

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 cm³ Messinglösung, x cm³ (0 bis 10) Glycerin,
(48-x) cm³ 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 bedienen, 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 cm³ Messinglösung, von 25 bis 49 cm³ Ammoniak 25proz.,
(Gesamtvolumen stets 50 cm³)

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.

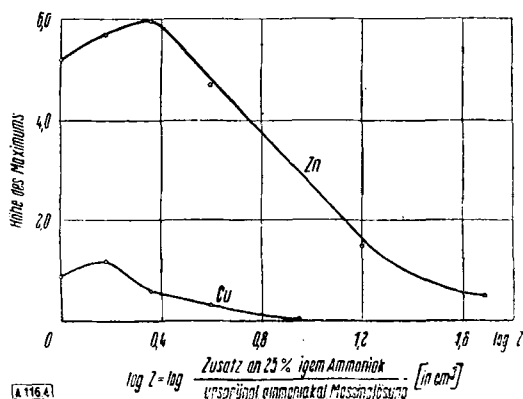


Bild 4. Höhe polarographischer Maxima der Cu- und Zn-Stufe in Abhängigkeit vom Ammoniak-Zusatz

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 dissoziierte 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 cm³ Messinglösung
x cm³ (0 bis 10 cm³) oberflächenaktiver Zusatz
40-x cm³ Zusatzelektrolyt I

Neuer Ansatz:

2 cm³ Messinglösung
x cm³ (0 bis 10 cm³) oberflächenaktiver Zusatz
48-x cm³ Ammoniak 25proz.

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

Tetramethylammoniumhydroxyd

Polarographischer Ansatz:

2 cm³ Messinglösung
x cm³ (0 bis 10 cm³) 10proz. Lösung von Tetramethylammoniumhydroxyd in Wasser
(48-x) cm³ Ammoniak 25proz.

Schon 1 cm³ der Tetramethylammoniumhydroxyd-Lösung unterdrückt das Maximum der Cu-Stufe vollständig, das der Zn-Stufe erst Zusätze von 4-5 cm³. 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 ³ Zusatz (oberer Ansatz) ergibt + 4,3% Abweichung des Kupferwertes			
5 cm ³ Zusatz	„	„	+ 7,6% „ „ „
10 cm ³ 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(NH₃)₆-Komplexes angenommen werden, für die zunächst keine Erklärung gegeben werden kann.

Pyridin

Polarographischer Ansatz:

2 cm³ Messinglösung, x cm³ (0 bis 10 cm³) Pyridin,
48-x cm³ Ammoniak 25proz.

Die Unterdrückungswirkung auf das Cu-Stufen-Maximum ist groß, schon 1 cm³ Pyridin genügt zu seiner völligen Unterdrückung, während das Zn-Stufen-Maximum erst bei einer Zugabe von 9-10 cm³ 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 cm³ 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 genügt. 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 cm³ ammoniakalische Untersuchungslösung
8 cm³ 10%ige Lösg. von Triäthanolamin in 25proz. Ammoniak
40 cm³ 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.