

Wer von außen her die Entwicklung der Naturwissenschaften betrachtet, mag glauben, die Fülle der Entdeckungen sei für unsere heutige Zeit das Charakteristikum. Wer aber in der Forschung steht, der weiß, daß diese gemehrten Kenntnisse weit weniger bedeuten als die vertieften Erkenntnisse, die zu der vor drei Jahrzehnten noch ungeahnten Synthese führten, die sich vollzogen hat und noch weiter vollzieht. Allein äußerlich: Die klassische Bindung von Physik und Mathematik tritt zurück gegenüber der inneren Vereinigung von Physik, Chemie, Astronomie, Mineralogie und schon einigen Bereichen der organischen Welt, der Biologie, und diese bezieht sich nicht nur auf die Versuchstechnik, sondern auf die Methoden, auf die Forschungsrichtung, auf die uns heute als letzte erscheinenden Probleme der Naturwissenschaft.

Es ist keinem von uns gegeben, begründet zu ahnen, wie spätere Jahrhunderte über unser Weltbild urteilen werden; aber eines ist sicher: Unsere Zeit wird ihnen erscheinen als Epoche einer ersten großen Synthese des Naturwissens auf exakt-wissenschaftlicher Grundlage. Die Aufteilung der Forschung auf zahllose Einzelgebiete wird beim Urteil über das Erreichte ebenso neben-sächlich erscheinen, wie wir beim Anblick der großen Dome nicht danach fragen, wer die Steine gestaltete und zusammenfügte, deren jeder einzelne doch einen Meister seines Faches verlangte.

Wir glauben uns nicht darin zu täuschen, daß diese Arbeit an der Synthese des Weltbildes deshalb heute fortschreitet, weil Experiment und Theorie einen brauchbaren Weg der Zusammenarbeit gefunden haben, und weil die Überzeugung sich Bahn gebrochen hat, daß die Naturwissenschaft letzten Endes nur durch Eindringen in die Natur und nicht durch bloßes Denken oder zielloses Experimentieren gefördert werden kann. Die Gefahr, die Theorie für das eigentlich Existierende zu halten, bestand und besteht. Selbst Boltzmann sagt, daß er „diese üblichen Folgen des Bannes der Theorie an sich selbst erfuhr“. Aber auch die umgekehrte Gefahr, dem den Sinnen unmittelbar Zugänglichen zuviel Gewicht zu geben, muß gebannt werden.

Das große Ziel, die Natur zu erforschen, soweit sie nur zugänglich ist, und dann die Bereiche der Zugänglichkeit Schritt für Schritt nach Breite und Tiefe zu erweitern, verlangt den Einsatz aller menschlichen Fähigkeiten, deren schlechteste die Phantasie nicht ist. Ihr die Zügel schießen zu lassen und sie durch das Experiment zu zügeln, der ewige „Konflikt der Denkkraft mit der Anschauung“, jene Auseinandersetzung zwischen Intuition und Empirie ist die Grundlage des forschenden Menschen, für welchen in übertragenem Sinne Kolbenheyers Wort vom deutschen Geist gilt: „Es ist kein Volk wie dieses, das keine Götter hat und ewig danach verlangt, den Gott zu schauen.“

[A. 126.]

## Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XXXIII\*)

# Anwendungsmöglichkeiten der polarographischen Methode im Laboratorium

Von Dr. A. WINKEL und

Dr. G. PROSKE

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut  
für physikalische Chemie und  
Elektrochemie, Berlin-Dahlem

Eingeg. 17. November 1936

Inhalt: I. Einführung. — II. Grundlagen der Methode. — III. Experimentelles.  
IV. Anwendungen. 1. Analyse anorganischer Verbindungen. 2. Analyse organischer  
Verbindungen. 3. Polarographie und Mikroanalyse. 4. Bedeutung polarographischer  
Maxima für die Analyse. 5. Reaktionskinetik. 6. Konstitutionsaufklärung. — Schrifttum

## I. Einführung.

Zu den dem Chemiker seit langem wohlbekannten elektro-chemischen Untersuchungsmethoden, der Potentiometrie und der Konduktometrie, ist vor einigen Jahren ein drittes Verfahren, die Polarographie, hinzugekommen. Es hat sich gezeigt, daß diese jüngste der elektrochemischen Untersuchungsmethoden geeignet ist, in jedes Laboratorium Eingang zu finden; denn die Anwendungsmöglichkeiten sind außerordentlich zahlreich und erstrecken sich auf die verschiedensten Gebiete der Chemie.

Da die polarographische Methode bei weitem noch nicht die Verbreitung gefunden hat, die ihr nach ihren Leistungen gewünscht werden muß, erschien es uns notwendig, diese Methode gerade einem Leserkreise, dessen Interessen die verschiedensten Gebiete der Chemie umfassen, näherzubringen.

Schon in früheren Jahren sind mehrere zusammenfassende Berichte über die Polarographie erschienen (1—5). Sie alle gehen jedoch kaum über die analytische Anwendbarkeit hinaus. Die Leistungsfähigkeit der polarographischen Methode in rein analytischer Hinsicht darf aber nicht überschätzt werden, während sie auf anderen Gebieten, die wir unten näher beschreiben werden, noch mit großem Nutzen weiter ausgebaut werden kann.

\*) Aufsatz XXXII dieser Reihe: Scheibe u. Rivas, „Eine neue Methode der quant. Emissionspektralanalyse, verwendbar auch als Mikromethode“, diese Ztschr. 49, 443 [1936].

## II. Grundlagen der Methode.

Die Polarographie, die von J. Heyrovsky als analytische Methode eingeführt wurde, beruht auf der außerordentlich hohen Polarisierbarkeit einer Quecksilbertropfelektrode. Legt man z. B. an eine Lösung von Zinksulfat in Wasser eine von 0 V an steigende Spannung, wobei man Quecksilber, das aus einer Capillare regelmäßig tropft, als Kathode, sowie eine größere ruhende Quecksilberschicht als Anode benutzt, so erhält man bis zu Spannungen von etwa 1 V praktisch gar keinen Stromdurchgang. Erst beim Erreichen eines bestimmten Spannungswertes steigt der Strom stark an, erreicht aber bald wieder einen konstanten Endwert. Das sich aus diesem Verhalten ergebende Stromspannungsdiagramm sieht also folgendermaßen aus:

Die Spannung, bei der der Stromanstieg beginnt, ist charakteristisch für den untersuchten Stoff. Wir bezeichnen sie als Depolarisationsspannung<sup>1)</sup>. Ihre Bedeutung für die qualitative Erkennung von Kationen und für Konstitutionsuntersuchungen wird weiter unten näher besprochen werden. Die Höhe der sog. polarographischen „Stufe“, d. h. der Abstand der beiden horizontalen Kurvenäste, ist bei den meisten Substanzen ein gutes Maß für die Konzentration des untersuchten Stoffes. Sie hängt aller-

<sup>1)</sup> Wir können uns der vielfach üblichen Bezeichnungsweise „Reduktionspotential“ für die Depolarisationsspannung nicht mehr anschließen, da unter dem Reduktionspotential etwas ganz anderes verstanden wird.

dings noch von einer Reihe anderer Faktoren ab, die ebenfalls weiter unten besprochen werden.

Die Quecksilbertropfelektrode ist schon im Jahre 1903 von Kucera zur Aufnahme von Elektrocappillarkurven verwendet worden (6). Später wurde sie von J. Heyrovsky und seinen Schülern zur Aufnahme von Polarisationskurven —

dem Gleitkontakt K wird die Spannung für die Tropfelektrode abgezweigt. Der durch das Elektrolysieregefäß fließende Strom wird mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer G gemessen, dessen Stromempfindlichkeit durch eine besondere Widerstandsanordnung V verändert werden kann. Der auf den Spiegel des Galvanometers fallende Lichtstrahl der Lichtquelle L<sub>1</sub> wird durch einen schmalen Spalt in der Registriertrommel R auf das in dieser befindliche photographische Papier geworfen. Die Trommel R ist durch Zahnrad-Ubersetzung so mit der Walzenbrücke verbunden, daß sie eine volle Umdrehung macht, wenn der Gleitkontakt K sämtliche Windungen der Walze durchlaufen hat. Nach jeder vollen Umdrehung der Walze W wird der Spalt von der Lichtquelle L<sub>2</sub> beleuchtet. Man kann so auf dem photographischen Papier die Spannungsabszissen kennzeichnen.

Für die Tropfelektrode benutzt man Glascapillaren, die so abgeschnitten sind, daß bei bestimmter Höhe des Niveaugefäßes N (etwa 30—40 cm) in einer Elektrolytlösung alle 3—4 s ein Tropfen abreißt.

Bei polarographischen Messungen macht sich der in jeder Lösung enthaltene Luftsauerstoff sehr störend bemerkbar, da er ebenfalls an der Quecksilberelektrode reduziert wird. Man entfernt ihn daher, indem man einige Zeit — 15 bis 20 min genügen meist — reinen Wasserstoff durch die Lösung leitet. Es ist zweckmäßig, die für die Elektrolyse benutzten Gefäße so einzurichten, daß auch während der Untersuchung Wasserstoff über die Oberfläche der Lösung geleitet werden kann, da man nur so erneutes Eindringen von Luftsauerstoff sicher vermeidet.

Die Durchführung einer Messung ist denkbar einfach. Die zu untersuchende Lösung wird zunächst vom gelösten Luftsauerstoff befreit. Diese Operation führt man im Elektrolysieregefäß durch, in welches man auch gleich die Tropfelektrode in der in Abb. 2 angedeuteten Weise einführt. Dann werden Akkumulator A und Lampe L<sub>1</sub> eingeschaltet, der Gleitkontakt K wird auf den Anfang der Walze gesetzt, der Spalt in der Registriertrommel R geöffnet und der Motor M eingeschaltet. Die nun beginnende polarographische Aufnahme benötigt etwa 5 min. Nach Entwicklung des photographischen Papiers, auf dem die Stromspannungskurve aufgezeichnet ist, kann sofort die Auswertung des Diagramms erfolgen.

Für die Untersuchung wird man i. allg. etwa 1 cm<sup>3</sup> Lösung anwenden. Unter Verwendung eines von V. Majer angegebenen Gefäßes (9) genügen sogar noch 0,005 cm<sup>3</sup> Lösung zur polarographischen Bestimmung.

Die Untersuchungssubstanz muß in echter Lösung vorliegen. Kolloide Fremdsubstanzen, die die Viscosität der Lösung nicht wesentlich ändern, oder Niederschläge, welche das regelmäßige Tropfen des Quecksilbers nicht beeinträchtigen, stören die Aufnahme nicht.

Die polarographische Methode arbeitet am besten bei 10<sup>-2</sup> bis 10<sup>-4</sup> normalen bzw. molaren Lösungen. Die Empfindlichkeit der Apparatur läßt sich aber so weit steigern, daß noch 10<sup>-6</sup> bis 10<sup>-8</sup> normale bzw. molare Lösungen analysiert werden können. Die absolute bestimmbare Menge liegt dann in der Größenordnung von 1 γ und weniger.

Die Konzentration der Lösung wird durch die polarographische Aufnahme praktisch überhaupt nicht geändert, da die an der Quecksilbertropfkathode reduzierten bzw. abgeschiedenen Mengen außerordentlich klein sind. Die polarographische Aufnahme kann daher beliebig häufig wiederholt werden, und es können noch nachher andere Untersuchungen an der Lösung durchgeführt werden.

Für den Praktiker mag noch darauf hingewiesen werden, daß das Arbeiten mit der polarographischen Apparatur einige Übung erfordert. Die Apparatur an sich ist zwar einfach und übersichtlich, sie ist aber sehr empfindlich gegen geringfügige Kontaktstörungen; das bringt schon das Arbeiten mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer (Stromempfindlichkeit 10<sup>-8</sup> bis 10<sup>-9</sup> A<sup>3</sup>) mit sich. Besonders sorgfältig ist auf guten Stromübergang am Schleifkontakt zu achten.

<sup>3)</sup> Pro mm Ausschlag bei 1 m Skalenabstand.

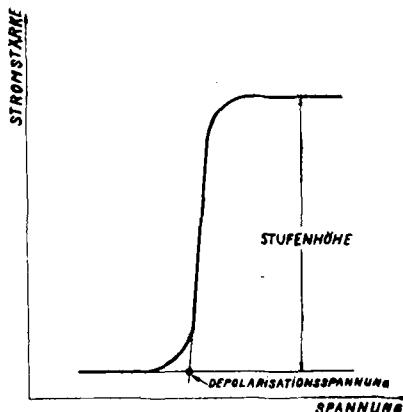


Abb. 1. Stromspannungsdiagramm an der Quecksilbertropfelektrode.

die oben beschriebenen Stromspannungsdiagramme sind nichts anderes — benutzt (7). Seitdem ist die Methode immer mehr, vorwiegend zu analytischen Bestimmungen, gebraucht worden, und das Schrifttum ist dementsprechend schon sehr umfangreich<sup>2)</sup>.

### III. Experimentelles.

#### 1. Die Apparatur.

Stromspannungsdiagramme in der Art der Abb. 1 erhält man mit dem von J. Heyrovsky und M. Shikata entwickelten (8) Polarographen. Es ist das besondere Verdienst Heyrovskys, eine schon längere Zeit bekannte, aber umständliche und langwierige Methode durch Konstruktion eines Apparates, der auf einfache Weise den Stromspannungsverlauf selbsttätig photographisch registriert, der Praxis zugänglich gemacht zu haben. Abb. 2 gibt die gesamte polarographische Meßanordnung wieder.

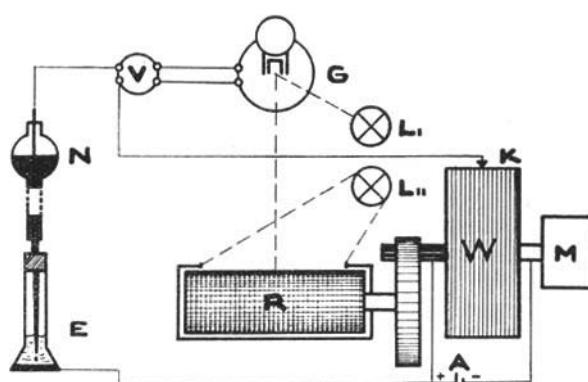


Abb. 2. Die polarographische Meßanordnung.

An die Walzenbrücke W, die durch den Motor M gedreht werden kann, legt man die Spannung des Akkumulators A. Mit

<sup>2)</sup> Leider ist der überwiegende Teil der polarographischen Literatur nicht in deutscher Sprache und außerdem in schwer zugänglichen Zeitschriften erschienen.

## 2. Die Auswertung der Kurven.

Abb. 3 gibt ein Beispiel für ein mit der polarographischen Apparatur erhaltenes Stromspannungsdiagramm, ein sog. Polarogramm.

Aus der Kurve ist ersichtlich, daß anorganische Kationen und organische Substanzen in gleicher Weise an der Quecksilbertropfelektrode reduziert werden. Sie zeigt ferner, daß mit einer Aufnahme mehrere Stoffe nebeneinander bestimmt werden können, wenn deren Depolarisationsspannungen genügend weit auseinanderliegen. Die Differenz der Depolarisationsspannungen muß mindestens 150—200 mV betragen; diese Differenz reicht jedoch nur dann aus, wenn die polarographischen Stufen genügend steil sind. Ist dies nicht der Fall, so ist der „Platzbedarf“ einer „Stufe“ wesentlich größer. Die polarographische Kurve der Abb. 3 ist zweimal aufgenommen worden, um ihre Reproduzierbarkeit zu zeigen.

Aus dem Polarogramm erhält man zwei Größen, die Depolarisationsspannung und die Stufenhöhe. Zunächst betrachten wir die Ausmessung und rechnerische Auswertung der Depolarisationsspannung.

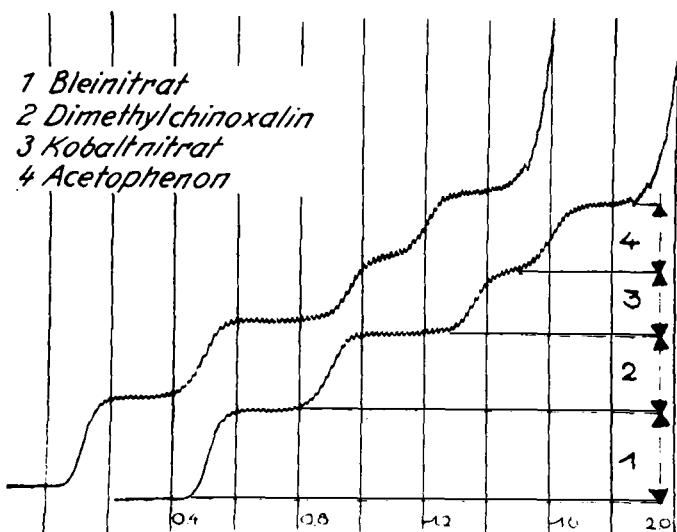


Abb. 3. Beispiel einer polarographischen Aufnahme.

Über die Potentialmessung sind sich die einzelnen Autoren nicht einig<sup>4)</sup>). Am zweckmäßigsten bestimmt man es genau so, wie man seit langem Zersetzungsspannungen von Elektrolyten an beliebigen Elektroden mißt; denn es besteht kein Grund, für die Quecksilberelektrode eine Ausnahme zu machen. Man geht in der in Abb. 1 angegebenen Weise vor.

Da die Stromspannungskurve exponentiell verläuft, muß der Maßstab, d.h. die Galvanometerempfindlichkeit, so gewählt werden, daß auch der Kurventeil im Polarogramm erfaßt wird, bei dem die Stromstärke annähernd linear ansteigt. Dies ist mit Sicherheit erreicht, wenn der durch den Diffusionsstrom bedingte Wendepunkt auf dem Polarogramm enthalten ist.

Das so gemessene Potential setzt sich aus drei Größen additiv zusammen: Kathodenpotential + Anodenpotential + Spannungsabfall in der Lösung. Das Anodenpotential mißt man gegen eine Kalomelektrode. Den Spannungsabfall kann man bei nicht zu großen Stromstärken vernachlässigen, weil zu jeder polarographisch zu untersuchenden Lösung ein indifferenter Elektrolyt hinzugesetzt wird, der

<sup>4)</sup> Nähere Einzelheiten hierüber siehe A. Winkel u. G. Prosko, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 695f. [1936].

den Widerstand der Lösung und damit auch den Spannungsabfall auf einen kleinen, zu vernachlässigenden Wert herabgesetzt. Die Lösung soll an Zusatzelektrolyt etwa  $\frac{1}{10}$  normal sein.

Als Zusatzelektrolyt kommt jeder beliebige, gut leitende Elektrolyt in Frage, der eine genügend hohe Depolarisationsspannung besitzt. So wäre z. B. Zinksulfat für die meisten Untersuchungen ungeeignet, da dann nur ein Potentialbereich von 0 bis 1,0 V zur Verfügung steht (Depolarisationsspannung des Zinks etwa 1,0 V). Gut eignen sich Kalium- und Lithiumchlorid, ferner die Salze der Tetramethyl- und Tetraäthylammoniumbasen wegen ihrer besonders hohen Depolarisationsspannungen. Durch Zusatz von Säure bzw. Alkali kann für die polarographische Untersuchung jeder beliebige pH-Wert eingestellt werden.

Aus dem gemessenen Potential berechnet man das gesuchte Kathodenpotential nach

$$P_{\text{Kathode}} = P_{\text{gemessen}} - P_{\text{Anode}}$$

Die so erhaltene Depolarisationsspannung ist fast unabhängig von der Temperatur, dagegen stärker abhängig von der Konzentration der Untersuchungssubstanz, der Wasserstoffionenkonzentration, dem Zusatzelektrolyten und dem verwendeten Lösungsmittel.

Die Konzentrationsabhängigkeit folgt nicht der bekannten Nernstschen Formel, sie ist meist viel kleiner. Auf die Rolle der Wasserstoffionenkonzentration und des Zusatzelektrolyten wird später eingegangen werden. Sie scheint bei organischen Substanzen von besonderer Bedeutung zu sein. Als Lösungsmittel dient meist Wasser. Für Untersuchungen an organischen Stoffen kommen jedoch auch Alkohol und Dioxan in Betracht, Alkohol in jedem beliebigen Mischungsverhältnis mit Wasser sowie auch völlig wasserfrei, Dioxan in allen Mischungsverhältnissen mit Wasser, die mehr als 15 % Wasser enthalten.

Will man die Potentialwerte verschiedener Stoffe miteinander vergleichen, so muß die Untersuchung bei der großen Zahl der Variablen stets unter den gleichen Bedingungen und im gleichen Lösungsmittel erfolgen.

Die Genauigkeit der beschriebenen Potentialbestimmung beträgt etwa  $\pm 0,01$  V.

Die Messung der Stufenhöhe, die für die quantitative analytische Bestimmung maßgebend ist, bereitet an gut ausgeprägten Kurven keine Schwierigkeiten, man hat nur die Höhendifferenz zwischen den waagerechten Kurvenästen vor und nach dem sprunghaften Anstieg des Stromes zu messen. Bei den meist auf photographischem Papier mit Millimetereinteilung aufgenommenen Kurven kann die Stufenhöhe direkt abgelesen werden. Sie kann leicht auf Ampere umgerechnet werden.

Die Höhe einer polarographischen Stufe ist von zahlreichen Faktoren abhängig. Von größter Bedeutung ist das Diffusionsvermögen der Untersuchungssubstanz. Der auf den sprunghaften Stromanstieg folgende waagerechte Kurvenast ist ja bedingt durch den Diffusionsstrom, durch die Menge der pro Zeiteinheit zur Kathode diffundierenden Untersuchungssubstanz.

Die Diffusionsgeschwindigkeit, bei Kationen die Wanderungsgeschwindigkeit, ist nun ihrerseits von mehreren Faktoren abhängig, die sich auch auf die Stufenhöhe auswirken. Beide sind stark temperaturabhängig ( $\sim 3\%$  pro Grad<sup>5)</sup>). Ferner ist die Viscosität von großem Einfluß.

Aber nicht allein die Diffusion in der Lösung, sondern auch Größe, Beschaffenheit und Adsorptionsvermögen der Elektrode sind auf die Stufenhöhe von großem Einfluß. Die Größe des Diffusionsstroms und damit die Stufenhöhe ist direkt proportional der Kathodenoberfläche. Diese ist

<sup>5)</sup> Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 1923, S. 246 ff.

gegeben durch die Dimensionen der Tropfkapillaren und die durch sie bedingte Tropfgeschwindigkeit. Die Ausbildung einer großen Kathodenoberfläche erfolgt am besten bei langsamem Tropfen (1 Tropfen in 3—4 s). Es hat keinen Sinn, noch größere Tropfzeiten zu wählen, da dann die Amplitude des im Tropfenrhythmus schwingenden Galvanometers zu groß und dadurch die Messung der Stufenhöhe ungenau wird. Ebensowenig kommt sehr viel schnelleres Tropfen in Frage, da dann die Kathodenoberfläche nicht mehr vollständig polarisiert wird. Man erhält in diesem Fall einen allmählichen Stromanstieg, der schlecht ausmeßbare verwischene Stufen zur Folge hat.

Bei neutralen Molekülen, die an der Kathodenoberfläche durch den dort vorhandenen Wasserstoff reduziert werden, ist die Menge der Wasserstoffionen, also die  $[H^+]$  von Wichtigkeit. Die Stufenhöhe ändert sich bei diesen Stoffen stark mit dem  $p_H$ -Wert.

Für die praktische Durchführung einer quantitativen polarographischen Messung ergeben sich aus diesen Betrachtungen die folgenden Forderungen:

Die Temperatur ist konstant ( $\pm 0,5^\circ$ ) zu halten (Anwendung eines Thermostaten). Die Viscosität der Lösung darf nicht durch Zusätze stark geändert werden. Die Tropfgeschwindigkeit ist für alle Versuche konstant zu halten und muß etwa 3 Tropfen pro 10 s betragen. Jede neue Kapillare muß an einer bekannten Lösung geeicht werden. Das Einstellen der richtigen Tropfgeschwindigkeit genügt nicht, da bei gleicher Tropfgeschwindigkeit die Tropfenoberfläche sehr verschieden groß sein kann. Genaue Einhaltung eines bestimmten  $p_H$ -Wertes ist stets zweckmäßig, bei neutralen Molekülen aber unbedingt erforderlich.

Die Genauigkeit einer polarographischen quantitativen Analyse durch Ausmessung der Stufenhöhe beträgt etwa  $\pm 2\%$ .

#### IV. Anwendungen.

##### 1. Analyse anorganischer Verbindungen.

Auf die analytische Anwendung der Polarographie setzte man anfangs große Hoffnungen; denn es sah so aus, als habe man ein analytisches Schnellverfahren in den Händen, das infolge seiner sehr zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten und infolge seiner eleganten Arbeitsweise, die in einem Untersuchungsgang gleich mehrere Stoffe nebeneinander zu bestimmen gestattete, alle Ansprüche eines auf Schnellanalysen eingestellten Laboratoriums befriedigen könnte.

Bei allen Vorzügen der polarographischen Methode muß aber festgestellt werden, daß sich diese Erwartungen nur zum Teil erfüllen können. Man kann den Polarographen nicht zu einem Vollautomaten entwickeln, der eine gänzlich unbekannte Lösung in wenigen min qualitativ und quantitativ analysiert.

An und für sich sind fast alle anorganischen Kationen polarographisch bestimmbar. Von den häufiger vorkommenden Metallen sind die einzigen nicht bestimmmbaren Silber, Quecksilber, Tantal, Zirkon, Thorium und Magnesium. Man stößt aber auch bei anderen Kationen häufig auf Schwierigkeiten, die nicht immer beseitigt werden können.

So sind bei solchen Metallen, die sich elektrochemisch nur wenig voneinander unterscheiden, die Unterschiede in den Depolarisationsspannungen oft so klein, daß eine gleichzeitige Bestimmung beider Metalle unmöglich wird, wenn man nicht, wie vielfach bei den Schwermetallen, durch Komplexsalzbildung (z. B. Tartrat-, Oxalat- und Cyanidkomplex) die Depolarisationsspannungen so weit auseinanderdrücken kann, daß die polarographischen Stufen beider Metalle nicht koinzidieren.

Die Schwierigkeiten, die aus der zu sehr benachbarten Lage der Potentiale entstehen, zeigt Abb. 4<sup>6</sup>), die die Depolarisationsspannungen der analytisch wichtigsten Kationen wiedergibt.

Die Depolarisationsspannungen liegen in saurer und neutraler Lösung (Kurvenzug 1) vielfach sehr dicht zusammen. Eine gleichzeitige Bestimmung z. B. des Kobalts, Bleis und Zinns ist daher in dieser Lösung unmöglich; denn ihre Depolarisationsspannungen müssen sich ja, wie wir bereits oben erwähnten, um 150—200 mV unterscheiden. Ist dies nicht der Fall, so erhält man Kurven mit stark koinzidierenden und daher verwischten Stufen, die sich analytisch nicht auswerten lassen. Man kann diese drei Kationen aber in alkalischer Lösung (Kurvenzug 2) neben-einander bestimmen, da hier die Depolarisationsspannungen genügend weit voneinander entfernt sind. Eine gleichzeitige Bestimmung von Blei und Cadmium wäre weder in saurer, noch in neutraler, noch auch in alkalischer Lösung möglich (s. Kurvenzug 1 und 2). In diesem Fall ist die Analyse in Kaliumcyanidlösung (Kurvenzug 3) möglich. Da die polarographischen Stufen des Kupfers und des Wismuts in neutraler und saurer Lösung nahezu zusammenfallen (s. Kurven-

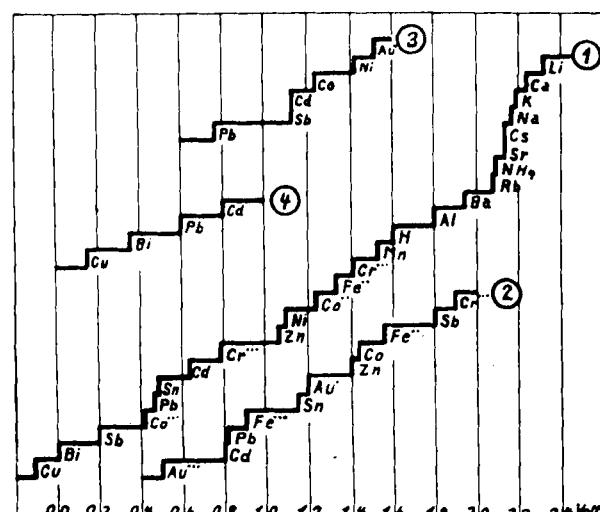


Abb. 4. Depolarisationsspannungen der analytisch wichtigsten Kationen.

1. in saurer und neutraler Lösung;
2. in alkalischer Lösung;
3. in 1 n-Kaliumcyanid;
4. in 10%igem Kaliumatrium-Tartrat.

zug 1) und die Bestimmung in alkalischer Lösung und in Kaliumcyanid unmöglich ist, müssen hier andere Komplexverbindungen, z. B. die Weinsäurekomplexe (Kurvenzug 4), angewendet werden.

Kurvenzug 1 enthält auch die Depolarisationsspannung des Wasserstoffs, das genau wie ein Kation eine polarographische Stufe gibt. Ist seine Konzentration erheblich größer als die der bei höheren Spannungen reduzierten Kationen, d. h. ist die Lösung stark sauer, so ist die Bestimmung der auf den Wasserstoff folgenden Metalle unmöglich, da die Wasserstoffstufe zu hoch ist.

Schließlich sei auf die Depolarisationsspannungen der Alkalien aufmerksam gemacht (Kurvenzug 1). Sie unterscheiden sich voneinander nur um wenige Millivolt. Gleichzeitige Bestimmung ist hier, da ja Komplexbildung nicht in Frage kommt, völlig unmöglich.

<sup>6</sup>) Der Entwurf dieses Schemas stammt von V. Majer [1935]. Der Übersichtlichkeit halber ist aber die Zusammenstellung wesentlich gekürzt.

Es sollen nun die einzelnen Gruppen des üblichen qualitativen Trennungsganges näher betrachtet werden. In der Kupfergruppe können Kupfer, Wismut, Blei und Cadmium nach Entfernung des sowieso nicht bestimmbaren Silbers und Quecksilbers als Tartratkomplex nebeneinander bestimmt werden (10). In der Arsengruppe sind die Stufen des Zinns und des Arsen nicht zu trennen, während Antimon neben beiden ohne weiteres bestimbar ist. Dagegen kann ihre gleichzeitige Bestimmung in einer mit einem Überschuß von Bariumhydroxyd versetzten Lösung erfolgen. Das in die gleiche Gruppe gehörende Gold kann nach J. Herman (11) als Cyanidkomplex bestimmt werden. Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei, Wismut und Antimon stören diese Bestimmung nicht.

In der Schwefelammoniumgruppe fallen die Depolarisationsspannungen von Zink und Nickel zusammen. Nach Heyrovsky (1) bestimmt man zunächst in schwach saurer Lösung die Summe von Zink und Nickel, sodann in überschüssigem Ammoniumoxalat Zink allein. Nickel erhält man aus der Differenz. Die Bestimmung von Kobalt und Mangan macht keine Schwierigkeiten.

Zweiwertiges Eisen, Chrom und Aluminium können in nicht zu sauren Lösungen nebeneinander bestimmt werden (12). Dabei wird das Chrom in zwei Stufen reduziert, bei 0,8 V Cr<sup>+++</sup> zu Cr<sup>++</sup>, bei 1,4 V Cr<sup>++</sup> zu Cr. Die zweite Stufe fällt mit der Eisenstufe zusammen, was bei der Bestimmung des Eisens beachtet werden muß.

Die Erdalkalien machen wegen ihrer hohen Depolarisationsspannungen Schwierigkeiten. Am ungünstigsten ist die Calciumbestimmung (Depolarisationsspannung etwa 2,2 V). Unter Verwendung von Tetramethyl- oder Tetraäthylammoniumhydroxyd als Zusatzelektrolyt können jedoch Barium, Strontium und Calcium nebeneinander bestimmt werden, sofern Barium und Strontium nicht in zu großem Überschuß vorhanden sind (13, 14).

Die Alkalien sind einer Einzelbestimmung nicht zugänglich. Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium besitzen nahezu die gleiche Depolarisationsspannung (siehe Kurve 1 in Abb. 4). Man kann aber ihre Summe bestimmen, wobei die Gegenwart von Lithium nicht stört infolge der höheren Depolarisationsspannung des Lithiums. Eine quantitative Bestimmung z. B. reiner Kalisalze ist zwar durchführbar (38, 41), sie dürfte jedoch infolge der hohen, gerade noch mit der Quecksilbertropf elektrode erreichbaren Spannungswerte nicht die Genauigkeit anderer polarographischer Bestimmungen erreichen.

Auch einige Anionen sind an der Quecksilbertropfkathode reduzierbar. M. Tokuoka, J. Heyrovsky und V. Nejedly haben eine quantitative Bestimmung von Nitriten neben Nitrat ausgearbeitet (15, 16). Nach A. Rylík kann man Bromat und Jodat nebeneinander in Gegenwart von Chlorat bestimmen (17). Selenite und Tellurite können nach Suchy und Schwaer unter geeigneten Bedingungen nebeneinander bestimmt werden (18). Besonders empfindlich ist nach Heyrovsky (1) die Bestimmung des Perrhenats, da dieses um 7 Wertigkeiten reduziert wird und dementsprechend eine besonders hohe Stufe gibt.

Wir hatten bereits die Notwendigkeit betont, den Luftsauerstoff aus den Untersuchungslösungen zu entfernen, da er an der Tropfkathode reduziert wird. Man kann dieses Verhalten des Sauerstoffs auch dazu benutzen, ihn z. B. in technischen Gasen quantitativ zu bestimmen (19). Auch für die hydrochemische Analyse kommt die polarographische Bestimmung des Sauerstoffs in Frage<sup>7)</sup>.

In dem zuletzt beschriebenen Fall handelt es sich um die Reduktion eines Neutralmoleküls. Dies führt uns zum

<sup>7)</sup> Die bisher verwendeten Verfahren sind recht umständlich, wie man dem kürzlich erschienenen zusammenfassenden Aufsatz von W. Ohle in dieser Ztschr. 49, 778 [1936] entnehmen kann.

zweiten großen Anwendungsgebiet der polarographischen Analyse, zu den organischen Verbindungen.

## 2. Analyse organischer Verbindungen.

Da es durchaus an brauchbaren allgemein anwendbaren Analysenverfahren zur quantitativen Schnellbestimmung organischer Substanzen fehlt, scheint uns die polarographische Methode auf diesem Gebiet besonders wertvoll zu sein, da eine große Zahl der verschiedensten Kohlenstoffverbindungen an der Quecksilbertropf elektrode reduziert wird.

M. Shikata und I. Tachi (21) untersuchten eine große Zahl von Nitroverbindungen, die sämtlich leicht reduzierbar sind.

Carbonylverbindungen der verschiedensten Konstitution sind von A. Winkel und G. Proske (22) auf ihre elektrolytische Reduzierbarkeit systematisch untersucht worden. Hiernach sind alle Aldehyde reduzierbar, die aromatischen leichter als die aliphatischen. Aliphatische und alicyclische Ketone ergeben keine Stufen, wohl aber aromatische<sup>8)</sup>. Zahlreiche Halogenderivate von Carbonylverbindungen, Ketsäuren und Ester sind bestimbar. Abb. 5 gibt ein Polarogramm einiger Carbonylverbindungen wieder.

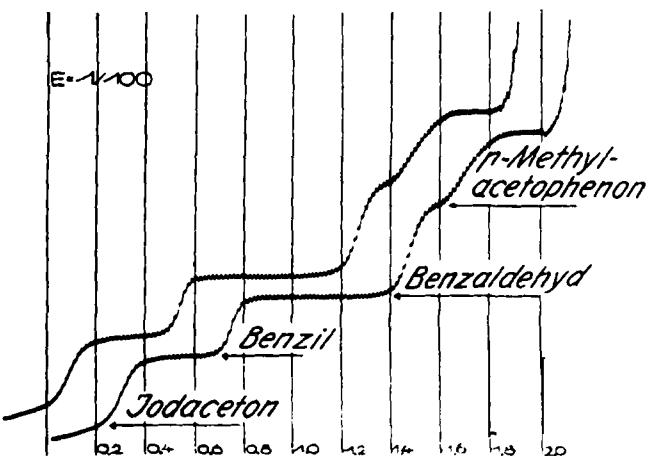


Abb. 5. Polarogramm einiger Carbonyl-Verbindungen.

Ungesättigte Säuren geeigneter Konstitution, z. B. Fumar-, Malein-, Citracon-, Mesacon- und Sorbinsäure (27), Ketosen wie Fructose und Sorbose (28) und wichtige Eiweißbestandteile, z. B. Cystin und Albumin (29), sind reduzierbar.

Eine große Anzahl von Kohlenstoffverbindungen mit doppelt gebundenem Stickstoff, z. B. Azokörper (30), Pyridin (31), Chinolin und Saccharin (32), kann polarographisch analysiert werden.

Es würde hier zu weit führen, auf die Anwendungsmöglichkeiten der polarographischen Analyse in den einzelnen Industriezweigen und die dafür erprobten Analysenvorschriften einzugehen. Über die Anwendungen in der Zuckerindustrie berichten K. Sandera und B. Zimmermann (33), in der Petroleumindustrie B. Gosman und J. Heyrovsky (34). G. Proske teilt die Anwendungsmöglichkeiten für Lebensmitteluntersuchungen mit (35). S. Prát die Verwendung für biologische Zwecke (36). Die polarographische Analyse von Gärungsprodukten wurde von M. Shikata studiert (37).

## 3. Polarographie und Mikroanalyse.

Es ist allgemein üblich, die Mikroanalyse gesondert von der Makroanalyse zu behandeln, da sie sich ganz anderer spezieller Untersuchungsmethoden bedient. Für die Polaro-

<sup>8)</sup> Siehe hierzu auch (23—26).

graphie gilt dies nicht, polarographische Mikrobestimmungen werden genau so ausgeführt wie Makrobestimmungen. Wir haben daher schon an mehreren Stellen auf mikroanalytische Bestimmungsmöglichkeiten hingewiesen; es sollen jedoch hier noch einige Ergänzungen gebracht werden.

Durch Steigerung der Empfindlichkeit der Apparatur ist man leicht in der Lage,  $10^{-6}$  bis  $10^{-8}$  normale bzw. molare Lösungen zu untersuchen. Hierbei stört jedoch ein bei wachsender Verdünnung immer stärker in Erscheinung tretender linear ansteigender Depolarisationsstrom, der nicht durch die in der Lösung vorhandenen reduzierbaren Stoffe verursacht wird. Die polarographischen Stufen verlieren dadurch an Steilheit und Ausgeprägtheit, die Bestimmung wird ungenau. Durch Kompensieren dieses Stromes durch geeignete Widerstände waren D. Ilkovic und G. Semerano (20) in der Lage, die Bestimmung bei großen Verdünnungen genauer zu gestalten und die Empfindlichkeit der polarographischen Analyse aufs 10fache zu steigern.

Die polarographische Mikroanalyse eignet sich vorzüglich zur Bestimmung kleinstter Verunreinigungen in reinsten chemischen und pharmazeutischen Präparaten. Man stellt sich eine möglichst konzentrierte Lösung der Untersuchungssubstanz her und untersucht diese polarographisch. Hierbei kann man allerdings nur solche Verunreinigungen fassen, die eine kleinere Depolarisationsspannung haben als der zu prüfende Stoff.

Diese Einschränkung fällt weg, wenn die Untersuchungssubstanz überhaupt keine polarographische Stufe gibt. So kann man z. B. Alkohol auf Spuren von Acetaldehyd untersuchen oder Äther auf Peroxyd, indem man sich durch Ausschütteln einen wäßrigen Extrakt herstellt und diesen dann untersucht.

Eine weitere mikroanalytische Anwendung ist die Bestimmung der Löslichkeit schwer löslicher Salze wie Bleisulfat. Heyrovsky hat an frisch gefälltem Bariumsulfat die Löslichkeitsverminderung durch Alterung verfolgen können (1).

#### 4. Bedeutung polarographischer Maxima für die Analyse.

Neben der Auswertung der polarographischen Stufen zieht man die in den Stromspannungskurven des öfteren auftretenden Strommaxima zu analytischen Aussagen heran. Abb. 6 zeigt zunächst ein solches Maximum.

Eine befriedigende theoretische Begründung dieser Erscheinung steht noch aus, es handelt sich aber auf jeden Fall um einen Adsorptionseffekt an der Quecksilbertropfelektrode, der in den meisten Fällen durch den in der Lösung befindlichen Sauerstoff verursacht wird<sup>9)</sup>.

Ein solches Maximum ist äußerst empfindlich gegen Spuren von oberflächenaktiven Stoffen. Geringste Mengen von gewissen organischen Farbstoffen, Kolloiden, Alkaloiden, höheren Fettsäuren und deren Salzen u. a. unterdrücken mehr oder weniger stark das Maximum.

B. Rayman (43) charakterisiert diese verschieden starke Adsorbierbarkeit durch diejenige Verdünnung, in der die adsorbierbare Substanz vorliegen muß, um das Sauerstoffmaximum in einer bestimmten Elektrolytlösung auf die Hälfte herabzudrücken. Einige Zahlen sind: Methylenblau 1 Mol auf  $20 \cdot 10^4$  l, Säurefuchsin  $0,4 \cdot 10^4$  l, n-Valeriansäure  $0,0062 \cdot 10^4$  l. Die Wirkung auf das Maximum ist also um mehrere Zehnerpotenzen verschieden.

Man kann in vielen Fällen die Anwesenheit kleinstter Mengen oberflächenaktiver Verunreinigungen in synthetischen Produkten usw. dadurch nachweisen, daß in der Unter-

suchungslösung kein Maximum oder nur ein sehr kleines auftritt.

Ein anschauliches Beispiel hierfür bietet eine Elektrolytlösung, die man vor und nach der Filtration durch ein gewöhnliches Filter polarographisch untersucht. Während vorher ein starkes Maximum auftritt, ist es nachher völlig

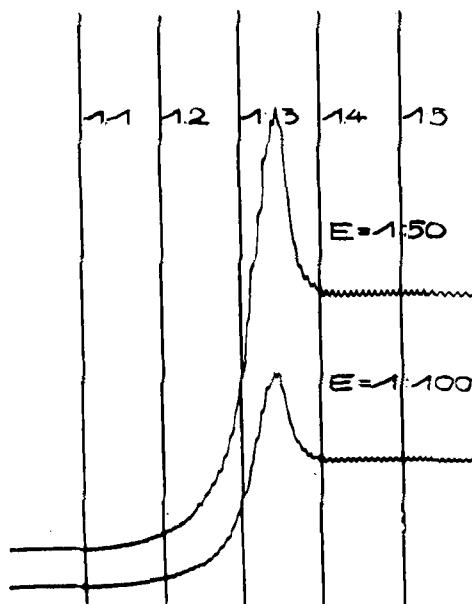


Abb. 6. Maximum an einer polarographischen Stufe, mit verschiedenen Galvanometer-Empfindlichkeiten aufgenommen.

unterdrückt durch die aus dem Filtermaterial herausgelösten Subanzspuren.

#### 5. Reaktionskinetik.

Den zeitlichen Verlauf organischer Reaktionen und Umlagerungen kann man unter gewissen Bedingungen sehr gut polarographisch verfolgen.

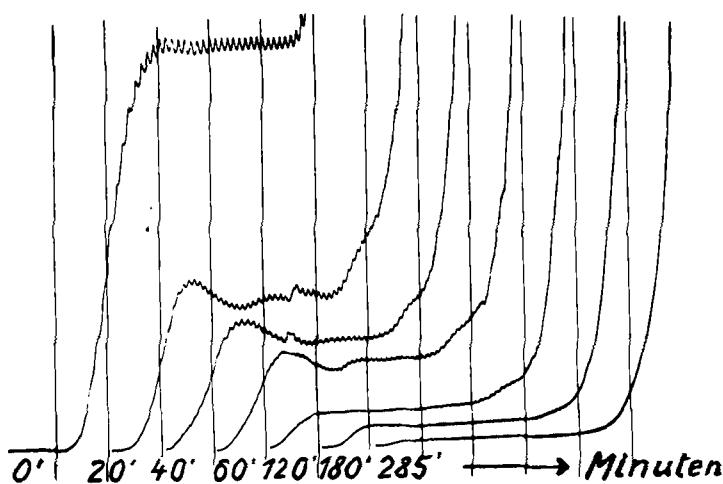


Abb. 7. Veränderung der Benzil-Stufe in alkoholischer Kalilauge mit der Zeit.

Zu diesem Zweck ist nur notwendig, die Stoffe, die miteinander reagieren sollen, in das für die polarographische Aufnahme benutzte Elektrolysergefäß zu bringen und in bestimmten Zeitabständen Aufnahmen zu machen. Gibt einer der verschwindenden oder entstehenden Stoffe eine polarographische Stufe, so kann man den zeitlichen Verlauf

<sup>9)</sup> J. Heyrovskys Theorie dieses Effektes siehe (39). Anderer Ansicht sind A. Frunkin u. B. Bruns (40), ferner W. Seidel (42).

der Reaktion im Elektrolysiergefäß verfolgen, ohne daß Menge und Konzentration der Lösung durch Probeentnahme geändert wird; die polarographische Untersuchung selbst ändert die Konzentration nicht, da die an der Tropfelektrode tatsächlich reduzierte Menge außerordentlich klein ist.

Dies soll am Beispiel der Benzilsäure-Umlagerung gezeigt werden<sup>10)</sup>.

Zu 3 cm<sup>3</sup> einer 1/250-molaren Lösung von Benzil in Alkohol, der zuvor an Kaliumchlorid gesättigt worden war, wurden 3 Tropfen einer starken alkoholischen Kalilauge hinzugegeben. Diese Lösung wurde in regelmäßigen Zeitabständen polarographiert. Abb. 7 zeigt die so erhaltenen Kurven.

Die nach 20, 40 und 60 min erhaltenen Kurven zeigen Unregelmäßigkeiten, die vermutlich auf Zwischenprodukte zurückzuführen sind, die sofort weiter reagieren.

Die Auswertung dieser Kurven liefert folgendes Diagramm:

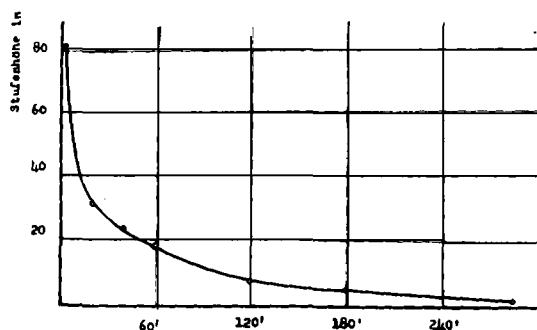


Abb. 8. Zeitlicher Verlauf der Benzilsäure-Umlagerung.

Mit diesen Daten wurde nun die Geschwindigkeitskonstante unter Annahme einer bimolekularen Reaktion berechnet. Die beigegebene Tabelle zeigt eine befriedigende Konstanz der erhaltenen K-Werte.

t (min)	C <sub>A</sub> - C <sub>X</sub>	K
0	81 (= C <sub>A</sub> )	—
20	31	1,7 · 10 <sup>-5</sup>
40	23	1,3
60	18	1,2
120	7	1,8
180	4,5	1,9
285	1,5	(3,8 · 10 <sup>-5</sup> )

In der gleichen Weise kann man Esterverseifungen studieren, was wir am Zimtsäureäthylester zeigen konnten. Auch Polymerisationsvorgänge, z. B. die Verharzung von alkoholischer Kalilauge, können untersucht werden.

## 6. Konstitutionsaufklärung.

Die polarographische Methode kann unter Umständen zur Sicherstellung der Konstitution einer organischen Verbindung herangezogen werden. Dies ist jedoch nur möglich, wenn durch zahlreiche systematische Untersuchungen an vielen bekannten Verbindungen eine breite Vergleichsbasis geschaffen worden ist.

In dieser Richtung unternahm *M. Shikata* die ersten Untersuchungen. Er befaßte sich mit den Beziehungen zwischen den Depolarisationsspannungen von Ketonen und ihrer Konstitution (24). Zahlreiche vergleichende Untersuchungen auf diesem Gebiet wurden dann von *A. Winkel* und *G. Proske* (22) durchgeführt<sup>11)</sup>. Es konnte gezeigt werden, daß die Depolarisationsspannung einer organischen Gruppierung, z. B. der CO-Gruppe, von der Art und Stellung der

<sup>10)</sup> Dieses von *G. Proske* bearbeitete Beispiel wurde noch nicht veröffentlicht.

<sup>11)</sup> Siehe auch (44).

benachbarten Substituenten abhängt. Dies ist schon aus Abb. 5 ersichtlich, die einige Carbonylverbindungen enthält.

An einigen Carbonylverbindungen soll die Beeinflussung der Reduzierbarkeit durch Substituenten näher besprochen werden. Die angegebenen Potentialwerte sind unter den gleichen äußeren Bedingungen, gleiche Konzentration der Untersuchungssubstanz und gleicher Zusatzelektrolyt, erhalten worden.

Die einfachste CO-Verbindung, der Formaldehyd, ist gut reduzierbar (1,38 V). Durch Einführung einer Methylgruppe sinkt die Reduzierbarkeit auf 1,60 V (Acetaldehyd). Eine zweite Methylgruppe verstärkt diese Wirkung, wenn sie ebenfalls direkt am Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe sitzt wie die Methylgruppe des Acetaldehyds (Aceton nicht reduzierbar). Führt man sie jedoch in das Acetaldehydmolekül ein, indem man ein Wasserstoffatom der schon vorhandenen Methylgruppe substituiert, so wird hierdurch die Depolarisationsspannung nicht geändert; die Methylgruppe ist offenbar zu weit von der Carbonylgruppe entfernt (Propionaldehyd 1,60 V).

Allgemein ist die Stellung der Substituenten zur Carbonylgruppe entscheidend für die Beeinflussung der Depolarisationsspannung.

Die Phenylgruppe hat ebenso wie die Methylgruppe großen, aber entgegengesetzten Einfluß auf die Depolarisationsspannung. Ersetzt man ein Wasserstoffatom des Formaldehyds durch die Phenylgruppe, so sinkt das Potential von 1,38 V auf 1,25 V (Benzaldehyd). Durch Einführung einer weiteren Phenylgruppe wird die Depolarisationsspannung noch kleiner (Benzophenon 1,23 V).

Sind der CO-Gruppe eine Phenyl- und eine Alkylgruppe direkt benachbart, so kompensieren sich ihre Wirkungen annähernd, die Methylgruppe ist nur wenig stärker (Acetophenon 1,44 V).

Außerordentlich stark wird die Depolarisationsspannung durch Halogen beeinflußt. Abb. 9 zeigt drei Monohalogenderivate des Acetons.

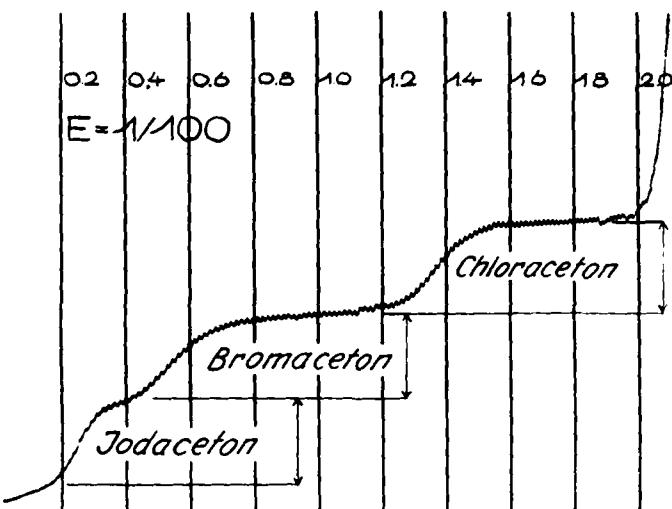


Abb. 9. Halogen-Derivate des Acetons.

Die Halogene in  $\alpha$ -Stellung zur CO-Gruppe wirken auf diese stark auflockernd, aus dem nicht reduzierbaren Aceton werden leicht reduzierbare Verbindungen. Die Einführung eines zweiten Halogens verstärkt die Wirkung des ersten (Chloraceton 1,13 V, symm. Dichloraceton 0,83 V).

Auch in aromatischen Verbindungen tritt eine derartige Auflockerung ein. Es zeigt sich, daß kernsubstituiertes Halogen die Depolarisationsspannung der nicht im Kern

sitzenden CO-Gruppe des Benzaldehyds beeinflußt. Die Stärke der Beeinflussung hängt von der Entfernung des Substituenten von der CO-Gruppe ab, daher ist orthoständiges Chlor stärker als metaständiges und dieses wieder stärker als paraständiges wirksam (o-Chlorbenzaldehyd 1,07 V, m-Chlorbenzaldehyd 1,12 V, p-Chlorbenzaldehyd 1,18 V, Benzaldehyd 1,27 V).

Diese wenigen Beispiele, die man in gleicher Weise für andere Gruppierungen, z. B. für die Nitrogruppe, anführen kann, zeigen, wie stark die polarographische Methode auf Konstitutionsunterschiede anspricht<sup>12)</sup>.

Bei vergleichenden Untersuchungen wäre die Kenntnis der Reduktionsprodukte von großer Wichtigkeit. Diese sind aber wegen der geringen tatsächlich reduzierten Substanzmenge nicht faßbar. Den einzigen Anhaltspunkt bildet die Stufenhöhe. Aus ihr kann man die Zahl der pro Molekül verbrauchten Wasserstoffatome annähernd ersehen.

Die Entwicklung der polarographischen Methode auf dem Gebiet der Konstitutionsermittlung ist noch keineswegs abgeschlossen. Trotzdem können wir schon heute sagen, daß neben den vielen anderen Anwendungsmöglichkeiten auch auf diesem Gebiet die Polarographie große Bedeutung erlangen kann. Es dürfte nur wenige andere physikalisch-chemische Methoden geben, durch die man die konstitutive Beeinflussung einer organischen Gruppe durch Substituenten so unmittelbar erfassen kann.

### Schrifttum.

(1) J. Heyrovsky in W. Böttgers Physikal. Methoden d. analyt. Chemie, 2. Teil, S. 261—322, Akadem. Verlagsges., Leipzig 1936. — (2) H. Antweiler, Z. analyt. Chem. 102, 385—393 [1935]. — (3) J. Heyrovsky, Mikrochemie 12, 25—64 [1933]. — (4) W. Kemula, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 37, 779—795 [1931]. — (5) S. Prát in E. Abderhaldens

<sup>12)</sup> Hierzu sei noch erwähnt, daß auch Malein- und Fumarsäure unter bestimmten Bedingungen eine verschiedene Depolarisationsspannung haben. Siehe Tabelle S. 295 in dem unter (1) genannten Werk.

Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. 3, Teil A 2, S. 1413—1442. 1930. — (6) G. Kucera, Ann. Physik 11, 529, 698 [1903]. — (7) J. Heyrovsky, Philos. Mag. J. Sci. 45, 303 [1923]. — (8) J. Heyrovsky u. M. Shikata, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 44, 496 [1925]. — (9) V. Majer, Mikrochemie 18, 74 [1935]. — (10) K. Suchy, Collection<sup>13)</sup> 3, 354 [1931]. — (11) J. Herman, ebenda 6, 37 [1934]. — (12) J. Pražler, ebenda 3, 406 [1931]. — (13) J. Heyrovsky u. S. Berezicky, ebenda 1, 19 [1929]. — (14) G. Kimura, ebenda 4, 492 [1932]. — (15) M. Tokuoka, ebenda 4, 444 [1932]. — (16) J. Heyrovsky u. V. Nejedly, ebenda 3, 126 [1931]. — (17) A. Rylíček, ebenda 7, 288 [1935]. — (18) L. Schwaer u. K. Suchy, ebenda 7, 25 [1935]. — (19) V. Vitek, Chim. et Ind. 29, 215 [1933]. — (20) D. Ilkovic u. G. Semerano, Collection 4, 176 [1932]. — (21) M. Shikata u. I. Tachi, Tab. S. 296 in dem unter (1) genannten Werk, ferner M. Shikata u. N. Hozaki, Mem. Coll. Agric. Kyoto Imp. Univ. Nr. 17 [1931], ferner M. Shikata, Trans. Faraday Soc. 21, 42, 53 [1925]. — (22) A. Winkel u. G. Proske, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 693—706, 1917—1929 [1936]. — (23) J. Smolér, Collection 2, 699 [1930]. — (24) M. Shikata, Mem. Coll. Agric. Kyoto Imp. Univ. Nr. 8 [1930]. — (25) G. Semerano, Gazz. chim. ital. 62, 959 [1932]. — (26) L. Schwaer, Collection 7, 326 [1935]. — (27) F. G. Jahoda, ebenda 7, 415 [1935]. — (28) J. Heyrovsky u. J. Smolér, ebenda 4, 521 [1932]. — (29) R. Brdicka, Mikrochemie 15, 167 [1934]. — (30) M. Shikata u. I. Tachi, Mem. Coll. Agric. Kyoto Imp. Univ. Nr. 17, Teil 10 [1931]. — (31) M. Shikata, ebenda Nr. 4 [1927]. — (32) J. Pech, Collection 6, 126 [1934]. — (33) K. Sandera u. B. Zimmermann, Z. Zuckerind. czechoslov. Republ. 53, 373 [1929]. — (34) B. Gosman u. J. Heyrovsky, J. Amer. Electrochem. Soc. 59, 249 [1931]. — (35) G. Proske, Z. Unters. Lebensmittel 71, 385 [1936]. — (36) S. Prát, Biochem. Z. 175, 268 [1926]. — (37) M. Shikata, Mem. Coll. Agric. Kyoto Imp. Univ. Nr. 4 [1927]. — (38) V. Majer, Z. analyt. Chem. 92, 321, 401 [1933]. — (39) J. Heyrovsky, Actualités scientifiques et industrielles. Nr. 90 [1934]. — (40) A. Frumkin u. B. Bruns, Acta physicochem. U. R. S. S. 1, 232 [1934]. — (41) K. Abresch, diese Ztschr. 48, 683 [1935]. — (42) W. Seidel, ebenda 48, 463 [1935]. — (43) B. Rayman, Collection 3, 300 [1931]. — (44) G. Semerano u. A. Chisini, Gazz. chim. ital. 63, 802 [1933]. [A. 151.]

<sup>13)</sup> Collection ist die Abkürzung für „Collection of Czechoslovak chemical communications“.

## Die elektrolytische Abscheidung des zweiwertigen Ytterbiums\*)

Von Dr.-Ing. ALFRED BRUKL

Institut für physikalische Chemie  
der Universität Freiburg i. Br.

Eingeg. 20. November 1936

Inhalt: Die elektrolytische Reduktion. — Die quantitative Bestimmung des Ytterbiums. — Die Gewinnung der Nachbarelemente Thulium und Cassiopeium. — Zusammenfassung

Vor kurzer Zeit berichtete ich über die elektrolytische Abscheidung des zweiwertigen Europiums und beschrieb die Bedingungen, unter welchen aus Gemischen der seltenen Erden mit befriedigender Ausbeute eine beträchtliche Anreicherung von Europium erzielt werden kann<sup>1)</sup>. Durch Wiederholung der Elektrolyse wurden reinste Europium-präparate in unerwartet kurzer Zeit gewonnen. Neben dem Europium sind aus den Untersuchungen von Matignon<sup>2)</sup>, Urbain<sup>3)</sup>, Jantsch<sup>4)</sup> und W. Klemm<sup>5)</sup> noch zweiwertige Verbindungen von Samarium und Ytterbium bekannt.

\*) Diese Untersuchung wurde am 15. Juni 1936 als Lösung der von der Auer-Forschungsstiftung für das Jahr 1936 ausgeschriebenen Preisaufgabe Nr. 2 eingesandt und am 10. Oktober 1936 mit dem Auer-Preis ausgezeichnet.

<sup>1)</sup> A. Brukl, diese Ztschr. 49, 159 [1936].

<sup>2)</sup> C. Matignon u. E. Casez, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 142, 83 [1906].

<sup>3)</sup> G. Urbain u. F. Bourion, ebenda 158, 1156 [1911].

<sup>4)</sup> G. Jantsch, H. Ruping u. W. Kunze, Z. anorg. allg. Chem. 161, 215 [1927]; G. Jantsch, Alber u. Grubitsch, Mh. Chem. 53/54, 307 [1929].

<sup>5)</sup> W. Klemm u. W. Schüth, Z. anorg. allg. Chem. 184, 353 [1929].

geworden. Samarium, das stets vom Europium begleitet wird, kann, wie ich zeigen konnte, unter günstigen Bedingungen in wäßriger Lösung bei Gegenwart von isomorphen zweiwertigen Sulfaten, z. B. von Europium oder Strontium, an der Quecksilberkathode reduziert werden und zur Abscheidung gelangen. Wegen der geringen Stabilität der zweiwertigen Samariumverbindungen eignete sich diese Reduktionsmethode bisher nicht zur Abtrennung dieses Elementes von den begleitenden seltenen Erden. Das Ytterbium, das in bezug auf die Beständigkeit der zweiwertigen Oxydationsstufe zwischen Europium und Samarium steht, wurde von Yntema<sup>6)</sup> auf die elektrolytische Reduktion in wäßriger Lösung geprüft, wobei die grüne Farbe des Ytterbium-II-Ions aufgefunden wurde. Obwohl eine Abscheidung beobachtet und eine kleine Menge von  $\text{YbSO}_4$  gewonnen wurde, sind die Bedingungen der elektrolytischen Reduktion nicht festgelegt worden. W. Prandtl<sup>7)</sup> hatte einige Jahre später die elektrolytische Reduktion des

<sup>6)</sup> L. F. Yntema, J. Amer. chem. Soc. 52, 2782 [1930] und R. W. Ball u. L. F. Yntema, ebenda 52, 4264 [1930].

<sup>7)</sup> W. Prandtl, Z. anorg. allg. Chem. 209, 13 [1932].