

enthielt, wie ein Vergleich mit dem auch unter Heizung aufgenommenen Reinspektrum des Öls beweist. Die stärksten Tetratin-Linien treten bei Heizung teilweise stärker, teilweise überhaupt erst hervor. Rein äußerlich zeigt das Spektrum des reinen Öls mit Heizung 24, das der ungeheizten Mischung 17 und das der geheizten Mischung 26 Linien.

### Zusammenfassung

Es wurden die Möglichkeiten und Grenzen der Methode gezeigt, die nach allem bisherigen ausbaufähig erscheint. Die Zahl der analysierten Öle ist schon groß. Ihre Herkunft erstreckte sich von den Kogasinsyntheseölen bis zu den Steinkohlen-Teerölen

und Ölschiefer-Schwerölen. Die dabei praktisch gewonnenen Ergebnisse gingen teilweise stark über die mit den bisherigen Methoden zu erreichenden hinaus.

*Herrn Professor Dr. J. Goubeau, Göttingen, danken wir aufrichtig dafür, daß er durch seine Gastfreundschaft in seinem Institut und selbstloseste Hilfe in jeder Beziehung diese Untersuchungen ermöglicht und gefördert hat. Desgleichen habe ich Herrn Dr. H. Koch, KWI für Kohleforschung, Mülheim/Ruhr, Herrn Dr. H. Kölbel und Herrn Dr. Ullmann, Rheinpreußen, Homberg/Ndrh. für ihre Unterstützung und ihr ständiges Interesse bestens zu danken.*

Eintrag am 1. März 1948.

[A 125]

## Über den Einfluß Maxima unterdrückender Zusätze bei der polarographischen Messing-Analyse

Von Dr. G. E. PROSKE, Berlin. Aus dem Laboratorium der Deka Pneumatik G. m. b. H., Berlin

### Einleitung

#### Problemstellung

Kolloide wie Leim oder Seife setzen die Grenzflächenspannung zwischen Quecksilber und wäßrigen Lösungen stark herab. Hierauf beruht die Unterdrückungswirkung derartiger Substanzen auf polarographische Maxima, die sehr wahrscheinlich durch Adsorptionserscheinungen entsteht. Der Mechanismus der Unterdrückungswirkung erklärt sich aus dem oberflächenaktiven Charakter der Zusatzstoffe, die ihrerseits, sofern sie an der Quecksilber-Tropfelektrode depolarisierend, also stufenerzeugend zu wirken vermögen, stark ausgeprägte Maxima hervorrufen.

Zu den Stoffen, die die Grenzflächenspannung des Quecksilbers oder richtiger seine Grenzflächenspannung gegen wäßrige Lösungen herabzusetzen vermögen, gehören gewisse aliphatische und aromatische Verbindungen, Alkaloide und Purin-Derivate, Farbstoffe und hochdisperse Kolloide. Weiter bemerkenswerterweise bestimmte Kationen, die aber nur Maxima bei negativeren Potentialen als -0,56 V zu unterdrücken vermögen, weil erst — gemäß der bekannten Elektrokapillarkurve des Quecksilbers — von diesem Potential ab das Quecksilber negativ geladen ist und somit anziehend auf Kationen zu wirken vermag. Die Wirksamkeit der Kationen wird nach Heyrovsky<sup>1)</sup> in erster Linie durch die Zahl ihrer Ladungen bestimmt. Demnach sind z. B.  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen wirksamer als  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen, und diese wiederum wirksamer als  $\text{K}^+$ -Ionen. Anionen können bei positiveren Potentialen als -0,56 V, bei denen das Quecksilber positiv geladen ist, ebenfalls einen Einfluß auf Maxima ausüben<sup>1)</sup>.

Bei diesen zahlreichen Möglichkeiten, die zur Maximum-Unterdrückung herangezogen werden können, müßte man annehmen, daß in jedem praktisch in Frage kommenden Analysenfall dieses Problem gemeistert werden kann. Nach dem Schrifttum bietet auch die in dieser Arbeit behandelte polarographische Messing-Analyse keine Schwierigkeiten<sup>2)</sup>.

Bei Anwendung der Analysenvorschrift auf einen Sonderfall — laufende Betriebskontrolle der Zusammensetzung von galvanischen Messing-Niederschlägen — zeigte sich jedoch die Unzulänglichkeit der bekannten Methoden am Auftreten zunächst unerklärlicher Schwierigkeiten. Sie bildeten den Ausgangspunkt für die im folgenden beschriebenen Untersuchungen.

Der auf einem Eisenblech als Probeplatte niedergeschlagene Messingfilm muß in Lösung gebracht und in dieser lediglich das prozentuale Verhältnis zwischen Kupfer und Zink ermittelt werden. Eine polarographische Bestimmung erschien hierfür besonders geeignet, da lediglich das Verhältnis der Höhen der Kupfer- und Zink-Stufen ermittelt zu werden brauchte. Sie führte jedoch sehr häufig zu falschen Werten und zwar, wie sich herausstellte, hauptsächlich wegen chemischer Reaktionen zwischen den zu bestimmenden Metallen oder auch nur einem von ihnen mit dem oberflächenaktiven Stoff, der zur Unterdrückung der Stufenmaxima unbedingt zugesetzt werden muß. Hierfür werden in der Literatur<sup>3)</sup> besonders gewisse Kolloide empfohlen, obwohl gleichzeitig darauf hingewiesen wird, daß es oft zu Bindungen derartiger hochmolekularer Systeme mit Schwermetallen kommt, was sich in der Stufenhöhe auswirkt und bis zum völligen Verschwinden der Stufe führen kann. Es wird dann geraten, in jedem Fall die Arbeitsvorschrift durch Eichkurven usw. gut zu erproben. Eine derartige Eichung kam nun in vorliegendem Fall nicht in Frage, denn es sollte ohne jede Umrechnung und ohne Anwendung von Eichkurven direkt aus dem Verhältnis der Stufenhöhen das prozentuale Kupfer-Zink-Verhältnis ermittelt werden.

Bei Kationen ist, sofern keine störende Nebenreaktion auftritt, dies ohne weiteres möglich. Die Höhe des polarographischen Diffusionsstromes ist für normal verlaufende Elektrodenvorgänge bei den verschiedensten Kationen (und auch anderen Depolarisatoren) nach Ikkovic<sup>4)</sup> bei gleicher Konzentration und gleicher

Tropfelektrode nur von ihrer Wertigkeit und Diffusionskonstanten abhängig, praktisch also gleich oder im stöchiometrischen Verhältnis der Valenzstufen:

$$i_D = 0,627 n F C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

$i_D$  = Diffusionsstrom  $t$  = Tropfzeit des Quecksilbers  
 $F$  = elektrochem. Äquivalent  $n$  = Wertigkeit  
 $D$  = Diffusionskonstante  $C$  = Konzentration des Depolarisators  
 $m$  = Ausströmungsgeschwindigkeit des Quecksilbers

Beim Kupfer und Zink kann man in ammoniakalischer Lösung aber nicht mit den freien Ionen rechnen, sondern mit den Komplexen  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$  und  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2-}$ <sup>5)</sup>. Wie weit sich diese Komplexe in ihren Diffusionskonstanten von einander unterscheiden, ist nicht bekannt. Wahrscheinlich sind die Unterschiede nicht groß. Außerdem geht die Diffusion nur als  $\sqrt{D}$  in die Diffusionsstromformel ein.

Die Praxis hat gezeigt, wie schwierig eine Lösung dieser einfach erscheinenden Aufgabe bei Verwendung der empfohlenen Zusatzmittel ist. Fast in allen Fällen trat eine Beeinflussung der Stufenhöhen oder der Stufenform ein, über deren Größe bisher in der Literatur keine quantitativen Angaben zu finden sind. Immerhin weist schon Heyrovsky<sup>6)</sup> darauf hin, daß in manchen Lösungen die stöchiometrischen Verhältnisse der Stufenhöhen bei den Reduktions- und Abscheidungsvorgängen nicht genau aufrechterhalten sind. Eine derartige Anomalie wurde bei den Stufen von Chrom-Lösungen in überschüssigem Ammoniak von M. Voriskova<sup>7)</sup> bemerkt, aber nicht näher untersucht. Es erschien daher angebracht, in systematischen Reihenuntersuchungen wenigstens für einige Zusatzstoffe diese Lücke zu schließen und dabei Hinweise für eine günstige Analysen-Gestaltung zu gewinnen.

Die Auswahl des Untersuchungsmaterials ist zunächst nur nach folgenden Gesichtspunkten vorgenommen worden:

1. Größtmögliche Wirksamkeit bei der Unterdrückung der Maxima,
2. günstiger Einfluß auf die Kurvenform (abgesehen von den Maxima) zur Erhöhung der Genauigkeit bei der Auswertung,
3. möglichst geringe Beeinflussung des Cu-Zn-Verhältnisses.

Eine exakte Erfüllung dieser Forderungen erwies sich als sehr schwer, mit den im Schrifttum angegebenen Vorschriften als unmöglich (besonders 3).

Für die polarographischen Untersuchungen wurde eine Messing-Stammlösung verwendet, die nach dem gleichen Verfahren hergestellt wurde, nach dem im normalen Analysengang die Messinglösung gewonnen wird, um die gleiche Art und Menge an Fremd-Ionen in der Lösung zu haben.

### Abziehen des Messing-Niederschlags vom Grundmetall

Eine etwa 2 mm starke Eisenplatte mit einer Oberfläche von etwa  $10 \times 10$  cm wird als Probeplatte verwendet. Nach erfolgter Vermessung wird sie deplattiert, indem sie in einer Entwicklerschale mit  $30 \text{ cm}^3$  der folgenden Lösung behandelt wird:

100 cm<sup>3</sup> Ammoniak 25%ig

5 g Ammonnitrat

10 cm<sup>3</sup> Wasserstoffsuperoxyd 15%ig.

<sup>1)</sup> M. v. Stackelberg u. H. v. Freyhold, Z. Elektrochem. 46, 125 [1940]; J. Bjerrum, Kgl. Danske Videns. Selsk. mat.-Fysiske Medd. 11, 5 (1931) 11, 10 (1932), 12, 15 (1934).

<sup>2)</sup> Vgl. Fußnote 1 S. 269.

<sup>3)</sup> Vgl. Fußnote 1 S. 24.

<sup>4)</sup> Collect. Trav. chim. tchèques, 11, 580 [1939].

Der Vorratslösung aus Ammoniak und Ammoniumnitrat wird erst kurz vor Analysenbeginn das Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt. Schaukelt man während der Deplattierung, die unter kräftiger Gasentwicklung vorstatten geht, die Schale wie beim photographischen Entwickeln hin und her, dann ist der Messingniederschlag in höchstens 2 min vollständig gelöst, ohne das Grundmetall (Eisen) irgendwie anzugreifen. Die so erhaltene Messinglösung wird etwa 2–3 min lang gekocht und dann im Meßkolben auf ein bestimmtes Volumen gebracht.

Das beschriebene neue Deplattierungsverfahren hat sich als sehr brauchbar erwiesen. Es hat gegenüber anderen bekannten Verfahren, bei denen man sich z. B. eines Zusatzes von Trichloressigsäure bedient, um mit Ammoniak einen Messing-Niederschlag schnell in Lösung zu bekommen, den Vorteil, keine die polarographische Aufnahme von Messing störenden Lösungsbestandteile zu hinterlassen. (Die Reste des polarographisch wirksamen  $H_2O_2$  sind durch das Kochen zerstört worden.)

Mit Hilfe derartig gewonnener Messinglösungen wurde eine Stammlösung hergestellt, die titrimetrisch geeicht wurde und mit der dann die folgenden Untersuchungen ausgeführt wurden.

### Einfluß von Hochpolymeren

#### Gelatine

20 g Gelatine wurden mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser in mehrstündigem Stehen angesäuert und dann unter Erwärmung aufgelöst. Zu dieser Lösung wurden 20 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure zugesetzt. Mit Wasser wurde auf 1 l verdünnt.

Mit der 2%igen und einer daraus hergestellten 0,2%igen Lösung wurden folgende polarographische Ansätze durchgemessen:

10 cm<sup>3</sup> Messinglösung  
x cm<sup>3</sup> (0 bis 10) Gelatine-Lösung  
(40-x) cm<sup>3</sup> Zusatzelektrolyt I

#### Zusatzelektrolyt I:

100 cm<sup>3</sup> Ammoniak proz., 100 g Natriumsulfat kryst., 900 g Wasser.

Die beste Stufenausprägung erhält man bei Ansätzen mit sehr wenig Gelatine-Zusatz. In ihnen ist deutlich der Übergang der  $Cu^{2+}$ - in die  $Cu^+$ -Stufe zu erkennen und damit der Stufenanfang der für die Auswertung ausschließlich verwendeten  $Cu^+$ -Stufe. Mit steigender Gelatine-Konzentration wird aber dieser Stufenanfang immer unschärfer, ohne wie bei anderen Kolloiden dazu zu führen, daß die beiden Cu-Stufen völlig zu einer verschmiert werden.

Die Auswertung der Polarogramme ergibt die in Bild 1 dargestellte Kurve I. Die Konzentration der Gelatine ist auf das Gesamt-Lösungsvolumen bezogen.

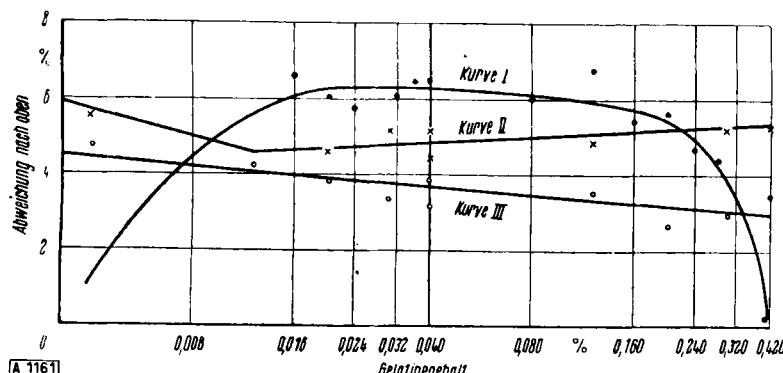


Bild 1  
Abhängigkeit des polarographisch ermittelten Kupfer-Zink-Verhältnisses von der Gelatine-Konzentration bei verschiedenen Zusatzelektrolyten  
Kurve I: mit Zusatzelektrolyt I  
Kurve II: mit Zusatzelektrolyt II  
Kurve III: mit konz. Ammoniak als Zusatzelektrolyt.

Über den weiten untersuchten Konzentrations-Bereich ist nur bei ganz niedrigen und ganz hohen Gelatine-Zusätzen eine hinreichende Annäherung an den richtigen Wert festzustellen, in allen anderen Fällen erhält man viel zu hohe Werte.

Stellt man die auf gleiche Galvanometer-Empfindlichkeit und gleiche Temperatur umgerechneten absoluten Stufenhöhen in Abhängigkeit vom Gelatine-Zusatz als Kurve dar (Bild 2), so zeigt sich, daß merkwürdigerweise die Cu- und Zn-Stufe durch die Gelatine in entgegengesetzter Richtung beeinflußt werden: Die Zn-Stufe wird verkleinert, die Cu-Stufe vergrößert. Ebenso merkwürdig ist, daß bei sehr hohen Gelatine-Zusätzen sowohl die Cu- als auch die Zn-Stufe wieder dem richtigen Wert zustreben.

Da bei sehr kleinen und sehr hohen Gelatine-Zusätzen der richtige Wert fast erreicht wird, lag es nahe, daraufhin den untersuchten Konzentrationsbereich nach oben und unten zu erweitern. Mit geringeren als den verwendeten Gelatine-Zusätzen

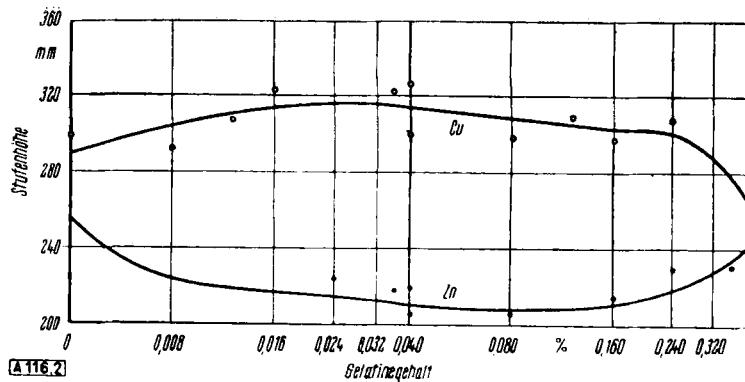


Bild 2  
Auf gleiche Versuchsbedingungen umgerechnete absolute Stufenhöhen in Abhängigkeit vom Gelatine-Zusatz

kann man aber wegen der dann auftretenden Maxima nicht arbeiten, die schon bei Zusatz von 1 cm<sup>3</sup> 0,2%iger Gelatine-Lösung schwach in Erscheinung traten. Arbeitet man mit mehr Gelatine, als in 10 cm<sup>3</sup> 2%iger Lösung enthalten ist, so wird die Kurvenauswertung dadurch erschwert, daß das Ende der Kupfer-Stufe unscharf wird. Auch die teilweise erheblichen Streuungen der Werte in Bild 1 sind durch schlechte Auswertbarkeit hervorgerufen, in diesen Fällen allerdings, wie schon erwähnt, infolge eines unscharfen Kupfer-Stufenanfangs.

Zu den vorliegenden Ergebnissen konnte man einwenden, sie seien maßgeblich durch den Zusatzelektrolyten bestimmt, der nicht, wie sonst allgemein üblich, neben Ammoniak ein Ammonsalz, meist  $NH_4Cl$ , enthält, das wegen seiner Pufferwirkung von Wichtigkeit sein kann. Diesem Einwand wurde dadurch begegnet, daß die Gelatine-Untersuchungen mit folgendem Zusatzelektrolyten wiederholt wurden:

#### Zusatzelektrolyt II:

100 cm<sup>3</sup> Ammoniak 25%ig, 200 g Ammoniumperchlorat, 900 g Wasser.

Chlorid-Ionen, wie sie der bekannte Grundlösungsansatz von Hohn<sup>8)</sup> enthält, wurden absichtlich vermieden, da sie nach Stackelberg und Freyhold<sup>9)</sup> mit Cu-Ionen Komplikationen bringen können.

Das Perchlorat ist besonders günstig, da es anodisch erst bei verhältnismäßig hohen Spannungen entladen wird und dadurch einen deutlichen Beginn der Cu-Stufe ermöglicht. Die Stufenausprägung ist bei Verwendung dieses Elektrolyten im ganzen besser als mit Zusatzelektrolyt I, insbesondere bleibt auch bei hohen Gelatine-Konzentrationen der Cu-Anfang scharf. Wie Bild 1 zeigt, ist aber der Cu-Wert annähernd über den ganzen Konzentrationsbereich um etwa 5% zu hoch.

Eine weitere Untersuchungsreihe mit Gelatine wurde schließlich in Auswertung der in den folgenden Abschnitten beschriebenen Messungen nachträglich ausgeführt. Es wurde mit folgendem polarographischen Ansatz gearbeitet:

2 cm<sup>3</sup> Messinglösung  
x cm<sup>3</sup> (0 bis 10 cm<sup>3</sup>) Gelatine-Lösung 0,2 und 2%ig  
(40-x) cm<sup>3</sup> Ammoniak 25%ig.

Die mit diesen Ansätzen erhaltenen in Bild 1 wiedergegebenen Werte sind den mit Zusatzelektrolyt II erhaltenen ähnlich, mit steigender Gelatine-Menge ist zwar ein geringes Absinken zu erkennen, im ganzen betrachtet jedoch liegen die Werte alle um etwa 3,5% zu hoch.

Bedenkt man nun noch, daß sich Gelatine-Lösungen wie fast jede Lösung einer hochmolekularen Substanz bei längerem Stehen verändern, dann wird klar, daß derartige Substanzen als Zusatzkolloid im vorliegenden Fall kaum geeignet sind. Trotzdem sind noch einige weitere z. T. viel verwendete und empfohlene Kolloide auf ihre Brauchbarkeit untersucht worden.

#### Leim

20 g Perlleim wurden in 100 cm<sup>3</sup> Wasser über Nacht gequollen, unter Erwärmung gelöst und nach dem Abkühlen mit Wasser auf 1 l aufgefüllt.

#### Polarographischer Ansatz:

10 cm<sup>3</sup> Messinglösung, x cm<sup>3</sup> (0 bis 10) Leimlösung,  
(40-x) cm<sup>3</sup> Zusatzelektrolyt I.

<sup>8)</sup> Chemische Analysen mit dem Polarographen, Springer, Berlin 1937.  
<sup>9)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 46, 125 [1940].

Die mit 0,2 und 2%iger Leimlösung erhaltenen Kurven ähneln, wie zu erwarten, stark den mit Gelatine gleicher Konzentration erhaltenen. Auch das bei der Gelatine über schlechte Auswertbarkeit des Kupfer-Stufen-Anfanges gesagte gilt bei Verwendung von Leim genau so.

Die Unterdrückungswirkung auf Maxima scheint bei Leim etwas schwächer als bei Gelatine zu sein. Die Abweichungen vom richtigen Wert sind beträchtlich größer als bei Verwendung von Gelatine, eine weitere Beschäftigung mit diesem Kolloid erschien daher wenig aussichtsreich.

### Casein

Das Casein wurde bei 60° in konz. Ammoniak gelöst. Als Zusatzelektrolyt diente konz. Ammoniak.

### Polarographischer Ansatz:

2 cm<sup>3</sup> Messinglösung, x cm<sup>3</sup> (0 bis 10) Casein-Lösung, (40-x) cm<sup>3</sup> konz. Ammoniak.

Bereits 5 cm<sup>3</sup> 0,2 p oz. Casein-Lösung genügten zur restlosen Maxima-Beseitigung. Bei geringeren Zusätzen (1 cm<sup>3</sup>) tritt nur bei der Zn-Stufe ein Maximum auf. Der Verlauf der Strom-Spannungs-Kurve ähnelt sehr dem von gelatine-haltigen Lösungen. Bei Verwendung 0,2 p oz. Casein-Lösungen liegt der Cu-Prozentsatz um etwa 3% zu hoch. Mit steigender Casein-Konzentration wird die Abweichung zunächst geringer, um dann bei noch höheren Konzentrationen wieder anzusteigen. Bei keinem anderen oberflächenaktiven Zusatz ließ sich eine Varierung seiner Konzentration in derartig weiten Grenzen ohne Beeinträchtigung der Stufen-Auswertbarkeit durchführen wie beim Casein.

### Tylose (Methylcellulose)

Zunächst wurde eine 10proz. Tylose-Paste hergestellt, indem zu 20 g Tylose 180 g H<sub>2</sub>O hinzugeführt wurden. Diese Paste wurde über Nacht auf etwa 0° herabgekühlt und dann am nächsten Tage bei Zimmertemperatur unter ständigem Rühren langsam auf 1 l weiter verdünnt. Eine derartige Lösung ist wenig stabil. Bei längerem Stehen fällt ein Teil der Tylose wieder aus. Filtert man die Fällung ab, so bildet sich in der klaren Lösung in wenigen Tagen ein neuer Niederschlag.

Verdünntere Lösungen (z. B. 0,4 proz.) sind stabiler, ihre Unterdrückungswirkung reicht jedoch nicht aus. So traten bei Zugaben von 6 cm<sup>3</sup> 0,4 p oz. Tylose-Lösung noch Maxima auf.

### Polarographischer Ansatz:

10 cm<sup>3</sup> Messinglösung, x cm<sup>3</sup> (0 bis 10) Tylose-Lösung, (40-x) cm<sup>3</sup> Zusatzelektrolyt I.

Bei geeigneter Tylose-Konzentration erhält man gut ausgeprägte Stufen.

Die Tylose ist die erste untersuchte Substanz, mit der in einem gewissen Konzentrationsbereich richtige Werte erhalten werden. Dieser Bereich ist aber so schmal, daß bei der Veränderlichkeit der Tylose-Lösung seine Einhaltung nicht gewährleistet werden kann.

### Polyviol (Polyvinylalkohol)

In die Untersuchung hochmolekularer Substanzen wurde auch der bisher für polarographische Zwecke nicht verwendete Polyvinylalkohol einbezogen, der trotz seines hohen Molekulargewichtes in Wasser gut löslich ist und von dem man erhoffen konnte, daß er eine geringere Neigung zu Reaktionen mit Metallionen besitzen würde als die vorher untersuchten Stoffe. Diese Hoffnung erwies sich als trügerisch. Immerhin ließen die Ergebnisse weitere Untersuchungen in der Gruppe der Alkohole als lohnend erscheinen und zwar wegen der bei Hochpolymeren auftretenden Schwierigkeiten an niederpolymeren Vertretern, die im dritten Teil dieser Arbeit behandelt sind.

20 g Polyviol-Lösung wurden mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser kalt angequollen, durchgerührt, bis zur völligen Lösung erwärmt und auf 1 l aufgefüllt.

### Polarographischer Ansatz:

10 cm<sup>3</sup> Messinglösung, x cm<sup>3</sup> (0 bis 10) Polyviol-Lösung, (40-x) cm<sup>3</sup> Zusatzelektrolyt I.

0,2%ige Polyviol-Lösung gab keine maximafreien Stufen. Mit 2%iger Lösung erhält man bei Zusätzen von 3–10 cm<sup>3</sup> ganz gut auswertbare Stufen, die aber durchweg um 1–2% im Cu-Prozentsatz zu hoch liegen. Außerdem sind alle mit 2%igem Polyviol hergestellten Lösungen getrübt und enthalten einen flockigen Niederschlag eines Teiles des Polyvinylalkohols.

Auch bei 1proz. Polyviol-Lösungen fiel das Kolloid z. T. noch aus, selbst bei Zugaben von nur 2 cm<sup>3</sup>. Bei diesem niedrigen

Kolloidzusatz tritt gerade noch kein Maximum auf, der gefundene Cu-Wert ist aber viel zu hoch. Erwähnt sei als Unterschied von den übrigen untersuchten Hochpolymeren, daß Polyvinylalkohol das Zn-Stufenmaximum stärker unterdrückt als das Cu-Stufenmaximum.

Als Gesamtergebnis der Untersuchungen mit Hochpolymeren kann festgestellt werden, daß in den fraglichen Konzentrations-Bereichen in den meisten Fällen das Cu-Zn-Verhältnis in ammoniakalischer Lösung nicht durch das Verhältnis der Stufenhöhen bestimbar ist. Dies gilt zum mindesten für die eingangs angegebenen Zusatzelektrolyte. Eine exakte Festlegung auf die Kolloid-Konzentrationen, bei denen richtige Werte erhalten werden, ist wegen der Veränderlichkeit der wässrigen Lösungen der Hochpolymeren nicht möglich.

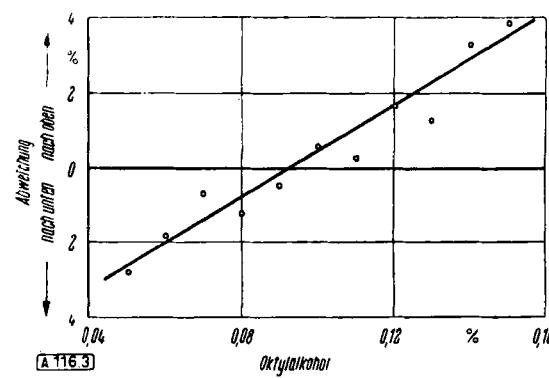
### Einfluß von Alkoholen

Polyvinylalkohol hatte sich an sich als wirksamer Stoff für die Unterdrückung von Maxima erwiesen. Sofern dies nicht nur auf seinen hochpolymeren Charakter, sondern auch auf seine Alkohol-Natur zurückzuführen ist, mußten auch niederpolymer Alkohole wirksam sein. Besonders reizvoll erschien der sek. Octylalkohol wegen seiner Anti-Schaumwirkung.

### Sekundärer Octylalkohol

Wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser wurde dieser Alkohol als 0,5 proz. Lösung in Methanol angewandt. Sein Einfluß auf die Stromspannungskurve des Messings ist erstaunlich groß.

Die Abscheidung des Cu beginnt erst sehr spät, so daß es zur Ausbildung eines für die Auswertung sehr günstigen waagerechten Kurvenastes vor der Cu-Stufe kommt. Die beiden Cu-Stufen sind zu einer zusammengedrängt und diese ist völlig frei von einem Maximum. Bei der Zn-Stufe dagegen tritt ein hohes Maximum auf, daß auch durch erhöhten Zusatz von sek. Octylalkohol nicht verschwand. Wohl aber ließ es sich leicht durch Veränderung des Zusatzelektrolyten beseitigen. An Stelle von Ammoniak wurde Natronlauge verwandt, wodurch allerdings die Elektrolyt-Verhältnisse grundlegend geändert werden. Neben den gut ausgeprägten Cu- und Zn-Stufen tritt bei etwa 1,4 Volt eine Fremdstufe auf, die aber die Auswertung nicht stört. Schwerwiegender ist, daß man nur bei einer ganz bestimmten Menge sek. Octylalkohols den richtigen Cu-Wert erhält. Geringe Abweichungen nach oben und unten, wie sie bei Betriebskontrolluntersuchungen vorkommen können, führen zu Fehlern (Bild 3).



Abhängigkeit des polarographisch ermittelten Cu-Zn-Verhältnisses von der Höhe des Zusatzes an sek. Octylalkohol

### Primärer Butylalkohol

#### Polarographischer Ansatz:

10 cm<sup>3</sup> Messinglösung, x cm<sup>3</sup> (0 bis 10) Butylalkohol (gelöst in Methanol), (40-x) cm<sup>3</sup> konz. Ammoniak.

Als 0,5proz. Lösung in Methanol gab der Alkohol selbst bei Zusätzen von 10 cm<sup>3</sup> keine maximafreien Polarogramme: es ist nur ersichtlich, daß auch dieser Alkohol das Cu-Stufen-Maximum wesentlich stärker als das Zn-Stufen-Maximum erniedrigt. Bei Zusätzen von 5–10 cm<sup>3</sup> 5proz. Butylalkohol in Methanol wurden sehr gut ausgeprägte, maxima-freie Cu-Stufen erhalten, während die Zn-Stufen nach wie vor sehr hohe Maxima zeigten.

Auch durch Erhöhung der Butylalkohol-Konzentration auf das Zehnfache ließ sich das Zn-Stufen-Maximum nicht beseitigen. Durch Übergang zu Natronlauge als Zusatzelektrolyt ließ sich

dieses Maximum zwar glatt unterdrücken, die resultierenden Stufen waren jedoch für eine Auswertung nicht geeignet, insbesondere wegen der flachen, schlecht ausgeprägten Zn-Stufe.

### Glycerin

Polarographischer Ansatz:

2 cm<sup>3</sup> Messinglösung, x cm<sup>3</sup> (0 bis 10) Glycerin,  
(48-x) cm<sup>3</sup> konz. Ammoniak.

Glycerin verhält sich ähnlich wie die bereits behandelten Alkohole. Das Cu-Stufenmaximum wird gut unterdrückt, das Zn-Stufenmaximum dagegen sehr wenig. Beim Glycerin machte sich der Vorteil besonders deutlich bemerkbar, der auch gelegentlich bei anderen Zusatzstoffen aufgetreten ist, daß Viskositäts-Erhöhungen der Untersuchungslösung ruhigere, glattere Kurven ergeben.

### Einfluß von stickstoff-haltigen Basen

In der Einleitung war schon auf die oberflächenaktiven Eigenschaften basisch reagierender Stoffe, wie Alkaloiden, hingewiesen worden. Da fast alle vorliegenden Untersuchungen in ammoniakalischer Lösung ausgeführt wurden, sich also eines basisch reagierenden Zusatzelektrolyten bedienten, schien es angebracht, den Ammoniak-Zusatz in weiten Grenzen zu variieren und gegebenenfalls auch andere stickstoff-haltige Basen in die Untersuchung einzubeziehen.

### Ammoniak

Es wurde folgende Untersuchungsreihe durchgeführt:

von 25 bis 1 cm<sup>3</sup> Messinglösung, von 25 bis 49 cm<sup>3</sup> Ammoniak 25proz.,  
(Gesamtvolumen stets 50 cm<sup>3</sup>)

Die Höhe der Maxima, die bei der zweiten Cu-Stufe und bei der Zn-Stufe auftreten, in Abhängigkeit vom Ammoniak-Zusatz ist in Bild 4 dargestellt.

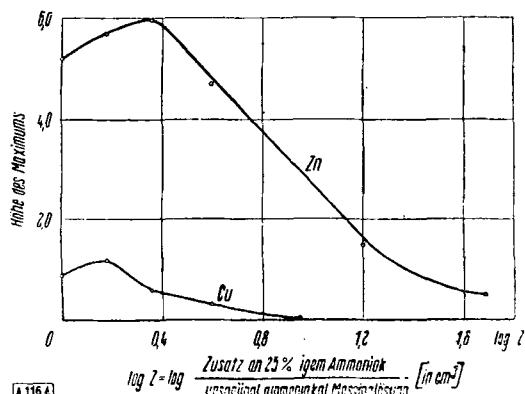


Bild 4. Höhe polarographischer Maxima der Cu- und Zn-Stufe in Abhängigkeit vom Ammoniak-Zusatz

Da die Stufenhöhe entsprechend dem steigenden Ammoniak-Zusatz abnimmt, sind die Werte in Bild 4 auf gleiche Stufenhöhe umgerechnet. Es nimmt nicht nur das positive Cu-Maximum, sondern auch das negative Zn-Maximum mit steigendem Ammoniak-Zusatz stark ab. Im Sinne der Heyrovskyschen Theorie wäre dies mit dem großen Überschuß an undissoziiertem elektrisch neutralem Ammoniumhydroxyd zu erklären, das wie viele alkalisch reagierende Stoffe eine gewisse Depressionswirkung auf Maxima ausübt.

Bei dem benutzten 25proz. Ammoniak ist der dissozierte Anteil klein, womit die gleichzeitige Depression des positiven Cu- und des negativen Zn-Maximums verständlich wird. Im Einklang hiermit ist die Abnahme der Grenzflächenspannung zwischen Elektrolyt und Quecksilber mit steigendem Ammoniak-Zusatz.

Diese Ergebnisse gaben Veranlassung, die Zusammensetzung des polarographischen Lösungsansatzes für die weiteren Untersuchungen zu ändern.

#### Alter Ansatz:

10 cm<sup>3</sup> Messinglösung  
x cm<sup>3</sup> (0 bis 10 cm<sup>3</sup>) oberflächenaktiver Zusatz  
40-x cm<sup>3</sup> Zusatzelektrolyt I

#### Neuer Ansatz:

2 cm<sup>3</sup> Messinglösung  
x cm<sup>3</sup> (0 bis 10 cm<sup>3</sup>) oberflächenaktiver Zusatz  
48-x cm<sup>3</sup> Ammoniak 25proz.

Die günstige Wirkung von Ammoniak veranlaßte weitere Untersuchungen stickstoff-haltiger Basen.

### Tetramethylammoniumhydroxyd

Polarographischer Ansatz:

2 cm<sup>3</sup> Messinglösung  
x cm<sup>3</sup> (0 bis 10 cm<sup>3</sup>) 10proz. Lösung von Tetramethylammoniumhydroxyd in Wasser  
(48-x) cm<sup>3</sup> Ammoniak 25proz.

Schon 1 cm<sup>3</sup> der Tetramethylammoniumhydroxyd-Lösung unterdrückt das Maximum der Cu-Stufe vollständig, das der Zn-Stufe erst Zusätze von 4-5 cm<sup>3</sup>. Es treten zwei Cu-Stufen auf, alle Stufen sind gut ausgeprägt. Durch keinen anderen Zusatz ist der Kupfer-Wert derartig stark verschoben worden wie durch Tetramethylammoniumhydroxyd (in nur 10%iger Lösung):

1 cm<sup>3</sup> Zusatz (obiger Ansatz) ergibt + 4,3% Abweichung des Kupferwertes  
5 cm<sup>3</sup> Zusatz " " " + 7,6% " " "  
10 cm<sup>3</sup> Zusatz " " " + 10,5% " " "

Diese starken Abweichungen entstehen, weil mit steigendem Gehalt an Tetramethylammoniumhydroxyd die Zink-Stufe kleiner wird, während die Cu-Stufe konstant bleibt. Es muß daher eine starke Beeinflussung des Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>-Komplexes angenommen werden, für die zunächst keine Erklärung gegeben werden kann.

### Pyridin

Polarographischer Ansatz:

2 cm<sup>3</sup> Messinglösung, x cm<sup>3</sup> (0 bis 10 cm<sup>3</sup>) Pyridin,  
48-x cm<sup>3</sup> Ammoniak 25proz.

Die Unterdrückungswirkung auf das Cu-Stufen-Maximum ist groß, schon 1 cm<sup>3</sup> Pyridin genügt zu seiner völligen Unterdrückung, während das Zn-Stufen-Maximum erst bei einer Zusage von 9-10 cm<sup>3</sup> verschwindet.

Ein derartig hoher Zusatz beeinträchtigt aber die Stufen-Auswertung, da der Diffusionsstrom am Ende der Zn-Stufe nicht konstant ist, sondern ansteigt. Bei allen Pyridin-haltigen Stufen ist der Anfang der zweiten Cu-Stufe gut ausgeprägt.

Somit sind kleine Pyridin-Zusätze günstig, ohne jedoch eine vollständige Lösung des Problems zu ermöglichen.

### Triäthanolamin

Polarographischer Ansatz wie beim Tetramethylammoniumhydroxyd. Da das Triäthanolamin außerordentlich stark Maxima unterdrückt, wurde es vorwiegend als verdünnte Lösung in konz. Ammoniak verwandt. Schon bei Zusatz von 2,5 cm<sup>3</sup> 10proz. Triäthanolamin-Lösung werden die Maxima der Cu- und Zn-Stufe unterdrückt.

Nur im Gebiet sehr kleiner Triäthanolamin-Zusätze weicht der polarographische Verhältniswert deutlich vom Titrationswert ab, in allen anderen Gebieten ist die Übereinstimmung gut. Da das Triäthanolamin auch bei hohen Konzentrationen keine Fremdstufen erzeugt, ist es als besonders geeignet für die Unterdrückung polarographischer Maxima in bestimmten Fällen anzusehen. Aus diesem Grunde wurde es, mit gutem Ergebnis, für die Betriebskontrolle von galvanischen Messingbädern eingesetzt.

Nach diesen Ergebnissen sollte man allgemein bei polarographischen Arbeiten mehr als bisher den oberflächenaktiven Zusätzen Aufmerksamkeit widmen. Bei quantitativen Messungen können leicht von dieser Seite Ungenauigkeiten und Schwankungen herrühren. Im Falle der Messing-Analyse hat sich erst nach vielen vergeblichen Bemühungen ein Ansatz finden lassen, der allen Anforderungen genügte. Er sollte auch dann Verwendung finden, wenn es nicht nur auf das Cu-Zn-Verhältnis ankommt, sondern wenn man die Absolut-Werte dieser Stoffe braucht. Seine Zusammensetzung ist:

2 cm<sup>3</sup> ammoniakalische Untersuchungslösung  
8 cm<sup>3</sup> 10%ige Lösung von Triäthanolamin in 25proz. Ammoniak  
40 cm<sup>3</sup> Ammoniak 25proz. Eingeg. am 18. Mai 1948. [A 116]

### Berichtigung

In unserer Arbeit *W. Diemair und J. Koch „Beitrag zur Kenntnis der Hefephosphatide“* diese Ztschr. 60, 155 [1948], ist uns ein Fehler unterlaufen. Es muß hier auf Seite 156, Tab. 1 heißen:

#### P : N Verhältnis

Toq-Hefe 1 : 4,81  
Waldhofhefe 1 : 5,30

*W. Diemair und J. Koch.*