

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.

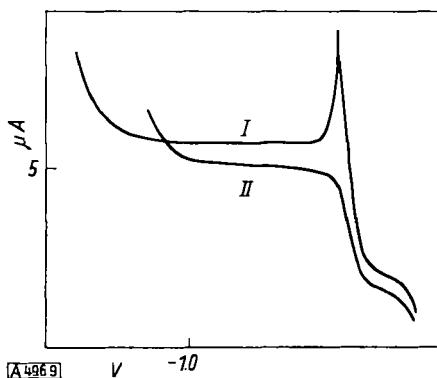


Bild 9

$0,5 \cdot 10^{-3}$ 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).

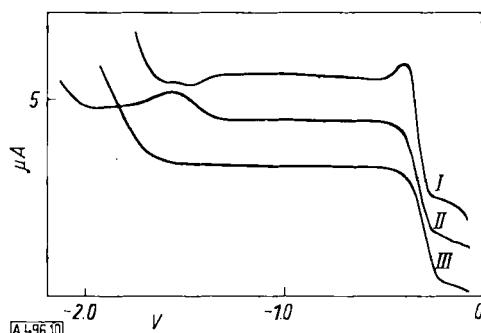


Bild 10

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).

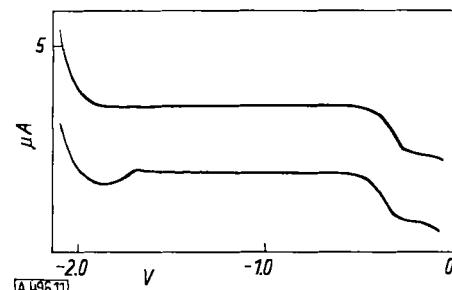


Bild 11

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 Dämpfereigenschaften. In vielen nichtalkoholischen Lösungen kann Methylenblau als Dämpfer verwandt 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.