entstehenden Ströme sind konzentrationsproportional

¹ Zum Beispiel durch Blockierung aktiver Zentren (40). Die Elektroden sind dann oft erst nach einer geeigneten Vorbehandlung („Konditionierung“) wieder brauchbar.

² Siehe die Übersicht bei VIELSTICH (361).

³ BAKER und MORRISON (9) wiesen als Erste auf die Verwendung von Al-Elektroden zur F^- -Bestimmung hin.

und können zur Bestimmung von 0,1 ppm F' herangezogen werden. Neuerdings zeigte BEYERMANN (43) mit einer ähnlichen Anordnung (starre Al-Elektrode + gerührte Lösung) in einer eingehenden Untersuchung die analytische Brauchbarkeit dieser Elektroden zur F'-Bestimmung im ng¹-Bereich. Die Genauigkeit des Verfahrens wird durch die Methode des Standardzusatzes wesentlich erhöht. 48 bis 144 ng F (in 0,5 ml) sind mit einem Fehler von 12 bis 5% (Standardabweichung aus jeweils 10 Messungen) zu bestimmen. Nach geeigneten, in der Arbeit ausführlich beschriebenen Trennungen können in verschiedenen Materialien nach diesem Verfahren bis zu 10⁻⁵% Fluor bestimmt werden.

Der naheliegende Gedanke, die vielfach benutzten stationären Hg-Elektroden (s. unten) zur Vergrößerung des Faradayschen Stromes rotieren zu lassen wurde von LEE (207) mit einer größeren Quecksilber-elektrode und von BARENDRECHT (13) mit einer Hg-Tropfenelektrode verwirklicht. Bei ersterer wird eine ringförmige Quecksilbernapfelektrode (0,1 ml Hg), die mit 1200 U/min rotiert, benutzt; bei letzterer rotiert ein hängender Quecksilbertropfen um seine Achse. Die Stromempfindlichkeit der Elektrode nach LEE ist etwa 200mal größer als die der Hg-Tropfenelektrode. Die tatsächlich erreichbare Empfindlichkeitsgrenze liegt bei beiden Elektroden trotz ihrer unterschiedlichen Größe in 10⁻⁷ m Lösungen. Ein mit beiden Elektroden fließender Reststrom dürfte nicht nur kapazitiv bedingt sein. Seine Entstehung ist noch weitgehend unbekannt.

2. Die rotierende Quecksilbertropfenelektrode

Die von STRICKS und KOLTHOFF (337) angegebene rotierende Hg-Tropfenelektrode verbindet die Vorteile einer normalen Tropfenelektrode mit der erhöhten Stromempfindlichkeit einer rotierenden Elektrode. Man verwendet U-förmig nach oben gebogene Tropfkapillaren größeren inneren Durchmessers (etwa 1 mm). Diese Kapillare rotiert mit 100 bis 200 U/min um das in einem Rührer eingespannte Quecksilber-Zulaufrohr. Abb. 44 zeigt die näheren Einzelheiten der Konstruktion (191).

Die Tropfzeit ist vergleichbar der einer normalen Tropfenelektrode. Eine Elektrode, bei der während der Rotation die Höhe des Hg-Niveaus konstant gehalten werden kann wurde ebenfalls beschrieben (Typ C, Abb. 44).

Bei der Aufnahme von Stromspannungskurven entstehen wieder Stufenströme, die aber bei Abwesenheit oberflächenaktiver Stoffe einen ungleichmäßigen Verlauf nach Art der Maxima 2. Art besitzen. Letztere entstehen ja bekanntlich (335) durch Strömungen innerhalb des Quecksilbertropfens und der damit verbundenen Bewegung der Diffusions-schicht.

¹ 1 ng = 10⁻⁹ g.

Setzt man nun oberflächenaktive Stoffe, z.B. Gelatine oder besser Polyacrylamid zu, so wird der Grenzstrom erheblich herabgesetzt. Bereits geringe Konzentrationen oberflächenaktiver Stoffe sind von beträchtlichem Einfluß. Nach Zusatz größerer Mengen wird schließlich ein konstanter Grenzstrom erreicht. Es bildet sich jetzt ein Gelatinefilm auf der Oberfläche aus, der die Bewegung der Lösung an der Tropfenober-

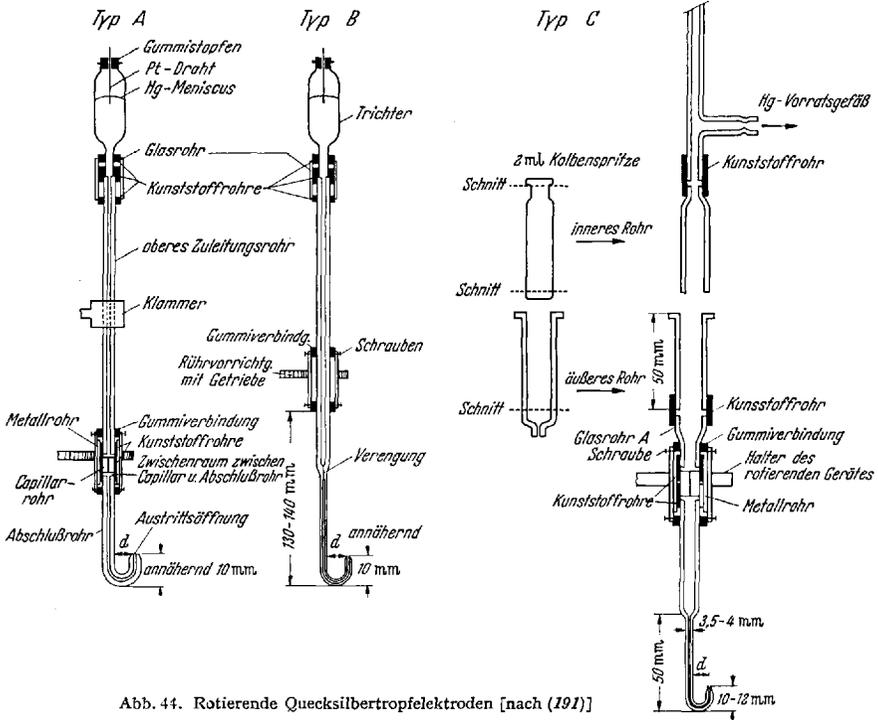


Abb. 44. Rotierende Quecksilbertropfelektroden [nach (191)]

fläche vollständig verhindert. Obzwar der Grenzstrom auf diese Weise erheblich verringert wird, ergeben sich dennoch stabilere Arbeitsverhältnisse. Der ausreichende Zusatz oberflächenaktiver Stoffe wird daher für das analytische Arbeiten mit der rotierenden Hg-Tropfelektrode empfohlen. Für die Größe des momentanen Diffusionsstromes ergibt sich für diesen Fall¹:

$$i = 230 n \cdot c \cdot D^{\frac{1}{2}} [m^{\frac{3}{2}} \cdot t^{\frac{1}{2}} + 103 D^{\frac{1}{2}} \cdot (mt)^{\frac{1}{2}} + 5,76 D^{\frac{1}{2}} \cdot U^{\frac{1}{2}} \cdot \nu^{-\frac{1}{2}} \cdot (mt)^{\frac{1}{2}}], \quad (24)$$

worin außer den bekannten Symbolen U die lineare Umdrehungsgeschwindigkeit (cm/sec) und ν die kinematische Viskosität (cm²/sec) der

¹ Eine ähnliche Gleichung konnte auch für den Fall der Abwesenheit oberflächenaktiver Stoffe abgeleitet und experimentell bestätigt werden [s. zusammengefaßt in (191)].

Lösung ist. Unter Annahme gewisser empirischer Voraussetzungen konnte die Gleichung experimentell bestätigt werden (337), (191).

Da in Gl. (22) die Summe der beiden ersten Glieder in der Klammer bei ausreichendem U nur etwa 15% oder weniger vom dritten Glied ausmacht, läßt sich als Näherungsgleichung für den Diffusionsstrom der rotierenden Hg-Tropfelektrode schreiben:

$$i_D \approx n c D^{\frac{2}{3}} \cdot U^{\frac{1}{3}} \cdot \nu^{-\frac{1}{3}} (m \vartheta)^{\frac{1}{3}}. \quad (25)$$

Ein Vergleich mit der für die normale Tropfelektrode gültigen Ilkovic-Gleichung [s. S. 335, Gl. (1)] zeigt einige charakteristische Unterschiede:

1. Die Höhe des Hg-Niveaus ist bei der rotierenden Tropfelektrode wegen der Abhängigkeit vom Produkt $m \cdot t$, das bei einem bestimmten Potential unabhängig vom Hg-Druck ist, von geringerem Einfluß auf den Diffusionsstrom als bei der normalen Tropfelektrode.

2. Die Abhängigkeit von der Tropfzeit ($\sim \vartheta^{\frac{1}{3}}$) ist erheblich größer als bei der normalen Tropfelektrode ($\sim \vartheta^{\frac{1}{2}}$). Sie fällt noch stärker bei den empfindlicheren Elektroden mit größerem Durchmesser der Kapillaröffnung ins Gewicht (m wird größer), da hier der Exponent von ϑ sogar größer als 0,5 werden kann¹. Da andererseits die Tropfzeit bekanntlich vom Potential abhängig ist, ergibt sich mit derartigen Elektroden eine besonders ausgeprägte Potentialabhängigkeit des Grenzstromes. Werden daher Mischungen mit aufeinanderfolgenden Stufenströmen analysiert, so müssen bei der Auswertung unter Umständen besondere Korrekturverfahren zur Berücksichtigung des abfallenden Grenzstromes herangezogen werden (193).

Obwohl der Kapazitätsstrom durch die Vergrößerung von m [siehe Gl. (3), S. 339] angewachsen ist, ist gleichzeitig der Faradaysche Strom durch die rotationsbedingte Verringerung der Diffusionsschicht so erheblich gestiegen, daß immerhin noch eine 10fache Steigerung der analytischen Bestimmungsempfindlichkeit resultiert.

Die rotierende Hg-Tropfelektrode hat zwar bis jetzt noch keine ausgedehnte analytische Anwendung gefunden, doch lassen einige Beispiele die Anwendungsmöglichkeiten dieser Elektrode in der praktischen Spurenanalyse erkennen. So konnte z.B. TANAKA u. a. (350), (351) mit einer derartigen Elektrode Bleibestimmungen im 10^{-7} m Lösungen und die Bestimmung verschiedener anderer organischer Depolarisatoren in 10^{-6} m Lösungen ausführen. Das Verfahren wurde unmittelbar zur Bestimmung des Bleis in hochreinem Zink (bis $10^{-4}\%$ Pb) benutzt.

¹ Die mit der Erhöhung von m größer werdenden Abweichungen von der idealen Kugelgestalt der Hg-Tropfen dürften dafür die Ursache sein (191).

3. Verschiedene Quecksilberelektroden

In diesem Abschnitt werden einige Vorschläge zusammengefaßt, die sich teils mit der Entwicklung von Hg-Tropfelektroden abweichender Bauart befaßten, teils grundsätzlich andere nichtstationäre Hg-Elektroden verwandten.

a) Mehrfachtropfelektroden. Mehrfachtropfelektroden wurden schon öfters zur Erhöhung der Empfindlichkeit vorgeschlagen (82), (230), (271). Es tritt zwar eine mit der Zahl der Kapillaren zunehmende Erhöhung des Faradayschen Stromes ein, da aber gleichzeitig der Kapazitätsstrom entsprechend zunimmt, ist eine echte Verbesserung der Empfindlichkeit nicht zu erwarten. Zusätzlich treten noch infolge der mangelnden Synchronisation der einzelnen Tropfkapillaren Unregelmäßigkeiten des Stromverlaufes auf, die die Möglichkeit einer echten Empfindlichkeitssteigerung fragwürdig erscheinen lassen (49).

b) Schnelltropfende Hg-Elektroden. Der Vorteil geringerer Tropfzeiten liegt vor allem in der Möglichkeit der besseren d. h. verzerrungsfreien Dämpfung der bei höheren Tropffrequenzen geringer werdenden Oszillationsströme. Bei geeigneter Erzeugung der höheren Tropffrequenz, z. B. durch mechanisches Abschlagen [Rapidpolarographie, Tropfzeiten von 0,2 bis 1,0 sec, (370)] oder mit horizontalen Kapillaren nach SMOLER (326) ($\theta=0,9$ sec), behält man weitgehend die Charakteristik einer normalen Tropfelektrode ohne merkliche Empfindlichkeitssteigerung bei. Bei höheren Tropffrequenzen kommt eine Rührung der Lösung hinzu. Gleichzeitig wächst die Gefahr der Ausbildung von Maxima 2. Art (352). TYLER und KARCHMER (163), (164), (355) benutzten horizontale Tropfelektroden mit 0,2 bis 0,3 sec Tropfzeit. Durch Zusatz von Gelatine wurden Maxima 2. Art bei der Bestimmung des Sauerstoffes vermieden. In Lösungen mit Leitsalzkonzentrationen von $5 \cdot 10^{-2}$ bis 10^{-3} m konnte mit einer derartigen Elektrode noch 0,1 ppm O_2 bestimmt werden.

c) Hg-Tropfelektroden mit weiter Öffnung. Von RICHES (299) wurde bereits eine Tropfelektrode mit großer Austrittsöffnung vorgeschlagen. Bei normaler Tropfzeit wurde die Ausströmungsgeschwindigkeit des Quecksilbers durch Ansetzen einer Kapillare mit größerem Innendurchmesser an eine normale Tropfkapillare erheblich gesteigert. Da eine Erhöhung von m den Faradayschen und nichtfaradayschen Strom in gleicher Weise beeinflusst, ist eine Empfindlichkeitssteigerung nur dann zu erwarten, wenn durch die Ausbildung größerer Hg-Tropfen eine zusätzliche Konvektion des Elektrolyten eintritt.

Eine aufwärtsweisende, weitbohrige Hg-Tropfelektrode benutzten KNOWLES und BRIGGS (50), (51), (186) zur kontinuierlichen Bestimmung des O_2 -Gehaltes von Wasser. Der für Tropfzeiten von einigen Sekunden notwendige langsame Hg-Zufluß wird wieder durch ein vor der weiten

Kapillare (0,8 mm \varnothing) befindliches, etwa 30 cm langes engeres Kapillarrohr von 0,2 mm \varnothing erreicht. Der Hg-Verbrauch liegt bei etwa 6 ml/h. Die Elektrode liefert 10- bis 20fach höhere Ströme als eine normale Tropfelektrode. Einige ppm O_2 lassen sich mit einer Standardabweichung von $\pm 0,06$ ppm bestimmen (51). Die Elektrode arbeitet längere Zeit ohne besondere Nacheichung zufriedenstellend. Zur automatischen elektrischen Kompensation der starken Temperaturabhängigkeit der Diffusionsströme wurde der Strom eines in die Probelösung tauchenden Thermistors benutzt (51), (52). Durch Zusatz geeigneter Fällungsmittel und Komplexbildner läßt sich die kontinuierliche O_2 -Bestimmung auch neben anorganischen Depolarisatoren ausführen (52). Die Anordnung von KNOWLES und BRIGGS wurde bereits mehrfach zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in biologischen Systemen benutzt (85), (220).

d) Verschiedene Elektrodentypen. Die von GRIFFITHS und PARKER (116) angegebene Quecksilberzuflußelektrode besitzt sowohl eine Hg-Oberfläche konstanter Größe als auch eine stetig sich erneuernde Hg-Oberfläche. Die Wirkungsweise der Elektrode geht aus Abb. 45 hervor.

Der Hg-Meniskus ragt etwa 1,5 mm über das Ende eines etwa 2 mm weiten Kunststoffrohres hinaus. Über ein zweites im Inneren befindliches engeres Rohr fließt aus einer üblichen Tropfelektrode Quecksilber zu. Die völlig aus Kunststoff gebaute Anordnung ist hauptsächlich zum Arbeiten in flüssigen sauren Lösungen gedacht. Da der Diffusionsstrom auch bei potentiostatischer Arbeitsweise zeitlich konstant bleibt, muß ein durch die Bewegung der Hg-Oberfläche zusätzlich bewirkter Massentransport für die Ausbildung der Faradayschen Ströme verantwortlich sein (192). Bei der von SIMMONIN und QUINTIN (320) vorgeschlagenen Hg-Elektrode konstanter Oberfläche wird direkt der aus einer üblichen Tropfkapillare fallende Hg-Tropfen zur Erneuerung und Bewegung der Oberfläche einer Hg-Elektrode benutzt.

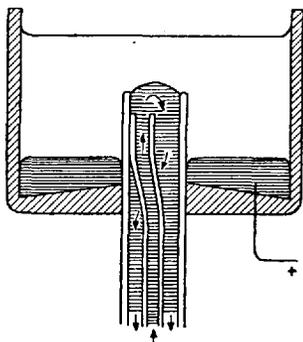


Abb. 45. Quecksilberzuflußelektrode nach GRIFFITHS und PARKER (116)

Eine andere Hg-Elektrode konstanter, aber sich kontinuierlich erneuernder Oberfläche wird durch ein dünnwandiges, von Quecksilber durchflossenes Glasrohr, in dem sich ein Spalt befindet, erhalten (95). Bei einer anderen, ähnlichen Elektrode (374) strömt Quecksilber durch ein Glasrohr, an dessen unterem Ende sich eine feine Bohrung befindet. Durch die hohe Oberflächenspannung des Quecksilbers fließt dieses ohne auszutreten an der feinen Öffnung vorbei. Die Elektrode soll sich auch für Derivat- und Differentialschaltungen bewährt haben.

Hinzuweisen ist noch auf die strömende Hg-Elektrode¹, die ursprünglich für die oszillographische Polarographie entwickelt, gelegentlich auch in Verbindung mit üblichen Polarographen angewandt wurde. Hoher Hg-Verbrauch, komplizierte technische Anordnung und vor allem die geringe Empfindlichkeit lassen aber diese Elektrode als Arbeitselektrode für die Spurenanalyse wenig geeignet erscheinen. Auch die weiter oben aufgezählten verschiedenen Ausführungsformen von Hg-Elektroden haben bisher in die analytische Praxis kaum Eingang gefunden und konnten die normale Tropfelektrode nicht verdrängen.

4. Vibrierende Elektroden

Statt durch Rotation der Elektrode kann eine Verringerung der Diffusionsschichtdicke auch durch Vibration der Elektrode bewirkt werden. Derartige Ausführungen sind oft technisch einfacher zu erstellen. Über die Verwendung der schon häufig beschriebenen vibrierenden Pt-Elektroden (83), (152), (209), (300) gilt das bereits oben ganz allgemein über Platin als Elektrodenmaterial gesagte: Anwendungen in der anorganischen Spurenanalyse haben sie bisher noch nicht gefunden. Für amperometrische Titrationsen und für die Voltammetrie organischer Substanzen dürften sie vielleicht gelegentlich brauchbar sein. Eine amalgamierte vibrierende Pt-Elektrode kann vielleicht in der inversen Voltammetrie Anwendung finden.

Eine vibrierende Hg-Tropfelektrode (38) wurde vor allem für das Arbeiten in bewegten Lösungen vorgeschlagen. Die Vibration erfolgt durch mechanische Bewegung der Kapillare. Nach einem anderen Vorschlag (139) wird die Vibration des Hg-Tropfens durch ein von außen angelegtes elektrisches Feld erzeugt. Dazu liegt an zwei Platinblechen, zwischen denen sich die Öffnung der Tropfelektrode befindet, eine Wechselspannung (25 Hz) von etwa einem Volt. Durch die Vibration des Tropfens im elektrischen Feld sollen zusätzliche Konvektionsströme entstehen, während nach anderen Autoren (250) die erhöhten Faraday'schen Ströme dieser Anordnung vor allem durch elektrophoretische Bewegungen in der Kapillare zu erklären sind.

5. Anordnungen mit gerührter Lösung (Konvektionssysteme)

Stationäre Verhältnisse erhält man auch durch kontrollierte Bewegung des Elektrolyten. In Verbindung mit ruhenden Elektroden konstanter Oberfläche entstehen jetzt ebenfalls Stromstufen. Eine konstante und reproduzierbare Bewegung der Lösung läßt sich entweder durch Verwendung eines meist glockenförmig über die Elektrode tauchenden Rührers (7) oder durch Umpumpen der Lösung (155), (242)

¹ Siehe darüber eine neuere Zusammenfassung bei KOLTHOFF-OKINAKA (192).

erreichen, falls man dafür Sorge trägt, daß durch konstante Strömungsverhältnisse eine vorwiegend laminare Bewegung der Flüssigkeit erfolgt. Bei starker Bewegung der Lösung schrumpft die Diffusionsschicht auf nahezu molekulare Dimensionen zusammen. Charakteristisch für diesen Fall ist, daß die konvektions-kontrollierten Grenzströme nicht mehr von dem Diffusionskoeffizienten des Depolarisators abhängig sind. KOLTHOFF und JORDAN (189) untersuchten theoretisch und experimentell ein derartiges System. Als Elektrode diente 0,005 ml Quecksilber in einer weiten Kapillare. Die mit dieser Elektrode bei starker Rührung auftretenden Faradayschen Ströme waren 20mal höher als die mit einer normalen Tropfelektrode erhaltenen. Eine ähnliche Anordnung wurde auch für analytische Zwecke erprobt (274) und gestattete Bestimmungen in $5 \cdot 10^{-7}$ m Lösungen (verschiedene Depolarisatoren). Eine 2- bis 4fache analytische Empfindlichkeitssteigerung gegenüber der normalen Tropfelektrode soll erreichbar sein. MARPLE und ROGERS (224) berichteten, daß bei der Bestimmung des Bleis eine amalgamierte Pt-Drahtelektrode mit Rühren des Elektrolyten 6mal, ohne Rühren dagegen nur 2mal empfindlicher als eine Tropfelektrode war. Diese Befunde lassen sich verallgemeinern, so daß die kräftige Rührung des Elektrolyten stets zu einer etwa 2- bis 3fachen Erhöhung des Faradayschen Stromes führen dürfte. Gleichzeitig ist aber dafür Sorge zu tragen, daß durch geeignete Lage von Rührer und Elektrode reproduzierbare Konvektionsverhältnisse erhalten werden.

Eine stationäre Hg-Elektrode (14 bis 22 mm²), deren Hg Menge (0,005 bis 0,01 ml) mit einer Mikrobürette abgemessen wird, ergab in einer sie umströmenden Elektrolytlösung (Strömungsgeschwindigkeiten von 1 bis 6 cm/sec) 10 bis 20mal höhere Faradaysche Ströme als eine Tropfelektrode (156).

Statt Quecksilber ist auch mit Einschränkungen wieder Platin als Elektrodenmaterial brauchbar (242). Die Verhältnisse an einer mikrokonischen, vom Elektrolyten umflossenen Pt-Elektrode wurden ausführlich von JORDAN u. a. (155) untersucht. Auf die Anwendungsmöglichkeit einer derartigen Anordnung, z. B. zur O₂-Bestimmung in Flußwasser, wird hingewiesen. Von besonderem Interesse ist die Verbindung einer üblichen Hg-Tropfelektrode mit einem Konvektionssystem (39). Die Anordnung zeigt Abb. 46.

Die Lösung strömt von unten (K_2) gegen eine normale Tropfkapillare (K_1). Durch exakte Zentrierung (Mikrometerschrauben) und durch den regulierbaren Spalt (P) wird erreicht, daß die Tropfen vertikal in die untere Kapillare fallen (Abb. 46b). Der Durchmesser dieser Kapillare (etwa 1,0 mm) wird so gewählt, daß die herabfallenden Tropfen die Glaswand nicht berühren. Auf diese Weise wird an der Elektrode eine symmetrische Flüssigkeitsströmung erreicht. Durch Nachregelung des

Hg-Niveaus wird auch in der strömenden Flüssigkeit die Tropfzeit der Elektrode normal und konstant gehalten. Außer für höhere Empfindlichkeiten, $5 \cdot 10^{-7}$ m Lösungen waren noch zu bestimmen, ist die Elektrode vor allem für Anwendungen in strömenden Lösungen gedacht.

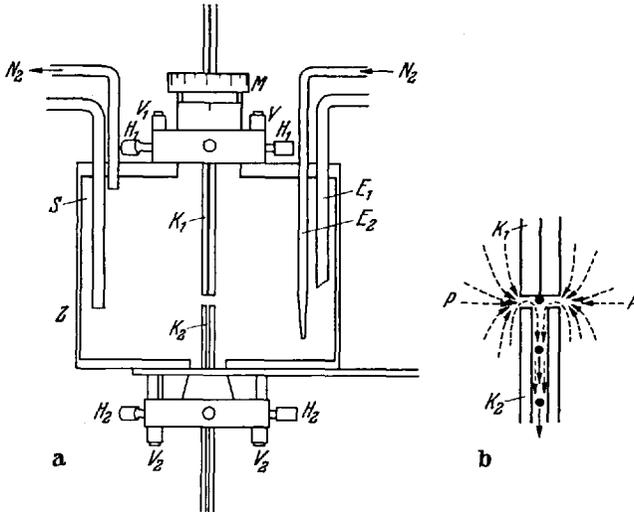


Abb. 46a u. b. Von Lösung umflossene Quecksilbertropfenelektrode (39). E₁ Einleitungsrohr für vorentlüftete Meßlösung; E₂ N₂-Einleitungsrohr zur Entlüftung der Lösung in der Meßzelle; K₁ Polarographiekapillare, Innendurchmesser 0,06 mm, Außendurchmesser 4 mm; K₂ Auffangkapillare, Innendurchmesser 1,0 mm, Außendurchmesser 4 mm; M Mikrometerschraube, Einteilung 0,05 mm; S Schlüssel zur gesättigten Kalomelektrode; H_{1,2}, V_{1,2} Zentriervorrichtung für die beiden Kapillaren; Z Plexiglaszelle; Inhalt etwa 150 ml; P Spalt zwischen den beiden Kapillaren, durch den die Elektrolytlösung abgezogen wird

B. Die Verwendung stationärer Elektroden

Wie bereits betont, tritt eine Empfindlichkeitssteigerung bei Verwendung stationärer Elektroden vor allem durch die Verringerung des Kapazitätsstromes infolge der Konstanz der Elektrodenoberfläche ein. Darüber hinaus führt in allen Fällen die nicht potentiostatische Arbeitsweise beim Arbeiten in ruhenden Lösungen zum Auftreten von Spitzenströmen, deren Größe charakteristischerweise mit der Geschwindigkeit der Spannungsänderung zunimmt und für die von RANDES (283) und SEVČIK (313) folgende Gleichung für reversible Reaktionen¹ abgeleitet wurde:

$$i_{sp} = k \cdot O \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot c \cdot v^{\frac{1}{2}} \quad (26)$$

Worin v die Spannungsänderungsgeschwindigkeit (V/sec) und k eine Konstante ist. Arbeitet man mit stationären Elektroden und sehr

¹ Für irreversible Vorgänge wurden entsprechende Gleichungen abgeleitet (67), (81), (227), (229).

Die von beiden Autoren auf verschiedenen Wegen abgeleiteten Gleichungen unterscheiden sich nur in der Größe der Konstante k .

langsamer Geschwindigkeit der Spannungsänderung, so entstehen, durch die natürliche Konvektion der Lösung bedingt, in steigendem Maße konvektionsbedingte Stromspannungskurven mit einem Übergang der Spitzenströme zu Stromstufen. Diesen Übergang erhält man auch bei sehr großen Spannungsänderungsgeschwindigkeiten (60), da jetzt die Diffusionsgeschwindigkeit im Verhältnis zur Geschwindigkeit der Spannungsänderung vernachlässigbar wird.

Das polarographische Halbstufenpotential und das Spitzenpotential sind nach folgender Gleichung miteinander verknüpft:

$$E_{Sp} = E_{\frac{1}{2}} - 1,1 \frac{RT}{nF}. \quad (27)$$

Ähnlich wie das Halbstufenpotential ist also auch das Spitzenpotential zur Charakterisierung einer elektrochemischen Reaktion und zur qualitativen Analyse geeignet. Bei der Mehrzahl der Arbeiten mit stationären Elektroden verwendet man einen normalen Polarographen mit kleinen Spannungsänderungsgeschwindigkeiten (2. bis 10 mV/sec). Eine Erhöhung von v der Gl. (26) führt zwar zu höheren Faradayschen Strömen, gleichzeitig wird aber, wie schon früher ausführlich beschrieben (s. S. 341) der kapazitive Stromanteil stärker erhöht, so daß insgesamt eine Verringerung der Empfindlichkeit eintritt. Zahlreiche Untersuchungen wurden nun dennoch mit großem v durchgeführt und zwar vorwiegend aus zwei Gründen:

1. Die bei der raschen und sich schnell wiederholenden¹ Aufnahme der Stromspannungskurven aus der Beobachtung der Spitzenströme erhaltenen Konzentrationsänderungen gestatten unmittelbar die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Reaktionen.

2. Bei schnellem Spannungsdurchlauf läßt sich die Stromspannungskurve während eines bestimmten Teiles der Lebensdauer des Tropfens einer normalen Quecksilbertropfelektrode aufnehmen. Je rascher der Spannungsdurchlauf im Vergleich zur Tropfzeit erfolgt, desto geringer wird die Änderung der Oberfläche des Hg-Tropfens während der Aufnahme der Stromspannungskurve sein. Die Hg-Tropfelektrode wirkt hier gewissermaßen als „pseudostationäre“ Hg-Elektrode. Man arbeitet meist mit einer normalen Tropfelektrode und einem Kathodenstrahlloszillographen als Registriereinrichtung. Wegen der instrumentellen Besonderheiten und der eigenen Entwicklung, die diese „Kathodenstrahlpolarographie“² genommen hat, wird sie in einem gesonderten Abschnitt ausführlich besprochen (s. Abschnitt C).

¹ Verfahren mit einem Spannungsdurchlauf werden als „single sweep“ oder Impulsverfahren bezeichnet, die mit mehrfachem Spannungsdurchlauf als „multi-sweep“ bzw. Kippverfahren [s. dazu z. B. (60)].

² Im Sinne obiger (s. S. 340) Definition handelt es sich dabei eigentlich um ein voltammetrisches Verfahren. Statt des Ausdrucks Kathodenstrahlpolarographie

Bei den stationären Elektroden werden zu spurenanalytischen Zwecken am häufigsten die verschiedenen Bauarten der ruhenden Hg-Elektrode benutzt, da auch bei ihr gewisse Vorteile der Hg-Tropfelektrode wie hohe Wasserstoffüberspannung, leichte Reproduzierbarkeit und Erneuerung der Oberfläche, sowie die Möglichkeit der Amalgambildung noch weitgehend erhalten sind. Daneben gewinnen aber Festelektroden aus verschiedenen neueren Elektrodenmaterialien eine steigende Bedeutung, da die mit ihrer Verwendung verbundene Erweiterung des Potentialbereiches für die Untersuchung vieler, besonders organischer Stoffklassen von großem Interesse ist.

1. Stationäre Quecksilberelektroden

Für die Spurenanalyse besonders erprobt wurde die sogenannte „Hg-pool“-Elektrode von STREULI und COOKE (336). Es handelt sich dabei um eine großflächige Hg-Elektrode mit einer Oberfläche von 2 bis 3 cm², die in Verbindung mit einem normalen Gleichspannungspolarographen benutzt wird. Im Bereich von 0,1 bis 1,2 V/min erwiesen sich die Spitzenströme proportional zu $v^{1/2}$, wie es von der Randles-Sevčik-Gleichung gefordert wird. Eine großflächige ruhende Hg-Elektrode wurde auch durch Einfüllen von Quecksilber in ein napfartig erweitertes Glasrohr erhalten (206), (303). Läßt man jeweils das Quecksilber bis zum Überfließen zulaufen, so erhält man auf einfachem Wege eine reproduzierbare Oberfläche. Bei der wiederholten Aufnahme von gleichartigen Stromspannungskurven (Reduktion von Kationen zum Metall) mit einer Hg-Füllung ergab sich, daß die Spitzenhöhe mit zunehmender Zahl des Spannungsdurchlaufes abnahm. Schaltet man zwischen zwei Spannungsdurchläufen jeweils eine Ruhepause von etwa 30 min ein, so erhält man konstante Spitzenströme. Die Bildung eines dünnen Amalgamfilmes auf der Elektrodenoberfläche, der nur langsam nach dem Innern wegdiffundiert, wird für dieses Verhalten verantwortlich gemacht. In Verbindung mit einem Kathodenstrahloszillographen erhält man wegen der durch die kürzeren Elektrolysezeiten nur in geringen Mengen abgeschiedenen Metalle konstante Spitzenströme mit 20 bis 30 aufeinanderfolgenden Stromspannungskurven.

Die Empfindlichkeit einer derartigen Elektrode ist bei langsamem Spannungsdurchlauf (d. h. in Verbindung mit einem üblichen Gleichspannungspolarographen) etwa 20mal größer als die der normalen Tropfelektrode, wie an zahlreichen Beispielen gezeigt werden konnte (303). Bei der Verwendung mit einem Kathodenstrahlpolarographen fällt nicht

findet man auch gelegentlich die Bezeichnung oszillographische Polarographie. Mit letzterem Ausdruck wird aber auch die Polarographie mit überlagertem sinusförmigen Wechselstrom nach HEYROVSKI-FOREJT (128) bezeichnet.

so sehr die mit dieser Anordnung nur geringfügig größere Empfindlichkeit ins Gewicht, als vielmehr die höhere Stromempfindlichkeit (je nach Elektrodenreaktion etwa 8 bis 62fach), die es gestattet, das kommerzielle Gerät¹ in einer unempfindlicheren, den Störpegel des Gerätes herabsetzenden Einstellung zu betreiben. Gleichfalls können infolge der höheren Stromempfindlichkeit bessere Ergebnisse mit der an sich unempfindlicheren Derivativschaltung des Gerätes erhalten werden.

Eine stationäre Hg-Elektrode (6 mm²) wurde auch zur indirekten Bestimmung des Kalziums benutzt. Die bei Anwesenheit von ÄDTE durch Oxydation des Quecksilbers auftretenden Stromspitzen werden nämlich durch Ca⁺⁺-Ionen herabgesetzt, wodurch sich geringe Kalziummengen (bis 1 µg/ml) ermitteln lassen (239). Großflächige Hg-Elektroden wurden auch bereits zur kontinuierlichen Sauerstoffbestimmung in technischen Gasen (unter 0,1% O₂) und zur Bestimmung von Hg⁺² in Abwässern vorgeschlagen (263). Durch geeignete Formgebung der Elektrode und der Elektrolysezelle läßt sich die Bestimmung in strömenden Lösungen durchführen. Über Erfahrungen bei der Bestimmung von Cd, Pb, Cu, Ni und Zn in Abwässern mit einer großflächigen, stationären Hg-Elektrode im Bereich bis 0,1 µg/ml s. (356). Die Erneuerung der Oberfläche einer kleineren ruhenden Hg-Elektrode kann auch durch Auftropfen von Quecksilber aus einer normalen Tropfkapillare zwischen den einzelnen Spannungsdurchläufen (s. auch S. 398) erreicht werden (319). Analytische Anwendungen dieser Elektrode liegen bisher noch nicht vor. Bei der von PENKETH (273) vorgeschlagenen Anordnung dient die Kuppe des aus einem 3 bis 12 mm weiten Rohr austretenden Quecksilbers als Elektrode. Die Erneuerung der Elektrodenoberfläche erfolgt jeweils durch kurzes Öffnen eines elektromagnetischen Hahnes in der Quecksilberzuflußleitung. Nach Überfließen des Quecksilbers erhält man auf diese Weise besonders bei Verwendung von silikonisiertem Glasrohr oder von Kunststoffrohren eine konstante und reproduzierbare Elektrodenoberfläche. Die Elektrode liefert in Verbindung mit einem Kathodenstrahlpolarographen eine etwa 30fach höhere Empfindlichkeit, wodurch vor allem wieder die Verwendung des Gerätes mit einem geringeren, instrumentell bedingten Störpegel möglich wird.

Vielbenutzt wurden in neuerer Zeit stationäre Hg-Elektroden die aus einem oder mehreren, aus einer Tropfkapillare abfallenden und in geeigneter Weise aufgefangenen Quecksilbertropfen bestehen. GERISCHER (105) gab als erster eine derartige Elektrode mit hängendem Hg-Tropfen für elektrokinetische Untersuchungen an (s. Abb. 47).

Der aus einer normalen Tropfkapillare abfallende Tropfen wird mit einem Löffel aufgefangen und an einem vergoldeten Platindraht auf-

¹ Gerät K 1000 der Fa. Southern Instruments Ltd. (s. auch S. 408), Camberley, Surrey (England).

gehängt. Man erhält so Elektroden mit reproduzierbaren und verhältnismäßig leicht zu erneuernden Oberflächen. Bei der analytischen Anwendung einer derartigen Elektrode konnte mit einem Gerät mit mittlerer Spannungsänderungsgeschwindigkeit (36 sec/V) eine etwa 10fache Steigerung der Bestimmungsempfindlichkeit im Vergleich zur Tropfelektrode erreicht werden (306). In einer späteren Arbeit wurde diese Elektrode für die gleichzeitige Bestimmung von Ni und Co in bis zu 10^{-6} m Lösungen (Grundlösung: 0,2 mKCl + Pyridin) mit Erfolg herangezogen (78). Die Empfindlichkeit dieser kleinen stationären Hg-Elektroden ist also vergleichbar mit der der oben beschriebenen „Hg-pool“-Elektrode. Sie dürften daher vor allem wegen ihrer besseren Reproduzierbarkeit von Interesse sein. Ihr Hauptanwendungsbereich liegt aber bei den inversen Verfahren, für die daher eine Reihe weiterer Hg-Elektroden entwickelt wurde (s. unten), die natürlich ihrerseits wieder alle Verwendung zur unmittelbaren Aufnahme von Stromspannungskurven finden können.

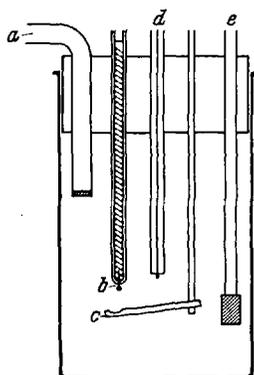
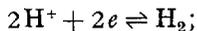


Abb. 47. Hängende Quecksilbertropfelektrode vom Gerischer-Typ [nach (306)]. a Salzbücke zu Vergleichselektrode; b Hg-Tropfen; c Teflon-Löffel; d normale polarographische Kapillare; e N_2 -Einlaß

2. Festelektroden¹

Hier erfolgte die Entwicklung weniger unter dem Gesichtspunkt der Empfindlichkeitssteigerung als vielmehr zur Erweiterung des Anwendungsbereiches für besondere Elektrolytsysteme [z. B. Salzschnmelzen (77), (132), (133), (205), (221)] und zur Ausdehnung des für das voltammetrische Arbeiten zur Verfügung stehenden Potentialbereiches. Letzterer wird ja bekanntlich bei negativen Potentialen durch die Wasserstoffabscheidung, bei positiven Potentialen durch die Oxydation des Wassers bzw. des Hydroxylions gemäß folgenden Gleichungen begrenzt (2):



Der tatsächlich zur Verfügung stehende Bereich wird aber nicht nur durch obige Gleichungen angegeben, sondern vor allem durch die Größe der bei den verschiedenen Elektrodenmaterialien für beide Vorgänge auftretenden Überspannungen (z. B. Wasserstoffüberspannung an Quecksilber).

Dem für die anodische Oxydation infolge der hohen Überspannung der O_2 -Abscheidung besonders geeigneten Platin sind hier in letzter Zeit

¹ Eine ausführliche zusammenfassende Darstellung findet sich bei ADAMS (2).

einige Konkurrenten erwachsen auf die hier kurz hingewiesen sei: Borcarbid B_4C (243), (244), (246), Graphit (88), (213), mit Wachs imprägnierte Graphitelektroden (87), (103), (241), Graphitteilelektroden (1), (246), (269) und die Quecksilberchloridfilm-Elektrode (202), (203). Daneben werden auch statt des Platins Gold (213), Silber (187) und mit Quecksilber überzogene Pt-Elektroden (223), (240) benutzt.

Beim praktischen Arbeiten vor allem mit den nichtmetallischen Elektroden tritt wieder ein „Reststrom“ auf, der meist nichtkapazitiven Ursprungs ist und der den Anwendungsbereich dieser Elektroden beschränkt. Die Ursache derartiger Restströme an Festelektroden ist bisher noch wenig geklärt. Bildung und Auflösung oxydischer und anderer Deckschichten dürfte dabei eine große Rolle spielen (5), (195).

Obwohl verschiedene dieser neueren Elektroden auch mit anorganischen Depolarisatoren erprobt wurden (87), (88) (103), (213), (241), herrscht bisher noch keine Klarheit und liegen keine ausreichenden Untersuchungen darüber vor, ob diese Elektroden in der Spurenanalyse Vorteile bringen. Bei der Graphitelektrode wurde eine 3- bis 10fach höhere Empfindlichkeit im Vergleich zur Tropfelektrode angegeben (87), (103). Unbestreitbar ist der Vorteil dieser Elektrode in der organischen Analyse.

In neuerer Zeit wurden auch wieder gelegentlich stationäre Pt-Elektroden für voltammetrische analytische Anwendungen (Aufnahme von Stromspannungskurven) empfohlen (260), obwohl nach anderen Autoren (40) besonders bei der Bildung fester Reaktionsprodukte (z. B. Metallabscheidung) mit derartigen Elektroden keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden konnten.

C. Kathodenstrahlpolarographie

1. Allgemeines

Die Kathodenstrahlpolarographie stellt, wie bereits betont, ein Spezialfall der Randles-Sevčik-Voltammetrie dar. Der gesamte Spannungsdurchlauf erfolgt jetzt während eines Teils der Lebensdauer eines Hg-Tropfens (aus einer normalen Tropfkapillare). Abb. 48 zeigt die Verhältnisse schematisch. Um möglichst geringe Veränderungen der Tropfenoberfläche zu haben, legt man den Beginn des Spannungsimpulses gegen Ende der Tropfzeit. Trotz der mit hohen Geschwindigkeiten der Spannungsänderung (meist 0,3 sec/V) erreichten Verschlechterung des Verhältnisses i_F/i_C (s. S. 341), erhält man eine Steigerung der analytischen Bestimmungsempfindlichkeit, da außer der Verringerung des Kapazitätsstromes bei konstanter Elektrodenoberfläche (s. S. 340) zu Beginn des Spannungsdurchlaufes praktisch die maximale Tropfengröße vorliegt.

Wegen der notwendigerweise hohen Registriergeschwindigkeit erfolgt die Aufzeichnung der Stromspannungskurven mit einem Oszillographen. Daher rührt die Bezeichnung „Kathodenstrahlpolarographie“ (3), (281). Bei Verwendung langsam tropfender Hg-Elektroden kann die Registrierung auch mit einem Schreiber erfolgen (324). Analytisch von Bedeutung sind ausschließlich die mit einem Spannungsdurchlauf pro Tropfen arbeitenden Verfahren („single sweep“ oder Impulsverfahren). Die sogenannte „Multi-sweep“ (oder Kipp)-Methode ist mehr für die Untersuchung von Elektrodenprozessen und für reaktionskinetische Studien geeignet.

2. Apparative Einrichtung

a) Allgemeiner Aufbau eines Kathodenstrahlpolarographen.

(61), (63), (282), (294), (327), (358), (368). Die einfachste Anordnung wird von einem Gleichspannungsgenerator G , der Zelle Z und dem Meßwiderstand R gebildet (s. Abbildung 49a). G liefert die an der

polarographischen Zelle liegende Gleichspannung. Der Spannungsabfall an R , der dem durch die Zelle fließenden Strom proportional ist, wird an die vertikalen Platten des Oszillographen, der gesamte Spannungsanstieg von G an die horizontale Platte des Oszillographen gelegt. Bei dieser einfachen Anordnung bleiben zwei wichtige Gesichtspunkte unberücksichtigt: 1. Die Synchronisation des Spannungsanstieges und 2. die Kompensation des Ohmschen Spannungsabfalls.

ad 1. Eine genaue Synchronisation des Spannungsanstieges auf einen bestimmten Zeitpunkt des Tropfenwachstums ist unbedingt notwendig, um eine Konstanz der Größe der Elektrodenoberfläche zu gewährleisten. Dazu wird der Spannungsanstieg verzögert nach dem Tropfenabfall ausgelöst. Derartige Verzögerungsanordnungen hatten wir bereits früher bei anderen Verfahren kennengelernt. Bei dem Kathodenstrahlpolarographen wird meist wieder der durch den Tropfenfall bedingte Stromstoß zur Steuerung der elektronischen Verzögerungsrelais benutzt. Daneben läßt sich aber auch der Spannungsabfall im Gleichspannungserzeuger am Ende des Impulses (s. Abb. 48) zur Steuerung mechanischer Tropfenabreißer von Airey-Smales-Typ benutzen. Letztere Anordnung ist be-

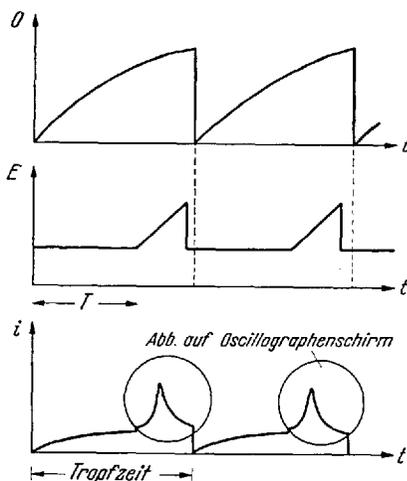


Abb. 48. Prinzip der Kathodenstrahlpolarographie [schematisch nach (364)]. O Elektrodenoberfläche; E an der Zelle liegende Polarisationsspannung; i Polarisationsstrom

sonders bei Anordnungen mit Zwillingselektroden zweckmäßig (Differential-Kathodenstrahlpolarograph, s. unten).

ad 2. Bei gesteigerten Empfindlichkeiten und der damit verbundenen Messung kleinster Ströme sind hohe Werte für den Meßwiderstand R erforderlich, da die zur Verfügung stehenden Gleichspannungsverstärker einen gewissen Mindestspannungsabfall¹ erfordern. Durch den hohen Außenwiderstand wird aber die Linearität des Spannungsabfalls gestört. Das tatsächliche Potential der Elektrode ist nämlich (68), (76):

$$E = E_a - vt + R(i_F + i_C), \quad (28)$$

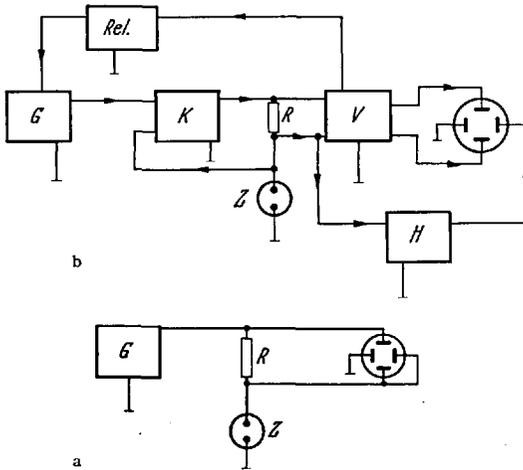


Abb. 49a u. b. Aufbau des Kathodenstrahlpolarographen.
a Prinzipschaltung; b betriebsfertige Ausführung

worin E_a das Anfangspotential zu Beginn des Spannungsdurchlaufes ist. Da i_F und i_C in komplexer Weise mit dem angelegten Potential variieren, erhält man somit bei großen Werten für R keine linearen Beziehungen mehr für die Zeitabhängigkeit von E . Wird $R \cdot (i_F + i_C)$ beim Spitzenpotential nur 0,005 V, dann tritt bereits eine Verfälschung des Spitzenstromes um etwa 2% ein (76); außerdem wird die Stromspan-

nungskurve verzerrt wiedergegeben. Zur Beseitigung des durch den Ohmschen Spannungsabfall bedingten Fehlers verwendet man meistens einen Kompensationskreis (283), (327). Dieser besteht im wesentlichen aus einem schnell ansprechenden Gleichspannungsverstärker, der über eine negative Gegenkopplung die Spannung an der Zelle konstant hält und damit einen linearen Spannungsdurchlauf ermöglicht².

Das Blockschaltbild des betriebsfähigen, verbesserten Kathodenstrahlpolarographen zeigt Abb. 49b. Seine Arbeitsweise ist folgende: Beim Abfall eines Tropfens (Tropfzeit 7 sec) gelangt ein im Vertikalverstärker V verstärkter Stromimpuls in ein Verzögerungsrelais (Rel), wodurch nach einer bestimmten einstellbaren Zeit T (s. Abb. 48) im Gleichspan-

¹ Meßbereich üblicher galvanisch gekoppelter Gleichspannungsverstärker etwa 1 bis 50 mV; d. h. 10^{-8} A erfordern $R = 10^5 \Omega$.

² Ausführliches über die Wirkungsweise eines derartigen Kompensationskreises findet sich in (364).

nungsgenerator G die lineare Spannungsänderung ausgelöst wird. Letztere gelangt über den oben beschriebenen Kompensationskreis (K) an die Zelle. Der durch den Zellstrom bewirkte Spannungsabfall an R wird über den Vertikalverstärker V dem Oszillographen zugeführt. H ist der entsprechende Horizontalverstärker.

Auf die bereits S. 343 erwähnte Möglichkeit des zusätzlichen Einbaues einer Kapazitätsstromkompensation, deren RC -Glied sich sinn gemäß in der Gegenkopplungszuführung zum Kompensationskreis befindet, sei hier nochmals hingewiesen.

b) Differential- und Derivativanordnungen. Die bei stationären Elektroden verhältnismäßig einfache Anwendung von Differentialverfahren wurde auch in der Kathodenstrahlpolarographie versucht. Man verwendet dazu zwei Tropfkapillaren mit möglichst gleicher Tropfzeit. Zwei geeignete Kapillaren erhält man am einfachsten durch Zerschneiden eines längeren Kapillarrohres in der Mitte. Geringe noch verbleibende Ungleichheiten in der Tropfzeit können durch Höhenverstellung der getrennt regulierbaren Hg-Vorratsgefäße beseitigt werden. Optimal sind Tropfzeiten von etwa 15 sec. Auf elektrischem Wege werden geringe Unterschiede im Potential der Gegenelektrode ausgeglichen. Die beiden Tropfkapillaren befinden sich gemeinsam auf einem beweglichen Halter (211), der durch einen Elektromagneten eine kräftige seitliche Bewegung erfährt. Durch geeignete Einstellung vermeidet man ein Rühren bei der Bewegung der Tropfkapillaren. Der mechanische Tropfenabreißer wird wieder elektronisch gesteuert.

Durch die in Differentialschaltung erfolgte weitgehende Kompensation des Grundstromes lassen sich jetzt wesentlich höhere Empfindlichkeiten erreichen, was aber wiederum sehr leistungsfähige Gleichstromverstärker erfordert. Die volle Ausschöpfung der in der Kathodenstrahlpolarographie liegenden Möglichkeiten war daher erst nach der Entwicklung geeigneter Verstärker möglich (64). Bei dem jetzt im Handel erhältlichen¹ Differential-Kathodenstrahlpolarographen (DKP) erfolgt die Gleichstromverstärkung über Modulatorverstärker, bei denen geringe Gleichströme elektronisch zerhackt und dann wie Wechselstrom weiter verstärkt werden. Auf diesem Prinzip beruhende Gleichspannungsverstärker besitzen eine hohe Empfindlichkeit und eine gute Arbeitskonstanz. Abb. 50 zeigt das Blockschaltbild des Differential-Kathodenstrahlpolarographen (64). Ein Zeitrelais (Z) steuert sowohl die Tropfensynchronisation $T \rightarrow S$ als auch den Gleichspannungsgenerator G . Über entsprechende Verstärker VK gelangt die Gleichspannung an die beiden Zellen Z_1, Z_2 . Die durch die polarographischen Zellen fließenden Ströme werden durch die beiden Modulatoren (M_1, M_2) zerhackt, in einem

¹ Fa. Southern Analytical Ltd., Camberley, Surrey (England).

Differentialverstärker DV verstärkt und elektrisch subtrahiert. Die Differenzspannung wird weiterverstärkt (VV) und in einem phasempfindlichen Gleichrichter GI , der von dem phasengleich die Modulatoren treibenden Oszillator Os gesteuert wird, gleichgerichtet. Diese Gleichspannung wird schließlich dem Vertikalverstärker des Oszillographen zugeführt. Die entsprechende Horizontalablenkung stammt wieder aus dem Gleichspannungserzeuger.

Das Gerät ist im Vergleich zu den oben beschriebenen Kathodenstrahlpolarographen erheblich komplizierter. Es ist außer in Differentialanordnung auch mit nur einer Zelle zu betreiben und besitzt dann

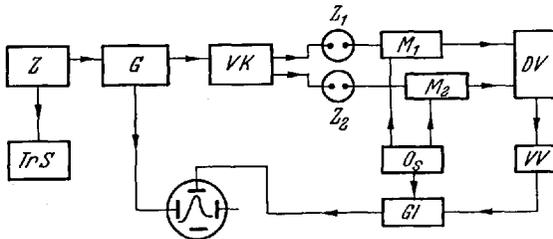


Abb. 50. Blockschaltbild des Differential-Kathodenstrahlpolarographen (64)

infolge der eingebauten linearen Gegenstromkompensation (s. S. 443) eine 7fach höhere Empfindlichkeit (65). Bei Verwendung in Differentialanordnung ist ein sorgfältiger Abgleich der beiden Zellen in Bezug auf gleiches Tropfenwachstum und Potential der Gegenelektrode vorzunehmen (318).

Der Begriff Differentialpolarographie wird jetzt vorwiegend als umfassender Oberbegriff für Messungen mit zwei Zellen unter identischen Bedingungen gebraucht und erfährt im einzelnen folgende Unterteilungen (64):

1. *Subtraktive Polarographie.* Die Vergleichszelle enthält die Grundlösung ohne Zusätze, die zweite Zelle die Grundlösung und Analysenlösung. Die subtraktive Polarographie liefert wegen der Herabsetzung des Grundstromes höhere Empfindlichkeiten analog den früher beschriebenen Verfahren. Enthält die Analysenlösung größere Mengen eines bei vorausgehenden Potentialen reduzierbaren Depolarisators, so läßt sich durch Zusatz von gleich großen Mengen dieses Depolarisators zur Lösung der Vergleichszelle der vorausgehende Spitzenstrom weitgehend kompensieren. Bessere Trennungsverhältnisse lassen sich so erzielen. Auf die gleiche Weise werden auch die von Verunreinigungen der Grundlösungen herrührenden geringen Faradayschen Ströme kompensiert.

2. *Komparative Polarographie.* Die Vergleichszelle enthält jetzt ebenfalls den zu bestimmenden Depolarisator in einer sehr genau bekannten Konzentration, die sich möglichst wenig von der der in der zweiten Zelle

befindlichen Analysenlösung unterscheiden soll. Mit der vollen Empfindlichkeit und Genauigkeit des Gerätes wird jetzt die Differenz der beiden Konzentrationen gemessen, aus der sich dann die Konzentration der Analysenlösung mit großer Genauigkeit ergibt¹. Bei sorgfältiger Arbeitsweise und Wahl geeigneter Konzentrationen der Vergleichslösungen lassen sich mit 10^{-3} bis 10^{-4} m Lösungen Standardabweichungen von 0,4 bis 0,10% erreichen (318). Die Genauigkeit der Komparativen Polarographie dürfte also der anderer analytischer Verfahren nicht mehr nachstehen.

Eine weitere Arbeitsmöglichkeit des Gerätes liegt in der Aufnahme von Derivativkurven mit zwei Elektroden nach der Heyrovsky-Schaltung

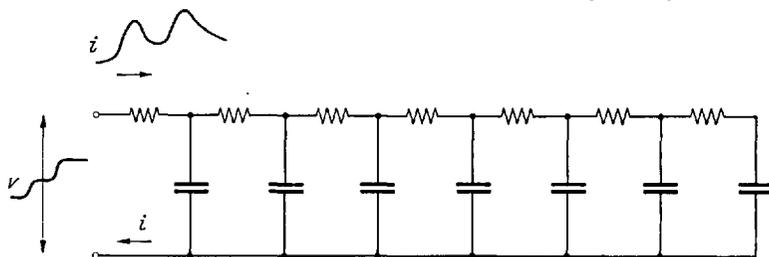


Abb. 51. Elektrische Umformung der Spitzenströme zu Stromstufen (19)

(s. S. 348). Die geringfügige Potentialverschiebung der beiden Elektroden gegeneinander wird im Kompensationsverstärker VK (s. Abb. 50) eingestellt. Die bereits im älteren Modell (K 1000) eingebaute Ableitungsschaltung über RC -Glieder ist auch jetzt wieder für jede Zelle getrennt einstellbar. Die gleichzeitige Verwendung der beiden Anordnungen gibt mithin die zweite Ableitung, die gelegentlich für besonders hohe Auflösung gute Ergebnisse geben soll. Im übrigen lassen sich mit dem neuen DKP auch mit Ableitungsschaltungen höhere Empfindlichkeiten erreichen. Ursache ist wiederum die gesteigerte Empfindlichkeit der Meßverstärker. Über einen Vergleich der beiden Geräte siehe die Arbeit von DAVIS und SHALGOSKY (65). Ausführliche analytische Anwendungsberichte über das neue Gerät liegen bisher noch nicht vor.

c) Weiterentwicklungen. Obwohl das oben beschriebene Gerät auf dem Gebiet der Kathodenstrahlpolarographie einen sehr hohen Entwicklungsstand darstellt, sind Vorschläge gemacht worden, die für eine weitere Verbesserung dieser Verfahren von Interesse sein dürften. Vor allem

¹ Bei einer anderen Art von Komparationspolarographie (353) werden die von zwei identischen Zellen stammenden Stromspannungskurven über einen Kommutator gleichzeitig auf dem Schirm des Oszillographen abgebildet. Durch Änderung der Konzentration des Depolarisators in der Vergleichszelle (Zugabe mit Mikrobürette) können die Spitzenströme auf gleiche Höhe gebracht und aus dem Zusatz die Konzentration der Analysenlösung bestimmt werden.

erwähnenswert ist die Umformung der Spitzenströme zu Stromstufen (19), (327). BARKER (19) schlägt dafür RC -Glieder vor (s. Abb. 51), die diese Umformung auf elektrischem Wege vornehmen. Der Vorteil dieser

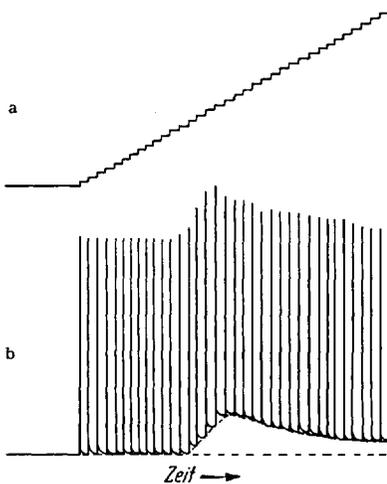


Abb. 52 a u. b. Treppenförmiger Spannungsanstieg in der Kathodenstrahlpolarographie (19).
a Zellspannung; b Zellstrom

Anordnung tritt besonders bei Gemischen zutage, da hier Stufen aufeinanderfolgender Reaktionen wesentlich besser als Spitzenströme quantitativ auszuwerten sind.

Die Verwendung eines treppenförmigen anstelle eines kontinuierlich linearen Spannungsanstieges soll ähnlich wie in der Square-wave-Polarographie eine Trennung des Faradayschen vom nichtfaradayschen Strom erlauben (19). Abb. 52 zeigt das Prinzip der Anordnung. In einfacher Form wurde dieser Vorschlag inzwischen verwirklicht (219). Über die tatsächlich erreichte Empfindlichkeitssteigerung liegen keine Angaben vor. Über einen zweiten Vorschlag, der die Über-

lagerung einer sinusförmigen Wechselfspannung geringer Frequenz über die veränderliche Gleichspannung vorsieht, s. bei BARKER (19).

3. Analytische Anwendungen

a) **Auswertung der Stromspannungskurven.** Die Auswertung der Stromspannungskurven erfolgt entweder photographisch oder durch direkte Ablesung am Oszillographen. Durch Verwendung lang nachleuchtender (etwa $1/2$ min), mit einem eingravierten Gitternetz versehener Kathodenstrahlröhren läßt sich eine für die praktische Anwendung meist ausreichende Genauigkeit von einigen Prozent erzielen. Die Vermessung der Spitzenströme gegen den Grundstrom ist besonders bei hohen Empfindlichkeiten oft schwierig durchzuführen und stets mit einiger Willkür behaftet. In solchen Fällen erhält man nicht immer lineare Eichkurven. Genaue Messungen des Spitzenstromes werden in der Weise durchgeführt, daß der Meßwiderstand R solange verändert wird, bis die Spitzenhöhe die gleiche, einmal eingestellte Höhe hat (282). Der Spitzenstrom ist dann umgekehrt proportional der Größe des Meßwiderstandes R . Auch der in der Oszillographie gebräuchliche „kalibrierte Verschieber“ [s. (129)]¹ dürfte für genaue Messungen der Spitzenhöhe zweckmäßig sein.

¹ Zum Beispiel im Polaroskop P 57 G der Firma Kovo (Prag) enthalten.

b) Empfindlichkeit. Die Empfindlichkeit der Kathodenstrahlpolarographie mit einer Zelle ist für reversible Elektrodenreaktionen etwa 10mal größer als die der konventionellen Gleichspannungspolarographie. 10^{-7} m Lösungen lassen sich in der Regel noch bestimmen. Die Empfindlichkeit ist abhängig von n und der Reversibilität des Elektrodenprozesses. Bei steigender Irreversibilität nimmt der Spitzenstrom ab (283).

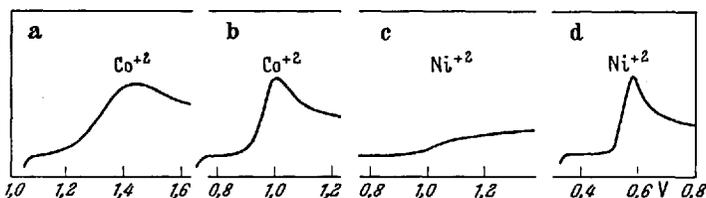


Abb. 53a–d. Die Spitzenströme in der Kathodenstrahlpolarographie: Einfluß der Reversibilität [nach (283)] Konzentration: $2,5 \cdot 10^{-4}$ m; Grundlösung: a), c) 1 m KCl; b), d) 1 m KCl + 1 m KCNS

Gleichzeitig tritt eine Verbreiterung der Spitzenströme ein (283) (siehe Abb. 53).

Über die mit dem neuen DKP erreichbaren Empfindlichkeiten liegen noch keine ausreichenden Erfahrungen vor. Mit der Derivativschaltung soll das Gerät bis zu 60fach empfindlicher sein als das ältere Modell K 1000.

c) Selektivität. Die Ausbildung der Spitzenströme ist außer von der Reversibilität der Elektrodenreaktion auch von n abhängig. Mit steigendem n sind die Spitzen steiler ausgebildet (s. Abb. 54) und daher besser zu trennen.

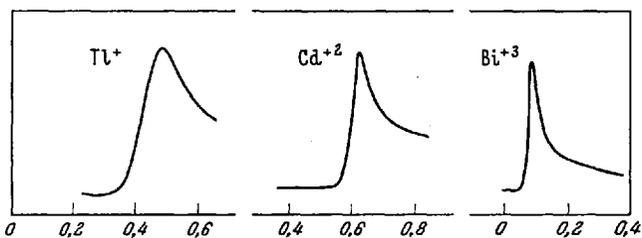


Abb. 54. Die Spitzenströme in der Kathodenstrahlpolarographie: Einfluß von n [nach (283)]. Konzentration: $2,5 \cdot 10^{-4}$ m; Grundlösung: 1 m KCl

Die Verhältnisse entsprechen in analoger Weise denen der Gleichspannungspolarographie (342). Obwohl Spitzenströme bessere Auflösungen ergeben als Stufenströme, wird die Möglichkeit der quantitativen Auswertung bei vorausgehenden Reduktionen eingeschränkt durch die Schwierigkeiten bei der Ermittlung des Grundstromverlaufes. Hier helfen meist nur empirische Verfahren, am besten verwendet man

schon bei der Aufstellung der Eichkurven Lösungen ähnlicher Zusammensetzung. Eine nahezu ideale Beseitigung dieser Schwierigkeiten erhält man mit der beschriebenen „subtraktiven Polarographie“. Aber auch beim Arbeiten mit nur einer Zelle lassen sich Verbesserungen erzielen: einmal durch Umwandlung der Spitzenströme in Stufen durch geeignete Integrierglieder (s. oben). Praktische Beispiele für dieses Arbeitsprinzip liegen bisher aber noch nicht vor. Die andere Möglichkeit besteht in der Anwendung der sogenannten „Vorelektrolyse“: Man setzt das Startpotential so, daß der leichter reduzierbare Depolarisator bereits in der Ruhepause abgeschieden wird und seine Konzentration in Elektrodennähe daher abnimmt. Mit dem folgenden Spannungsanstieg erhält man dann eine wesentlich besser auszuwertende Stromspannungskurve des unedleren Depolarisators (s. Abb. 55).

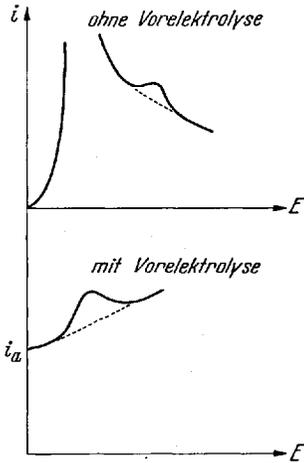


Abb. 55. Einfluß der Vorelektrolyse bei Simultanbestimmungen in der Kathodenstrahlpolarographie [schematisch, nach (364)]

Auf diese Weise sind Bestimmungen neben einem 50- bis 100fachen Überschuß des edleren Depolarisators möglich. Eine Grenze findet das Verfahren darin, daß der Anfangsstrom i_a bei hohen Überschußkonzentrationen beträchtliche Werte annehmen kann und außerdem wegen der Vergrößerung der Elektrodenoberfläche während des Spannungsanstieges noch merklich zunimmt. Sorgt man für eine Kompensation des Anfangsstromes und setzt den durch das

Tropfenwachstum bedingten Anstieg durch eine lineare Gegenstromkompensation weitgehend herab, so lassen sich Grenzverhältnisse von $10000 = 1$ erreichen (310). Eine derartige Anordnung ist im DKP enthalten.

d) Anwendungsbeispiele. Im Prinzip lassen sich alle Bestimmungen, die mit einem üblichen Gleichspannungspolarographen ausgeführt werden können, auch mit einem Kathodenstrahlpolarographen durchführen. Lediglich stark irreversible Reaktionen führen zu merklichen Empfindlichkeitsverringerungen. Ein großer Vorteil besonders für die industrielle Serienanalyse ist die hohe Analysiergeschwindigkeit der kommerziellen Geräte, mit denen man alle sieben Sekunden eine Stromspannungskurve erhält. Eine erhebliche Verkürzung der Arbeitszeit läßt sich so in vielen Fällen erreichen. Die Ergebnisse polarographischer Studien einiger Elemente, die mit dem Kathodenstrahlpolarographen durchgeführt wurden, enthält Tabelle 4.

Tabelle 4. Polarographische Studien mit dem Kathodenstrahlpolarographen

Element	Grundlösung	Bestimmungsgrenze	E_{Sp}^1	Bemerkungen	Literatur
Al	0,1 m $CaCl_2$ + 10^{-3} m Kaliumhydrogenphthalat (pH = 4)	0,5 $\mu g/m$	-1,60 bis -1,70	Fast alle Elemente stören. Über ihre vorausgehende Abtrennung an Hg-Kathode s. (298)	(297)
	0,1 m Azetatpuffer + 10^{-5} m Suprchrome Garnet Y (pH = 3,4 bis 3,5)	10^{-6} m	-0,51	Abtrennung der Störungen an Hg-Kathode	(98)
Au	0,5 n Äthylendiamintartrat + 0,1 n K-pyrophosphat	2 $\mu g/ml$	-0,15	1:10 stören nicht: Fe, Se, Te, Sb, As. 1:1 Cu. Sonst Abtrennung des Goldes durch Mitfällung an Te	(55)
B	$3 \cdot 10^{-3}$ m Na_2SO_3 + HCl bis pH = 3,9; + Mannitol	0,1 $\mu g/ml$	—	—	(296)
Co	0,1 m KCl	0,1 $\mu g/ml$	-1,34 ²	O ₂ , Zn stört	(238)
Fe(+3)	0,05% Solochrome Violett RS + Azetatpuffer (pH = 4 bis 5)	0,1 μg je 50 ml	—	ausführliche Untersuchungen der Störungen s. Original	(305)
Ge	0,1 m Na-acetat + 0,5 m Essigsäure + 0,1 m Na-citrat + 0,1 m NaCl + 8% Äthylmethylketon	0,04 $\mu g/ml$ (5 Spitzen)		polarographische Bestimmung nach Überführung in Molybdatgermaniumsäure	(114)
In	6 m $ZnCl_2$ -Lösung	0,4 ppm	-0,55	Cd: In bis 10:1 bestimmbar (derivativ)	(295)
U	1 m $HClO_4$ + 0,01 m HCl	$2 \cdot 10^{-6}$ m	—	nur Mo stört ernstlich	(45)
	0,2 m Ascorbinsäure + 0,4 m Ammoniakcitrat + 0,2 m Zitronensäure + 0,05 m Ammoniakoxalat + 0,5 m ÄDTE (Na-salz) + 0,05 m NaCl	$5 \cdot 10^{-7}$ m UO_2^{+2}	-0,28	Ti, W, V stören nicht. Anwendung zur Bestimmung in Erzen	(97)
CN ⁻	0,1 n NaOH	0,05 $\mu g/ml$	-0,03	Cl ⁻ stört nicht. S ⁻² und freies Cl, Br und J stören	(121)
F ⁻	Acetatpuffer + Al-Solochrome Violet RS-Lösung	0,001 $\mu g/ml$		Anwendung des Verfahrens zur Bestimmung in HCl und HBr s. (41)	(216)

¹ Gegen Bodenquecksilber. ² Amalgamierten Ag-Draht als Vergleichselektrode.

Tabelle 5. Anwendungsbeispiele zur Kathodenstrahlpolarographie

Elemente	Analysensubstanz	Konzentrationsbereich ¹	Bemerkungen	Literatur
Cu, Pb, Zn, Sn	Nahrungsmittel	bis 0,1 ppm	—	(57)
Si	Al-Legierungen	0,05 bis 0,5 µg/ml	nach Überführung in Molybdatokieselsäure	(113)
Zn	Co-Naphtenat	—	mit dem Kathoden- strahlpolarographen Verkürzung der Analysenzeit von 6 auf 1 Std	(119)
Sn	neben Blei	0,1 µg/ml	—	(119)
Cu, Fe, (Pb)	hochreines Al	3 bis 30 ppm Cu 5 bis 15 ppm Fe	—	(123)
Bi, Cd, Cu, Fe Ni, Pb, Zn	reines Gold	0,1 bis 0,01 ppm	Anwendung von Mikro- zellen (0,2 ml)	(278)
Bi, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, In, Tl	reines Silizium	bis 10 ⁻⁶ %	Anwendung von Mikro- zellen (0,2 ml)	(277)
Cr, Ni, Cu, Pb, Cd, Fe, Mn	konzentrierte CaCl ₂ -Lösung	ppm-Bereich	—	(290) bis (293), (42)
U	verschiedene Erze	einige µg/ml	russisches Gerät mit 1,3 V/sec	(308)
Cu, Co, Zn, Mn, Pb, Ni, Cd (O ₂ , Cl)	Seewasser	5 · 10 ⁻⁸ g/ml	Simultanbestimmung direkt in Probe	(369)
Zn	Blut	0,02 µg/ml	Ausführliche spuren- analytische Unter- suchung	(365)
Sn	reines Eisen, legierte Stähle	10 ⁻⁸ bis 10 ⁻⁴ %	(W stört)	(333)
Mo	Stahl	0,3 bis 1,3%	Grundlösung 0,1 m Zitronensäure (pH = 2)	(115)

¹ bzw. Bestimmungsgrenze.

Über weitere Erfahrungen mit dem Kathodenstrahlpolarographen berichten die in Tabelle 5 mit kurzer Angabe des Inhalts zusammengestellten Arbeiten. Zahlreiche Angaben zur organischen und anorganischen Analyse enthält auch die Zusammenstellung von HETMAN (120). Weitere Arbeiten befassen sich mit der Bestimmung von Spurenbestandteilen in Gußeisen (302), (304) und in Nahrungsmitteln (122). Ausführliche Angaben zur chemischen Vorbereitung der Proben bei der Analyse von Halbleitern mit dem Kathodenstrahlpolarographen enthält die Arbeit von POHL (267), über Hinweise zur empfindlichen Bestimmung von Al (0,01 µg/ml) und B (0,5 µg/ml) s. (317).

D. Inverse Polarographie und Voltammetrie

1. Allgemeines

Kennzeichnend für die inverse Polarographie und Voltammetrie¹ ist eine dem elektrochemischen Bestimmungsvorgang vorausgehende Anreicherungs-elektrolyse mit einer in der Regel stationären Elektrode. Bei geeigneter Dimensionierung der Elektrode und entsprechenden Elektrolysebedingungen führt dieser Anreicherungsprozeß zu wesentlich höheren Konzentrationen der zu bestimmenden Elemente auf der Arbeitselektrode im Vergleich zur wäßrigen Lösung. Der umkehrbare elektrochemische Bestimmungsvorgang führt dann zu Faradayschen Strömen, die um den Anreicherungs-faktor, bis zu 10^3 , größer sind, während der nichtfaradaysche Strom in seiner ursprünglichen Größe erhalten bleibt.

Tabelle 6. Grundprinzipien der inversen Polarographie und Voltammetrie

Wäßrige Lösung enthält	Elektrochemischer Bestimmungsvorgang in der wäßrigen Lösung	Elektrolytische Anreicherung	Elektrochemischer Bestimmungsvorgang der inversen Polarographie und Voltammetrie
A. Me^{+n}	$Me^{+} \rightarrow Me^0$ (elektrochemische Reduktion)	an Metallelektrode: $Me^{+} \rightarrow Me^0$	$Me^0 \rightarrow Me^{+}$ (anodisch)
B. Me^{+n}	$Me^{+} \rightarrow Me^0$ (elektrochemische Reduktion)	an Hg-Elektrode: $Me^{+} \rightarrow Me^0$ (Hg)	Me^0 (Hg) $\rightarrow Me^{+}$ (anodisch)
C. $A(nion)^{-n}$	$A^{-} + Me^0 \rightarrow MeA$ (elektrochemische Oxydation)	an Metall (auch Hg-Elektrode): $A^{-} + Me^0 \rightarrow MeA$	$MeA \rightarrow Me^0 + A^{-}$ (kathodisch)

Die bis jetzt bekannten Möglichkeiten der elektrolytischen Anreicherung der inversen Polarographie und Voltammetrie sind in Tabelle 6 enthalten. Der Anreicherungs-vorgang besteht entweder in der elektrolytischen Abscheidung eines Metalls an einer festen Metallelektrode (A) oder unter Amalgambildung an einer Quecksilberelektrode (B). Die andere grundsätzliche Möglichkeit (C) besteht in der elektrolytischen Oxydation des Metalls der Arbeitselektrode in Anwesenheit eines Anions, das mit den Metallionen eine schwerlösliche Verbindung bildet. Diese Verbindung setzt sich dann entsprechend der Konzentration des vorhandenen Anions auf der Elektrodenoberfläche ab. Bei der anschließenden Stromumkehrung (kathodisch), findet eine Reduktion des im Niederschlag enthaltenen Metallions statt. Die entstehenden Reduktionsströme sind von der auf der Elektrodenoberfläche befindlichen Niederschlagsmenge und damit von der Konzentration des Anions abhängig. Durch geeignete Elektrolysebedingungen läßt sich die Konzentration des Anions auf der

¹ In der angloamerikanischen Literatur als „stripping“-Technik bezeichnet. Der Ausdruck „inverse Polarographie“ wurde schon mehrfach in der Literatur benutzt. Er geht vermutlich auf HICKLING u. a. (131) zurück.

Arbeitselektrode im Vergleich zur wäßrigen Lösung wieder wesentlich erhöhen.

Als elektrochemischer Bestimmungsvorgang kommen alle bekannten polarographischen und voltammetrischen Bestimmungsverfahren zur Anwendung (256). Die zur Verfügung stehenden Geräte können meist ohne besondere Veränderungen benutzt werden. Gelegentlich ist dafür Sorge zu tragen, daß die Stromspannungskurven auch in umgekehrter

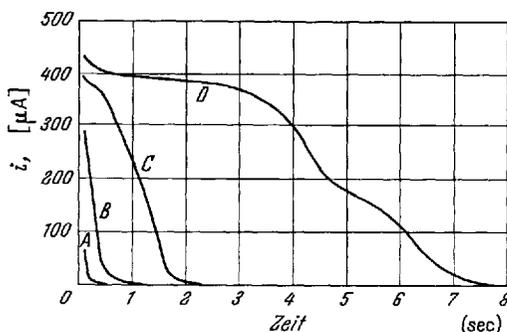


Abb. 56. Bestimmung des Jodids mit einer Silberelektrode: Potentiostatisches Verfahren (316). Auflöschungspotential: $-0,40\text{ V}$ (gegen gesättigte Kalomelektrode). Jodid-Konzentration und Elektrolysezeit: A) Leerwert; B) $4 \cdot 10^{-4}\text{ m}$, 10 min; C) $4 \cdot 10^{-5}\text{ m}$, 5 min; D) $4 \cdot 10^{-4}\text{ m}$, 2 min

Richtung aufgenommen werden können.

Besonders einfach gestaltet sich die notwendige instrumentelle Einrichtung bei den häufig benutzten voltammetrischen Verfahren, da jetzt die zur Dämpfung der Tropfenoszillationsströme und der Gegenkompensation erforderlichen Einrichtungen unnötig sind und daher weggelassen können.

Einige in der inversen Polarographie und Volt-

tammetrie gelegentlich vorgeschlagene Bestimmungsverfahren sind bei der Analyse wäßriger Lösungen wenig oder in der vorgeschlagenen Form überhaupt nicht üblich und werden daher im folgenden kurz besprochen:

Mikrocoulometrie (102), (212), (224). Man nimmt Stromspannungskurven mit der Amalgamelektrode wie bei der Randles-Sevčik-Voltammetrie auf. Unter bestimmten Bedingungen (langsame Spannungsänderungsgeschwindigkeit, Verwendung von Platinelektroden oder amalgamierten Drahtelektroden) löst sich bereits bei einem Spannungsdurchgang die gesamte auf der Elektrode abgeschiedene Substanz wieder vollständig auf. Somit wird die Fläche unter dem Spitzenstrom (= die zur Wiederauflösung notwendige Strommenge Q) proportional der abgeschiedenen Stoffmenge. Die Eichkurve erhält man sinngemäß durch Auftragen von Q gegen die Konzentration. Da bereits die Spitzenströme in solchen Fällen konzentrationsproportional sind, die Randles-Sevčik-Gleichung ist auch für die inverse Voltammetrie näherungsweise gültig, erübrigt sich meistens die umständliche Integration der Stromspannungskurve. Das Verfahren fand daher bisher nur eine geringe Verbreitung. Ähnlich verhält es sich mit dem *potentiostatischen Verfahren*¹, bei dem nach der Anreicherungs-*elektrolyse* durch eine plötz-

¹ Englisch auch als „potential-step“-Methode bezeichnet. Eigentlich handelt es sich um ein echtes coulometrisches Verfahren.

liche Veränderung des Potentials der Arbeitselektrode eine Wiederauflösung des Elektrolyseproduktes herbeigeführt wird (218). Man erhält Strom-Zeitkurven, aus denen sich durch Integration über eine bestimmte Zeit die konzentrationsproportionale Strommenge ergibt. Abb. 56 zeigt als Beispiel die Bestimmung des Jodids mit einer Silber-
elektrode (316).

Da die zur Stromintegration notwendigen Einrichtungen aufwendig sind, das Verfahren bei Gemischen unübersichtlicher wird und zudem der Ladungsstrom (s. Kurve A, Abb. 56) bei der Bestimmung geringer Konzentrationen bereits merklich ist, fand das potentiostatische Verfahren in der praktischen Analyse bisher nur beschränkte Anwendung.

Bei den *chronopotentiometrischen Verfahren* (s. S. 432) wird das Potential der Arbeitselektrode nach Abschalten der Elektrolysespannung gemessen. Man kann dazu entweder einen zusätzlichen konstanten

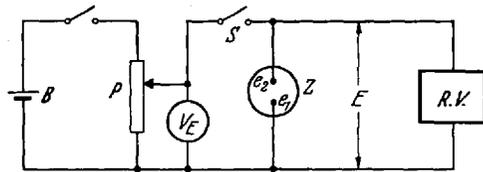


Abb. 57. Meßanordnung zur inversen Chronopotentiometrie. *RV* Röhrenvoltmeter; *Z* voltammetrische Zelle; *e₁* Arbeitselektrode; *e₂* Gegenelektrode; *S* Schalter zur Unterbrechung des Elektrolysestromes

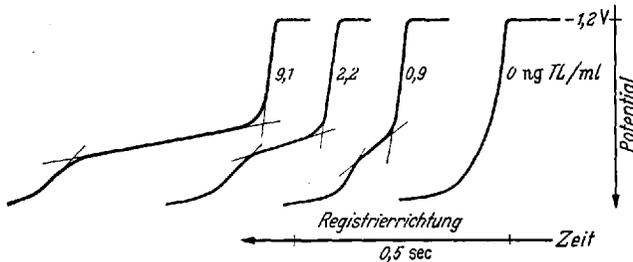


Abb. 58. Inverse Chronopotentiogramme kleiner Thalliummengen [nach (255)]. Elektrode: amalgamierter Platindraht; Grundlösung: 0,05 m ÄDTA-Lösung

Auflösungsstrom an die Zelle anlegen (218) oder aber nach Unterbrechung des Elektrolysestromes die Spannung der offenen Zelle in Abhängigkeit von der Zeit verfolgen (53), (255). Im letzteren Falle sind die Transitionszeiten direkt proportional der Konzentration und mit einer verhältnismäßig einfachen Meßanordnung (s. Abb. 57), es genügt bereits ein Röhrenvoltmeter und eine Stoppuhr, zu bestimmen. Dieses Verfahren erfordert daher den geringsten meßtechnischen Aufwand für Analysen im ng-Bereich (255). Einige Chronopotentiogramme, wie sie bei der Analyse sehr geringer Tl-Mengen erhalten wurden, zeigt Abb. 58.

Außer den voltammetrischen Verfahren mit linear veränderlicher Gleichspannung kamen als inverse Verfahren bisher vor allem die square-wave-Polarographie und die Oszillopolarographie zur Anwen-

dung. Gelgentlich wurden auch Amalgamtropfelektroden mit einer normalen polarographischen Einrichtung benutzt (101), (130), (339). Die Amalgame lassen sich durch Elektrolyse der wäßrigen Lösung mit dem Quecksilber der Tropfelektrode als Kathode herstellen. Bei der Aufnahme der Stromspannungskurven entstehen anodische Diffusionsströme, die der Konzentration des Metalls im Amalgam proportional sind. Sind gleichzeitig mehrere Metalle mit unterschiedlichen Halbstufenpotentialen im Amalgam vorhanden, so bilden sich getrennte Diffusionsströme aus, wobei die Diffusionsströme des unedleren Metalls zuerst auftreten. Darauf beruhen einige analytische Anwendungsmöglichkeiten der Amalgamtropfelektrode zur Bestimmung geringer Mengen eines unedleren Metalls neben einem größeren Überschuß des edleren.

In Schlacken und technischen Amalgamen konnten so $10^{-3}\%$ Pb in Wismut, $10^{-2}\%$ Zn in Cadmium und $10^{-3}\%$ Cd in Blei bestimmt werden (339). Eine Empfindlichkeitserhöhung ist mit der tropfenden Amalgamelektrode nur dann zu erreichen, wenn die bei der anodischen Auflösung der Amalgame entstehenden Diffusionsströme größer werden, als sie mit der höchsten Empfindlichkeit bei der Analyse der wäßrigen Lösung zu erhalten sind. Dies läßt sich nur durch Verwendung einer möglichst geringen Quecksilbermenge erreichen. Wegen der schwierigen Präparation dieser Amalgame, die gesamte Anordnung muß unter Luftabschluß betrieben werden, fanden Amalgamtropfelektroden bisher keinen Eingang in die analytische Praxis.

2. Die Elektroden

Es werden grundsätzlich nur stationäre Elektroden benutzt, um während der oft länger dauernden Anreicherungs elektrolyse konstante Arbeitsverhältnisse zu haben. Das am häufigsten benutzte Elektrodenmaterial ist Quecksilber, dazu kommen mit Quecksilber überzogene Metallelektroden. Im Prinzip lassen sich alle bereits weiter oben beschriebenen Elektroden auch für die inversen Verfahren benutzen. Einige Ausführungsformen, die speziell für diesen Anwendungszweck entwickelt wurden, werden im folgenden kurz besprochen:

a) **Stationäre Hg-Elektroden.** Großflächige Hg-Elektroden, wie sie in ähnlicher Form für die elektrolytische Abscheidung (Hg-Kathode) üblich sind, wurden von HICKLING (131) benutzt. Kleinere Quecksilberelektroden werden durch die aus einer Kapillare herausragende Hg-Kuppe gebildet (262). Dabei zeigte es sich, daß eine Vergrößerung der Elektrodenoberfläche keineswegs zu einer Erhöhung der Empfindlichkeit der Bestimmung führt, da bei den „pool“-Elektroden ein merklicher Teil des Metallamalgams in das Innere der Elektrode abdiffundiert. In den aus einzelnen Hg-Tropfen bestehenden Elektroden etwa vom Typ

der Gerischer-Elektrode (s. S. 405) findet dagegen rasch ein Konzentrationsausgleich unter Beibehaltung der vollen Empfindlichkeit statt.

Einzelne Hg-Tropfen lassen sich auch in einem geeigneten kleinen Nöpfchen auffangen (251), (362), wodurch besonders bei starkem Rühren der Lösung eine bessere mechanische Stabilität der Anordnung erreicht

wird. Eine ähnliche Elektrode, bei der sich 0,03 ml Quecksilber in einer kelchförmigen Erweiterung eines silikonisierten Glasrohres von 5 mm \varnothing befinden, wurde für die inverse Oszillographie vorgeschlagen (157).

Stationäre Hg-Elektroden definierter Größe und guter Reproduzierbarkeit erhält man auch durch Herauspressen von Quecksilber aus einer engen Kapillare mittels einer geeigneten Vorrichtung. BARKER (16) läßt zu diesem Zweck das

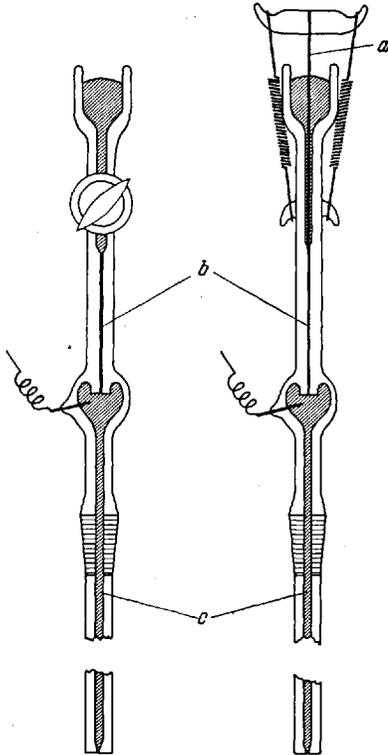


Abb. 59. Stationäre Hg-Elektrode nach BARKER (16).
a Nadelventil; b Verengung (0,05 mm);
c Kapillare 1 mm \varnothing

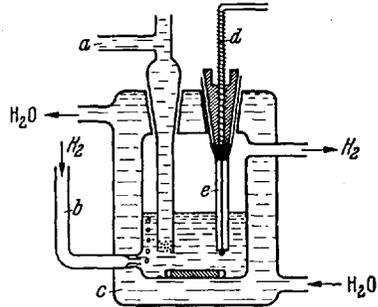


Abb. 60. Kemula-Elektrode (181). a Zur Vergleichselektrode; b Entlüftung; c Magnetrührer;
d Schraubnadel; e Kapillare

Quecksilber aus einer Kapillare von 0,5 mm \varnothing , die eine Verengung (0,05 mm \varnothing) besitzt und mit einem Hg-Vorratsgefäß verbunden ist, ausfließen. Durch Unterbrechung des Quecksilberflusses mit einem Hahn oder einem Nadelventil nach einer bestimmten Zeit (30 sec) erhält man auf $\pm 2\%$ reproduzierbare Tropfengrößen (s. Abb. 59).

Bei der von KEMULA angegebenen Elektrode (181) werden aus einer Kapillare von 0,1 bis 0,3 mm \varnothing mittels einer in das Quecksilber tauchenden Schraubnadel definierte Quecksilbertropfen herausgepreßt (s. Abb. 60). Bei einer Drehung der Nadel um 90° entstehen Quecksilbertropfen von 0,02 cm² Oberfläche. Um Änderungen der Elektrodengröße infolge von Temperaturschwankungen (Thermometereffekt) zu vermeiden,

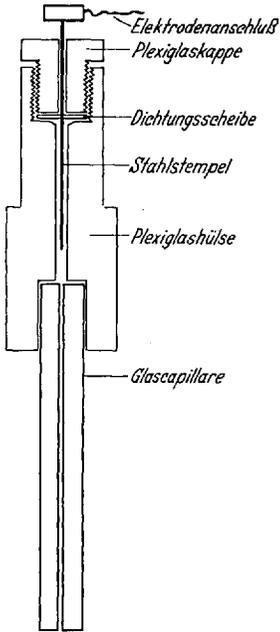


Abb. 61. Ausführungsform der hängenden Hg-Tropfenelektrode nach SPECKER und TRÜB (328)

muß die gesamte Elektrode thermostatisiert werden. Bei einer ähnlichen Anordnung (328), (344) drückt ein in das Quecksilber ragender Silberstahlstempel, der mittels einer Mikrometerschraube bewegt wird, definierte Quecksilbertropfen heraus (s. Abb. 61).

Eine andere Ausführung der stationären Hg-Elektrode, bei der die Kapillare (silikonisiert, 0,5 mm \varnothing) zur Erreichung einer besseren Stabilität des Tropfens bei starken Rühren der Lösung von unten in die Elektrolysezelle eingeführt wird, zeigt Abb. 62 (251). Der Quecksilbertropfen wird mit einer Mikrobürette (Kolbenbürette mit Mikrometerschraube) herausgedrückt. Nach Bildung des Tropfens wird Hahn 1 verschlossen. Die Kapillare enthält jetzt nur noch eine geringe Menge Quecksilber, so daß die Elektrode gegen Temperaturschwankungen wenig empfindlich ist. Die Nachfüllung des Elektroden-systems ist durch ein seitlich angebrachtes Vorratsgefäß über Hahn 2 auf einfachem Wege möglich.

Andere Formen der hängenden Quecksilbertropfenelektrode wurden durch Elektrolyse aus konzentrierten Quecksilberlösungen an Platin (89)

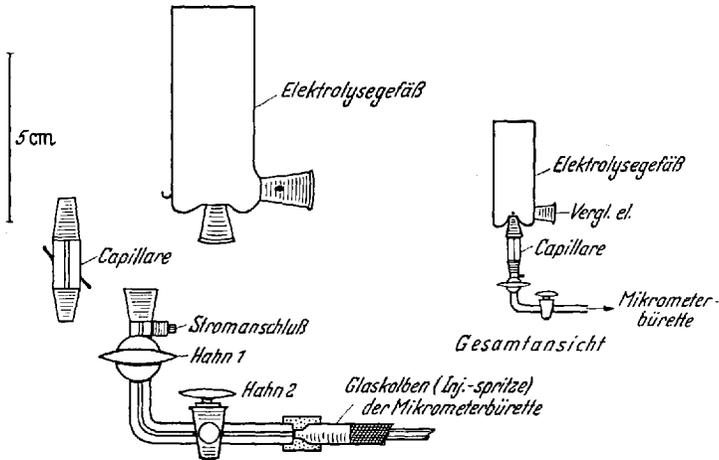


Abb. 62. Stehende stationäre Hg-Elektrode (252)

oder an einem plangeschliffenen, mit Kunststoff isoliertem Silberdraht (234) erhalten. Im Gegensatz zu den sogenannten „amalgamierten“

Elektroden wird hier der Metalldraht lediglich als Aufhänger für den aufelektrolysierten Hg-Tropfen benutzt. Derartige Elektroden sollen bei konstanten Elektrolysebedingungen zur Aufbringung des Tropfens eine gute Reproduzierbarkeit besitzen.

b) **Mit Quecksilber überzogene Metallelektroden.** Bringt man elektrolytisch nur dünne Hg-Filme auf geeignete Metallelektroden (Pt, Ag, Au), so erhält man bei der Anreicherungelektrolyse hohe Amalgamkonzentrationen, die zu einer etwa 10fach höheren Nachweisempfindlichkeit dieser Elektroden im Vergleich zu den entsprechenden Hg-Elektroden führen (102), (224). Einmal amalgamierte Elektroden sind aber bei längerem Betrieb von nur geringer Arbeitskonstanz (102), (224). Es ist deshalb zweckmäßig, die Elektroden vor jeder Bestimmung mit einer frischen Hg-Schicht zu überziehen (251), (252). Die Reproduzierbarkeit einer derartigen Elektrode hängt in erheblichem Maße von ihrer Vorbehandlung ab und steht bei geeigneter Arbeitsweise der der Hg-Elektroden nicht nach (252). Aufbringen des Hg-Films und Anreicherungelektrolyse lassen sich auch in einem Arbeitsgang durchführen (53), (251). Das in Quecksilber geringfügig lösliche Platin soll die Bestimmung verschiedener Elemente durch Bildung intermetallischer Verbindungen stören (179). Es ist aber zu erwarten, daß bei der Analyse sehr verdünnter Lösungen infolge der Instabilität derartiger Verbindungen diese Störungen schwächer werden bzw. nicht mehr auftreten (344), (357).

c) **Reine Metallelektroden.** Elektroden aus reinen Metallen wurden zur Bestimmung von Metallen bisher nur wenig benutzt, da die Abscheidung und Wiederauflösung geringer Metallmengen an Festelektroden erheblich größere Schwierigkeiten bereiten als etwa an einer Quecksilber-elektrode. Erfahrungen liegen vor zur Bestimmung des Nickels (10^{-8} m) an einer Platin- und Goldelektrode (261) und, im Rahmen theoretischer Untersuchungen, zur Abscheidung und Wiederauflösung des Ag, Pb und Cu (10^{-7} bis 10^{-9} m Lösungen) an einer Platinelektrode (259). Ebenfalls mit einer Platinelektrode waren in Mikrozellen (20 μ l) mikrocoulometrisch

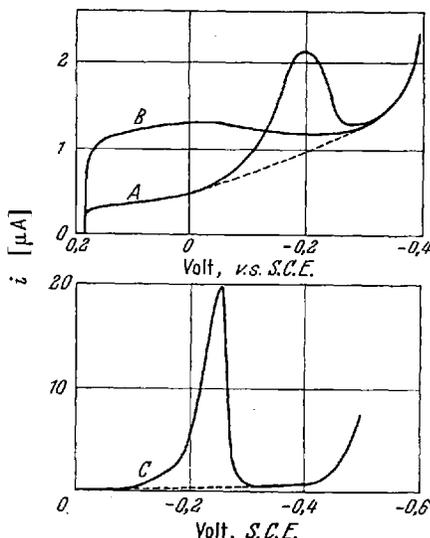


Abb. 63. Bestimmung des Jodids mit einer Silber-elektrode: Voltammetrie mit linear veränderlichem Potential (316). Jodid-Konzentration und Elektrolysezeit: A) $4 \cdot 10^{-8}$ m, 30 min; B) Leerwert; C) $4 \cdot 10^{-8}$ m 10 min

(s. oben) noch 10^{-10} g Silber (212) und voltammetrisch kleinere Quecksilbermengen (256) zu bestimmen. Vorbehandlung der Elektroden sowie Art der Lösungspartner sind bei Metallelektroden im besonderen Maße von Einfluß auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse¹.

Festmetallelektroden sind dann eher brauchbar, wenn die bei der anodischen Vorelektrolyse stattfindenden Umsetzungen zur Anreicherung herangezogen werden (s. Tabelle 6, C). So wurden Ag-Elektroden erfolgreich zur Bestimmung der Halogenide herangezogen (316). Abb. 63 zeigt die Spitzenströme, wie sie bei der in kathodischer Richtung verlaufenden Wiederauflösung des bei der Anreicherungs-elektrolyse gebildeten AgJ entstehen.

3. Die Anreicherungs-elektrolyse

Ein wesentlicher Vorgang ist jetzt die der eigentlichen Bestimmung vorausgehende Anreicherungs-elektrolyse. Von ihrer Reproduzierbarkeit hängt die erreichbare Genauigkeit des Verfahrens ab. Die Konstruktion der Elektrolysezelle ist daher sorgfältig durchzuführen, wobei besonders auf eine gleichbleibende unverrückbare Lage der Elektrode und der Rührvorrichtung zu achten ist. Das bei allen empfindlichen Bestimmungen zur Erhöhung der bei der Elektrolyse abgeschiedenen Menge notwendige Rühren der Lösung erfolgt entweder durch magnetische Rührer (184), durch von oben eingeführte Rührer (251) oder durch Zirkulation der Lösung (16). Einleiten von Gas (261) bzw. der durch Elektrolyse bei negativen Potentialen entstehende Wasserstoff (157), Vibrieren (158) oder Rotieren (102), (212) der Elektrode wurden ebenfalls gelegentlich zur Bewegung des Elektrolyten vorgeschlagen.

Die Elektrolysezeit schwankt in einem weiten Bereich und hängt außer von der Konzentration des zu bestimmenden Ions vor allem von der Art der Elektrode und dem Volumen des Elektrolyten ab. Bei kleinen Elektrolysezeiten sind die Beziehungen zwischen Elektrolysedauer und der Größe des Wiederauflösungsstromes linear, größere Elektrolysezeiten führen zu einem verhältnismäßig geringerem Anwachsen des Wiederauflösungsstromes (251), (262), (338). Die zur Wiederauflösung bereitstehende Konzentration des Elementes auf der Arbeitselektrode (z.B. Amalgamkonzentration) nimmt dann infolge der Wegdiffusion des Metalles (bei größeren Hg-Elektroden) oder Verarmung des Elektrolyten (besonders rasch bei kleinem Volumen des Elektrolyten) nicht weiter merklich zu. Arbeitet man mit einer Hg-Tropfelektrode, die durch Herauspressen des Quecksilbers aus einer Kapillare gebildet wird, so

¹ So zeigte es sich z. B. bei der Hg-Bestimmung, daß geringe Mengen gewisser organischer Stoffe, wie sie schon beim Aufbewahren der Elektrolytlösungen in P.Ä.-Gefäßen in die Lösungen gelangen, die Ausbildung der voltammetrischen Wiederauflösungsspitzen vollständig verhinderten (256).

wird empfohlen (344), einen Teil des in der Kapillare enthaltenen Quecksilbers bei der Neubildung der Elektrode zu verwerfen, da es durch eindiffundierendes Metall verunreinigt ist. In einem derartigen Quecksilbertropfen stellt sich nach Unterbrechung der Elektrolyse bereits nach etwa 30 sec eine gleichförmige Amalgamkonzentration ein (315), (359). Die Menge der an einer sphärischen Hg-Elektrode abgeschiedenen Substanz läßt sich aus dem Elektrolysestrom i_E und der Elektrolysezeit t_E berechnen. Für den Prozentsatz des aus der ursprünglichen Lösung von Volumen V_{Lg} und der Konzentration c_0 abgeschiedenen Metallionenanteils P ergibt sich (344):

$$P = \frac{i_E \cdot t_E}{n \cdot F \cdot c_0 \cdot V_{Lg}} \cdot 100 \% . \quad (29)$$

Aus der Gleichung läßt sich berechnen, daß bei Volumen von 10 bis 20 ml und Elektrolysezeiten von 2 bis 10 min nur einige Zehntel Prozent des insgesamt vorhandenen Ions abgeschieden werden, so daß mit ein und derselben Lösung mehrere Bestimmungen möglich sind. Geht man dagegen zu größeren Elektrolysezeiten und kleineren Volumina über, so wird u. U. ein beträchtlicher Anteil abgeschieden¹. Die Verwendung von Mikrozellen (0,01 bis 0,1 ml) dürfte daher bei den inversen Verfahren keine Steigerung der absoluten Bestimmungsempfindlichkeit bringen.

Die Elektrolysespannung wird meist 0,2 bis 0,4 V negativer als das polarographische Halbstufenpotential gewählt. Durch Verwendung geeigneter Grundlösungen lassen sich hier schon bei der Anreicherungs-elektrolyse Trennungen erzielen. Das polarographische Verhalten der Elemente in den einzelnen Grundlösungen liefert dafür die ersten Anhaltspunkte, wenn auch gelegentlich die zur maximalen Abscheidung notwendigen Spannungen erheblich von den Halbstufenpotentialen abweichen (251), (344).

4. Der Auflösungs Vorgang

Der elektrolytischen Anreicherung folgt die Wiederauflösung („stripping“) der an der Arbeitselektrode angesammelten Elektrolyseprodukte. Durch ihre verhältnismäßig hohe Konzentration können beim Auflösungs Vorgang charakteristische, nur bei der inversen Polarographie und Voltammetrie anzutreffenden Störungen entstehen (s. Abschnitt 5).

Die beim Auflösungs Vorgang entstehenden voltammetrischen Kurven gleichen in der Regel den bei der Analyse der wäßrigen Lösungen in umgekehrter Richtung erhaltenen Kurven. Die am häufigsten benutzten voltammetrischen Verfahren mit linear veränderlicher Gleichspannung

¹ In einer 1 ml-Zelle mit $t_E = 30$ min wurden z. B. unter Verwendung einer amalgamierten Pt-Elektrode (4,5 mm² Oberfläche) 25% des in der Lösung enthaltenen Bleis abgeschieden, wie Versuche mit ThB zeigten (251).

ergeben demgemäß Spitzenströme, die wieder annähernd der Randles-Sevcik-Gleichung folgen.

Eine genaue Gleichung für die inversen Stromspannungskurven an einer sphärischen Hg-Elektrode („hängender Tropfen“) lieferte REINMUTH (285). Sie konnte experimentell bestätigt werden (315).

Liegen mehrere Metalle im Amalgam vor, so entstehen bei der anodischen Wiederauflösung mehrere Spitzen, sofern ihre Potentialunterschiede wenigstens 0,1 V betragen. Die Trennung der einzelnen Spitzenströme ist an amalgamierten Pt-Elektroden besser als mit Hg-Elektroden (179), (252). Sie ist gleichfalls abhängig von der Geschwindigkeit der Spannungsänderung und nimmt mit Erhöhung derselben ab.

Bei sehr ungünstigen Konzentrationsverhältnissen läßt sich auch der Überschuß des unedleren Bestandteils bei einem geeigneten konstanten Potential aus dem Amalgam herauslösen ehe der Spitzenstrom des in geringen Mengen vorhandenen edleren Bestandteils aufgenommen wird (184).

Eine bessere Trennung der Auflösungsstromspitzen läßt sich auch gelegentlich durch einen Wechsel der Grundlösung zwischen Anreicherungs- und Auflösungsvorgang erzielen (275), (330).

Die mit den verschiedenen Bestimmungsverfahren erhaltenen Eichkurven sind den bei der unmittelbaren Analyse der wäßrigen Lösung erhaltenen ähnlich. Die Mehrzahl der Verfahren liefert lineare Eichkurven. Aufstockungsverfahren sind dann ohne weiteres möglich.

5. Störungsmöglichkeiten

Durch die relativ hohe Konzentration der Elektrolyseprodukte auf der Quecksilberelektrode können sich intermetallische Verbindungen bilden, die den Wiederauflösungsstrom verringern, ja sogar eine Wiederauflösung des abgeschiedenen Metalls vollständig verhindern können. Die Metalle können mit dem Quecksilber selbst oder aber vor allem mit gleichzeitig abgeschiedenen Lösungspartnern reagieren. Die Bildung intermetallischer Verbindungen mit Quecksilber ist als Störungsmöglichkeit bei der inversen Voltammetrie für Co, Ni und Fe beschrieben (176). Bei der anodischen Auflösung der Amalgame dieser Elemente treten meist bei positiveren Potentialen liegende Stromspitzen auf, beim Kobalt bis zu vier, die der Zersetzung der mit Quecksilber gebildeten intermetallischen Verbindungen zugeschrieben werden.

Abb. 64 zeigt die Verhältnisse beim Nickel, das besonders nach Altern des Amalgams eine scharf ausgeprägte Stromspitze bei +0,22 V gibt, die zur Bestimmung des Elements in 10^{-7} m Lösungen geeignet sein soll (176), (177). Die Zusammensetzung der Grundlösung scheint dabei die Wiederauflösung schwer oxydierbarer Amalgame zu beeinflussen. In

KCNS-Lösungen wird z. B. das Nickel vor dem Quecksilber vollständig oxydiert (279), (330).

Die Bildung intermetallischer Verbindungen der Elektrolyseprodukte untereinander kann außer zu einer Herabsetzung der Oxydationsströme des reinen Amalgams auch zum Auftreten neuer Auflösungsströme bei meist positiveren Potentialen führen, die von der Wiederauflösung der gebildeten intermetallischen Verbindung herrühren.

Abb. 65 zeigt die Bildung intermetallischer Verbindungen bei der Bestimmung des Zinks neben Nickel (178). Man erkennt, daß die Spitzenhöhe durch die Anwesenheit von Nickel herabgesetzt wird, wobei gleichzeitig durch die Oxydation der Verbindung NiZn eine neue Stromspitze auftritt. Außer diesem System wurden eine Reihe weiterer anderer Systeme von KEMULA u. Mitarb. ausführlich untersucht (175), (178). Das voltammetrische Verfahren mit dem hängenden Quecksilbertropfen erwies sich dabei als außerordentlich gut geeignet für das Studium der Bildungskinetik und der Zusammensetzung intermetallischer Verbindungen¹ (175).

Für die praktische Analyse bedeutet die Möglichkeit der Bildung intermetallischer Verbindungen eine im Einzelfall sorgfältig zu berücksichtigende Störungsmöglichkeit. Durch Wahl geeigneter Grundlösungen, Elektrolysebedingungen und durch evtl. vorausgehende chemische Trennungen dürften sich in vielen Fällen diese Störungen beseitigen lassen. Sie werden außerdem geringer, wenn man zur Analyse verdünnterer Lösung übergeht. Abb. 66 zeigt dies wiederum am Beispiel des Ni/Zn-Systems (344).

Die Depression der Zn-Spitze, die in 10^{-4} m Lösungen bei äquivalenten Ni-Gehalten bereits beträchtlich ist, ist in 10^{-6} m Zn-Lösungen schon wesentlich schwächer. Ähnliche Verhältnisse herrschen auch bei der Bestimmung des Zinks neben Kupfer (344).

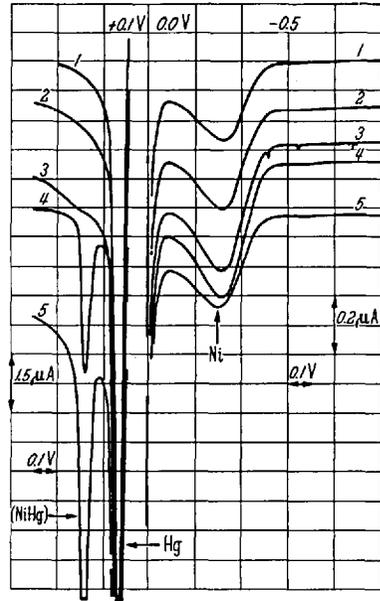


Abb. 64. Voltammetrische Kurven bei der Auflösung von Nickelamalgamen (176). $0,1$ n $KCl + 10^{-4}$ n $NiCl_2$; hängender Hg-Tropfen; Elektrolysezeit: 1,1 min, 2,2 min, 3,4 min, 4,6 min, 5,8 min

¹ Potentiostatische Verfahren wurden ebenfalls zur Untersuchung der Amalgame herangezogen (96). Im Gegensatz zu KEMULAs Technik liefern sie Aussagen über Gleichgewichtszustände intermetallischer Verbindungen.

Die Störungen durch Gold und Platin, die durch Aufhängen des Hg-Tropfens an Drähten aus diesem Material ins Quecksilber gelangen (179), (180), (183), dürften sich in ähnlicher Weise nur bei höheren Konzentrationen bemerkbar machen und mit fallender Konzentration der Analysenlösung unerheblich werden.

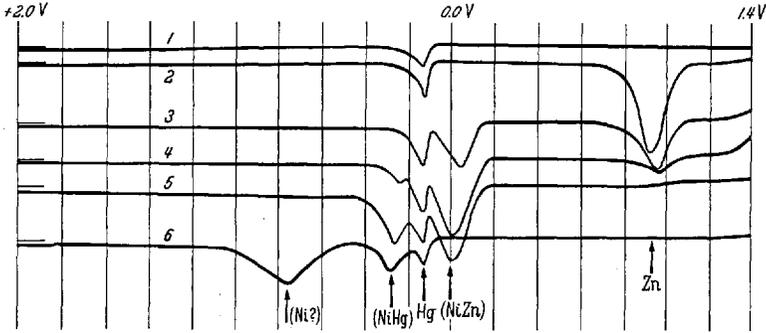


Abb. 65. Voltammetrische Kurven bei der Auflösung gemischter Ni-Zn-Amalgame (187). Hängende Hg-Tropfenelektrode; 2 min Elektrolysezeit bei $-1,4$ V; Grundlösung: $0,1$ m KCl

Konzentration	ZnSO ₄	NiSO ₄	Konzentration	ZnSO ₄	NiSO ₄
Kurve 1	—	—	Kurve 4	$5 \cdot 10^{-4}$ m	$4 \cdot 10^{-4}$ m
Kurve 2	$5 \cdot 10^{-4}$ m	—	Kurve 5	$5 \cdot 10^{-4}$ m	$6 \cdot 10^{-4}$ m
Kurve 3	$5 \cdot 10^{-4}$ m	$2 \cdot 10^{-4}$ m	Kurve 6	—	$4 \cdot 10^{-4}$ m

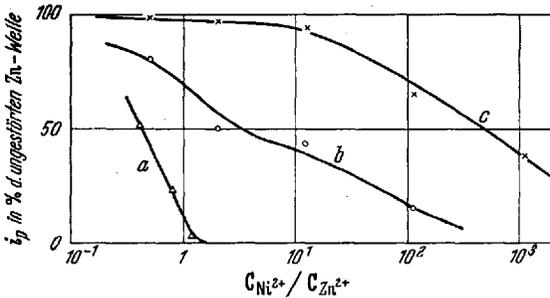


Abb. 66. Intermetallische Verbindungsbildung. Abhängigkeit des i_p der Zn-Oxydation vom $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ Verhältnis in der Lösung. a $5 \cdot 10^{-4}$ m Zn^{2+} (nach Werten von KEMULA); b 10^{-3} m Zn^{2+} ; c 10^{-4} m Zn^{2+} . Die Werte der Reihe b und c wurden mit dem Square-wave-Polarograph und einer stationären Hg-Elektrode gemessen [nach (344)]

6. Anwendungsbereich

Die Bedeutung dieser Technik für die Spurenanalyse besteht darin, daß mit den vorhandenen Geräten oder mit verhältnismäßig einfach zu erstellenden Anordnungen Empfindlichkeiten erzielt werden können, wie sie mit keinem anderen Verfahren zu erreichen sind. Analysen von 10^{-8} bis 10^{-9} m, im günstigsten Falle sogar 10^{-10} m Lösungen sind

Tabelle 7. Analytische Anwendungen der inversen Polarographie und Voltammetrie

Elemente	Verfahren	Elektrode	Grundlösung	Konzentrationsbereich ¹	Anwendungen	Literatur
Ag	I	E	0,1 n HNO ₃ (oder H ₂ SO ₄)	10 ⁻¹⁰ g/20 µl	—	(212)
Bi	II	D	0,1 m NaK-Tartratlösung	5 ng/ml	—	(251)
Cd	II	D	0,02 m NH ₄ Cl oder 0,2 m NaBr	0,8 ng/ml	—	(251)
Hg	II	E	0,1 n HClO ₄	etwa 0,1 µg/ml	—	(256)
In	V	C	0,3 m H ₂ SO ₄	10 ⁻⁶ bis 10 ⁻⁹ m	—	(157)
Ni	I	E	0,1 m KCNS	10 ⁻⁸ m	—	(261)
Pb	I	D	0,1 m KCl	10 ⁻⁷ bis 10 ⁻⁸ m	—	(224)
Pb	II	D	0,02 m NaCl (pH = 3,5)	2,5 ng/ml	—	(251)
Pb	II	A	0,1 m HCl	5 · 10 ⁻⁹ m	nach Ansäuern direkt in Urin	(182)
Pb	V	C	0,5 m KClO ₃ + 0,2 m H ₂ SO ₄	5 · 10 ⁻⁹ m	in Blut; Cd als „innerer Standard“	(307)
Pb	II	A	0,1 n KCl oder AlCl ₃ -Legierung (pH = 3)	10 ⁻⁸ m	10 ⁻⁵ bis 10 ⁻⁶ % Pb in Reinstaluminium	(363)
Pb	II	A	1:5 Phosphorsäure + 4% Pyridin	einige ng/ml	bis 0,01 ppm in konzentrierter Phosphorsäure	(328)
Pb	II	C, D	0,1 n KCl	10 ⁻⁷ bis 10 ⁻⁸ m	—	(338)
Pb	II	C	0,1 m Na-acetat/Essigsäure	10 ⁻⁸ m	10 ⁻⁵ % Pb in Zn- und Al-Verbindung	(362)
Sn	II	A	5 n HCl	0,2 µg/25 ml	Bestimmung in Fungiziden	(249)
Sn	II	A	1,2 m HCl + Ascorbinsäure (zur Elektrolyse) 0,1 m KCl + 0,01 m HCl (zur Auflösung)	10 ⁻⁵ bis 10 ⁻⁷ m	10 ⁻³ % Sn in Stahl (Wechsel der Grundlösung)	(275)
Tl	II	D	0,02 m Na-ÄDTA	0,5 ng/ml	Bestimmung in verschiedenen Salzen. In originalen Materialien s. (90)	(251)

¹ bzw. Bestimmungsgrenze.

Tabelle 7. (Fortsetzung)

Element	Verfahren	Elektrode	Grundlösung	Konzentrationsbereich ¹	Anwendungen	Literatur
Tl	IV	D	0,1 m NH ₄ Cl + 0,1 m NH ₄ OH + 0,2 m Natriumcitrat; oder: 0,5 m Titriplex	0,9 ng/ml	Bestimmung in K-Mineralien und organischen Substanzen	(255)
Zn	II	D	0,1 n KCl	10 ⁻⁸ m	wenig Cu, Pb, Ni, Co und Fe stört nicht	(301)
Zn	III	C	2 m NH ₄ OH + 2 m Ammoniakzitat	0,07 µg/ml	—	(233)
Cl ⁻	I, III	E	0,1 m Na-acetat/Essigsäure + 80% Äthanol	10 ⁻⁴ bis 10 ⁻⁶ m	—	(316)
Cl ⁻	II, III	C	0,5 m KNO ₃ + Zitronensäure	0,2 bis 2 µg/ml	Bestimmung in Uranyl-sulfat	(10)
Cl ⁻	III, IV	C	0,1 n HNO ₃ oder Acetatpuffer (pH = 4,7)	10 ⁻⁶ m	—	(217)
J ⁻	I, III	E	0,1 n Na-acetat/Essigsäure	10 ⁻⁴ bis 10 ⁻⁸ m	—	(316)
Zn, Cr, Ni, Cu	I	B	1 m Na ₂ HPO ₄ (Elektrolyse) — 0,1 m KCNS (Auflösung)	5 · 10 ⁻⁷ m	(Wechsel der Grundlösung)	(330)
Cd, Cu, Pb, Zn	V	C	0,01 bis 0,05 m H ₂ SO ₄	10 ⁻⁷ bis 10 ⁻⁹ m	Bestimmung in Uransalzen	(158)
Cu, Pb	V	C	verdünnte H ₂ SO ₄ + ÄDTA	10 ⁻⁷ bis 10 ⁻⁹ m	Bestimmung in Uransalzen (Blut, Milch)	(158)
Cu, Tl, Cd, Sn	V	C	0,015 m H ₂ SO ₄	10 ⁻⁵ bis 10 ⁻⁹ m	—	(157)
Na, Ba, Sr, K, NH ₄	V	C	0,05 m [N(CH ₃) ₄]J	10 ⁻⁵ bis 10 ⁻⁸ m	—	(157)
Bi, Cu, Pb, Sn	V	C	0,015 m H ₂ SO ₄ (in: HCl) + 0,03 m Komplexon III	10 ⁻⁵ bis 10 ⁻⁹ m	—	(157)
Tb, Tl	IV	D	0,1 m HNO ₃	10 ⁻⁵ bis 10 ⁻⁷ m	—	(53)
Cu, Pb, Bi, Tl	V	B	verschiedene Grundlösungen	0,1 bis 1 ppm	Bestimmung in Säuren, Wasser und Salzen	(160)
Zn, Cu, Pb	II	A	0,1 m Na-oxalat	10 ⁻⁸ m	—	(174)
Cu, Pb, Cd	II	A	0,1 m Li ₂ CO ₃ + 0,01 m UO ₂ SO ₄	10 ⁻⁸ m	—	(174)

Cu, Pb, Tl, Bi, Cd	II	A	0,1 m K_2CO_3	10^{-8} bis 10^{-9} m	Bestimmung in U-Salzen (10^{-6} bis $10^{-6}\%$)	(185)
Sn, In	II	A	0,1 m NH_4CNS + 0,02 m Pyrogallol	10^{-4} bis 10^{-6} m	in Legierungen; bis 10 ppm In in Sn	(79)
Cd, Sn	I	D	0,1 n $NaClO_4$	10^{-6} m	—	(102)
Cd, Tl	II	A	0,1 m KCl	10^{-6} bis 10^{-9} m	—	(80)
Cu, Pb, Cd	II	A	etwa 0,1 n HNO_3	10^{-6} m	Wasseranalyse: $1\mu g$ Pb und $0,1\mu g$ Cd/l	(201)
Tl, Cu, Pb, Cd, Zn	II	C	0,1 m Na-Tartrat (Pb); 0,1 m KNO_3 (Zn u.a.); 0,5 m NH_4Cl + NH_4OH (Cd + Tl)	1 ng/ml	—	(262)
Cu, Pb, Zn	II	A	1 m $NaOH$ + 0,01 m KCl	10^{-8} m	Bestimmung in Alkalien und Säuren (10^{-5} bis $10^{-7}\%$)	(321)
Cu, Pb, Zn	II	B	0,1 m KOH	10^{-7} m	Bestimmung in Zinn ($10^{-6}\%$)	(340)
Pb, Cu	II	A	Pb: 2n Säuren; Cu: dtto., + Pyridin	einige ng/ml	10^{-5} bis $10^{-7}\%$ in Säuren	(329)
Pb, Cd	II	A, C	0,1 m $HClO_4$	10^{-6} bis 10^{-8} m	Blei in Stahl ($10^{-3}\%$)	(332)
Cu, Pb, Cd	VI	A	(angesäuerte) 1 m KCl	10^{-9} m	—	(16)
Bi, Cu, Sb, Pb, Tl, Cd, In, Zn, Mn, Ba, Sn	VI	A	verschiedene Grundlösungen	—	—	(344)

¹ bzw. Bestimmungsgrenze.

Verfahren: I: Mikrocoulometrie. — II: „Linear-sweep“-Voltmetrie. — III: Potentiostatische Verfahren. — IV: Chronopotentiometrie. — V: Oscillpolarographie ($dE/dt = f(E)$). — VI: Square-wave-Polarographie.

Elektroden: A: Hängender Hg-Tropfen. — B: Dttto., aber elektrolytisch erzeugt. C: „Hg-pool“-Elektrode. — D: Amalgamierte Drahtelektrode. — E: Reine Metallektrode.

möglich. Wenn auch die Zahl der mit den inversen Verfahren erfaßbaren Elementen beschränkt ist, so haben sich doch bereits schon eine Reihe von Anwendungen gefunden, die in Tabelle 7 zusammengestellt sind.

IV. Nachtrag: Verschiedene voltammetrische Verfahren

A. Chronopotentiometrie

Die Untersuchung der zeitlichen Potentialänderungen der Arbeitselektrode einer Zelle bei vorgegebenem Strom bezeichnet man als Chronopotentiometrie (75). Die durch die einsetzende Elektrolyse bedingte Verschiebung des Verhältnisses $\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0$ führt zu einer Potentialänderung der Arbeitselektrode gemäß der Nernstschen Gleichung, wobei insgesamt eine Potential-Zeitkurve resultiert, wie sie Abb. 67 zeigt.

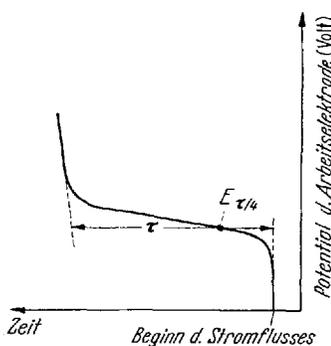


Abb. 67. Chronopotentiogramm

Die durch die einsetzende Elektrolyse bedingte Verschiebung des Verhältnisses $\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0$ führt zu einer Potentialänderung der Arbeitselektrode gemäß der Nernstschen Gleichung, wobei insgesamt eine Potential-Zeitkurve resultiert, wie sie Abb. 67 zeigt.

In einem bestimmten, eng begrenzten Potentialbereich verändert sich das Potential nur langsam. Die Zeit τ zwischen den beiden raschen Potentialänderungen nennt man die „Transitionszeit“ (auch Verweilzeit, Übergangszeit)¹. Ihre Größe wird durch

die Diffusionsvorgänge an der Elektrode bestimmt und ist von der Konzentration des Depolarisators abhängig. Für den einfachsten Fall der Vorgabe eines konstanten Stromes² erhält man für diffusionsbedingte, reversible Vorgänge die bereits 1901 von SAND abgeleitete Gleichung:

$$\tau^{\frac{1}{2}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}} \cdot n \cdot F \cdot D^{\frac{1}{2}}}{2 \cdot i_0} \cdot c \quad (i_0 = \text{Stromdichte}). \quad (30)$$

Durch Messung der Transitionszeit lassen sich also Konzentrationsbestimmungen durchführen. Für die Potentialzeitkurve ergibt sich

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tau^{\frac{1}{2}} - t^{\frac{1}{2}}}{t^{\frac{1}{2}}}. \quad (31)$$

Die formale Ähnlichkeit mit der entsprechenden polarographischen Gleichung (s. S. 335) fällt ins Auge, wenn man $\tau^{\frac{1}{2}}$ für i_D und statt $E_{\frac{1}{2}} - E_{\tau/4}$ setzt. $E_{\tau/4}$ entspricht somit dem polarographischen Halbstufenpotential.

¹ Zur Definition s. (75).

² Auch als Voltammetrie bei konstantem Strom bezeichnet. Über Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten dieses Verfahrens s. (75), (284), dort auch die ältere Literatur.

Die für die Chronopotentiometrie notwendige Meßanordnung ist verhältnismäßig einfach (s. Abb. 68). Das Potential der Arbeitselektrode wird mit einer geeigneten Vorrichtung *RV* verfolgt. Sie besteht im einfachsten Falle aus einem Röhrenvoltmeter. Die Transitionszeiten werden dann mit der Stoppuhr gemessen. Die gesamte $E-t$ -Kurve erhält man mit einem Oszillographen oder Schreiber. Elektronische Geräte, die automatisch die Zeit zwischen vorgegebenen Potentialen messen, wurden ebenfalls beschrieben (106), (107). Als Elektroden sind alle stationären Hg-Elektroden und Festelektroden brauchbar. Eine Konstanz der Oberfläche ist notwendig, da sich sonst die Stromdichte i_0 ändert. Tropfende Quecksilberelektroden sind daher nur für sehr kurze Transitionszeiten brauchbar. Tropfelektroden mit sehr langen Tropfzeiten (50 sec) besitzen einen weiteren Anwendungsbereich (106), (143). Transitionszeiten sind zwischen 10^{-3} und 10^2 sec gemessen worden. Die Genauigkeit ihrer Messung ($\pm 0,2$ bis 1 %) ist im allgemeinen besser als die der Messung polarographischer Diffusionsströme, da, eine konstante und reproduzierbare Elektrodenoberfläche vorausgesetzt, sie im wesentlichen von der Konstanz von i_0 abhängt.

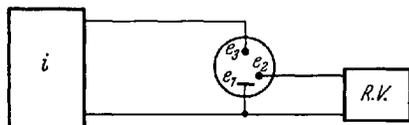


Abb. 68. Chronopotentiometrische Meßanordnung. *i* Gerät für konstanten Strom bzw. Stromfunktion; e_1 Arbeitselektrode; e_2 Vergleichselektrode; e_3 Gegenelektrode; *RV* Anordnung zur Potentialmessung

Trotz der verschiedenen Vorteile fand die Chronopotentiometrie mit konstantem Strom bisher kaum Anwendung in der analytischen Praxis und in der Spurenanalyse¹. Das dürfte vor allem daran liegen, daß die Transitionszeiten von Gemischen nicht additiv sind und die Simultananalyse mehrerer Komponenten daher nur auf rechnerischem Weg² und nicht unmittelbar möglich ist. Einen gewissen Anwendungsbereich fand die Chronopotentiometrie bei der voltammetrischen Untersuchung organischer Substanzen und zu Bestimmungen in Salzschnmelzen (140), (204).

Die neuere Entwicklung der Chronopotentiometrie befaßt sich vor allem mit Verfahren, die anstelle des ursprünglich konstanten Elektrolysestromes (i_0) einen zeitlich veränderlichen Strom an die Zelle legen. Im Prinzip ist jede stetige und unstetige Stromfunktion möglich. Während aber die unstetigen Stromfunktionen³ für die analytische Praxis ohne Bedeutung sind⁴, führt die Verwendung stetiger Stromfunktionen

¹ Über die Empfindlichkeit s. S. 436.

² Über ein graphisches Auswertverfahren s. (348).

³ Zum Beispiel Stromumkehr oder schrittweise Veränderung eines konstanten Stromes.

⁴ Sie werden vor allem für Untersuchungen des Mechanismus und der Kinetik von Elektrodenreaktionen herangezogen (353).

zu einigen interessanten, für die analytische Anwendbarkeit bedeutungsvollen Befunden.

Auf die schon seit langem bekannte Überlagerung sinusförmiger Wechselströme (128) soll hier nicht näher eingegangen werden. Man trägt dabei dE/dt als $f(E)$ auf. Der aus dieser Technik entstandene eigene Zweig der Polarographie wird meist als „oszillographische Polarographie“ bezeichnet. Neuere Zusammenfassungen siehe bei (127), (159). Wegen des hohen Ladungsstromes dieser Verfahren ist die Bestimmungsempfindlichkeit auf 10^{-4} bis 10^{-5} m Lösungen begrenzt.

Die allgemeine Form einer stetigen Stromfunktion $i = \beta \cdot t^\alpha$ (β ist der die Stromstärke bestimmende Amplitudenfaktor) führt zu folgender Gleichung für die Transitionszeit (247)

$$\tau^{\alpha + \frac{1}{2}} = k_{(\alpha)} \cdot c \quad (k = \text{eine von } \alpha \text{ abhängige Konstante}). \quad (32)$$

Aus der Gleichung geht hervor, daß für $\alpha = \frac{1}{2}$ die Transitionszeit unmittelbar proportional der Konzentration ist. Dieser Fall ist daher von besonderem praktischem Interesse, zumal, wie eingehende Untersuchungen zeigen (135), bei Gemischen jetzt eine einfache Additivität der Transitionszeiten vorhanden ist. Die Potentialzeitkurven sind jetzt weitgehend den Potentialstromkurven der Polarographie ähnlich. Bei genügender Trennung der Halbstufenpotentiale bilden sich getrennt auswertbare Transitionszeiten aus, deren Messung eine unmittelbare Analyse von Gemischen gestattet.

Tabelle 8. *Einfluß von α auf den Bereich der Transitionszeiten bei zwei vorgegebenen Konzentrationen*
[nach (247)]

α	τ ($c=10^{-4}$ m) (sec)	τ ($c=10^{-1}$ m) (sec)
0	0,0730	73000
0,5	0,344	344
1	0,574	57,4
2	0,763	12,1
3	0,861	6,19
4	0,922	4,23

Mit $\beta = 1,00 \cdot 10^{-4}$ A je $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^\alpha$, $n = 1$ und $D = 1,00 \cdot 10^{-5}$.

Die Verfahren mit konstanter Stromdichte ($\alpha=0$) geben sehr große Unterschiede für τ bei unterschiedlichen Konzentrationen. Tabelle 8 zeigt für zwei Konzentrationen (10^{-1} und 10^{-4} m) den Bereich der Transitionszeiten für verschiedene Größen der Hochzahl der Gl. (32).

Durch Wahl einer geeigneten Stromfunktion lassen sich unbekannte Konzentrationen in einem stark variierenden Konzentrationsbereich abschätzen.

Der experimentellen Erprobung derartiger Verfahren stehen bis jetzt vor allem die Schwierigkeiten bei der Erzeugung der obigen Gleichung entsprechenden Stromfunktion im Wege. Mit Analogrechnern lassen sich zwar im Prinzip nahezu alle Stromfunktionen erzeugen, doch liegen

bis jetzt noch keine Angaben über die Entwicklung derartiger Stromquellen vor. Die an sich zwar vorausschaubaren Anwendungsmöglichkeiten dieser Verfahren können also erst nach der Bereitstellung der entsprechenden instrumentellen Einrichtung realisiert werden.

Experimentelle Erfahrungen liegen bis jetzt für chronopotentiometrische Verfahren mit $\alpha = 1$ (Sägezahnimpuls) (134) und $\alpha = \frac{1}{2}$ [$i \sim \sqrt{t}$, (136)] vor. Die Erzeugung eines linear veränderlichen Stromes ist experimentell zwar verhältnismäßig einfach, das resultierende chronopotentiometrische Verfahren aber analytisch nicht befriedigend, da die Additivität der Transitionszeiten noch nicht erreicht wird. Lediglich für den experimentell erfaßbaren Konzentrationsbereich ergeben sich gemäß Tabelle 7 gewisse Vorteile.

Die Erzeugung der Stromfunktion $i \sim \sqrt{t}$ erfolgte in einer einfachen Anordnung mit einem entsprechend gewickelten Drehpotentiometer (136). Vorschläge für geeignete elektrische Generatoren wurden ebenfalls gemacht (136). Die mit der einfachsten Anordnung bei der Messung größerer Transitionszeiten erhaltenen Ergebnisse entsprachen den theoretischen Vorstellungen.

Störungen bei der Ausbildung der $E-t$ -Kurven, die vor allem die Empfindlichkeit begrenzen, sind durch die Aufladung der Doppelschichtkapazität bedingt. Der für den elektrolytischen Vorgang bereitstehende Anteil i_F des Gesamtstromes i_0 ergibt sich nach der Subtraktion des Aufladungsstromes i_C zu $i_F = i_0 - i_C$ (106), worin wieder $i_C = C_D \cdot O \cdot \frac{\partial E}{\partial t}$ wird (s. S. 340). Die Verzerrungen der Potentialzeitkurven für vergleichbare i_F und i_C sind also an Stellen rascher Potentialänderungen, d. h. in der Nähe der Transitionszeit am größten. Berücksichtigt man nun noch die Potentialabhängigkeit der Doppelschichtkapazität, so wird ersichtlich, daß für den Bereich geringerer Konzentrationen die Transitionszeiten nur noch nach empirischen Verfahren zu bestimmen sind (286).

Der Einfluß des Elektrolysestromes i_0 auf die durch Doppelschichtkapazität bedingten Störungen und ihre Auswirkungen bei verschiedenen Depolarisatorkonzentrationen ergibt sich aus folgenden Betrachtungen (75): Die zur Aufladung der zur Doppelschichtkapazität von E_1 nach E_2 notwendige Strommenge ist näherungsweise: $Q = i_0 \tau_C$ (τ_C = Aufladungszeit von E_1 nach E_2 in Abwesenheit einer elektro-chemischen Reaktion). Da nun nach obiger Gleichung (30) abgekürzt $i_0 \cdot \tau^{\frac{1}{2}} = K \cdot c$ ist, ergibt sich für das Verhältnis beider Zeiten, das ein Maß für die Störung ist:

$$\frac{\tau_c}{\tau} = \frac{Q \cdot i_0}{K^2 \cdot c^2} \quad (33)$$

Man erkennt, daß die durch die Doppelschichtkapazität bedingte Störung mit zunehmendem i_0 größer wird und umgekehrt proportional der

Konzentration des Depolarisators ist. Für hohe Empfindlichkeiten sind also möglichst geringe Stromdichten zu wählen.

Außer dem Ladungsstrom ist auch die Rauigkeit der Elektrodenoberfläche für Verzerrungen der $E-t$ -Kurve verantwortlich (11). Dieser besonders bei Verwendung von festem Elektrodenmaterial beobachtete Effekt bedingt zusammen mit der höheren Doppelschichtkapazität von Festelektroden eine Empfindlichkeitsgrenze chronopotentiometrischer Bestimmungen von 10^{-5} m (18). An Quecksilberelektroden läßt sich eine etwa 10mal höhere Empfindlichkeit erreichen. Über anorganische Analysen im 10^{-6} m-Bereich wurde vereinzelt berichtet (143), (231). Die Verwendung von derivativen (149) oder von Wechselstromverfahren (347) dürfte u. U. die Bestimmungsgrenze nochmals herabsetzen.

B. Coulostatische Analyse

In letzter Zeit wurde ein abgeändertes chronopotentiometrisches Verfahren entwickelt (69), (71), bei dem anstelle eines Stromes eine bestimmte Ladungsmenge (Stromimpuls) zur Aufladung der Doppelschichtkapazität auf die voltammetrische Zelle gegeben wird. Nach Beendigung des Stromimpulses wird das Potential der Arbeitselektrode der offenen Zelle mit einem möglichst leistungsarmen Röhrenvoltmeter oder Oszillographen gemessen. War die Ladungsmenge so gewählt, daß nach dem Stromimpuls das Potential der Arbeitselektrode zum Auftreten Faradayscher Ströme führt, so entlädt sich die Doppelschichtkapazität über den in der offenen Zelle jetzt parallel zu ihr liegenden Faradayschen Widerstand (s. Abb. 15).

Die Entladung der Doppelschichtkapazität und damit die an der Arbeitselektrode gemessene Potentialzeitkurve hängen außer von der Doppelschichtkapazität selbst vor allem von der Größe des Faradayschen Widerstandes und damit von der Konzentration des Depolarisators ab. Für den Fall einer diffusionsbedingten, reversiblen Reaktion¹ ergibt sich mit einer ebenen Elektrode (69), (71):

$$\Delta E = \frac{2nFD^{\frac{1}{2}} \cdot c}{\pi^{\frac{1}{2}} \cdot C_D} \cdot t^{\frac{1}{2}}, \quad (34)$$

worin ΔE = die Änderung des Potentials der offenen Zelle von $t=0$ an gemessen ist.

Konzentrationsbestimmungen sind also durch Bestimmung von ΔE für feste Zeitdifferenzen oder umgekehrt möglich.

Die erforderliche instrumentelle Einrichtung ist einfach und ähnlich der der Chronopotentiometrie. Eine allgemein brauchbare Anordnung

¹ Die Methode wurde theoretisch bereits für die verschiedensten Vorgänge behandelt (71), (287).

zeigt Abb. 69. Eine konstante Strommenge wird durch Aufladung des Kondensators C_c mit der Batterie B (etwa 20 V) erzeugt (Relais I in Stellung 1). Das Potential der Arbeitselektrode e_A kann mit dem Potentiometer P_1 auf jeden gewünschten Anfangswert eingestellt werden. Durch Umschalten von Relais I nach 2 wird C_c , dessen Kapazität klein im Vergleich zur Doppelschichtkapazität ist, über die Zelle entladen. P_2 dient zur Kompensation des plötzlichen Spannungsanstiegs der Zelle nach der Entladung von C_c , so daß die Messung der zeitlichen Veränderung des Potentials der Arbeitselektrode mit dem Oszillographen O mit höchster Empfindlichkeit des Gerätes von der Nulleinstellung ausgehend kurze Zeit nach Beendigung des Stromimpulses (Einschalten von Relais II) durchgeführt werden kann.

Ein automatisch arbeitendes Gerät, das ΔE in bestimmten Zeitabständen selbsttätig mißt und das besonders für die praktische Anwendung des Verfahrens geeignet sein dürfte, wurde ebenfalls beschrieben (70).

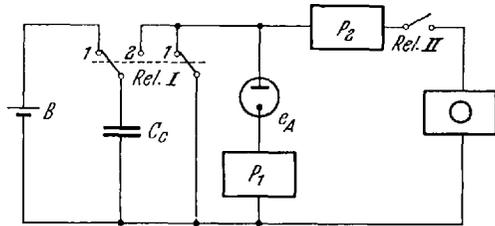


Abb. 69. Meßanordnung zur coulostatischen Analyse (72). (Erläuterungen im Text)

Die Zelle ist von einer beliebigen, üblichen Form; als Elektroden sind für analytische Anwendungen vor allem stationäre Hg-Elektroden brauchbar. Die für die zeitliche Veränderung von ΔE angegebene Gl. (33) erhält im Falle der Verwendung sphärischer Elektroden noch ein Zusatzglied (71)¹:

$$\Delta E_{\text{Sph}} = \frac{2nFD^{\frac{1}{2}}c}{\pi^{\frac{1}{2}} \cdot C_D} \cdot t^{\frac{1}{2}} + \frac{nFD \cdot c}{rC_D} \cdot t \tag{35}$$

(worin r der Radius der Elektrode ist).

Aus Gl. (33) und (34) ergibt sich für die durch die Kugelgestalt der Elektrode bedingte Abweichung:

$$\frac{\Delta E_{\text{Sph}}}{\Delta E_{\text{eben}}} = 1 + \frac{\pi^{\frac{1}{2}} D^{\frac{1}{2}}}{2r} \cdot t^{\frac{1}{2}}. \tag{36}$$

Für kleine t -Werte und große r ist die Abweichung nur geringfügig, so daß z. B. die mit einer hängenden Quecksilbertropfenelektrode erhaltenen Ergebnisse unmittelbar nach der einfacheren Gl. (33) ausgewertet werden können. Die experimentellen Ergebnisse in einer Zinklösung zeigt Abb. 70.

Die Auftragung von ΔE gegen $t^{\frac{1}{2}}$ ergibt unmittelbar zur Konzentrationsbestimmung geeignete Geraden. Wie aus der Abb. 70 hervorgeht,

¹ Da der Kondensator C_c parallel zur Doppelschichtkapazität liegt, muß in Gl. (34) bei der experimentellen Auswertung anstelle von $C_D \rightarrow (C_D + \frac{C_c}{A})$ (A = Elektrodenoberfläche) gesetzt werden. Über die so korrigierten Gleichungen s. (72).

dürfte die Analyse von 10^{-7} m Lösungen noch ohne weiteres möglich sein. Die Empfindlichkeitssteigerung im Vergleich zur Chronopotentiometrie ist vor allem darauf zurückzuführen, daß bei letzterer die Potentialänderungen der Arbeitselektrode gleichzeitig aus der Änderung der Doppelschichtaufladung und der des diffusionsbedingten Elektrodenpotentials herrühren. Die Überlagerung beider Effekte führte zu beträchtlichen Störungen der Potentialzeitkurve, die die Empfindlichkeit des Verfahrens begrenzten. Bei den mit Stromimpulsen arbeitenden

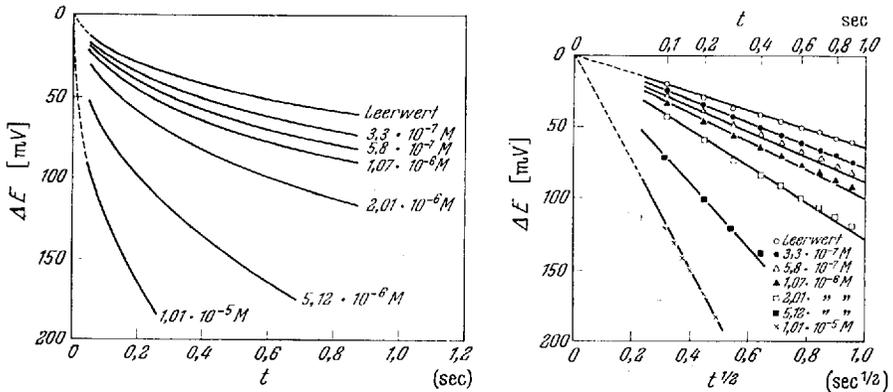


Abb. 70. Coulostatische Analyse von Zn-Lösungen (72). Grundlösung: 0,02 m KCl; Elektrode: hängender Hg-Tropfen

coulostischen Verfahren¹ dagegen, entlädt sich die Doppelschichtkapazität gewissermaßen über den Faradayschen Widerstand, dessen Größe allein somit den Verlauf der Potentialzeitkurve bestimmt².

Bei der Analyse von Gemischen aus zwei Substanzen verschiebt man durch Wahl eines geeigneten Stromimpulses das Potential der Arbeitselektrode bis zum Diffusionsstromgebiet der bei negativeren Potentialen reduzierbaren Substanz. Anschließend wird ΔE_1 ermittelt, aus dem sich die Konzentration der ersten Substanz ergibt. Durch einen neuen Stromimpuls wird das Potential der Arbeitselektrode bis zum Diffusionsstromgebiet der zweiten Substanz verschoben. Die Neigung der jetzt erhaltenen $\Delta E_2 - t^{1/2}$ -Beziehung ist proportional der Summe der Konzentrationen beider Substanzen, aus der sich die Konzentration des zweiten Bestandteils errechnen läßt. Mehrere Substanzen werden in entsprechender Weise analysiert, wobei der Fehler der vorausgehenden Messungen bei

¹ Auch als „Charge-step“ (69), „charge-pulse“ (71) oder Impulse-Relaxation-Methode (289) bezeichnet.

² Die Potentialabhängigkeit der Doppelschichtkapazität beeinflusst auch bei den coulostatischen Verfahren die Potentialzeitkurven, die Störung ist aber, wegen der zu Messungen ausreichenden geringen E -Werten (50 bis 100 mV) erheblich geringer als bei der Chronopotentiometrie.

der Bestimmung des letzten Bestandteils eingeht, wodurch das Verfahren in steigendem Maße ungenauer wird.

Das coulostatische Verfahren erfordert einen geringen experimentellen Aufwand. Da Anwendungen in der praktischen Analyse bisher nicht vorliegen, läßt sich über seinen Wert für die Spurenanalyse noch nichts endgültiges sagen. In Verbindung mit elektrolytischer Anreicherung ist eine weitere Empfindlichkeitssteigerung möglich (73).

C. Potentiostatisches Verfahren mit der Hg-Tropfelektrode

Weitere Möglichkeiten für empfindliche voltammetrische Bestimmungen unter Verwendung der Hg-Tropfelektrode ergeben sich aus der Beobachtung der Stromzeitkurven für den einzelnen Tropfen [MARK und REILLEY (22)].

Abb. 71 zeigt diese Kurven einmal für die reine Grundlösung *a* und einmal nach Zusatz eines Depolarisators *b*. Die Differenz beider Ströme entspricht dem konzentrationsproportionalen Diffusionsstrom i_d . Aus der Ilkovic-Gleichung [Gl. (1)] und der Gleichung für den Kapazitätsstrom [Gl. (3)] ergibt sich für das Verhältnis von i_d/i_c die in Abb. 72 dargestellte Zeitabhängigkeit.

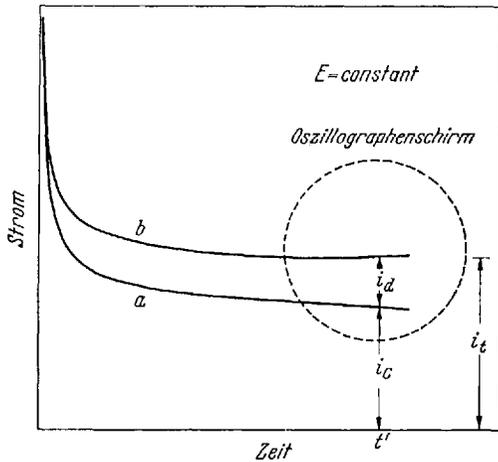


Abb. 71. Potentiostatische Stromzeitkurven am Hg-Tropfen (Tropfelektrode) [nach (222)]. Grundlösung 0,10 m KCl + $6,60 \cdot 10^{-6}$ m Pb^{+2} (b)

Um reproduzierbare Bestimmungen von i_d zu erhalten, muß die Messung immer zum gleichen Zeitpunkt t' (s. Abb. 71) ausgeführt werden. Geringe, meßtechnisch bedingte Verschiebungen dieses Zeitpunktes führen zu Fehlern der Bestimmung von i_d . In Abb. 72 ist gleichfalls der durch eine Verschiebung von ± 25 msec bedingte Fehler der Bestimmung von i_d/i_c eingetragen, der, wie aus der Abbildung hervorgeht, gegen Ende der Tropfzeit am geringsten ist. Die praktische Bestimmung von i_d erfolgt nun durch Beobachtung der Stromzeitkurven auf dem Leuchtschirm eines Oszillographen und zwar einmal mit der reinen Grundlösung und einmal mit der Grundlösung + Depolarisator. Bei einer Tropfzeit von 3,4 sec wurde z. B. die Messung nach jeweils 3,2 sec ausgeführt (222). Die so ermittelten Werte von i_D sind der Konzentration des

Depolarisators linear proportional, wie bei der Bestimmung von 10^{-6} m Lösungen von Pb, Cu und Zn (Grundlösung 0,1 m KCl) gezeigt werden konnte (222). Konzentrationsunterschiede von 3 bis $4 \cdot 10^{-7}$ m sind feststellbar. Das Verfahren dürfte somit etwa 10mal empfindlicher sein als die konventionelle Gleichstrompolarographie. Der erforderliche instrumentelle Aufwand, Potentiometer, polarographische Zelle mit Hg-Tropfelektrode und ein guter Oszillograph, ist, verglichen mit dem anderer Verfahren, verhältnismäßig gering. Da i_d nicht unmittelbar

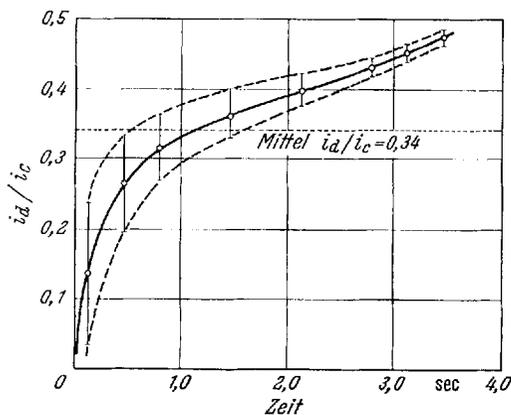


Abb. 72. Zeitabhängigkeit des Verhältnisses i_d/i_c (222).
($Pb^{2+} = 6,60 \cdot 10^{-6}$ m; Grundlösung: 0,10 m KCl;
 $E = -0,80$ V. gegen gesättigte Kalomelektrode)

sondern erst nach Subtraktion zweier nacheinander abgebildeter Kurven bestimmt werden kann, ist eine gewisse Arbeitskonstanz der Versuchsanordnung erforderlich.

Bei der Analyse von Mischungen wird durch schrittweise Veränderung von E je eine Kurve für i_l und i_c aufgenommen und graphisch daraus die Kurve für i_d ermittelt. Aus dieser, den üblichen Polarogrammen ähnlichen Kurve, lassen sich dann die für die quantitative Analyse von Mischungen notwendigen Werte für E erhalten.

Da bei der Bestimmung des unedleren Bestandteils i_l den Diffusionsstrom des zuerst reduzierbaren Depolarisators enthält, muß zur Bestimmung von i_d des zweiten Bestandteils jetzt der Grundlösung die gleiche Konzentration des edleren Depolarisators zugesetzt werden. Die Konzentration des bei vorausgehenden Potentialen reduzierten Depolarisators muß also genau bekannt sein. Das Verfahren wird daher bei der Analyse von Mischungen langwieriger und ungenauer, so daß es hier nur begrenzte Vorteile besitzen dürfte.

Literatur

1. ADAMS, R. N.: Carbon Paste Electrodes. *Anal. Chem.* **30**, 1576 (1958).
2. — Solid Electrodes, *Progress in Polarography II*, 507, ed. P. ZUMAN and I. M. KOLTHOFF. New York: Interscience Publ. 1962.
3. AIREY, L.: The Application of the Cathode Ray Oscillograph to Polarography. General Lay-out and uses of the Cathode Ray Polarograph. *Analyst* **72**, 204 (1947).
4. —, and A. A. SMALES: Mercury Drop Control: Application to Derivative and Differential Polarography. *Analyst* **75**, 287 (1950).
5. ANSON, F. C., and J. L. LINGANE: Chemical Evidence of Oxide Films on Platinum Electrometric Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4901 (1957).

6. ARDELT, W., u. H. OPEL: Gerät zur Synchronisation des Tropfenfalls zweier Quecksilbertropfelektroden. *Chem. Technik* **8**, 236 (1956).
7. ARTHUR, P., J. C. KOMYATHY, R. F. MANESS and H. W. VAUGHAN: New polarographic Electrode employing controlled stirring. *Anal. Chem.* **27**, 895 (1955).
8. AUERBACH, CL., H. L. FINSTON, G. KISSEL and J. GLICKSTEIN: Incremental Approach to Derivative Polarography. *Anal. Chem.* **33**, 1480 (1961).
9. BAKER, B. B., and J. D. MORRISON: Determination of Microgram Quantities of Fluoride and Cyanide by Measurement of Current from Spontaneous Electrolysis. *Anal. Chem.* **27**, 1306 (1955).
10. BALL, R. G., D. L. MANNING and O. MENIS: Determination of Chloride by Cathodic Stripping Polarography. Application to Solutions of Uranyl Sulfate. *Anal. Chem.* **32**, 621 (1960).
11. BARD, A. J.: Effect of Electrode Configuration on Transition Time an Solid Electrode Chronopotentiometry. *Anal. Chem.* **33**, 11 (1961).
12. BARENDRECHT, E.: Some Applications of the Differentialgalvanometer in Polarography. *Anal. Chim. Acta* **15**, 484 (1956).
13. — A Rotating Hanging Mercury-Drop Electrode. *Nature* **181**, 764 (1958).
14. — Voltammetric determination of antioxidants at the wax-impregnated graphite electrode. *Anal. Chim. Acta* **24**, 498 (1961).
15. BARKER, G. C.: Improvements in or relating to D.C. Polarography. *Brit. Patent* 860 130/1957.
16. — Square-wave-Polarography III. Single-Drop polarography. A. E. R. E. Report C/R 1563 (1957).
17. — Some Present and Future Trends in Polarography Research, *Proceed. of the Congr. on Modern Analytical Chemistry in Industry*, St. Andrews 1957, p. 209. Cambridge: Heffer & Sons.
18. — Square-wave-Polarography and Some Related Techniques. *Anal. Chim. Acta* **18**, 118 (1958).
19. — Some possible Developments in A. C. Polarography. *Adv. in Polarography I*, 144, ed. J. S. LONGMUIR. Oxford-London-New York-Paris: Pergamon Press 1960.
20. — Square-wave and Pulse Polarography. *Progress in Polarography II*, 411, ed. P. ZUMAN and J. M. K. KOLTHOFF. New York-London: Interscience Publ. 1962.
21. —, and D. R. COCKBAINE: Square-wave-Polarography. Part II: Notes on the Use of the Square-wave-Polarograph A. E. R. E. C/R 1404 (1956).
22. —, and R. L. FAIRCLOTH: Twin Electrodes in A. C. Polarography *J. Polarographic Soc.* **1**, 11 (1958).
23. — — The Double-Layer Capacity of Mercury in contact with concentrated Electrolyte Solutions. *Adv. in Polar. I*, 313 (1960).
24. — — and A. W. GARDNER: Square-wave-Polarography, Part 4. An Introduction to the theoretical aspects of square-wave-polarography. A. E. R. E. C/R 1786 (1958).
25. — — — Use of Faradaic Rectification for the Study of Rapid Electrode Process. *Nature* **181**, 247 (1958).
26. —, and A. W. GARDNER: Pulse Polarography. A. E. R. E. Report C/R 2297 (1958).
27. — — Pulse Polarography. *Z. analyt. Chemie* **173**, 79 (1960).
28. —, and L. L. JENKINS: Square-wave-Polarography. *Analyst* **77**, 685 (1952).
29. — G. W. C. MILNER and H. J. SHALGOSKY: Square-wave Polarography. *Proceed. of the Congress on Modern Analytical Chemistry in Industry*, St. Andrews 1957, p. 199. Cambridge: Heffer & Sons.
30. BAUER, H. H.: A. Generalized Equation for the A. C. Polarographic Wave. *J. Electroanal. Chem.* **1**, 2 (1959).

31. BAUER, H. H.: A.C. Polarographic analysis by Harmonics Measurements. *J. Electroanal. Chem.* **1**, 256 (1959/60).
32. — Alternating Current Polarography and Tensammetry (Review). *J. Electroanal. Chem.* **1**, 363 (1959/60).
33. —, and P. J. ELVING: Alternating Current Polarography. Improved Experimental Arrangement, Examination of Theory and Study of Cadmium (II) Reduction. *Anal. Chem.* **30**, 334 (1958).
34. — — Alternating Current Polarography. Determination of Transfer Coefficient of Electrochemical Process. *Anal. Chem.* **30**, 341 (1958).
35. — — The Faradaic Admittance of Electrochemical Process I, II. *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2091, 2094 (1960).
36. BAUMANN, F., and J. SHAIN: Behaviour of Rotating Gold Microelectrodes. *Anal. Chem.* **29**, 303 (1957).
37. BERBALK, H., u. W. STOLL: Über ein Universalzusatzgerät zum Polarographen „Sargent-Heyrovsky“, Modell XIII. Monatsheft **86**, 564 (1955).
38. BERMANN, D. A., P. R. SAUNDERS and R. J. WINZLER: Vibrating Dropping Mercury Electrode for Polarographic Analysis of Agitated Solutions. *Anal. Chem.* **23**, 1040 (1951).
39. BERSIER, P., J. BERSIER, R. CHAPERON u. F. HÜGLI: Zum Einfluß der Elektrolytströmung an der tropfenden Quecksilberelektrode. *Helv. Chim. Acta* **44**, 412 (1961).
40. BERZINS, T., and P. DELAHAY: Oszillographic Polarographic Waves for the Reversible Deposition of Metals on Solid Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 555 (1953).
41. BEVERIDGE, J. S., B. J. MACNULTY, G. F. REYNOLDS and E. A. TERRY: The Polarographic Determination of Fluoride. Part II. The Determination of Fluoride in Bromine, Hydrochloric Acid and Hydrobromic Acid. *Analyst* **79**, 267 (1954).
42. — G. F. REYNOLDS and H. J. SHALGOSKY: The Polarographic Behaviour of Some Elements in Concentrated Calcium Chloride Solution. V. The Determination of Chromium in the Presence of Nickel. *Anal. Chim. Acta* **13**, 494 (1955).
43. BEVERMANN, K.: Abtrennung und elektrochemische Bestimmung von Nanogramm-Mengen von Fluorid. *Z. analyt. Chemie* **194**, 1 (1963).
44. BOEKE, J., u. H. v. SUCHTELEN: Direkte chemische Schnellanalyse mit der Quecksilbertropfelektrode. *Z. Elektrochemie* **45**, 753 (1939).
45. BOOTH, E., and E. A. TERRY: The Determination of Uranium by Cathode-Ray Polarography. *Anal. Chim. Acta* **22**, 82 (1960).
46. BREYER, B., H. H. BAUER and J. R. BEEVERS: Study of the double-layer by a.c. polarography. *Austral. J. Chem.* **14**, 479 (1961).
47. —, and F. GUTMANN: Reversible Electrode Reactions in Alternating Fields I. The Theory of the Reversible Depolarising Process in an Alternating Field. *Trans Farad. Soc.* **42**, 645 (1946).
48. — — Reversible Electrode Reactions in Alternating Fields II. Experimental Verification of the Capacity and Dynamic Resistance Terms in the Equation Governing the Reversible Depolarising Process in an Alternating Field. *Trans Farad. Soc.* **42**, 650 (1946).
49. BRICKER, C. E., and N. H. FURMANN: Multiple Dropping Mercury Electrodes. *Anal. Chem.* **20**, 1123 (1948).
50. BRIGGS, R., F. S. DAVIS, G. V. DYKE and G. KNOWLES: Use of Wide-bore Dropping Mercury Electrode and Zinc Reference Electrode for Continuous Polarography. *Chem. Ind.* **1957**, 223.

51. BRIGGS, R., G.V. DYKE and G. KNOWLES: Use of the Wide-bore Dropping-mercury Electrode for Long-period Recording of Concentration of Dissolved Oxygen. *Analyst* **83**, 304 (1958).
52. —, and G. KNOWLES: Developments in the Use of the Wide-bore Dropping-mercury Electrode for Determining Dissolved Oxygen and Oxygen in Gases. *Analyst* **86**, 603 (1961).
53. BRUCKENSTEIN, ST., and T. NAGAI: The Rotated, Mercury-Coated Platinum Electrode. Preparation and Behaviour of Continuously Deposited Mercury Coatings and Applications to Stripping Analysis. *Anal. Chem.* **33**, 1201 (1961).
54. VAN CAKENBERGHE, J.: Sur la détermination du potentiel mi-onde des courbes polarographiques au moyen de courant alternatif. Calcul du coefficient de transfert. *Bull. Soc. Chim. Belge* **60**, 3 (1951).
55. CATRO, K. J.: The Determination of Gold in Mill Products by Means of a Cathode-ray Polarograph. *Analyst* **86**, 657 (1961).
56. COCKBAIN, D. R.: Square-wave Polarography. A. E. R. E EL/R 1528 (1955).
57. CONDLIFFE, W. F., and A. J. H. SKRIMSHIRE: Polarographic Determination of Copper, Lead, Tin and Zinc in Foodstuffs. *J. Polarographic Soc.* **7**, 5247 (1961).
58. COOKE, W. D.: Extension of Sensitivity of Polarographic Analysis with Rotating Amalgam Electrodes. *Anal. Chem.* **25**, 215 (1953).
59. — M. T. KELLEY and D. J. FISHER: Capillary Behaviour in High-Sensitivity Polarography. *Anal. Chem.* **33**, 1209 (1961).
60. CRUSE, K.: Oszillographische Polarographie. *Polarogr. Ber.* **3**, 139 (1955).
61. —, u. W. HEBERLE: Quantitative Kathodenstrahlpolarographie. *Z. Elektrochemie* **57**, 579 (1953).
62. DAVIS, H. M.: Brit. Patent Application No. 15 139/51.
63. —, and J. E. SEABORN: A Linear Sweep Cathode-Ray Polarograph. *Electronic Eng.* **25**, 314 (1953).
64. — — A Differential Cathode-Ray Polarograph. *Adv. in Polarography I*, 239, ed. J. S. LONGMUIR. Oxford-London-New York-Paris: Pergamon Press 1960.
65. —, and H. J. SHALGOSKY: The Performance of the Differential Cathode-Ray Polarograph. *Adv. in Polarography II*, 618, ed. J. S. LONGMUIR. Oxford-London-New York-Paris: Pergamon Press 1960.
66. DELAHAY, P.: An Experimental Study of the Characteristic Features of Oscillographic Polarography. *J. Phys. Colloid. Chem.* **53**, 1279 (1949).
67. — Theory of Irreversible Waves in Oscillographic Polarography. *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1190 (1954).
68. — New Instrumental Methods in Electrochemistry. New York-London: Interscience Publ. 1954.
69. — New electroanalytical method: coulometric or charge-step method. *Anal. Chim. Acta* **27**, 90 (1962).
70. — Direct-reading instrument for automatic coulometric analysis in the 10^{-5} to 10^{-7} mole per liter range. *Anal. Chim. Acta* **27**, 400 (1962).
71. — Fundamentals of Coulometric Analysis. *Anal. Chem.* **34**, 1267 (1962).
72. —, and Y. IDE: Fundamentals of Coulometric Analysis. Experimental Results for the 10^{-5} — 10^{-7} Mole per Liter Range. *Anal. Chem.* **34**, 1580 (1962).
73. — Coulometric Anodic Stripping with a Mercury Electrode. *Anal. Chem.* **34**, 1662 (1962).
74. — G. CHARLOT and H. A. LAITINEN: Classification et Nomenclature des Methodes Electrochimiques d'Analyse. *J. Electroanal. Chem.* **1**, 425 (1959/60).

75. DELAHAY, P., and G. MAMANTOV: Voltammetry at Constant Current—Review and Theoretical Principles. *Anal. Chem.* **27**, 478 (1955).
76. —, and G. L. STIEHL: Oscillographic Polarography. Improved Method of Measurement and Causes of Error. *J. Phys. Colloid Chem.* **55**, 570 (1951).
77. DELIMARSKII, YU. K., and K. M. KALABALINA: Polarographic studies in a basal solution of fused borax. I. The Polarography of Cu and Cd. *Ukr. Khim. Zhur.* **23**, 584 (1957) [nach *Anal. Abstr.* **5**, 4003 (1958)].
78. DEMARS, R. D.: Voltammetric Determination of Cobalt and Nickel in Hard Magnetic Alloys. *Anal. Chem.* **33**, 342 (1961).
79. — Simultaneous Determination of Tin and Indium Using Anodic Stripping Voltammetry. *Anal. Chem.* **34**, 259 (1962).
80. —, and I. SHAIN: Anodic Stripping Voltammetry Using the Hanging Mercury Drop Electrode. *Anal. Chem.* **29**, 1825 (1957).
81. — — Voltammetry with Linearly Varying Potential: Case of Irreversible Waves at Spherical electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2654 (1959).
82. DEVRIES, T., and W. S. BARNHART: Multiple Dropping Mercury Electrode. *Anal. Chem.* **19**, 934 (1947).
83. DIRSCHEL, W., u. K. OTTO: Voltammetrie mit vibrierender Platinmikroelektrode. *Chem. Ing. Techn.* **26**, 321 (1954).
84. DOSS, K. S. G., and H. P. AGARWAL: A New Polarization Effect: Redoxokinetic Potential. *J. Sci. Ind. Research (India)* **9B**, 280 (1950).
85. EDWARD, R. W., and M. A. LEARNER: Some Factor, affecting the Oxygen Consumption of *Asellus*. *J. Exp. Biol.* **37**, 706 (1960).
86. ELLIOT, F., and J. K. FOREMAN: Some Observations on the Application of Polarography to Industrial Atomic Energy Analysis. *Adv. in Polarography II*, 538, ed. J. S. LONGMUIR. Oxford-London-New York-Paris: Pergamon Press 1960.
87. ELVING, P. J., and A. F. KRIVIS: Voltammetric Studies with the Graphite Indicating Electrode. *Anal. Chem.* **30**, 1645 (1958).
88. —, and D. L. SMITH: The Graphite Electrode. An Improved Technique for Voltammetry and Chronopotentiometry. *Anal. Chem.* **32**, 1849 (1960).
89. ENGELSMANN, J. J., and A. M. J. M. CLAASSENS: Anodic Stripping using a Rotating Mercury Drop. *Nature* **191**, 240 (1961).
90. ESCHNAUER, H., u. R. NEEB: Voltammetrische Bestimmungen geringster Thallium-Gehalte in Wein. *Z. Lebensmittel-Untersuchung u. -Forschung* **112**, 275 (1960).
91. FERRET, D. J., and G. W. C. MILNER: Analytical Applications of the Barker Square-wave-Polarograph. *Analyst* **80**, 132 (1955).
92. — — Analytical Applications of the Barker Square-wave Polarograph, Part II. The Analysis of Copper-base Alloys and Steels. *Analyst* **81**, 193 (1956).
93. — — Applications of Square-wave Polarography to Analytical Problems from Experimental Reactor loops. *Proc. of the Int. Conf. on the Peaceful Use of Atomic Energy*, Geneva 1955, IX, 436 (1956).
94. — — and A. A. SMALES: The Determination of Lead in Cocoa with a Square-wave-Polarograph. *Analyst* **79**, 731 (1954).
95. —, and C. S. G. PHILIPS: Studies in Polarography Part II. The Cracked Tube Electrode. *Trans Faraday Soc.* **51**, 980 (1955).
96. FICKER, H. K., and L. MEITES: A new Method for the Study of Intermetallic Compound Formation in mixed Amalgams. *Anal. Chim. Acta* **26**, 172 (1962).
97. FLORENCE, T. M.: A Specific method for the Determination of Uranium in Ores by Cathode Ray Polarography. *Anal. Chim. Acta* **21**, 418 (1959).
98. —, and D. B. IZARD: Rapid Determination of Aluminium in Beryllium Metal by Cathode Ray Polarography. *Anal. Chim. Acta* **20**, 386 (1961).

99. FUJINAGA, T.: Studies on the Polarographic Analysis XX: On the Ishibashi-Fujinaga Differential Polarograph III. *J. Electrochem. Soc. Japan* **23**, 537 (1955).
100. —, and K. HAGIWARA: Determination of trace amounts of Manganese by the Square-wave Polarograph. *Japan Analyst* **11**, 442 (1962).
101. FURMANN, N.H., and W. CH. COOPER: A Study of the Polarographic Behaviour of Dropping Amalgam Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5567 (1950).
102. GARDINER, K.W., and L.B. ROGERS: Coulometric Determination of Sub-microgram Amounts of Cadmium and Zinc with Stationary Mercury-Plated Electrodes. *Anal. Chem.* **25**, 1393 (1953).
103. GAYLOR, V. F., A.L. CONRAD and J.H. LANDERL: Use of Wax-Impregnated Graphit Electrode in Polarography. *Anal. Chem.* **29**, 224 (1957).
104. GEERINCK, G., H. HILDERSON, C. VAN HULLE et F. VERBEEK: Polarographie à ondes carrées. *J. Electroanal. Chem.* **5**, 48 (1963).
105. GERISCHER, H.: Kinetik der Entladung einfacher und komplexer Zink-Ionen. *Z. phys. Chemie* **202**, 302 (1953).
106. GIERST, L.: Un Transitomètre de précision. *Anal. Chim. Acta* **15**, 262 (1956).
107. —, et PH. MECHELYNCK: Dosages coulométriques à courant constant et en solution non agitée. *Anal. Chim. Acta* **12**, 79 (1955).
108. GLICKSTEIN, J., S. RANKOWITZ, CL. AUERBACH and H.L. FINSTON: An Incremental Method of Derivative Polarography. *Adv. in Polarography I*, **183** (1960).
109. GOLDBLATT, E. G.: The application of square-wave polarography to the monitoring of the content of U-plant solutions. *J. S. Afr. Inst. Min. Metall* **59**, 369 (1959).
110. GRAHAME, D.C.: Properties of the Electrical Double Layer at a Mercury Surface, I. Methods of Measurement and Interpretation of Results. *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1207 (1941).
111. — The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. *Chemical Rev.* **41**, 441 (1947).
112. — Die elektrische Doppelschicht. *Z. Elektrochemie u. phys. Chemie* **59**, 773 (1955).
113. GRASSHOFF, K., u. H. HAHN: Über das polarographische Verhalten der Heteropolysäuren des Molybdäns. II. Mitteilung. Über eine polarographische Methode zur Bestimmung des Siliciums in Aluminiumlegierungen. *Z. anal. Chemie* **173**, 198 (1960).
114. — — Über das polarographische Verhalten der Heteropolysäuren des Molybdäns. III. Mitteilung. Zur Polarographie der Molybdatogermaniumsäure. *Z. anal. Chemie* **180**, 18 (1961).
115. — — Über das polarographische Verhalten der Heteropolysäuren des Molybdäns. VI. Zur polarographischen Bestimmung von Molybdän im Stahl. *Z. anal. Chemie* **186**, 147 (1962).
116. GRIFFITHS, V. S., and W. J. PARKER: The Flowing Mercury Electrode in Polarography, Part I. *Anal. Chim. Acta* **14**, 194 (1956).
117. HAMM, R. E.: Square-wave Polarograph. *Anal. Chem.* **30**, 350 (1958).
118. HAYES, J. W., and H. H. BAUER: Interpretation of the Results obtained with the Cambridge Univector A.C. Polarograph Unit. *J. Electroanal. Chem.* **3**, 336 (1962).
119. HERRMANN, M.: Erfahrungen mit dem Kathodenstrahlpolarographen. *Z. analyt. Chemie* **173**, 21 (1960).
120. HETMAN, J.: Trace Techniques using the K 1000 Cathode Ray Polarograph, Vol. I. Camberley, Surrey: Southern Instruments Ltd. 1959.

121. HETMAN, J.: Determination of Traces of Cyanide in Water by Cathode Ray Polarography. *J. Appl. Chem.* **10**, 16 (1960).
122. — Application of the cathode-ray-polarograph in food analysis. *Lab. practise* **9**, 563 (1960). [*Anal. Abstr.* **8**, 1220 (1961).]
123. — The Simultaneous Determination of Copper and Iron in High-Purity Aluminium Using the K 1000 Cathode Ray-Polarograph. *Anal. Chim. Acta* **22**, 394 (1960).
124. HEYROVSKY, J.: The Differential Method with the Streaming Hg-Electrode. [*Tschech.*] *Chem. Listy* **40**, 222 (1946).
125. — The Fundamental Laws of Polarography. *Analyst* **72**, 229 (1947).
126. — Entwicklungslinien der Polarographie. *Angew. Chemie* **72**, 427 (1960).
127. — Oscillographic-Polarography. *Adv. in Polarography I*, 1, ed J. S. LONGMUIR. Oxford-London-New York-Paris: Pergamon Press 1960.
128. —, u. F. FOREJT: Oszillographische Polarographie. *Z. phys. Chemie* **193**, 77 (1943).
129. —, u. R. KALVODA: Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom. Berlin: Akademie Verlag 1960.
130. —, and M. KALOUSEK: Polarographic Studies with the Dropping Mercury Electrode. Part XI. The use of Dilute Amalgams with the Dropping Electrode. *Collect. Czechoslov. Chem. Comm.* **11**, 464 (1939).
131. HICKLING, A., J. MAXWELL and J. V. SHENNAN: Inverse Polarography with Stationary Amalgam Electrodes. I. Basic Principles and Technique. *Anal. Chim. Acta* **14**, 287 (1956).
132. HILLS, G. J., D. INMANN and J. E. OXLEY: The Use of Solid Micro-Electrodes with Special Reference to High-Temperature Systems. *Adv. in Polarography III*, 982, ed J. S. LONGMUIR 1960.
133. —, and J. E. OXLEY: The Theory and Practise of Polarography in Melts. *Z. analyt. Chemie* **173**, 5 (1960).
134. HOFFMANN, H., u. W. JAENICKE: Chronopotentiometric mit sägezahnförmigen Stromimpulsen. *Z. analyt. Chemie* **186**, 93 (1962).
135. HURWITZ, H.: Théorie et Application de la Méthode chronopotentiométrique avec Courant imposé croissant proportionnellement à la Racine carrée du Temps. III. Cas de Plusieurs Réactions de Décharge. Directe Successives et Cas d'une Réaction de Décharge en Plusieurs Etapes consécutives. *J. Electroanal. Chem.* **2**, 328 (1961).
136. —, et L. GIERST: Théorie et Application de la Méthode Chronopotentiométrique avec Courant imposé croissant proportionnellement à la Racine carrée du Temps. I. Introduction et Cas des réactions de Décharge directe. *J. Electroanal. Chem.* **2**, 128 (1961).
137. ILKOVIĆ, D., and G. SEMERANO: Polarographic Studies with the Dropping Mercury Cathode. Part XXV. Increased Sensitivity of Microanalytical Estimations by a Compensation of Current. *Collect. Czechoslov. Chem. Comm.* **4**, 176 (1932).
138. — Polarographic Studies with the Dropping Mercury Electrode. Part IV. The Measurement of the Polarisation Capacity. *Collect. Czechoslov. Chem. Comm.* **8**, 170 (1936).
139. IMAI, H., S. INONYE and SH. CHAKI: Studies on the Vibrated Dropping Mercury Electrode I. The Theory of the Limiting Current and its Application to the Electrocapillarity. *Bull. Chem. Soc. Japan* **32**, 994 (1959).
140. INMAN, D., and I. O. M. BOCKRIS: The Application of the Galvanostatic Potential-Time Technique to Analysis in Molten Salts. *J. Electroanal. anal. Chem.* **3**, 126 (1962).

141. ISHIBASHI, M., and T. FUJINAGA: New Differential Polarography with one Dropping Electrode. The use of Rotating Current Alternation. Bull. Chem. Soc. Japan, **23**, 261 (1956).
142. — — and A. SAITO: A Modified A.C. Polarography with a Circuit for Charging Current Compensation and its Application for the Determination of Traces of Cadmium and Lead in Indium Metal. Collect. Czechoslov. Chem. Comm. **25**, 3387 (1960).
143. — — and K. IZUTSU: Studies in polarographic analysis. XXXII. Chronopotentiometry with a dropping mercury electrode. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **80**, 478 (1958) [nach Anal. Abstr. **7**, 2578 (1960)].
144. ITSUKI, K., and T. KAJI: Determination of Copper and Lead in electrolytic tin and high-purity selenium by square-wave-polarography. Japan Analyst **8**, 703 (1959).
145. — B. KOBAYASHI and K. NISHINO: Determination of Bismuth and Lead in electrolytic silver by square-wave polarography. Japan Analyst **8**, 804 (1959).
146. —, and A. MINEHIRA: Determination of tellurium in crude copper silver and selenium by square-wave polarography. Japan Analyst **9**, 840 (1960).
147. —, and K. NISHINO: Analysis of bismuth, copper and lead in electrolytic gold by square wave polarography. Japan Analyst **9**, 557 (1960).
148. — Determination of Zinc in Cadmium by Square-Wave Polarography. Japan Analyst **9**, 1062 (1960).
149. IWAMOTO, R.T.: Derivative Chronopotentiometry. Anal. Chem. **31**, 1062 (1959).
150. JÄCKEL, TH.: Die Verzerrung bei mit RC-Schaltungen gewonnenen Derivativenkurven. Z. anal. Chemie **173**, 59 (1960).
151. JENNINGS, V. J.: The Determination of Some Trace Impurities in Gallium Arsenide by Square-wave-Polarography. Analyst **87**, 548 (1962).
152. JENSOVSKY, L.: Eine vibrierende Elektrode mit Frequenz- und Amplitudenstabilität. Chem. Techn. **8**, 360 (1956).
153. JESSOP, G.: Brit. Patent 776 543 (1957).
154. — Brit. Patent 640 768 (1950).
155. JORDAN, J. J., R. A. JAVICK and W. R. RANZ: Hydrodynamic Voltammetry at Solid Indicator Electrodes. J. Am. Chem. Soc. **80**, 3847 (1958).
156. KAHLE, G., u. E. REIF: Eine umströmte stationäre Hg-Elektrode für die polarographische Mikroanalyse und ihre Bedeutung für den Nachweis der Spurenelemente des Blutes. Biochem. Ztg. **326**, 305 (1955).
157. KALVODA, R.: Die Anwendung der oszillographischen Polarographie in der quantitativen Analyse. VII. Mikroanalytische Bestimmung einiger Metalle. Collect. Czechoslov. Chem. Comm. **22**, 1390 (1957).
158. — Polarographic Micro-Analysis by an Oscillographic Method. Proceed Int. Symp. on Chemistry at Birmingham 1958. Oxford-London-New York-Paris: Pergamon Press 1960, p. 288.
159. — Oscillographic Polarography with Alternating current. Progress in Polarography II, 449, ed. P. ZUMAN and I.M. KOLTHOFF. New York-London: Interscience Publ. 1962.
160. —, u. J. M. PAVLOVA: Anwendung der oszillographischen Polarographie in der quantitativen Analyse. XVI. Beitrag zur oszillographischen Mikroanalyse. Chemické Zvesti **16**, 266 (1962).
161. KANEVSKII, E.: A Differential Method of Polarographic Analysis. J. Applied Chemistry U. S. S. R. **17**, 514 (1944).
162. KAMBARA, T.: Polarographic Diffusion Currents Obtained with Square Wave Voltage. Bull. Chem. Soc. Japan **27**, 527 (1954).

163. KARCHMER, J. H.: Polarographic Determination of Dissolved Oxygen. Study of Drop Time with Rapid-Dropping mercury Electrode. *Anal. Chem.* **31**, 502 (1959).
164. — Polarographic Determination of Oxygen. Anomalous Current Encountered with Rapid-Dropping Mercury Electrode. *Anal. Chem.* **31**, 509 (1959).
165. KARGIN, Y. M.: Bestimmung kleiner Konzentrationen mit Hilfe der Differential-Oszillopolarographie. [Russ.] *Zavod. Lab.* **25**, 273 (1959).
166. —, and E. A. BERDNIKOV: Use of Stationary Mercury Electrode for Micro-analytical Determinations. *Zavod. Lab.* **26**, 1078 (1960)*.
167. KAUKWITSCH, M. F. VON STURM: Möglichkeiten der Polarographischen Methode in der Anorganischen Spurenanalyse. *Adv. in Polarography II*, 554, ed. J. S. LONGMUIR. Oxford-London-New York-Paris: Pergamon Press 1960.
168. KELLEY, M. T., and D. J. FISHER: Unique Polarographic Damping Circuit for Selective Elimination of Current Fluctuations Due to Dropping Mercury Electrodes. *Anal. Chem.* **28**, 1130 (1956).
169. —, and D. J. FISHER: Instrumental Methods of Derivative Polarography. *Anal. Chem.* **30**, 929 (1958).
170. — — W. D. COOKE and H. C. JONES: Controlled-Potential and Derivative Polarography. *Adv. in Polarography I*, 158, ed. J. S. LONGMUIR. Oxford-London-New York-Paris: Pergamon Press 1960.
171. — — and H. C. JONES: Controlled-Potential Polarographic Polarizing Unit with Electronic Scan and Linear Residual Current Compensation. *Anal. Chem.* **32**, 1262 (1960).
172. — H. C. JONES and D. J. FISHER: Controlled-Potential and Derivative Polarograph. *Anal. Chem.* **31**, 1475 (1959).
173. —, and H. H. MILLER: High Sensitivity Recording Polarograph. *Anal. Chem.* **24**, 1895 (1952).
174. KEMULA, W.: The Determination of Minute Amounts of some inorganic ions using the "Hanging Mercury Drop Electrode". *Proceedings Symp. Microchem. Birmingham 1958*, p. 281. Oxford-London-New York-Paris: Pergamon Press 1960.
175. — Voltammetry with the Hanging Mercury Drop Electrode. *Adv. in Polarography I*, p. 105, ed. I. S. LONGMUIR. London 1960.
176. —, and Z. GALUS: Application of the Hanging Mercury Drop Electrode to the Study of Formation of Some Metal Amalgams. *Bull. de l'Acad. pol. des sci., Sér. des sci. chim.* **VII**, 729 (1959).
177. — — and Z. KUBLIK: Application of the Hanging Mercury Drop Electrode to an Investigation of Intermetallic Compounds in Mercury. *Nature* **182**, 1228 (1958).
178. — — — A New Voltammetric Method of Investigation of the Formation of Intermetallic Compounds using the Hanging Mercury Drop Electrode. *Bull. de l'Acad. pol. des sci., Sér. des sci. chim.* **VI**, 661 (1958).
179. — — — Investigation on the Influence of Platinum in Mercury Electrodes on Certain Electrode Processes, *Bull. de l'Acad. Pol. des sci., Sér. des sci. Chim.* **VII**, 729 (1959).
180. — — — The Influence of Gold in Mercury Electrodes on Certain Electrode Processes, *Bull. de l'Acad. pol. des sci., Sér. des sci. chim.* **VII**, 613 (1959).
181. —, et Z. KUBLIK: Application de la goutte pendante de mercure a la Détermination des minimes quantités de différents Ions. *Anal. Chim. Acta* **18**, 104 (1958).
182. — — Use of the Mercury Drop Electrode Method for the Direct Evaluation of Minute Amounts of Lead in Urine. *Nature* **189**, 57 (1961).

183. KEMULA, W., Z. KUBLIK and Z. GALUS: Influence of Gold in a Mercury Electrode on Certain Electrode Processes. *Nature* **184**, B.A. 56 (1959).
184. — — and S. GŁODOWSKI: Analytical Application of the Hanging Mercury Drop Electrode. Determination of Impurities in High Purity Zinc. *J. Electroanal. Chem.* **1**, 91 (1959).
185. — E. RAKOWSKA and Z. KUBLIK: Analytical Application of the Hanging Mercury Drop Electrode. IV. Analysis of Traces of Impurities in Uranium Salts. *J. Electroanal. Chem.* **1**, 205 (1959/60).
186. KNOWLES, G., R. BRIGGS and G. V. DYKE: The Wide-Bore Dropping Mercury Electrode and its Application for Automatic Recording of Dissolved Oxygen. *J. Polar. Soc.* **1**, 17 (1958).
187. KOGAN, J. B.: Polarographic Determination on Solid Electrodes of heavy metals in the air of industrial establishments. *Zhur Anal. Khim.* **11**, 313 (1956) [*Anal. Abstr.* (1957) 1353].
188. KOLTHOFF, J. M., and H. A. LAITINEN: The Voltammetric Determination of Oxygen. *Science* **97**, 152 (1940).
189. —, and J. JORDAN: Electrodes with Convection Controlled Limiting Currents ("Convection Electrodes"). *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4869 (1953).
190. —, and JAMES J. LINGANE: *Polarography*, 2. vol. New York-London: Interscience Publ. 1952.
191. —, and Y. OKINAKA: Factors to be considered in quantitative Polarography with the Rotated Dropping Mercury Electrode. *Anal. Chim. Acta* **18**, 83 (1958).
192. — — Recent Modifications of the Heyrovsky Dropping Mercury Electrode. *Progress in Polarography II*, 357, Interscience Publ. ed. P. ZUMANN and J. M. KOLTHOFF. New York: Interscience Publ. 1962.
193. — — and I. FUJINAGA: Application of the Rotated Dropping Mercury Electrode to the Analyse of Mixtures of Electroactive Substances. *Anal. Chim. Acta* **18**, 295 (1958).
194. —, and C. J. SAMBUCETTI: Voltammetric, Potentiometric and Amperometric Studies with a Rotating Aluminium Wire Electrode. III. Amperometric Determination of Fluoride with the RAIE. *Anal. Chim. Acta* **21**, 233 (1959).
195. —, and N. TANAKA: Rotated and Stationary Platinum-Wire Electrode. Residual Current-Voltage Curves and Dissolution Patterns in supporting Electrolytes. *Anal. Chem.* **26**, 633 (1954).
196. KORTÜM, G.: *Lehrbuch der Elektrochemie*, 2. Aufl. Weinheim: Verlag Chemie 1957.
197. KOYAMA, K.: Square-wave Polarography of Plutonium. *Anal. Chem.* **32**, 523 (1960).
198. KRONENBERGER, K., u. W. NICKELS: Ein neuer Tastpolarograph. *Z. analyt. Chemie* **186**, 79 (1962).
199. — H. STREHLOW u. A. W. ELBEL: Tastpolarographie. *Polarogr. Ber.* **V**, 62 (1957).
200. KRUGERS, J.: Transitorized Switch for Derivative Polarography. *Anal. Chem.* **31**, 444 (1959).
201. KUBLIK, Z.: Anwendungen der Hängenden Quecksilberelektrode zur Bestimmung von Kupfer, Blei und Cadmiumspuren in Wässern. *Acta Chim. Hung.* **27**, 79 (1961).
202. KUWANA, T., and R. N. ADAMS: Oxidations at Mercury Halid Anodes. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3609 (1957).
203. — — Mercury Chloride Film Anode. II. Investigation of the Characteristic of the Mercury Chloride Film Anode by Voltage-Scan Method. *Anal. Chim. Acta* **20**, 60 (1959).

204. LAITINEN, H.A., and W. S. FERGUSON: Chronopotentiometric Analysis in Fused Lithium Chlorid-Potassium Chloride. *Anal. Chem.* **29**, 4 (1957).
205. — C.H. LIU and W. S. FERGUSON: Polarography of Metal Ions in Fused Lithium Chlorid-Potassium Chlorid Eutectic. *Anal. Chem.* **30**, 1266 (1958).
206. LAMB, B.: Some Experiences with a Mercury Pool Cathode. *Adv. in Polarography II*, 647, ed J. S. LONGMUIR. Oxford-London-New York-Paris: Pergamon Press 1960.
207. LEE, T. S.: Electrochemical Phenomena at a Rotating Mercury Electrode I. Reduction of Metal Ions. *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5001 (1952).
208. LÉVÊQUE, H.P., et F. ROTH: Polarographie Différentielle avec Electrode Gouttante Unique. *J. Chim. physique* **46**, 480 (1949).
209. LINDSEY, A. J.: An Electromagnetic Vibrator for Electrodes used in Polarography and Amperometric Titrations. *Anal. Chim. Acta* **13**, 200 (1955).
210. LINGANE, J. J., and R. WILLIAMS: Derivative Polarography. I. Characteristics of the Lévêque-Roth Circuit. *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 790 (1952).
211. LOCKWOOD, W. H.: A Device for the Synchronisation of two Dropping Mercury Electrodes. *Rep. A. E. R. E.* — R 3521 (1960).
212. LORD, S. S., R. C. O'NEILL and L. B. ROGERS: Coulometric Determination of Submicrogram Amounts of Silver. *Anal. Chem.* **24**, 209 (1952).
213. —, and L. B. ROGERS: Polarographic Studies with Gold, Graphite and Platinum Electrodes. *Anal. Chem.* **26**, 284 (1954).
214. LORDI, N. G.: Tuned Alternating Current Polarography. *Anal. Chem.* **34**, 1832 (1962).
215. MACALEAVY, C.: Belg. Patent 443 003 (1941).
216. MACNULTY, B. J., G. F. REYNOLDS and E. A. TERRY: The Polarographic Determination of Fluoride. Part I. Basic Principles of the Method: Application to the Cathode-Ray Polarograph. *Analyst* **79**, 190 (1954).
217. MADDOX, W. L., M. T. KELLEY and J. A. DEAN: Determination of Chloride Ion in Dilute Solutions by Cathodic Stripping Voltametry. *J. Electroanal. Chem.* **4**, 96 (1962).
218. MAMANTOV, G., P. PAPOFF and P. DELAHAY: Anodic Stripping Voltammetry with Mercury Electrodes-Potential-step and Current-step Methods. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4034 (1957).
219. MANN, C. K.: Stationary Electrode Polarography with a Staircase Voltage Sweep. *Anal. Chem.* **33**, 1484 (1961).
220. MANN, K. H.: Seasonal Variation in the Respiratory Acclimatization of the Leech *Expobdella Testacea* (Sav.). *J. Exp. Biol.* **35**, 314 (1958).
221. MARICLE, D. L., and D. N. HUME: Polarography in a Sodium Chloride-Potassium Chloride Melt Using Tungsten-in-Vycor Microelectrodes. *Anal. Chem.* **33**, 1188 (1961).
222. MARK, H. B., and C. N. REILLEY: A Sensitive Polarographic Technique. *J. Electroanal. Chem.* **3**, 54 (1962).
223. MARPLE, TH. L., and L. B. ROGERS: Polarographic Studies with a Stationary Mercury-Plated Platinum Electrode. *Anal. Chem.* **25**, 1351 (1953).
224. — — Coulometric and Polarographic Determinations of Trace Amounts of Lead. *Anal. Chim. Acta* **11**, 574 (1954).
225. MARTIN, K. J., and J. SHAIN: Differential Voltammetry Using the Hanging Mercury Drop Electrode. *Anal. Chem.* **30**, 1808 (1958).
226. MATHESON, L. A., and N. NICHOLS: The cathode ray oszillograph applied to the dropping mercury electrode. *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **73**, 193 (1938).
227. MATSUDA, H.: Allgemeine Formel der diffusionsbedingten Stromstärke und ihre Anwendungen. *Z. Elektrochemie* **61**, 489 (1957).

228. MATSUDA, H.: Zur Theorie der Wechselstrompolarographie. *Z. Elektrochemie* **62**, 977 (1958).
229. —, u. Y. AYABE: Zur Theorie der Randles-Sevcik'schen Kathodenstrahl-Polarographie. *Z. Elektrochemie* **59**, 494 (1955).
230. MCGILVERY, J., R.C. HAWKINS and H. THODE: A Note on the Use of Multi-Tip Electrodes in Polarographic Work. *Canad. J. Res.* **25** (B), 132 (1947).
231. McKEON, M.G.: Chronopotentiometric Reduction of Thallium (I) at a Spherical Mercury Electrode. *J. Electroanal. Chem.* **4**, 93 (1962).
232. MEAD, A.P., A. PARKER and E.A. TERRY: Anodic Stripping Polarography Using the Cathode-Ray Polarograph. A.E.R.E. Report R 3763 (1961).
233. MEITES, L.: Sub-Micro-Scale Analysis by Coulometry at Controlled Potential. *Anal. Chim. Acta* **20**, 456 (1959).
234. MRČKA, K.: Die hängende Quecksilbertropfenelektrode in der oszillographischen Polarographie. *Chemické Zvesti* **16**, 242 (1962).
235. MILNER, G.W. C., and J.H. NUNN: The Determination of Uranium by Square-wave Polarography. *Anal. Chim. Acta*, **21**, 268 (1959).
236. —, and L.J. SLÉE: Analytical Applications of the Barker Square-wave Polarograph. Part III. Orthophosphoric Acid as a Solvent and Base Electrolyte in Direct Inorganic Polarographic Analysis. *Analyst* **82**, 139 (1957).
237. — J.D. WILSON, G.A. BARNETT and A.A. SMALES: The Determination of Uranium in Sea Water by Pulse Polarography. *J. Electroanal. Chem.* **2**, 25 (1961).
238. MONNIER, D., J. VOGEL, W. HAERDI et P.E. WENGER: Macro- et microdosage des traces de cobalt. I. Etude analytique du cobalt au polarographe à rayons cathodiques. *Helv. Chim. Acta* **42**, 1672 (1959).
239. MORATILLE, H., et B. TRÉMILLON: Dosages par chronoampérométrie linéaire à l'aide d'indicateurs électrochimiques. L'électrode de Mercure indicatrice dans les dosages par l'EDTA. *Bull. Soc. Chim. France* **1961**, 506.
240. MOROS, S.A.: Mercury-Film Electrode for Precision Voltammetry. *Anal. Chem.* **34**, 1584 (1962).
241. MORRIS, J.B., and J.M. SCHEMPF: Voltammetric Studies at the Graphite Electrode in Quiet Solutions. *Anal. Chem.* **31**, 286 (1959).
242. MÜLLER, O.H.: Polarographic Study with a Microelectrode past which an Electrolyte is flowing. *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2992 (1947).
243. MUELLER, TH.R., and R.N. ADAMS: Voltammetry at inert Electrodes I. Analytical Applications of Boron Carbide Electrodes. *Anal. Chim. Acta* **23**, 467 (1960).
244. — — Voltammetry at Inert Electrodes II, Correlation of Experimental Results with Theory for Voltage and Controlled Potential Scanning, Controlled Potential Electrolysis and Chronopotentiometric Techniques. Oxidation of Ferrocyanide and o-Dianisidin at Boron Carbide Electrode. *Anal. Chim. Acta* **25**, 482 (1961).
245. MUELLER, R.H., R.L. GARMANN, M.E. DROZ and J. PETRAS: The Cathode-Ray-Tube Polarograph. *Ind. Eng. Anal. Ed.* **10**, 339 (1938).
246. MUELLER, TH.R., C.L. OLSON and R.N. ADAMS: Voltammetry at Boron Carbide and Carbon Paste Electrodes. *Adv. in Polarography I*, 198, ed. J.S. LONGMUIR. Oxford-London-New York-Paris: Pergamon Press 1960.
247. MURRAY, R.W., and CH.N. REILLEY: Chronopotentiometry with Current Programmed as a Function of Time. I. Constant Power Functions of Time. *J. Electroanal. Chem.* **3**, 3 (1962).

248. NAKASHIMA, F.: Determination of Cadmium in Uranium by Ion Exchange and Square-wave Polarography. *Anal. Chim. Acta* **28**, 54 (1963).
249. NANGNIOT, P., et P.H. MARTENS: Application de la Chrono-Ampérométrie par Réduction anodique au dosage des Traces d'Acétate de Triphenyl-Étain. *Anal. Chim. Acta* **24**, 276 (1961).
250. NARAYAN, R.: Studies on the Vibrated Dropping Mercury Electrode. Effect of Frequency and Magnitude of the Alternating Field on the Polarographic Limiting Current. *Electrochim. Acta* **7**, 225 (1962).
251. NEEB, R.: Anodische Amalgamvoltammetrie. I. Grundlagen des Arbeitsverfahrens. II. Die Bestimmung kleinerer Mengen von Pb, Cd, Bi und Tl. *Z. anal. Chemie* **171**, 321 (1959).
252. — Anodische Amalgamvoltammetrie. III. Vergleichende Untersuchungen zur Anwendung amalgamierter Platinelektroden und stationärer Quecksilberelektroden. *Z. anal. Chemie* **180**, 161 (1961).
253. — Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wechselstrompolarographischer Analysenverfahren. *Z. anal. Chemie* **186**, 53 (1962).
254. — Oberwellen-Wechselstrompolarographie. *Z. anal. Chemie* **188**, 401 (1962).
255. — Anodische Amalgamvoltammetrie. IV. Die chronopotentiometrische Bestimmung des Thalliums. *Z. anal. Chemie* **190**, 98 (1962).
256. — Inverse Polarographie und Voltammetrie. — Neuere Verfahren zur Spurenanalyse. *Angew. Chemie* **74**, 203 (1962); — *Angew. Chemie int. ed.* **1**, 199 (1962).
257. — Intermodulations-Polarographie. *Naturwissenschaften* **49**, 447 (1962).
258. NESVADBA, O.: A New Method for the Artificial Regulation of the Drop-Time. 1. *Int. Polar. Congr., Prag 1951, III*, 751.
259. NICHOLSON, M.M.: Polarography of Metallic Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 7 (1957).
260. — Voltammetry of Thiocyanate Ion at the Stationary Platinum Electrode. *Anal. Chem.* **31**, 128 (1959).
261. — Anodic Stripping Voltammetry of Nickel at Solid Electrodes. *Anal. Chem.* **32**, 1058 (1960).
262. NIKELLY, J.G., and W. D. COOKE: Anodic Stripping Polarography. *Anal. Chem.* **29**, 933 (1957).
263. NOVÁK, J. V. A.: Polarographische Daueranalysatoren. III. Eine ruhende, von einem Gasstrom umspülte Quecksilberschicht als Meßelektrode. *Collect. Czechoslov. Chem. Comm.* **21**, 662 (1956).
264. — Polarographische Daueranalysatoren. IV. Kohlenstoffanode als Meßelektrode. *Collect.* **25**, 3098 (1960).
265. — and J. TENYGL: Continuous Polarographic Analysers. *Advances in Polarography I*, 218, ed. J. S. LONGMUIR. Oxford-London-New York-Paris: Pergamon Press 1960.
266. NÜRNBERG, H. W., u. M. v. STACKELBERG: Arbeitsmethoden und Anwendungen der Gleichspannungspolarographie. 1. Apparatives, Methoden und Elektroden, 2. Theorie der polarographischen Kurve. *J. Electroanal. Chem.* **2**, 181 (1961).
267. OLDHAM, K.B.: Faradaic Rectification: Theory and Application to the $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ Electrode. *Trans. Farad. Soc.* **53**, 80 (1957).
268. — Theory of Faradaic Distortion. *J. Electrochem. Soc.* **107**, 766 (1960).
269. OLSON, C., and R.N. ADAMS: Carbon-paste electrodes. Application to anodic voltammetry. *Anal. Chim. Acta* **22**, 582 (1960).

270. PATS, R. G., and S. B. TSFASMAN: Determination of Indium on an A. C. Polarograph. *Zavod. Labor.* **27**, 260 (1961)*.
271. PAYNE, S. T.: The Use of Multi-Jet Electrodes in Polarographic Analysis. *Anal. Chim. Acta* **3**, 686 (1949).
272. PAYNTER, J., and W. H. REINMUTH: Third and Fourth Alternating Current Polarography. *Anal. Chem.* **34**, 1335 (1962).
273. PENKETH, G. E.: New Electrode for Cathode Ray Polarography. *J. Appl. Chem. (London)* **10**, 324 (1960).
274. PEURIFOY, P. V., and W. G. SCHRENK: Characteristics of Stationary Mercury Electrode. *Anal. Chem.* **29**, 410 (1957).
275. PHILLIPS, S. L., and I. SHAIN: Application of Stripping Analysis to the Trace Determination of Tin. *Anal. Chem.* **34**, 262 (1962).
276. POHL, F. A.: The Application of Cathode-Ray Polarography to the Analysis of Semiconductors. *Adv. in Polarography II*, 517, ed. J. S. LONGMUIR. Oxford-London-New York-Paris: Pergamon-Press 1960.
277. —, u. W. BONSELS: Zur Spurenanalyse des reinen Siliciums. *Mikrochim. Acta* **1960**, 641.
278. — — Zur Spurenanalyse des reinen Goldes. *Mik. Acta* **1961**, 314.
279. PORTER, J. T., and W. D. COOKE: The Electrolytic Decomposition of Dilute Amalgams. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1481 (1955).
280. RANGLES, J. E. B.: Kinetics of Rapid Electrode Reactions. *Discuss. Farad. Soc.* **1947**, 11.
281. — The Application of the Cathode Ray Oszillograph to Polarography. Underlying Principles. *Analyst* **72**, 301 (1947).
282. — A Cathode Ray Polarograph. *Trans. Farad. Soc.* **44**, 322 (1948).
283. — A Cathode Ray Polarograph. Part II. The Current Voltage Curve. *Trans. Farad. Soc.* **44**, 327 (1948).
284. REILLEY, CH. N., G. W. EVERETT and R. H. JOHNS: Voltammetry at Constant Current-Experimental Evaluation. *Anal. Chem.* **27**, 483 (1955).
285. REINMUTH, W. H.: Theory of Stripping Voltammetry with Spherical Electrodes. *Anal. Chem.* **33**, 185 (1961).
286. — Distortion of Chronopotentiograms from Double Layer and Surface Roughness Effects. *Anal. Chem.* **33**, 485 (1961).
287. — Theory of Coulostatic Impulse Relaxation. *Anal. Chem.* **34**, 1272 (1962).
288. —, and D. E. SMITH: Theory of Alternating Current Polarography. *Anal. Chem.* **33**, 964 (1961).
289. —, and C. E. WILSON: An Impulse (coulostatic) Relaxation Method for the Study of Rapid Electrode Processes. *Anal. Chem.* **34**, 1159 (1962).
290. REYNOLDS, G. F., H. J. SHALGOSKY and T. J. WEBBER: The Polarographic Behaviour of Some Elements in Concentrated Calcium Chloride Solution. I. General Introduction. Certain Problems arising from the Use of 5 m Calcium Chloride Solution. *Anal. Chim. Acta* **8**, 559 (1953).
291. — H. J. SHALGOSKY and T. J. WEBBER: The Polarographic Behaviour of Some Elements in Concentrated Calcium Chlorid Solution. II. The Polarography of Chromium, Nickel and Lead. *Anal. Chim. Acta* **8**, 564 (1953).
292. — — — The Polarographic Behaviour of Some Elements in Concentrated Calcium Chloride Solution. III. The Polarography of Copper Cadmium, Iron and Manganese. *Anal. Chim. Acta* **9**, 91 (1953).
293. — — — The Polarographic Behaviour of Some Elements in Concentrated Calcium Solution. IV. The Development of a Method for the Determination of Metallic Impurities in Calcium Metal. *Anal. Chim. Acta* **10**, 192 (1954).

294. REYNOLDS, G. F., and H. M. DAVIS: An Improved Randles-Type Cathode-Ray Polarograph. *Analyst* **78**, 314 (1953).
295. —, and H. J. SHALGOSKY: The Polarographic Determination of Indium in Zinc-Base Alloys. I. General Introduction. The Application of the Linear Sweep Cathode Ray Polarograph. *Anal. Chim. Acta* **18**, 345 (1958).
296. —, and E. A. TERRY: Polarographic Determination of Boron. Further studies of the Mannitol-Sulphite System. Application of the Cathode-Ray Polarograph. *J. Polarographic Soc.* **7**, 2 (1961) [nach *Anal. Abstr.* **8**, 4954 (1961)].
297. —, and T. J. WEBBER: The Polarographic Determination of Aluminium. V. The Oscillographic Polarography of Aluminium in Calcium Chloride Solution. *Anal. Chim. Acta* **19**, 293 (1958).
298. — — The Polarographic Determination of Aluminium. VI. The Elimination of Interfering Elements and the Determination of Aluminium by Oscillographic Polarography. *Anal. Chim. Acta* **19**, 406 (1958).
299. RICHES, J. P. R.: A Dropping Mercury Electrode of Improved Sensitivity. *Nature* **157**, 520 (1946).
300. ROBERTS, E. R., and J. S. MEEK: The Vibrating Electrode in Polarographic Determinations of Alkyl Peroxides. *Analyst* **77**, 43 (1952).
301. ROIZENBLAT, E. M., and KH. Z. BRAININA: Determination Microquantities Zinc by Amalgam Polarography. *Zawod. Lab.* **27**, 1197 (1961)*.
302. ROONEY, R. C.: Polarographic Determination of Trace Elements in Cast iron. *J. Polar. Soc.* **1958**, 21 [nach *Anal. Abstr.* **6**, 934 (1959)].
303. — The Use of the pool cathode in Polarography. *Talanta* **2**, 190 (1959).
304. — A Review of Methods for the Determination of Lead in Cast Iron. *B. C. I. R. A. Journal* **8**, 360 (1960).
305. —, and P. J. McIVER: The Application of Solochrome Violet RS in Polarography. *Analyst* **87**, 895 (1962).
306. ROSS, J. W., R. D. DEMARS and J. SHAIN: Analytical Applications of the Hanging Mercury Drop Electrode. *Anal. Chem.* **28**, 1768 (1956).
307. ROTOVA-KLOUBKOVA, O., and R. KALVODA: Use of Oscillography in quantitative Analysis. Determination of Lead in Blood. *Pracovni Lekarstvi* **12**, 20 (1960) [nach *Anal. Abstr.* **7**, 5349 (1960)].
308. RYABCHIKOV, D. I., YA. P. GOKHSTEIN and TSAI SHENG KAO: Quantitative Determination of Uranium in Ores by an Oscillographic Polarographic Method. *Zhur. Anal. Khim.* **16**, 709 (1961)*.
309. SAMUEL, B. W., and J. V. BRUNNOCK: Polarographic Method for Parts per Billion of Copper and Lead in Catalytic Reformer Feedstocks. *Anal. Chem.* **33**, 203 (1961).
310. SEABORN, J. E.: Improvements to the Cathode-ray Polarograph. *A. E. R. E. Rep. R-3630* (1961).
311. SEMERANO, G., and L. RICCOBONI: Polarografia e polarom etriadi differenziali. *Gazz. chim. it.* **72**, 297 (1942).
312. SENDA, M., and I. TACHI: Studies on A. C. Polarography. V. Theory of Reversible Wave. *Bull. Chem. Soc. Japan* **28**, 632 (1955).
313. SEVČEK, A.: Oscillographic Polarography with Periodical Triangular Voltage. *Collect. Czechoslov. Chem. Comm.* **13**, 349 (1948).
314. SHAIN, I., and A. L. CRITTENDEN: Application of the Cathode-Ray Polarography to Rotating Platin Electrodes. *Anal. Chem.* **26**, 281 (1954).
315. —, and J. LEWINSON: Stripping Analysis with Spherical Mercury Electrodes. *Anal. Chem.* **33**, 187 (1961).

316. SHAIN, I., and S. P. PERONE: Application of Stripping Analysis to the Determination of Iodide with Silver Microelectrodes. *Anal. Chem.* **33**, 325 (1961).
317. SHALGOSKY, H. J.: Cathode-ray Polarography. *Proceed. of the Congr. on Modern Analytical Chemistry in Industry, St. Andrews 1957.* Cambridge: Heffer & Sons, p. 206.
318. —, and J. WALTING: High Precision Comparative Polarography. *Anal. Chim. Acta* **26**, 66 (1962).
319. SIMMONIN, M. P.: Réalisation et Etude d'une Cathode de Mercure de Surface constante et Renouvelée. *J. Chim. Phys.* **57**, 161 (1960).
320. —, et M. QUINTIN: Sur la réalisation d'une cathode de mercure renouvelée de surface constante. *Compt. Rend.* **237**, 1409 (1953).
321. SINYAKHOVA, S. J., and J. V. MARKOVA: Determination of Ultra Small Amounts of Lead, Copper and Zinc in Alkalis and Acides by Amalgam Polarography on a Stationary Mercury Drop. *Zavod. Lab.* **27**, 521 (1961)*.
322. SLEE, L. J., and E. N. JENKINS: The Chemical analysis of Aqueous Solutions of High Beta-Gamme Activity by Square-wave Polarography. *Rep. A. E. R. E. C/M 334* (1957).
323. SMELIK, J., u. H. KÄS: Die Differentialpolarographie in der praktischen Anwendung. *Österr. Chem. Ztg.* **52**, 65 (1951).
324. SMITH, G. S.: Polarography with Slowly Forming Mercury Drops. *Nature* **163**, 290 (1949).
325. SMITH, D. E., and W. H. REINMUTH: Second Harmonic Alternating Current Polarography with a Reversible Electrode Process. *Anal. Chem.* **33**, 482 (1961).
326. SMOLER, J.: Eine neue Form der Quecksilbertropfelektrode. [Russ.] *Collect.* **19**, 238 (1954).
327. SNOWDEN, E. C., and H. T. PAGE: A Cathode-Ray Polarograph. *Anal. Chem.* **22**, 969 (1950).
328. SPECKER, H., u. H. TRÜB: Bestimmung von Spuren Blei in konzentrierter Phosphorsäure durch anodische Amalgamvoltammetrie. *Z. anal. Chemie* **186**, 123 (1962).
329. — G. SCHIEWE u. H. TRÜB: Bestimmung von Schwermetallen in reinsten Säuren durch anodische Amalgamvoltammetrie. *Z. anal. Chemie* **190**, 144 (1962).
330. VAN SWAAY, M., and R. S. DEELDERS: Trace Analysis with a Rotating Hanging Mercury Drop. *Nature* **191**, 241 (1961).
331. SCHMIDT, H., u. M. v. STACKELBERG: Über den Einfluß des Ohmschen Widerstandes und der Doppelschichtkapazität auf den Spitzenstrom in der Wechselstrompolarographie. *J. Electroanal. Chem.* **1**, 133 (1959/60).
332. — — Die neuartigen polarographischen Methoden, ihr Prinzip und ihre Möglichkeiten. Weinheim: Verlag Chemie 1962.
333. SHOLES, P. H.: The Determination of Tin in Pure Iron Mild Steel and Certain Low-alloy Steels by Cathode-ray-Polarography. *Analyst* **86**, 392 (1961).
334. — Cathode-ray Polarography: Typical applications to metallurgical analysis, *R & D* **1962**, 38 [nach *Anal. Abstr.* **9**, 3218 (1962)].
335. STACKELBERG, M. v.: Die Maxima der polarographischen Stromstärke-Spannungskurve. *Fortschr. chem. Forsch.* **2**, 229 (1951).
336. STREULI, C. A., and W. D. COOKE: Mercury Pool Polarography. Ion Amalgam Reductions Occuring at the Surface of a Large Stationary Mercury-Pool. *Anal. Chem.* **25**, 1691 (1953).

337. STRICKS, W., and I. M. KOLTHOFF: The rotated dropping mercury electrode as a new electrode in Polarography. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2085 (1956).
338. STROMBERG, A. G., and V. E. GORODOVYKH: The Polarographic Determination of 10^{-7} m Lead. *Zavod. Lab.* **26**, 46 (1960)*.
339. STROMBERG, A. A., and A. A. PYSHKINA: The Determination of impurities in alloys and amalgams by amalgam polarography. *Trudy Komiss. Anal. Khim. Akad. Nauk, SSR* **7**, 136 (1956) [nach *Anal. Abstr.* **4**, 2502 (1957)].
340. STROMBERG, A. G., M. S. ZAKHAROV and V. E. GORODOVYKH, L. F. ZAICHKO: Determination of Ultramicroamounts of Zinc, Lead and Copper Present as Impurities in High-Purity Tin by Amalgam Polarography. *Zavod. Lab.* **27**, 517 (1961)*.
341. STURM, F. v.: Die Reproduzierbarkeit polarographischer Messungen. *Z. anal. Chemie* **166**, 100 (1959).
342. — Anwendbarkeitsgrenzen der polarographischen Methode in der anorganischen Analyse. *Z. anal. Chemie* **173**, 11 (1960).
343. —, and M. RESSEL: Influence of Foreign Electrolyte Concentration in Square-wave Polarography. *Microchemical J.* **5**, 53 (1961).
344. — — Einfluß der Versuchsbedingungen bei analytischen Bestimmungen mit Hilfe der square-wave-Polarographie nach Vorelektrolyse an der stationären Elektrode. *Z. anal. Chemie* **186**, 63 (1963).
345. TAKAHASHI, T., and E. NIKI: An improved alternating current polarograph. *Talanta* **1**, 245 (1958).
346. —, and H. SHIRAI: Determination of Lead, Cadmium and Zinc Ions in Large Excess of Indium Ion Using the Alternating Current Polarography. *Talanta* **5**, 193 (1960).
347. TAKEMORI, Y., T. KAMBARA, M. SENDA and I. TACHI: Alternating Current Chronopotentiometry-Reversible Electrode Process. *J. Phys. Chem.* **61**, 968 (1957).
348. — u. I. TACHI: Studium der Chronopotentiometrie. Gleichzeitige Analyse von mehreren Bestandteilen. *Z. phys. Chemie (Leipzig)* **89** (1958), Sonderheft *Int. Polar. Kolloq.* 3—7. Juni 1957, Dresden.
349. TANAKA, N.: Polarographic Instrumentation in Japan. *Progress in Polarography II*, 523, ed. P. ZUMAN and I. M. KOLTHOFF. New York-London: Intersc. Publ. 1962.
350. —, and T. KOIZUMI: Polarographic Determination of Minute Quantities of Lead in High-Purity Electrolytic Zinc using the Rotated Dropping Mercury Electrode. *Bull. Chem. Soc. Japan* **30**, 303 (1957).
351. — — T. MURAYAMA, M. KODAMA and Y. SAKUMA: The Use of the Rotated Dropping Mercury Electrode in Polarographic Analysis and Amperometric Titrations of Micromolar Solutions. *Anal. Chim. Acta* **18**, 97 (1958).
352. — T. TAMAMUSHI and M. KODAMA: The Rapidly Dropping Mercury Electrode in Direct Current and A. C. Polarography. *Anal. Chim. Acta* **20**, 573 (1959).
353. TESTA, A. C., and W. H. REINMUTH: Chronopotentiometry with Step-Functional Change in Current. *Anal. Chem.* **33**, 1324 (1961).
354. TRIEBEL, H., u. H. BERG: Schlierenbilder von verschiedenartig polarisierten Quecksilbertropfelektroden. *J. Electroanal. Chem.* **2**, 467 (1961).
355. TYLER, C. P., and J. H. KARCHMER: Portable Analyzer for Determination of Dissolved Oxygen in Water. Applications of Rapid-Dropping Mercury Electrode. *Anal. Chem.* **31**, 499 (1959).

356. ULLMANN, W. W., B. H. PFEIL, J. D. PORTER and W. W. SANDERSON: Voltammetric Determination of Metals in Low Concentrations. *Anal. Chem.* **34**, 213 (1962).
357. UNDERKOFER, W. L., and I. SHAIN: Microcell for Voltammetry with the Hanging Mercury Drop Electrode. *Anal. Chem.* **33**, 1966 (1961).
358. VALENTA, P., u. J. VOGEL: Gerät für schnelle oszillographische quantitative Analyse. *Collect. Czechoslov. Chem. Comm.* **21**, 502 (1956).
359. VASILEVA, L. M., and E. N. VINOGRADOVA: The Distribution of Concentration of a Metal with a Mercury Drop During Its Electrolytic Separation on a Stationary Mercury Electrode. *Zavod. Lab.* **27**, 1079 (1961)*.
360. VETTER, K. J.: *Elektrochemische Kinetik*. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1961.
361. VIELSTICH, W.: Theorie und Anwendung der rotierenden Scheibenelektrode. *Z. anal. Chemie* **173**, 84 (1960).
362. VINOGRADOVA, E. N., and G. V. PROKHOROVA: Polarographic determination of very small amounts by means of the stationary mercury electrode. *Zavod. Lab.* **26**, 41 (1960)*.
363. — L. M. VASILEVA and K. JOBST: Polarographic Determination of Lead in Specially pure Aluminium. *Zavod. Lab.* **27**, 525 (1961)*.
364. VOGEL, J.: Single-sweep Method: Progress in Polarography II, 429, ed. P. ZUMAN and J. M. KOLTHOFF. New York: Intersc. Publ. 1962.
365. — D. MONNIER et W. HAERDI: Microdosage Rapide Du Zinc dans le Sang au Polarographie á Rayons Cathodiques. *J. Electroanal. Chem.* **3**, 321 (1962).
366. —, et J. RIHA: Note sur la Polarographie Différentielle avec Electrode à Goutte Unique. *J. Chim. Physique* **47**, 5 (1950).
367. W. HLIN, E., and Á. BRESLE: On the Instantaneous Polarographic Current. I. Automatic Recording of Selected Parts of the Current-time Curve of the Individual Mercury Drop. *Acta Chem. Scand.* **10**, 935 (1956).
368. WEIDMANN, S.: Ein schnell registrierender Polarograph. Diss. Bern 1947.
369. WHITNACK, G. C.: Application of Cathode-Ray Polarography in the Field of Oceanography. *J. Electroanal. Chem.* **2**, 110 (1961).
370. WOLF, S.: Rapid-Polarographie. *Angew. Chemie* **72**, 449 (1960).
371. WOOD, D. F., and R. T. CLARK: Square-wave Polarography with Special Reference to the Analysis of Zirconium and Hafnium. *Analyst* **87**, 342 (1962).
372. YANAGIHARA, T.: Determination of Traces of Lead in High-Purity metals. *Japan Analyst* **8**, 576 (1959).
373. — N. MATANO and A. KAWASE: Determination of Copper and Zinc in High-Purity Chromium by Square-Wave Polarography. *Japan Analyst* **9**, 539 (1960).
374. YASHIRO, Y.: A New Type of Mercury Electrode for Polarography. *Bull. Chem. Soc. Japan.* **27**, 564 (1954).
375. YASUMORI, Y.: Studies on Polarography with Mercury Drop Control (Part 2). Application to A.C. Polarography. *J. Electrochem. Soc. Japan* **24**, 309 (1956).
376. — Drop-Synchronized recording polarograph. *Japan Analyst* **7**, 354 (1958).
377. — Square-wave Polarograph. *Japan Analyst* **8**, 361 (1959).
378. — Determination of Traces of Cu, Pb and Cl in Sulphuric Acid by Means of the Square-wave Polarograph. *Collect. Czechoslov. Comm.* **25**, 3385 (1960).

379. YASUMORI, Y., and T. EGUCHI: Determination of Copper in Sulphuric acid by Square-wave Polarography. *Japan Analyst* 9, 127 (1960).
380. — — Determination of Chloride in Sulphuric Acid by the Square-wave Polarograph. *Japan Analyst* 9, 680 (1960).
381. — — Determination of iron in sulphuric acid by square-wave Polarography. *Japan Analyst* 9, 1049 (1960).
382. —, and T. NISHIMURA: Determination of Lead in Sulphuric Acid by Square-wave Polarography. *Japan Analyst* 9, 37 (1960).

Die mit * bezeichneten russischen Arbeiten wurden in der englischen Übersetzung eingesehen.

(Abgeschlossen im Januar 1963)

Privatdozent Dr. ROLF NEEB
Mainz, Institut für Anorganische Chemie
und Kernchemie der Universität
Joh.-Joachim-Becher-Weg 24