

Polarographische Untersuchungen in organischen Lösungsmitteln

1. Teil: Aufnahme einwandfreier Polarogramme

Von Dr. W. HANS und Dipl.-Chem. F. von STURM, Bonn

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

Viele organische Substanzen können nur in organischen Lösungsmitteln polarographisch bestimmt werden. Bisher sind jedoch nur wenige spezielle Analysenvorschriften angegeben worden. Die allgemeine Anwendung der Polarographie in organischen Lösungsmitteln setzt die Entwicklung von Arbeitsmethoden voraus, die die Aufnahme auswertbarer Stromstärke-Spannungskurven ermöglichen. Als äußerst schwierig erweist sich hierbei die Dämpfung der Maxima. Es werden Arbeitsmethoden angegeben und die Ergebnisse der Versuche mit geeigneten Dämpfern beschrieben.

Einleitung

Polarographische Bestimmungen in wässrigen Lösungen beschränken sich auf Substanzen, die in Wasser löslich sind und mit Wasser nicht reagieren. Der Anwendungsbereich der Polarographie kann aber bedeutend erweitert werden — vor allem auf die organische Chemie — wenn neben Wasser andere geeignete Lösungsmittel verwandt werden.

Das Zusetzen von organischen Flüssigkeiten zum wässrigen Ansatz wurde mehrfach empfohlen, um die Löslichkeit von organischen Depolarisatoren zu erhöhen. Die Zahl der Arbeiten, die sich mit rein organischen Lösungsmitteln beschäftigen, ist dagegen gering. Sie behandeln meist ein spezielles analytisches Problem.

Bereits 1923 wurden von *Shikata*¹⁾ polarographische Aufnahmen von Natriumalkoholat in Alkohol durchgeführt. *Gosman* und *Heyrovský*²⁾ bestimmten oberflächenaktive Stoffe, die in Petroleum enthalten sind, in methylalkoholischer Lösung. In Eisessig erhielt *MacGillavry*³⁾ keine guten Stufen. Bessere Ergebnisse zeigten wenige Jahre später die Untersuchungen von *Bachman* und *Astile*⁴⁾ im gleichen Lösungsmittel. Die Stufen waren normal ausgebildet und hatten eine geringere Höhe als in Wasser. Bei denjenigen Ionen, die bei einem positiveren Potential als -0,3 V abgeschieden werden, traten starke Maxima auf, die durch Gelatine, Methylcellulose und verschiedene Farbstoffe nicht unterdrückt werden konnten. Nach *Bergman* und *James*⁵⁾ ergaben Nitro-Verbindungen gute Stufen. Auftretende Maxima konnten durch Gelatine gedämpft werden. *Sanko* und *Manussowa*⁶⁾ untersuchten anorganische Kationen in Formamid, Methanol, Äthanol und Glycerin. Messungen in Benzol, Toluol, Xylol und Anilin scheiterten an der geringen Leitfähigkeit dieser Lösungen. *Sartori* und Mitarbeiter⁷⁾ beschrieben das polarographische Verhalten von Li, Cd, Zn und Co in Methanol bzw. Methanol-Benzol-Mischungen. Methyltestosteron und Progesteron-17-ol-3-on (Hormone mit konjugierten Doppelbindungen) waren in methylalkoholischer Lösung bestimmbar. *Riccoboni* und *Popoff*⁸⁾ erhielten im gleichen Lösungsmittel gut ausgebildete Stufen von Sn. Nach *Wählin* und *Hans*⁹⁾ waren die üblichen Dämpfer (Gelatine, Tylose) in Methanol nicht wirksam, ebenso ergaben Cetylalkohol, Eosin, Campher und Stearinäure keine vollständige Dämpfung. In letzter Zeit sind von *Radin* und *De Vries*¹⁰⁾ mehrere aliphatische Nitro-Verbindungen in Methanol, Mischungen von Methanol mit Benzol, Dioxan und Glycerin, Isobutylalkohol, Glykol und Glycerin untersucht worden. Maxima wurden mehrfach beobachtet. Methylrot ergab bei der Nitroäthan-Aufnahme in Methanol-Benzol-Mischungen keine vollständige Dämpfung; Äthylcellulose dämpfte das Maximum, ver-

- ¹⁾ M. Shikata, Trans. Faraday Soc. 19, 721 [1924].
²⁾ B. Gosman u. J. Heyrovský, Trans. electrochem. Soc. 59, 249 [1931].
³⁾ D. MacGillavry, Trans. Faraday Soc. 32, 1447 [1936].
⁴⁾ G. B. Bachman u. M. J. Astle, J. Amer. Chem. Soc. 64, 1303 [1942].
⁵⁾ J. Bergman u. J. C. James, Trans. Faraday Soc. 48, 956 [1952].
⁶⁾ A. M. Sanko u. M. J. Manussowa, J. allg. Chem. (russ.) 10, 1171 [1940].
⁷⁾ G. Sartori u. G. Giacomello, Gazz. chim. ital. 70, 178 [1940]; G. Sartori, ebenda 71, 163 [1941]; G. Sartori u. E. Bianchi, ebenda 74, 8 [1944].
⁸⁾ L. Riccoboni u. P. Popoff, ebenda 79, 573 [1949].
⁹⁾ E. Wählin u. W. Hans, Z. Elektrochem. 56, 130 [1952].
¹⁰⁾ N. Radin u. T. De Vries, Analyt. Chemistry 24, 971 [1952].

schoß jedoch das Halbstufenpotential zu negativeren Werten. *Hale*¹¹⁾ bestimmte die Reinheit von Nitroxylen in Alkohol-Benzol-Mischungen. *Lewis, Quackenbush* und *De Vries*¹²⁾ und *Willits, Ricciuti, Knight* und *Swern*¹³⁾ untersuchten sauerstoffhaltige organische Verbindungen (Ketone, Aldehyde und Peroxyde) zur Aufklärung des Autoxidationsprozesses in Methanol-Benzol-Mischungen. Von *Runner* und Mitarbeiter¹⁴⁾ wurden die Ergebnisse der polarographischen Reduktion von o-, m-, p-Nitroacetanilid und Nitroanilin in absolutem Äthanol mitgeteilt. Gut auswertbare Stufen erhielten *Gentry*¹⁵⁾ in Glykol und *Parks* und *Hansen*¹⁶⁾ in Glykol-monoalkyläthern. *Haslam* und *Cross*¹⁷⁾ konnten das in Anilin enthaltene Nitrobenzol polarographisch feststellen. Die Diffusionsströme zeigten Überhöhungen, die nicht beseitigt werden konnten. *Proske*¹⁸⁾ bestimmte organische Vulkanisationsbeschleuniger in Methanol. Es wurden sehr gut ausgebildete Stufen erhalten. Er beschrieb auch zum ersten Mal Schwefel-Stufen im Pyridin-Extrakt von Kautschuk¹⁹⁾. Die polarographischen Aufnahmen zeigten eine starke Abnahme des Diffusionsstromes, die als schwer zu beseitigendes Maximum bezeichnet wurde. Nach eigenen Versuchen handelt es sich bei dieser Abnahme um ein polarographisches Minimum²⁰⁾. Weitere Untersuchungen über die Polarographie von Schwefel (in Erdöl) teilten *Hall*²¹⁾ und *Eccleston, Morrison* und *Smith*²²⁾ mit. Bei der Aufnahme mehrerer anorganischer Kationen in Acetonitril stellten *Wawzonek* und *Runner*²³⁾ mehrfach Maxima fest, die durch gebräuchliche Maximadämpfer nicht unterdrückt werden konnten. *Arthur* und *Lyons*²⁴⁾ verwandten bei der Polarographie von Säurechloriden Aceton als Lösungsmittel.

Im folgenden wird die veränderte Arbeitsmethodik (Herstellung organischer Lösungen und Aufnahmetechnik) mitgeteilt. Um eine systematische Anwendung auf analytische Probleme zu ermöglichen, war es erforderlich, die Art der Maxima, ihre Abhängigkeit von Lösungsmittel, Tropfzeit und Leitsalzkonzentration und Methoden zu ihrer Dämpfung zu untersuchen.

Experimenteller Teil

1. Arbeitsmethodik

Lösungsmittel. Das Lösungsmittel richtet sich nach der Analysensubstanz. Ist der zu bestimmende Stoff wasserunlöslich oder selektiv aus einem Gemisch herauszulösen, so sind organische Lösungsmittel erforderlich. Neben den ersten Gliedern der prim. Alkohole sind Glykol

- ¹¹⁾ C. H. Hale, ebenda 23, 572 [1951].
¹²⁾ W. R. Lewis, F. M. Quackenbush u. T. De Vries, ebenda 21, 762 [1949].
¹³⁾ C. O. Willits, C. Ricciuti, H. B. Knight u. D. Swern, Analyt. Chemistry 24, 785 [1952].
¹⁴⁾ M. E. Runner u. E. C. Wagner, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2529 [1952]; M. E. Runner, ebenda 74, 3567 [1952].
¹⁵⁾ C. H. R. Gentry, Nature [London] 157, 479 [1946].
¹⁶⁾ T. D. Parks u. K. A. Hansen, Analyt. Chemistry 22, 1268 [1950].
¹⁷⁾ J. Haslam u. L. H. Cross, J. Soc. chem. Ind. 63, 94 [1944].
¹⁸⁾ G. Proske, diese Ztschr. 53, 550 [1940].
¹⁹⁾ G. Proske, ebenda 59, 121 [1947].
²⁰⁾ Eine ausführliche Darstellung unserer Untersuchungen über die Polarographie des Schwefels folgt in einer späteren Veröffentlichung.
²¹⁾ M. E. Hall, Analyt. Chemistry 22, 1137 [1950].
²²⁾ H. Eccleston, M. Morrison u. H. M. Smith, Analyt. Chemistry 24, 1745 [1952].
²³⁾ S. Wawzonek u. M. E. Runner, J. electrochem. Soc. 98, 457 [1952].
²⁴⁾ P. Arthur u. H. Lyons, Analyt. Chemistry 24, 1422 [1952].

und dessen Äther, Benzol, Benzin, Pyridin, Aceton, Di-oxan, Tetrahydrofuran, Eisessig und Essigsäureanhydrid geeignet. Die analysenreinen Flüssigkeiten sind nach einmaliger Destillation verwendbar. Flüssigkeiten, die Peroxyde bilden, z. B. Aceton und Tetrahydrofuran, sind unmittelbar vor der Untersuchung zu destillieren.

Leitsalz. Große Schwierigkeiten bereitet das Aufsuchen einer geeigneten Substanz, die in Lösung eine genügende Leitfähigkeit besitzt. Neben alkylierten Ammoniumsalzen haben sich Lithiumsalze gut bewährt. Die Chloride sind weniger löslich als die Bromide und Jodide, haben aber den Vorzug der größeren Stabilität. Vermag man in einem Lösungsmittel (z. B. Benzin, Benzol) kein Leitsalz zu lösen, so erreicht man durch Hinzugabe von Methanol ausreichende Löslichkeit. Benzin und Benzol mischen sich nicht; man erhält jedoch eine geeignete Lösung mit 0.1 m LiCl in dem Gemisch von 40% Benzin, 40% Methanol und 20% Benzol. Bei einem geringeren Anteil Methanol oder Benzol tritt Entmischung ein.

Depolarisator. Als Depolarisator wird CuCl_2 (wasserfrei) verwendet. Es ist in sämtlichen untersuchten Lösungsmitteln genügend löslich, ergibt bei der polarographischen Aufnahme starke Maxima und gestattet, den Diffusionsstrom über einen großen Potentialbereich zu untersuchen.

Entlüften. Das Entlüften der organischen Lösungen erfordert eine größere Sorgfalt als bei Wasser wegen der wesentlich höheren Löslichkeit von Sauerstoff. Zum Entlüften wurde Wasserstoff benutzt, der vor dem Eintritt in das Elektrolysengefäß ein Chlorcalcium-Rohr und eine Waschflasche passierte. Bei niedrig siedenden Lösungsmitteln, wie Methanol und Benzol, zeigte sich in den Lösungen schon nach wenigen Minuten eine Konzentrationsänderung, wenn nicht in der zwischengeschalteten Waschflasche für einen richtigen Lösungsmittelpartialdruck gesorgt wurde. Die Gasleitung zwischen Waschflasche und Elektrolysengefäß besteht aus Glasrohr. Gummileitungen sind zu vermeiden, da die aus dem Kautschuk extrahierten Substanzen — wahrscheinlich zur Hauptsache freier Schwefel — bei der Elektrolyse störende Stufen ergaben. In die Gasableitung ist wieder ein Trockenrohr eingeschaltet, um das Eindringen von Feuchtigkeit zu verhindern. Bei geschlossenen Elektrolysenzellen dauert das Entlüften 10 bis 30 min. Bodenquecksilber und Tropfelektrode werden erst nach dem Entlüften in die Zelle gebracht, da sonst im Polarogramm Stufen auftreten können, die durch Entlüften nicht mehr zu beseitigen sind und wahrscheinlich auf der Bildung von Peroxyden beruhen. Während der Aufnahme wird ein schwacher Gasstrom über die Lösung geleitet.

Kapillaren. Nach v. Stackelberg und Toome²⁵⁾ präparierte Kapillaren tropfen regelmäßiger als unbehandelte und besitzen eine weit größere „Lebensdauer“. Die Tropfelektroden werden unbrauchbar, wenn Lösung in die Kapillare eingedrungen ist (bes. bei stark negativen Potentialen).

Die angegebenen Potentiale beziehen sich auf die Hg-Bodenelektrode in der betr. Lösung. Die Tropfzeiten wurden bei 0.0 V gemessen. Außer der normalen Tropfzeit von 2.5 sec wurden kürzere Zeiten eingestellt, bei denen dann der Strömungseffekt auftritt. In den Bildern 4, 8, 9, 10 und 11 sind die Kurven zur besseren Übersicht in Richtung der Ordinate verschoben.

2. Apparatur

Polarograph. Polarographiert wurde mit einem Leybold-Siemens-Tintenschreiber²⁶⁾.

²⁵⁾ M. v. Stackelberg u. W. Toome: Leybold Polarograph. Ber., 1, Heft 4, 55 [1953].

²⁶⁾ Ausführl. Beschreibung s. W. Hans, Chemie-Ing.-Techn. 23, 428 [1951].

Elektrolysenzelle. Die Elektrolysenzelle zeigt Bild 1. Der obere Teil des Gefäßes ist durch einen Schliff mit der Zelle verbunden. Dies erleichtert eine gründliche Säuberung und ist vor allem bei Arbeiten mit öligen Flüssigkeiten (z. B. Amylalkohol) angenehm. Durch den oberen Teil des Gefäßes werden Tropfkapillare und Entlüftungsrohr eingeführt. Das Bodenquecksilber ist Anode. Bei Potentialmessungen ist das von Leybold hergestellte Elektrolysengefäß (mit Diaphragma) zweckmäßig. Hierbei muß der i-R-Abfall infolge des hohen Widerstandes in der Lösung berücksichtigt werden.

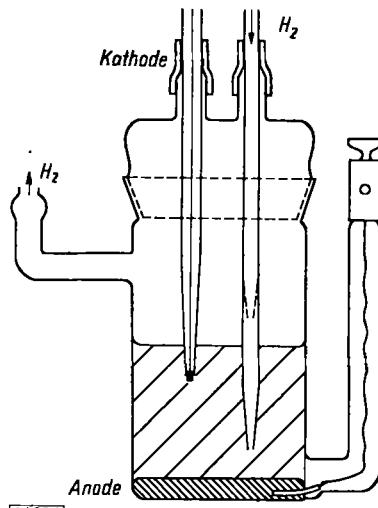


Bild 1. Elektrolysenzelle

3. Chemikalien

Reinigung der Lösungsmittel. Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol, Amylalkohol, Glycerin, Benzol, Tetrahydrofuran, Essigsäureanhydrid, Essigsäure, Pyridin, Chloroform und Benzin standen analysenrein zur Verfügung und wurden vor dem Ansetzen der Lösungen über eine Kolonne destilliert.

Reinigung der Salze. LiCl erwies sich als geeignetes Leitsalz. Das im Handel erhältliche LiCl gibt keinen einwandfreien Reststrom und ist ungeeignet. Zur Reinigung wird die konz. wäßrige Lösung des Salzes mit wenig $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung versetzt. Dabei fällt ein schmutzig brauner Niederschlag von Mg-, Cu-, Fe- und anderen Schwermetallcarbonaten aus. Nach vierstündigem Erhitzen und gleichzeitigem Umrühren ist die Fällung vollständig und der Niederschlag kann abfiltriert werden. Aus dem Filtrat ist mit einem geringen Überschuß an $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung das rein weiße Li_2CO_3 zu fällen, was nach Absaugen und Waschen zur Vertreibung von NH_4 -Salzen in einer Porzellanschale erhitzt wird. Das in wenig Wasser suspendierte Carbonat ist durch tropfenweise Zugabe von konz. HCl p.a. in LiCl zu überführen. Aus der weitgehend eingedampften Lösung kristallisiert das Salz aus und kann kalt abfiltriert werden. Zum Trocknen wird es langsam auf 200 °C gebracht, um das störende Zusammenbacken zu verringern. Nach zwei Tagen ist das Salz entwässert und kann im Vacuumexsiccator über P_2O_5 aufbewahrt werden.

Depolarisator. Fein gepulvertes $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a. wird über P_2O_5 im Vacuumexsiccator getrocknet.

Dämpfer. Zur Prüfung der Dämpfer auf Reinheit und Reduzierbarkeit werden sie in Leitsalzlösungen ohne Depolarisator aufgenommen.

Polarographische Maxima

Abhängigkeit vom Lösungsmittel

Die polarographischen Maxima 1. und 2. Art²⁷⁾ und die invertierten Maxima zeigen eine starke Abhängigkeit vom Lösungsmittel, wie ein Vergleich der Bilder 2 und 3 zeigt.

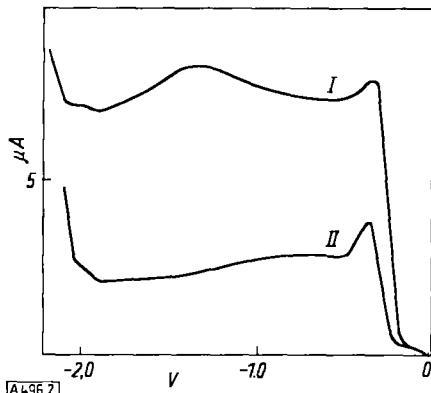


Bild 2
Lösung: 10^{-3} m CuCl₂, 0,5 m LiCl. I in Methanol, II in Äthanol.
Tropfzeit 1,4 sec.

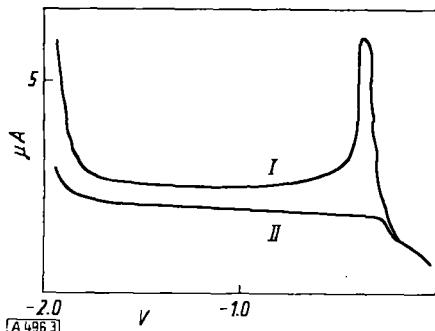


Bild 3
Lösung: 10^{-3} m CuCl₂, 0,5 m LiCl. I in Butanol, II in Glycerin
Tropfzeit 1,4 sec.

In Methanol und Äthanol treten die Maxima 2. Art besonders deutlich auf, während die Maxima zu Beginn der Stufe nur verhältnismäßig schwach ausgebildet sind. In Butanol, Propanol und Amylalkohol werden Maxima 2. Art kaum beobachtet. Die Stromstärkeüberhöhungen beim Stufenanstieg sind auf Maxima 1. Art und invertierte positive Maxima zurückzuführen²⁸⁾. In Glycerin werden keine Maxima festgestellt.

In Pyridin tritt an der Cu-Stufe ein spitzes Maximum auf. Siehe Bild 4, Kurve I. Ähnliche Kurven erhält man in Tetrahydrofuran, Benzol-Methanol-Gemischen (s. Bild 4, Kurve II), Essigsäureanhydrid-Methanol (s. Bild 9, I), Essigsäure, Chloroform-Methanol und Benzin-Benzol-Methanol.

Abhängigkeit von der Tropfzeit

Bekanntlich treten Maxima 2. Art bei großen Ausflußgeschwindigkeiten in besonders starkem Maße auf. Diese Beobachtung wird auch in nichtwäbrigen Lösungsmitteln gemacht. Siehe Bild 5.

Entsprechende Kurven werden auch in Äthanol erhalten. In Propanol und Butanol sind die Maxima 2. Art kaum festzustellen. Ebenso können Maxima 2. Art bei 10^{-3} m CuCl₂, 0,1 m LiCl in Methanol nur bei sehr kleinen Tropfzeiten festgestellt werden, während Maxima 1. Art sehr stark ausgeprägt sind.

Bild 6 gibt die t-Abhängigkeit in Benzol-Methanol wieder. Wegen der hohen LiCl-Konzentration treten hier noch

Maxima 2. Art auf. Bei den übrigen untersuchten Lösungen war die erreichbare Leitfähigkeit nicht groß genug, um Maxima 2. Art auftreten zu lassen.

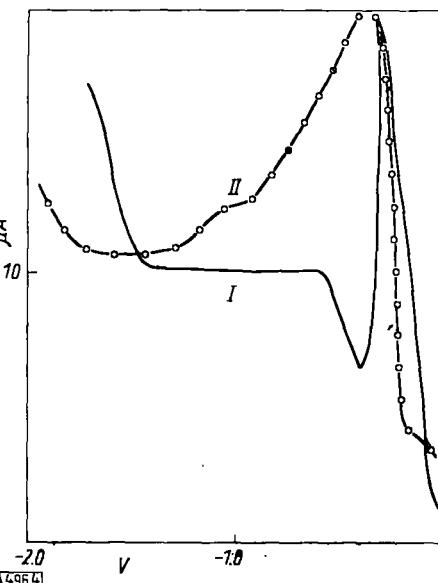


Bild 4
Kurve I: 10^{-3} m CuCl₂, 0,2 m LiCl in Pyridin. Kurve II: 10^{-3} m CuCl₂, 0,5 m LiCl in Benzol-Methanol-Mischung 1:1

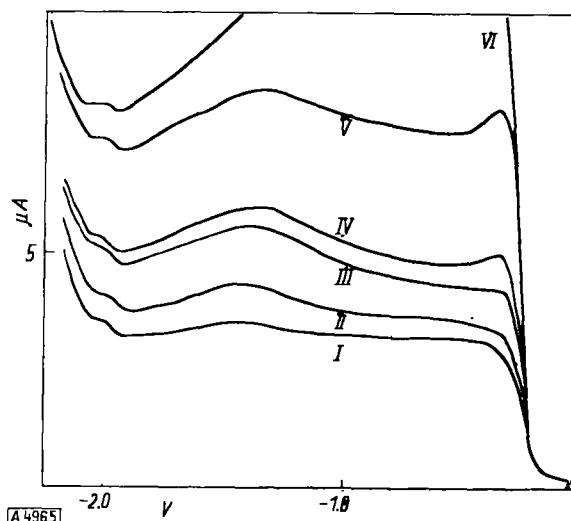


Bild 5
 10^{-3} m CuCl₂, 0,6 m LiCl in Methanol. I: t = 3,8 sec; II: t = 2,5 sec;
III: t = 2,0 sec; IV: t = 1,6 sec; V: t = 1,4 sec; VI: t = 1,1 sec

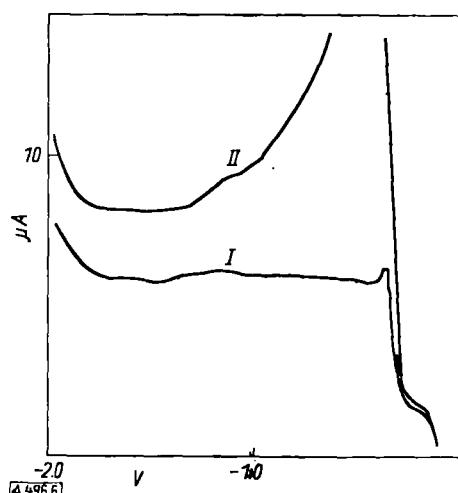


Bild 6
 10^{-3} m CuCl₂, 0,5 m LiCl in Benzol-Methanol-Mischung 1:1.
I: t = 4,0 sec; II: t = 2,5 sec

²⁷⁾ Zusammenfassender Bericht über die polarographischen Maxima siehe bei M. v. Stackelberg, Fortsch. chem. Forsch. 2, 229 [1951].

²⁸⁾ Näheres siehe W. Hans u. F. von Sturm: „Untersuchung polarographischer Maxima. 5. Mitteil.: Polarographische Maxima in organischen Lösungsmitteln“, Z. Elektrochem. im Druck.

Abhängigkeit von der Leitsalzkonzentration

Die starke Abhängigkeit der Maxima 1. und 2. Art von der Leitsalzkonzentration ist aus den Kurven des Bildes 7 ersichtlich. Zwischen gradlinigem Anstieg zu Maxima 1. Art bei geringen Leitsalzkonzentrationen (Kurve IV u. V) und dem ausgeprägten Maximum 2. Art bei hohen Leitsalzkonzentrationen (Kurve I) gibt es kontinuierliche Übergänge und Überlagerungen bei mittleren Leitsalzkonzentrationen.

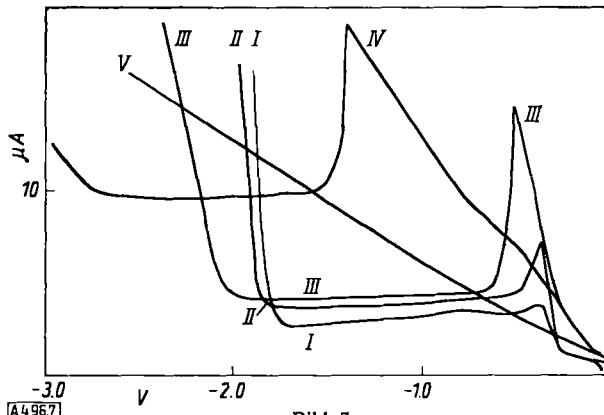


Bild 7
Lösungsmittel Äthanol. I: 10^{-3} m CuCl₂, 1,0 m LiCl. II: $1,1 \cdot 10^{-3}$ m CuCl₂, 0,23 m LiCl. III: $1,25 \cdot 10^{-3}$ m CuCl₂, $1,25 \cdot 10^{-3}$ m LiCl. IV: $1,25 \cdot 10^{-2}$ m CuCl₂, $1,25 \cdot 10^{-3}$ m LiCl. V: $1,25 \cdot 10^{-3}$ m CuCl₂, ohne Leitsalz

Ähnliche Verhältnisse herrschen auch in Mischungen mit nichtalkoholischen Lösungsmitteln: So zeigt die Lösung von 10^{-3} m CuCl₂, 0,05 m LiCl in 88% Benzol und 12% Methanol ein ausgeprägtes Maximum 1. Art, das erst bei -1,5 V abbricht.

Dämpfung der Maxima

Ergebnisse

Zur einwandfreien Auswertung der Polarogramme ist es notwendig, die Maxima zu unterdrücken. Hierzu sind zwei Möglichkeiten gegeben:

- a) Herabsetzung der Ausflußgeschwindigkeit (bei Maxima 2. Art).
- b) Zusatz kapillaraktiver Substanzen.

Zu a): Die Herabsetzung der Ausflußgeschwindigkeit erhöht die Größe der Zacken und erschwert hierdurch die exakte Vermessung der Stufenhöhe²⁹⁾.

Zu b): Kapillaraktive Substanzen unterdrücken sowohl die Maxima 2. Art als auch die 1. Art. Bachman und Astle⁴⁾, Haslam und Cross²⁷⁾, Proske²⁸⁾, Wählín und Hans⁹⁾ und Wawzonek und Runner²⁹⁾ fanden keinen geeigneten Dämpfer, der über einen großen Potentialbereich wirksam war.

Im folgenden geben wir eine Zusammenfassung unserer Versuche mit einer größeren Anzahl von Verbindungen über ihre Verwendbarkeit als Maximadämpfer in organischen Lösungsmitteln.

Sämtliche Aufnahmen wurden in 0,5 m LiCl ausgeführt. Die notwendige Konzentration des Dämpfers richtet sich, wie noch gezeigt werden wird, nach Lösungsmittel, Leitsalzkonzentration und Ausflußgeschwindigkeit. Als Lösungsmittel wurde meist Methanol verwandt. Die Ergebnisse waren jedoch auch für die anderen Alkohole gültig. Die untersuchten Verbindungen können in folgende Gruppen

eingeteilt werden: I) Farbstoffe, II) Kohlehydrate und Derivate, III) organische Säuren und Salze, IV) Alkaloide und Sterine.

In Bild 8 sind einige Ergebnisse mit verschiedenen Dämpfern zusammengestellt.

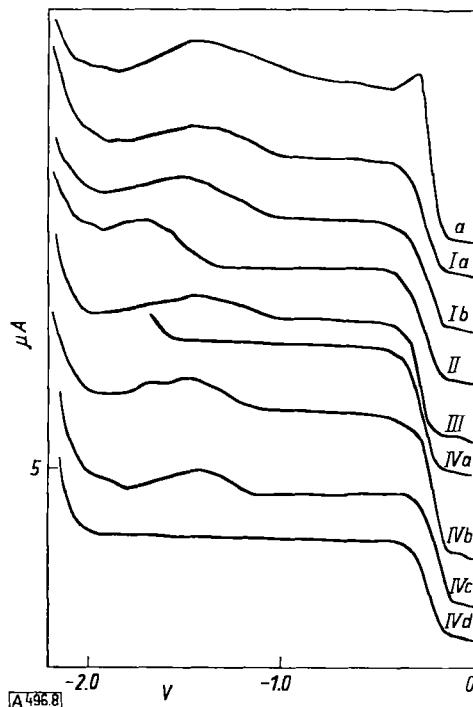


Bild 8
10⁻³ m CuCl₂, 0,5 m LiCl in Methanol. Kurve a: ohne Dämpfer; Ia: 0,001 % Methylenblau; Ib: 0,02 % Eosin; II: 0,02 % Äthylcellulose; III: 0,01 % Ölsäure; IVa: 0,001 % Brucin; IVb: 0,001 % Doca; IVc: 0,001 % Digitoxin; IVd: 0,01 % Kombetin

Zu I): Methylenblau dämpft selbst bei kleinen Tropfzeiten (1,4 sec) bis zur Desorption bei -0,9 V. Durch Erhöhung der Dämpferkonzentration auf 0,01 % kann der gradlinige Teil des Diffusionsstromes etwas verlängert werden. Eosin wirkt ähnlich wie Methylenblau. 0,001 % Neutralrot und Dimethylgelb unterdrücken nur das invertierte Maximum. Phenolphthalein zeigt keine Wirkung.

Zu II): Äthylcellulose (Tylose) ist in Alkohol unlöslich. Äthylcellulose (0,02 %) dämpft bis zur Desorption bei -1,3 V.

Zu III): Ölsäure (0,01 %) wird bei -1,0 V desorbiert. Eine weitere Erhöhung der Konzentration ergibt keine bessere Dämpfung. Dodecylsulfonsäures Natrium und dodecyl-schwefelsäures Natrium dämpfen nicht.

Zu IV): Die Strychnos-Alkaloide Strychnin und Brucin³⁰⁾ erwiesen sich als vorzügliche Dämpfer. Schon bei geringen Konzentrationen (0,001 %) werden die Maxima vollständig unterdrückt. Bei -1,6 V steigt die Stromstärke zu einer katalytischen Wasserstoffwelle an. Narkotin dämpfte selbst bei relativ großen Konzentrationen (0,1 %) nur wenig. Äthyl-morphinhydrochlorid zeigte zu Beginn der Kurve keine Wirkung. (Siehe jedoch die Verwendung von Dämpferkombinationen.) Doca³¹⁾ (Desoxycorticosteronacetat) ergibt selbst eine Stufe bei -1,7 V, ebenso Testosteron-propionat. Diese Hormone sind in Methanol ebenso wie in Wasser stark oberflächenaktiv. Durch 0,001 % Doca wird das Maximum bis -1,1 V unterdrückt, bei zehnfacher Konzentration bis -1,45 V. Testosteron-propionat wirkt etwas schwächer. 0,002 % Digitoxin dämpfte bis -1,35 V. Kombetin erwies sich als ausgezeichneter Dämpfer; es ergab bei -1,6 V selbst eine Stufe, die jedoch bei geringer Konzentration nicht störte, da bereits bei 0,01 % eine vollständige Dämpfung bis zum Leitsalzanstieg erreicht wurde. Erst bei größeren Konzentrationen muß die Stufe bei der Auswertung der Aufnahmen berücksichtigt werden.

²⁹⁾ H. F. W. Kirkpatrick, Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 19, 8 [1946].

³⁰⁾ Vgl. ähnliche Aufnahmen bei J. H. Eisenbrand u. H. Picher, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 260, 83 [1939].

Die Ergebnisse in Methanol lassen sich auf die übrigen Alkohole übertragen. Lediglich die Konzentration des Dämpfers ist größer zu wählen.

In den nichtalkoholischen Lösungsmitteln zeigte Methylenblau meist gute Dämpfereigenschaften (s. Bild 9). Brucin war ungeeignet. Dies beweist, daß Aussagen über die Oberflächenaktivität nur für das jeweils untersuchte Lösungsmittel gültig sind.

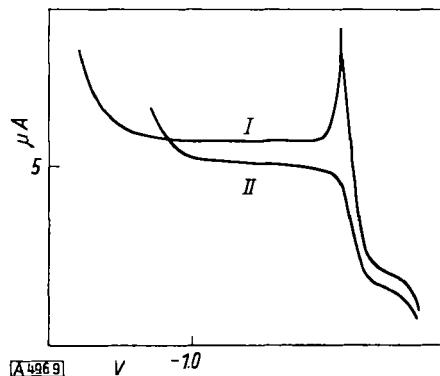


Bild 9

$0,5 \cdot 10^{-3}$ m CuCl₂, 0,1 m LiCl in Essigsäureanhydrid-Methanol-Mischung (1 : 1), t = 2,5 sec. I: ohne Dämpfer. II: 0,001 % Methylenblau

Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß die Kombination von zwei Dämpfern häufig die Aufnahme guter Diffusionsströme ermöglicht; so gibt eine 0,002 proz. Lösung von Äthylmorphinhydrochlorid und Digitoxin in Methanol eine einwandfreie Dämpfung, während Digitoxin und Äthylmorphinhydrochlorid allein wesentlich schwächer dämpfen (s. Bild 10).

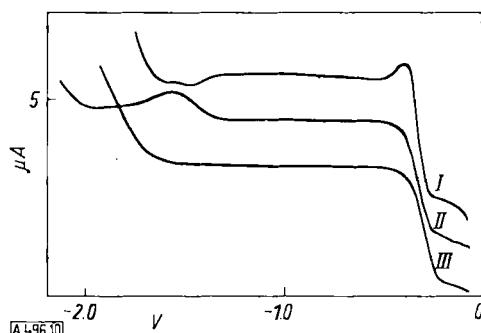


Bild 10

10^{-3} m CuCl₂, 0,5 m LiCl in Methanol, t = 2,5 sec. I: 0,001 % Äthylmorphinhydrochlorid; II: 0,002 % Digitoxin; III: 0,002 % Äthylmorphinhydrochlorid und 0,002 % Digitoxin

Eine ebenso gute Dämpfung erhält man mit Ölsäure + Äthylmorphinhydrochlorid in Methanol, Cholesterin + Brucin in Äthanol und Methylenblau + Brucin in Butanol.

Deformation

Die Dämpfer bewirken häufig eine Deformation der Stufe. In diesen Fällen darf man über eine gewisse Dämpfer-

Konzentration nicht hinausgehen. Die günstigste Dämpferkonzentration ist sowohl vom Lösungsmittel als auch von der Depolarisator- und Leitsalzkonzentration abhängig. So ergibt z. B. 0,001 % Kombetin eine einwandfreie Dämpfung (Bild 11, Kurve I), während bei 0,005 % Kombetin ein Minimum auftritt (Kurve II). Das Absinken ist wahrscheinlich auf die verstärkte Adsorption des Dämpfers am Quecksilber-Tropfen zurückzuführen. Bei 0,1 % Äthylcellulose wird ebenfalls eine Deformation der Stufe beobachtet, während bei 0,1 % Doca der Stufenanstieg deformiert wird³²⁾.

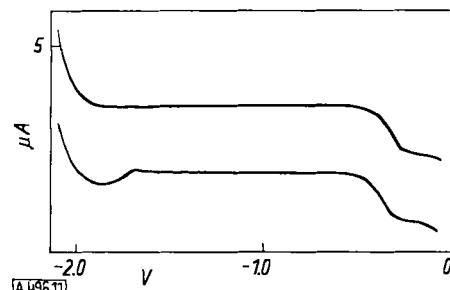


Bild 11

10^{-3} m CuCl₂, 1 m LiCl in Äthanol, t = 2,5 sec. I (obere Kurve): 0,001 % Kombetin; II (untere Kurve): 0,005 % Kombetin

Zusammenfassung

Die Verwendung von organischen Lösungsmitteln bei polarographischen Untersuchungen setzt die Anwendung besonderer Arbeitsmethoden bei der Vorbereitung der Lösung und der Aufnahme voraus. Die Maxima, die eine quantitative Auswertung der Polarogramme stören, werden eingehend untersucht. Ein für alle untersuchten Lösungsmittel geeigneter Dämpfer kann nicht angegeben werden. Mehrere Dämpfer zeigen jedoch innerhalb einer Reihe chemisch verwandter Lösungsmittel ein ähnliches Verhalten; so besitzen z. B. Äthylcellulose, Brucin und Kombetin in primären Alkoholen ausgezeichnete Dämpfer-eigenschaften. In vielen nichtalkoholischen Lösungen kann Methylenblau als Dämpfer verwendet werden.

Verfasser danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bewilligung von ERP-Mitteln und dem Minister für Wirtschaft und Verkehr des Landes Nordrhein-Westfalen für die Unterstützung der polarographischen Entwicklungsarbeiten. Dem „Fonds der Chemie“ sprechen wir unseren Dank für die Gewährung einer Studienbeihilfe aus.

Eingeg. am 13. April 1953 [A 496]

³²⁾ Ähnliche Deformationen wurden von L. Holleck u. E. Exner, Z. Naturforsch. 6a, 763 [1951]; Z. Elektrochem. 66, 46 [1952], bei der Reduktion aromat. Nitro-Verbindungen beobachtet.

Berichtigung

In dem Aufsatz von Eugen Müller, diese Ztschr. 65, 315 [1953] ist die Formel des chinoiden N'N'-Dimethylaminodurols auf S. 319 (linke Spalte) durch je ein Wasserstoffatom und eine positive Ladung an den beiden Stickstoffatomen zu ergänzen.