

## Entwicklungslinien der Polarographie

Nobel-Vortrag am 11. Dezember 1959\*)

Von Prof. Dr. J. HEYROVSKÝ

Polarographisches Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag

Die Polarographie hat sich zu einer analytischen Methode von extremer Empfindlichkeit entwickelt. Ihre Anwendung reicht heute von der anorganischen über die organische Chemie bis in die Medizin. Neuerdings wird sie zunehmend für Strukturaufklärungen verwendet.

Der Grund, warum ich mich seit etwa 38 Jahren mit elektro-chemischen Forschungen über die Quecksilber-Tropfelektrode beschäftige, liegt in ihren besonderen Eigenschaften als Elektrodenmaterial. Die physikalischen Bedingungen ihres Tropfens sind ebenso wie die chemischen Veränderungen während des Stromdurchganges wohl definiert, und die sich an der Quecksilbertropfelektrode abspielenden Vorgänge vollziehen sich mit strenger Reproduzierbarkeit. Auf Grund dieser Eigenschaft können die Elektrodenprozesse mathematisch exakt behandelt werden. Nach der registrierenden Apparatur, „Polarograph“ genannt, die automatisch die für die Elektrodenvorgänge charakteristischen Kurven aufzeichnet, wurden die elektrochemischen Studien und das auf Grund dieser Untersuchungen entwickelte Analysenverfahren als „Polarographie“ bezeichnet.

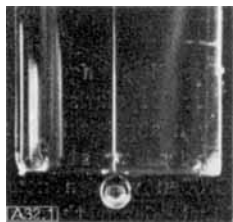


Abb. 1. Kapillarenöffnung der Quecksilber-Tropfelektrode

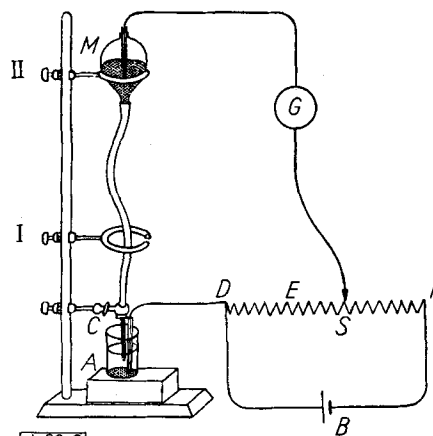
Die Kapillarelektrode besteht normalerweise aus einem etwa 8 cm langen, 5 bis 6 mm dicken Kapillarrohr mit einer inneren lichten Weite zwischen 0,05 und 0,10 mm (Abb. 1). Von ihr fallen die Quecksilber-Tropfen alle 3 bis 6 sec ab, entsprechend der Höhe des Quecksilber-Vorratsgefäßes, das sich etwa 40 cm über dem Ende der Kapillare befindet (Abb. 2).

Um die äußere Spannung an die Zelle anzulegen, wird die in Abb. 2 wiedergegebene Potentiometerschaltung benutzt.

Von einem 2- oder 4-V-Bleiakkumulator wird eine stetig wachsende Spannung  $E$  abgezweigt und der entsprechende Strom durch den Galvanometer-Ausschlag gemessen.

In einer solchen Anordnung wirkt die gesamte angelegte Spannung  $E$  an der kleinen polarisierbaren Elektrode und bestimmt deren Potential. Die Lösung muß durch Zusatz eines etwa 0,1 n indifferenten Elektrolyten hinreichend leitfähig gemacht werden. Bis 1924 wurden die Galvanometerausschläge von Hand als Ordinatenwerte gegen die angelegte Spannung aufgetragen. Die Spannungsbeträge wur-

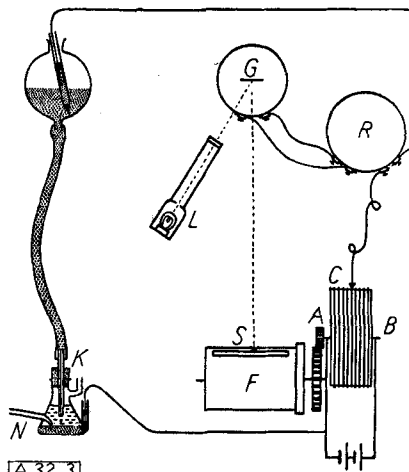
den manuell durch Verschiebung des Abgreifrädchens der Kohlrausch-Walze auf verschiedene Stellungen eingestellt. Man benötigte einige Stunden, um Punkt für Punkt den



[A 32.2]

Abb. 2. Einfachste polarographische Anordnung

ganzen Bereich von 0 bis  $-2$  V aufzunehmen. Zur Beschleunigung der Kurvenaufzeichnung haben wir 1924 mit Shikata<sup>1)</sup> eine automatische Anordnung konstruiert, den „Polarographen“ (Abb. 3). Die Kohlrausch-Walze dreht



[A 32.3]

Abb. 3. Schema des Polarographen

\*) Das liebenswürdige Entgegenkommen des Nobel-Komitees, Stockholm, ermöglicht es uns, diesen Nobel-Vortrag, der in den Veröffentlichungen des Nobel-Komitees erst später erscheinen wird, schon jetzt zu bringen.

<sup>1)</sup> J. Heyrovský u. M. Shikata, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 44, 496 [1925].

sich mechanisch, und gleichzeitig bewegt sich eine Trommel mit Photopapier. Dieser Mechanismus zeichnet die Strom-Spannungskurve — das „Polarogramm“ — in weniger als 10 min auf, verknüpft mit all den Vorteilen einer automatischen Aufnahme. Das Galvanometer muß gedämpft werden, um statt des momentanen Stromes den Mittelwert über die Lebensdauer des Tropfens zu registrieren. Es ist nicht ratsam, die Bewegung des Spiegelgalvanometers zu stark zu dämpfen, so daß die Zacken völlig verschwinden, vielmehr ist deren Regelmäßigkeit ein gutes Kriterium für das richtige Arbeiten der Apparatur (Abb. 4).

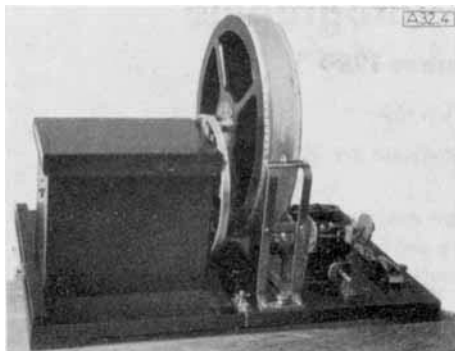


Abb. 4. Der erste Polarograph

Als nächstes wurden die Formen der Strom-Spannungskurven nach den an der Tropfenelektrode ablaufenden Vorgängen eingeteilt. Der einfachste ist der „Ladungsstrom“, der jede Tropfenbildung begleitet und für eine entsprechende Aufladung des Tropfens sorgt. Da die Ladungsmenge von der Kapazität der Tropfenelektrode abhängt und keinerlei elektrolytische Veränderungen hervorruft, wird dieser Strom auch als „Kapazitätsstrom“ oder „nicht-faradayscher Strom“ bezeichnet (Abb. 5). Er ist sehr klein (Größenordnung  $10^{-7}$  A/V) und wird gewöhnlich als vernachlässigbar angesehen. Jedoch spielt der Kapazitätsstrom eine wesentliche Rolle in der oscillographischen Polarographie, wo er beträchtlich größer ist.

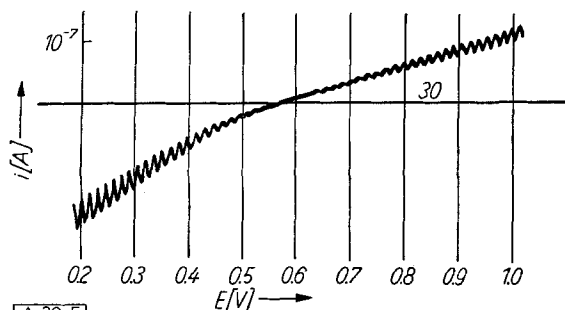


Abb. 5. Kapazitätsstrom in luftfreier 0,1 m KCl-Lösung

Bei einem bestimmten Potential beginnt ein elektrolytischer Prozeß, eine Reduktion oder Oxydation, was durch einen entsprechenden Stromdurchgang angezeigt wird. Im einfachsten Fall tauschen Moleküle oder Ionen der reduzierbaren bzw. oxydierbaren Substanz Elektronen mit der Elektrode aus und werden dabei von der Elektroden-Oberfläche aufgenommen. Darauf diffundieren neue Teilchen der elektroaktiven Substanz — des „Depolarisators“ — aus dem Inneren der Lösung zur Elektroden-Oberfläche. *Ilkovič*<sup>2)</sup> hat den durch Diffusion an die Oberfläche des wachsenden Tropfens bedingten Strom berechnet und leitete 1933 die Gleichung für den „Diffusionsstrom“ ab:

$$(1) \quad i_d = 0,627 \cdot n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^2 / s \cdot t^{1/2} \cdot c$$

<sup>2)</sup> D. *Ilkovič*, Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 6, 498 [1934]; J. Chim. physique 35, 129 [1938].

Hier bedeutet  $n$  die Zahl der in der Reaktion umgesetzten Elektronen,  $F$  die Faraday-Konstante,  $D$  den Diffusionskoeffizienten,  $m$  die pro sec aus der Kapillare fließende

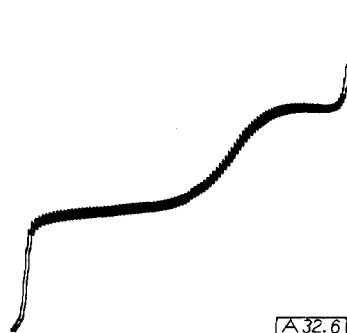
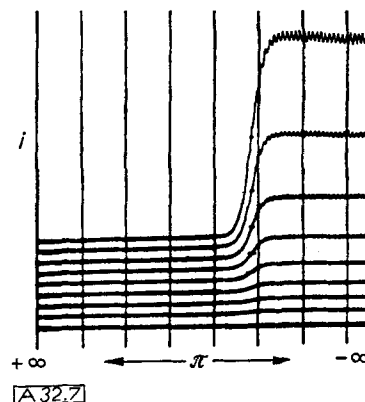


Abb. 6. Diffusionsstrom der Sauerstoff-Reduktion in 0,1 m KOH. Die Kurve ist wiederholt, um die Reproduzierbarkeit zu zeigen

Quecksilber-Menge,  $t$  die Tropfzeit und  $c$  die Konzentration. Diese Beziehung ist das seit den *Faradayschen* Gesetzen aus dem Jahre 1833 exakteste elektrochemische Gesetz. Wenn man nach *Koutecký*<sup>3)</sup> die sphärische Diffusion berücksichtigt, ist die Übereinstimmung mit dem Experiment vollständig. Abb. 6 gibt die Reproduzierbarkeit eines Polarogrammes wieder, welches den Diffusionsstrom zeigt, der dem Luftsauerstoff in alkalischer Lösung entspricht.

Abb. 7  
Konstanz des  
Halbstufenpotentials  
in Lösungen mit ver-  
schiedener Konzen-  
tration an  $\text{CdCl}_2$   
(von oben nach unten:  
 $8 \cdot 10^{-4} \text{m}$ ,  $4 \cdot 10^{-4} \text{m}$ ,  
 $2 \cdot 10^{-4} \text{m}$ ,  $1 \cdot 10^{-4} \text{m}$ )



Auf Grund dieses Gesetzes wurden die Gleichungen der den Reduktionen und Oxydationen der Depolarisatoren entsprechenden Strom-Spannungskurven abgeleitet. Aus ihnen folgt die Regel von der Konstanz des Halbstufenpotentials ( $E_{1/2}$ )<sup>4)</sup>. Durch diese Größen wurden neue elektrochemische Konstanten eingeführt, deren thermodynamische Bedeutung darin liegt, daß sie die Affinität der Elektrodenreaktion angeben (Abb. 7, 8). Auch die

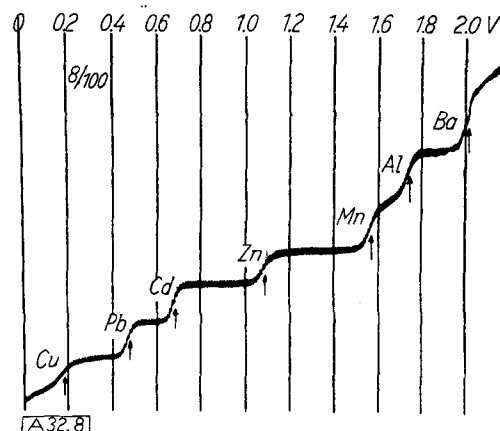


Abb. 8. Polarographisches Spektrum von sieben in der Lösung enthaltenen Kationen

<sup>3)</sup> J. *Koutecký*, Czechoslov. J. Physics 2, 50 [1953].

<sup>4)</sup> J. *Heyrovský* u. D. *Ilkovič*, Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 7, 198 [1935].

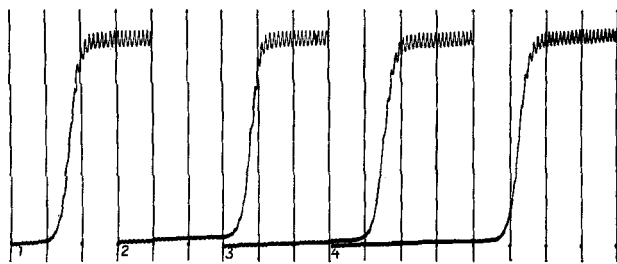


Abb. 9. Verschiebung der Reduktionsstufe der  $Pb^{2+}$ -Ionen, verursacht durch Erhöhung der NaOH-Konzentration. Beginn der Kurven bei  $-0,28$  V gegen ges. K.E. ( $5 \cdot 10^{-4}$  m  $Pb^{2+}$ ). Kurve 1: 1 m  $KNO_3$ ; 2: 0,012 m NaOH, 1 m  $KNO_3$ ; 3: 0,1 m NaOH, 0,9 m  $KNO_3$ ; 4: 1 m NaOH

Beständigkeitskonstanten von Komplexen kann man aus ihnen entnehmen<sup>5)</sup> (Abb. 9).

1943 entdeckte Wiesner<sup>6)</sup> eine andere Art von Strömen, die durch die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion, die an der Elektrode den Depolarisator erst bildet, kontrolliert werden. Beispielsweise geben Formaldehyd

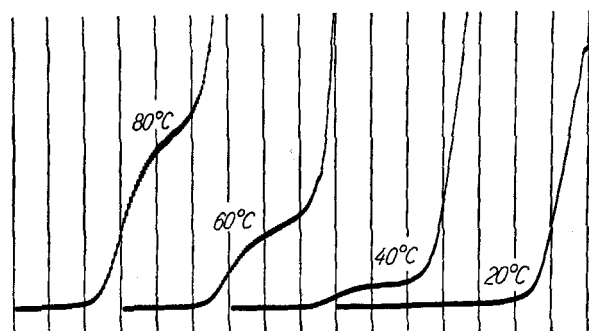


Abb. 10. Kinetische Ströme von Glucose bei verschiedenen Temperaturen

oder Glucose bei normaler Temperatur viel kleinere Stufen, als man nach der Ilkovič-Gleichung erwarten sollte (Abb. 10). Offenbar liefert ein langsamerer Prozeß als die Diffusion den Depolarisator. Im Falle des Formaldehyds müssen die Methylenglykol-Molekeln,  $H_2C(OH)_2$  erst dehydratisiert werden, um den wirklichen Depolarisator,  $HC \begin{smallmatrix} O \\ // \\ H \end{smallmatrix}$ , zu bilden. Der Strom ist durch die Dehydratisierungsgeschwindigkeit gegeben, die natürlich vom  $p_H$  abhängt. Solche Ströme werden als „kinetische Ströme“ bezeichnet. Sie bergen die Möglichkeit zur Messung der Geschwindigkeit schneller chemischer Reaktionen in sich. Wiesner und Los<sup>8)</sup> erhielten aus den der Glucose entsprechenden Strömen die Geschwindigkeitskonstan-

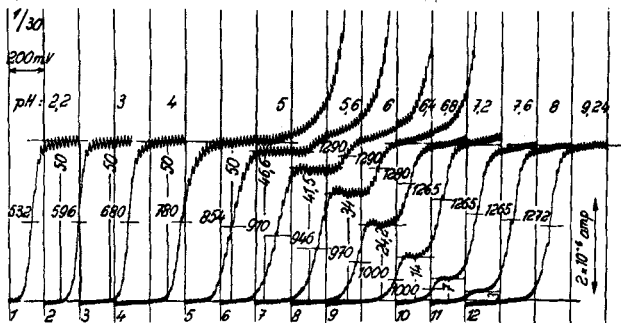


Abb. 11. Polarographische Reduktionsstufen der Phenylglyoxylsäure in Pufferlösungen bei verschiedenen  $p_H$ -Werten (2,2 bis 8,24)

<sup>5)</sup> J. Heyrovský, Trans. Faraday Soc. 19, 692 [1924]; J. Koryta, Chem. Technik 7, 464 [1955].

<sup>6)</sup> K. Wiesner, Z. Elektrochem. 49, 164 [1943].

<sup>7)</sup> R. Brdicka, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 20, 387 [1955].

<sup>8)</sup> J. M. Los, L. B. Simpson u. K. Wiesner, J. Amer. chem. Soc. 78, 1564 [1956].

ten der Mutarotation und berechneten den Anteil an freiem Aldehyd in 0,655 m Glucose zu 0,003% bei 25°C. Aus der Höhe der beiden Stufen, die bei der Reduktion einer reduzierbaren Säure auftreten, können wir die sehr großen Rekombinationsgeschwindigkeiten mit Geschwindigkeitskonstanten in der Größenordnung von  $10^7$  bis  $10^{11}$  l/Mol-sec berechnen (Abb. 11).

Im Gegensatz zu den kinetischen Strömen sind die bei der Katalyse der Wasserstoff-Abscheidung auftretenden Ströme viel höher, besonders die durch Katalysatoren mit SH-Gruppen hervorgerufenen. Beispielsweise geben Cystin

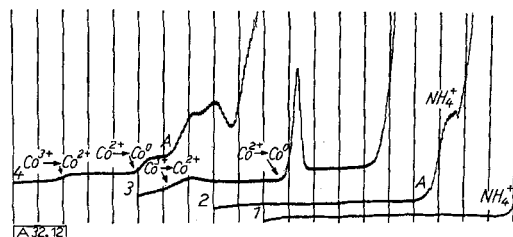


Abb. 12. Der Effekt der Proteine in ammoniakalischen Lösungen in An- und Abwesenheit von Kobalt

und Proteine in einem  $Co^{2+}$ -Ionen enthaltenden ammoniakalischen Puffer eine 500- bis 700-mal so große „katalytische Welle“ wie Cystin ohne  $Co^{2+}$ -Ionen (Abb. 12). Von diesen Reaktionen ist die bemerkenswerteste die Serum-Reaktion nach Brdicka<sup>9)</sup> (Abb. 13), mit der sich viele Veröffentlichungen befassen. Sie ist charakterisiert durch die „Protein-Doppelwelle“, die vom pathologischen Zustand des Patienten abhängig ist. Alle infektiösen, fieberigen Erkrankungen verursachen eine Zunahme der Proteinwelle. Im fieberfreien Zustand zeigt eine erhöhte Protein-Welle das Vorliegen von Krebs sicher an. Nach der Entfernung des Carcinoms wird die Reaktion normal, Metastasen erhöhen sie hingegen. Es wurde sichergestellt,

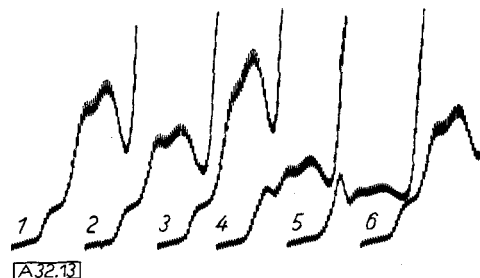


Abb. 13. Brdickas Test von Blutseren bei verschiedenen pathologischen Zuständen: 1 status febrilis, 2 tumor hepatis susp., 3 caventriculi susp., 4 normales Serum, 5 cirrhosis hepatis, 6 arteriosclerosis

daß die für die Krebsreaktion verantwortlichen Proteine Mucoproteine sind, die zu den  $\gamma_2$ -Globulinen gehören. Die Elektrophorese zeigt, daß die Mucoproteine zur Serumkomponente MP-2 gehören. Andererseits erniedrigen Leberkrankheiten die Proteinwelle, so daß bei derartigen Erkrankungen der polarographische Test spezifisch ist.

Einen anderen Typ polarographischer Strom-Spannungskurven, eng verknüpft mit Kučeras anomalem Maximum der Elektrokapillarkurve, stellen die steilen Strom-Maxima dar, die bei einer bestimmten Spannung auf den Diffusionsstrom abfallen<sup>10)</sup> (Abb. 14). Die mikroskopische Beobachtung der Tropfenelektrode läßt heftige Strömungen des Elektrolyten entlang den zur Elektrode führenden Kraftlinien erkennen. Derartige Maxima werden sehr leicht durch Spuren adsorbierbarer Substanz, wie Fettsäuren,

<sup>9)</sup> R. Brdicka, Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 5, 112 [1933]; Z. physik. Chem. [Leipzig], Sonderheft Juli 1958, 165.

<sup>10)</sup> M. v. Stackelberg, Fortschr. chem. Forsch. 2, 229 [1951]; J. Heyrovský, Z. physik. Chem. [Leipzig], Sonderheft Juli 1958, 7.

Farbstoffe (Abb. 15), Gelatine und andere Kolloide, gedämpft und zeigen sehr empfindlich den Reinheitsgrad der Lösung an. Die praktischen Anwendungen des Phänomens der Maxima sind vielfältig. Wenn sie in verdünnter Lösung

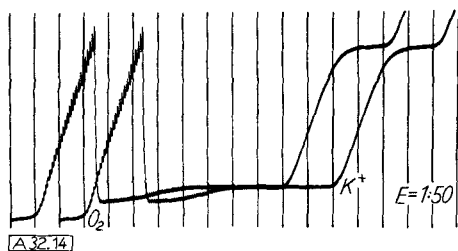


Abb. 14. Maximum 1. Art auf der Sauerstoff-Stufe in 0,001 m KCl

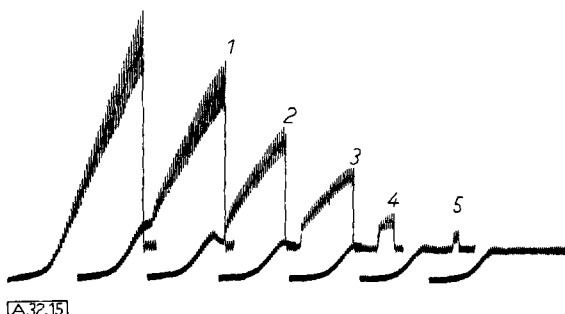


Abb. 15. Maximumdämpfung durch eine Lösung von saurem Fuchsin-Salz; 50 cm<sup>3</sup> 0,001 n KCl + 10<sup>-3</sup> Mol fuchsin-sulfonsaures Natrium, Probenmenge 6 cm<sup>3</sup>, Tropfzeit = 3 sec, Empfindlichkeit  $s = \frac{1}{50}$ . Kurve 1: 1 cm<sup>3</sup>; 2: 2 cm<sup>3</sup>; 3: 3 cm<sup>3</sup>; 4: 4 cm<sup>3</sup>; 5: 5 cm<sup>3</sup> der Fuchsin-Lösung zugegeben.

gebildet werden, bezeichnet man sie als Maxima 1. Art (Abb. 14). In konzentrierten Lösungen treten gerundete Maxima 2. Art auf (Abb. 16) die durch die Adhäsion der Lösung an die bewegte Quecksilber-Oberfläche verursacht sind. Sie werden ebenfalls durch Kolloide, wie Gelatine, gedämpft.

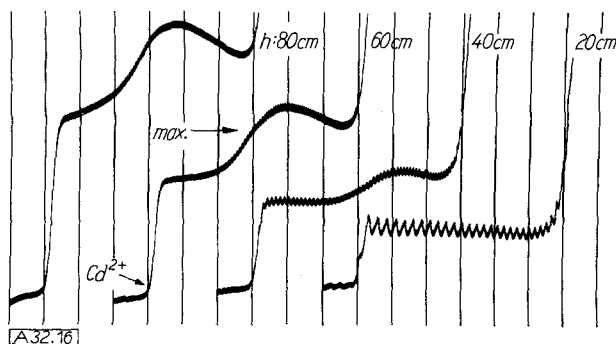


Abb. 16. Maximum 2. Art von CdSO<sub>4</sub> (10<sup>-4</sup> m) in 4 m KCl. Einfluß der Vergrößerung der Quecksilber-Ausflußgeschwindigkeit (h = Höhe der Hg-Säule)

Ich habe nur über die Polarographie in wässrigen Lösungen berichtet. Jedoch kann man analoge Kurven und Elektroden-Reaktionen in vielen nichtwässrigen, leitenden Lösungen verfolgen, z. B. in Acetonitril, Dioxan, Alkoholen, Eisessig, konz. Schwefelsäure, flüssigem Ammoniak und Salz-Schmelzen. Überall wurde eine gute Erfüllung der Gleichung von *Ilkovič* bei allen Temperaturen gefunden.

Die Strom-Spannungs-Kurven lassen sich genügend gut reproduzieren, um mit hinreichender Genauigkeit auch ihre abgeleiteten Kurven zu liefern ( $di/dE$  gegen  $E$ , Abb. 17)<sup>11)</sup>. Da die normale Kurve im Halbstufenpotential einen Wendepunkt hat, weist die abgeleitete Kurve dort ein Maximum auf, dessen Höhe der Depolarisator-Konzentration proportional ist. Das Potential des Maximums

<sup>11)</sup> J. Vogel u. J. Řiha, J. Chim. physique 47, 5 [1950].

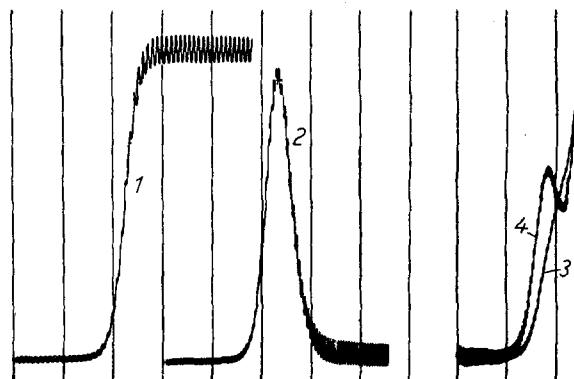


Abb. 17. Normale und Derivativpolarogramme. Kurve 1 = Normales Polarogramm von CdCl<sub>2</sub> (0,001 m) in 0,1 n NH<sub>3</sub>/0,1 n NH<sub>4</sub>Cl, 2 = Derivativpolarogramme dieser Lösung; 3 = Normales und 4 = Derivativpolarogramm von 0,001 n KCl in 0,1 n LiOH

erlaubt die qualitative Identifizierung. Es gibt verschiedene Methoden, um die abgeleiteten Kurven automatisch aufzunehmen.

Die Empfindlichkeit der polarographischen Methode ist groß. Sie erfährt eine Depolarisator-Konzentration von  $5 \cdot 10^{-6}$  m noch in einem Volumen von 0,1 cm<sup>3</sup>, in Spezialfällen sogar in nur 0,005 cm<sup>3</sup>, d. h. noch  $5 \cdot 10^{-11}$  g Depolarisator können nachgewiesen werden (Abb. 18). Besonders empfindlich ist die Analyse des Rutheniums, welches noch in einer Konzentration von  $5 \cdot 10^{-10}$  Mol/l erfährt wird<sup>12)</sup>. Mit dem „square-wave“-Polarographen von *Barker*<sup>13)</sup>,

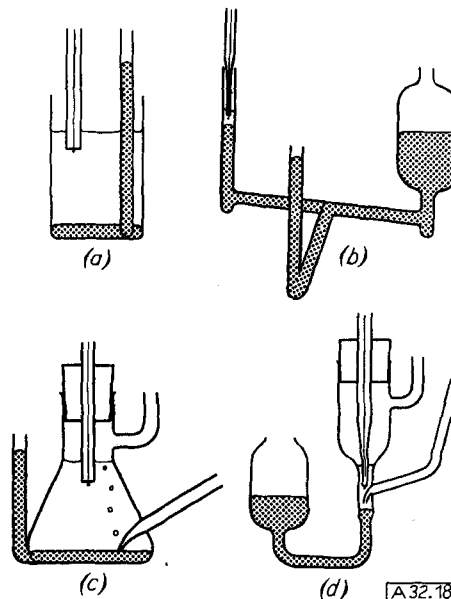


Abb. 18. Polarographische Zellen für normale (a, c) und Mikroanalysen (b, d)

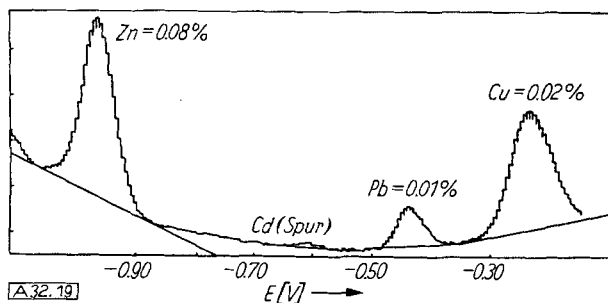


Abb. 19. Square-wave-Polarogramm: Analyse einer Aluminium-

legierung; 200 mg Substanz in 100 ml 1 m KCl

<sup>12)</sup> M. A. El Guebelly, ebenda 53, 753 [1956].

<sup>13)</sup> G. C. Barker u. I. L. Jenkins, Analyst 77, 685 [1952].

bei dem der Kapazitätsstrom praktisch eliminiert und der elektrolytische Strom hoch verstärkt wird, erhält man Kurven von derivativartigem Aussehen, die  $10^{-8}$  Mol/l angeben (Abb. 19).

Höchstempfindlich ist die Polarographie in Verbindung mit radioaktiven Messungen<sup>14)</sup> (Abb. 20). Die Methode besteht in der Messung der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung von Quecksilber-Tropfen, in denen sich radioaktives Metall abgeschieden hat. Man kann natürlich nicht Isotope unterscheiden; beispielsweise kann aber aus einer Mischung von radioaktivem Zirkon-95 und Niob-95, seiner Tochtersubstanz, Zirkon-95 abgetrennt werden, weil es an der Elektrode abgeschieden wird, während Niob in Lösung bleibt. Diese radioaktive Technik verspricht ein weites Anwendungsfeld zu finden, nicht nur weil sie die schnelle und genaue Analyse und Trennung radioaktiver Substanzen gestattet, sondern auch zur Untersuchung grundlegender elektrochemischer Probleme in sehr verdünnten Lösungen und von Elektroden-Reaktionen. Die Empfindlichkeit entspricht der radioaktiver Meßmethoden.

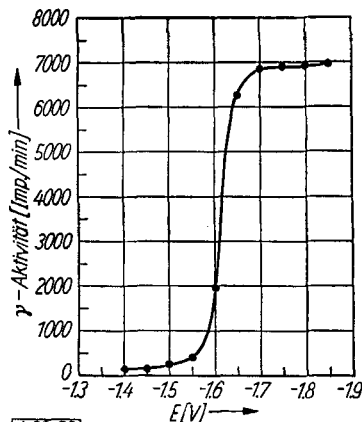


Abb. 20  
Auftragung der Radioaktivität des Quecksilber-Tropfens gegen das angelegte Potential

silber-Tropfen, in denen sich radioaktives Metall abgeschieden hat. Man kann natürlich nicht Isotope unterscheiden; beispielsweise kann aber aus einer Mischung von radioaktivem Zirkon-95 und Niob-95, seiner Tochtersubstanz, Zirkon-95 abgetrennt werden, weil es an der Elektrode abgeschieden wird, während Niob in Lösung bleibt. Diese radioaktive Technik verspricht ein weites Anwendungsfeld zu finden, nicht nur weil sie die schnelle und genaue Analyse und Trennung radioaktiver Substanzen gestattet, sondern auch zur Untersuchung grundlegender elektrochemischer Probleme in sehr verdünnten Lösungen und von Elektroden-Reaktionen. Die Empfindlichkeit entspricht der radioaktiver Meßmethoden.

Alle bisher erwähnten polarographischen Verfahren dienen qualitativen und quantitativen analytischen Bestimmungen sowohl von Makro- als auch Mikromengen anorganischer und organischer Stoffe. Wenn die zu bestimmende

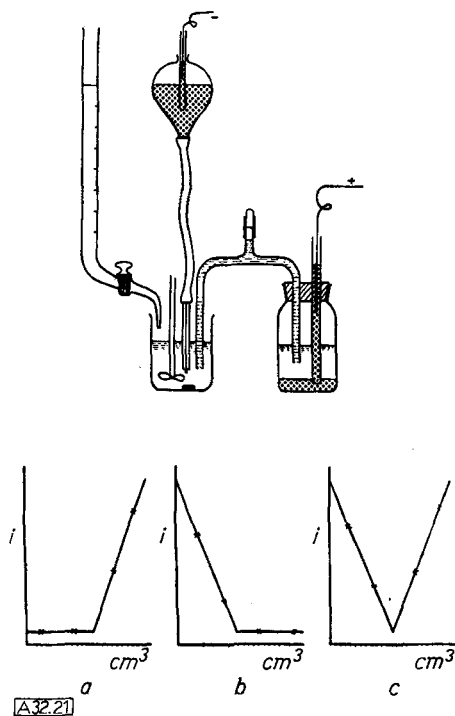


Abb. 21. Grenzstrom-Titrationen, Anordnung und Diagramme

<sup>14)</sup> D. L. Love, *Analyt. chim. Acta* 18, 72 [1958].

Substanz keine Depolarisator-Eigenschaften hat, kann sie chemisch in einen Depolarisator umgewandelt und dann bestimmt werden. So ist z. B. Benzol kein Depolarisator. Spuren in der Luft wirken toxisch und seine Mikrobestimmung ist daher sehr erwünscht. Kleinste Benzol-Spuren in der Atemluft, im Blut und Urin, können leicht durch Nitrirung in Nitrobenzol überführt und nach dem Alkalisieren exakt bestimmt werden.

Eine neue Entwicklung in der volumetrischen Analyse wurde 1926 durch die polarographische Titration<sup>15)</sup> eingeleitet, später von Majer als „polarometrische“ (1936) und von Kolthoff als „amperometrische“ (1939) bezeichnet. Bei ihr wird der Grenzstrom zur Endpunktsbestimmung benutzt. Die anzeigende Elektrode braucht nicht unbedingt eine Tropfelektrode darzustellen, sondern kann auch eine rotierende oder vibrierende feste Metall-Elektrode sein. Die Genauigkeit der polarographischen Titration hat 0,3% erreicht. Für das Titrationsdiagramm genügen zwei Stromablesungen vor und zwei nach dem Endpunkt. Die Methode benötigt keinen Polarographen, vielmehr genügt ein Potentiometer und ein Galvanometer geringer Empfindlichkeit (Abb. 21). Auf der polarographischen Erfahrung aufbauend, wurden besondere polarographische Daueranalysatoren<sup>16)</sup> konstruiert, die ohne Unterbrechung wochenlang ständig den Gehalt der durch die Zelle strömenden Lösung bestimmen (Abb. 22).

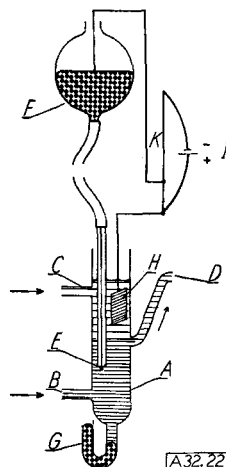


Abb. 22  
Schema eines polarographischen Daueranalysators.  
A = Zelle mit der zu analysierenden Lösung  
B = Zufluß der zu analysierenden Lösung  
C = Zufluß des Redox-mittels  
D = Abfluß  
E = anzeigende Elektrode  
F = Quecksilber-Vorrat  
G = Quecksilber-Abfluß  
H = Redoxelektrode von konstantem Potential  
I = Spannungsquelle  
K = Potentiometer

Sie werden in der Industrie zur automatischen Kontrolle und Regelung technischer Vorgänge verwendet, etwa zur Ermittlung der Anwesenheit giftiger Gase in der Atmosphäre, wie  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CO}$  und dgl.

Breyer und Mitarbeiter<sup>17)</sup> führten 1944 die „Tensametrie“ ein. An die Tropfelektrode wird eine langsam wachsende Gleichspannung angelegt, der eine Wechselspannung mit einer Amplitude von etwa 10 bis 30 mV und einer Frequenz von 50 Hz überlagert ist (Abb. 23). Der durch die Zelle gehende Wechselstrom wird gemessen und die Strom-Spannungskurve so aufgenommen. Die Methode ähnelt äußerlich der Derivativ-Polarographie insofern, als sie beim Halbstufenpotential Spitzenströme für reversible Depolarisatoren ergibt. Sie reagiert sehr empfindlich auf adsorbierbare Substanzen, die die Grenzflächenspannung der Quecksilber-Elektrode verändern (daher der Name „Tensametrie“). Die der Adsorption entsprechenden Kapazitätsänderungen rufen auf den Strom-Spannungs-Kur-

<sup>15)</sup> J. Heyrovský u. S. Berezický, *Collect. Trav. chim. Tchécoslov.* 7, 19 [1929]; V. Majer, *Z. Elektrochem.* 42, 123 [1936]; I. M. Kolthoff u. Y. D. Pan, *J. Amer. chem. Soc.* 61, 3402 [1939].

<sup>16)</sup> J. A. V. Novák, *Acta chim. Acad. Sci. hung.* 9, 37 [1956].

<sup>17)</sup> B. Breyer, F. Gutmann u. H. H. Bauer, *Österr. Chemiker-Ztg.* 57, 67 [1956].

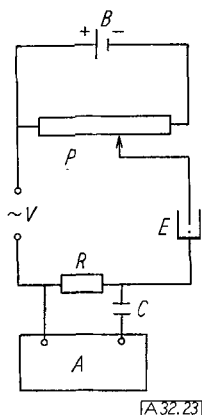


Abb. 23  
Schaltung für die Wechselstrom-polarographie nach Breyer.  
A = Wechselstrom-Voltmeter  
B = Gleichspannungsquelle  
C = Kondensator  
E = Polarographier-Gefäß  
P = Potentiometer  
R = niedrig-ohmiger Widerstand  
V = Wechselspannungsquelle

ven Spitzen hervor (Abb. 24), deren Höhe oft 100-mal größer ist als die normale Stufe organischer Verbindungen. Der Hauptvorteil des tensammetrischen Verfahrens von Breyer liegt darin, daß es mit großer Empfindlichkeit viele organische Stoffe erfaßt, die polarographisch inaktiv sind, vorausgesetzt, daß sie grenzflächenaktiv sind.

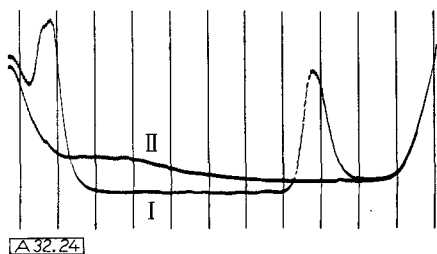


Abb. 24. Kurve I: Der Adsorption und Desorption von Cyclohexanol in Acetat-Puffer entsprechende tensammetrische Maxima; Kurve II: leere Lösung

Ein weites Feld ist seit 1938 der Polarographie durch die „oscillographische Polarographie“<sup>18)</sup> eröffnet worden. Bei ihr werden Galvanometer und Voltmeter durch einen Kathodenstrahloszillographen ersetzt (Abb. 25). Das verringert die Registrierzeit polarographischer Kurven bis auf  $1/50$  sec bei etwa gleicher Genauigkeit der analytischen Bestimmungen wie in der klassischen Polarographie (Abb. 26).



Abb. 25. Oscilloskop für polarographische Analysen

<sup>18)</sup> J. W. Loveland u. P. J. Elving, Chem. Reviews 51, 67 [1952]; J. Heyrovský u. R. Kalvoda: Oscillographische Polarographie, Akademie-Verlag, Berlin 1959.

Es wird oft die Meinung vertreten, die Polarographie würde der Chemie nichts Neues außer einer Verbesserung der analytischen Verfahren bieten. Das ist sicherlich nicht so; denn durch das Studium von Redoxvorgängen lassen sich viele auf anderem Wege nicht erhältliche physiko-chemische Konstanten bestimmen. Die Polarographie dient zur Untersuchung der Struktur organischer und in jüngster Zeit auch anorganischer Verbindungen. Interessant sind die polarographisch erhaltenen Ergebnisse für Komplexe von Co, Ni, Fe und Cr, deren Strom-Spannungs-Kurve über das Vorliegen seltener Valenzzustände

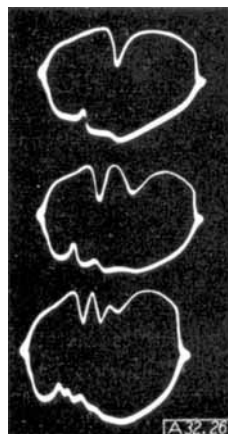


Abb. 26  
Oscillogramme ( $dE/dt$ -E-Kurve) von o- (oben) und m-Nitrophenol (Mitte) allein und in Mischung (unten)

Aufschluß gibt. Vlček bewies z. B., daß Kobalt in den Dipyridyl-Komplexen von  $Co^{III}$  zu  $Co^{II}$  und weiter zu  $Co^I$  reduziert wird<sup>19)</sup>. Auf Grund dieser Ergebnisse konnte er  $Co(Dipy)_2$ -Komplexe des einwertigen Kobalts präparativ darstellen. Er zeigte ferner die Existenz von Komplexen mit nullwertigem Co und Ni und von Carbonylen mit negativ zweiwertigem Fe und Cr. Der  $Cr^{III}$ -Tripyridyl-Komplex kann successive zu  $Cr^{II}$ ,  $Cr^I$  und  $Cr^0$  reduziert werden und liefert ein Polarogramm mit drei gleich großen

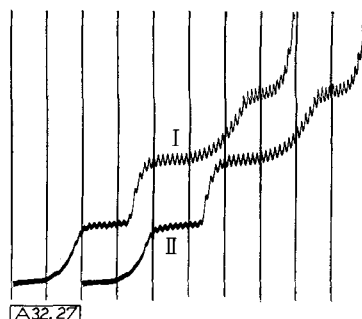


Abb. 27. Dreistufige Reduktion des Chrom-tripyridyl-Komplexes. Jede Stufe entspricht der Aufnahme eines Elektrons. Kurve II = Wiederholung von Kurve I

Stufen (Abb. 27). Das ist der bisher einzige Fall in der Elektrochemie, daß ein trivalentes Kation dreimal hintereinander ein Elektron aufnimmt.

Obwohl die analytische Anwendung der Polarographie derzeit noch stark im Vordergrund steht, beginnt sich das Feld ihrer Anwendung zur Lösung chemischer Grundlagenprobleme nunmehr zu öffnen.

Übersetzt von Dr. H. W. Nürnberg, Düsseldorf

Eingegangen am 11. Januar 1960 [A 32]

<sup>19)</sup> A. A. Vlček, Nature [London] 177, 1043 [1956]; 180, 753 [1957].