

Die Anwendung der Polarographie in der organischen Chemie*)

Von Dr. H. W. NÜRNBERG**) Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

Im letzten Jahrzehnt hat die Polarographie steigende Bedeutung zur Lösung von Problemen der organischen Chemie gewonnen. Allein in den vergangenen vier Jahren erschienen über 2000 Veröffentlichungen aus dem Bereich der organischen Chemie und verwandten Gebieten. Nach kurzer einführender Behandlung der apparativen und methodischen Fragen werden u. a. die polarographische Analytik, Reaktionskinetik und die Lösung konstitutioneller und struktureller Probleme bei organischen Verbindungen durch Bestimmung des Halbstufenpotentials erörtert.

Allgemeines

Die Polarographie ist in erster Linie ein hochempfindliches elektrochemisches Analysenverfahren. Die Erfassbarkeitsgrenzen liegen bei 10^{-5} Mol/l; durch die Impuls-polarographie kommt man unter 10^{-6} Mol/l und in besonderen Fällen können unter Ausnutzung katalytischer Prozesse einige 10^{-8} Mol Substanz/l genügen. Die Genauigkeit beträgt ± 2 bis 5%, läßt sich aber bei Serienanalysen mit Hilfe von Eichkurven bis auf $\pm 0,5\%$ steigern. Dabei ist das erforderliche Volumen klein. Wenn notwendig, kann man mit 0,1 ml Lösung der angegebenen Konzentration in einer Mikrozelle auskommen, d. h. mit 10^{-9} Mol Substanz und weniger. Natürlich wachsen dann die experimentellen Schwierigkeiten. Vor allem wird die Eliminierung des zur Aufladung der elektrischen Doppelschicht an der Elektrode dienenden Kapazitätsstromes problematisch, sie ist jedoch mit modernen Geräten durch eine Kompensationsmethode bis zu einem gewissen Grade möglich. Die zur Analyse benutzten Substanzmengen können nach der Polarographie noch zu anderen Operationen verwendet werden, weil, von Ausnahmen abgesehen (Reaktion mit dem Elektrodenquecksilber), bei der Polarographie nur ein verschwindender Bruchteil verändert wird. Aus dem gleichen Grunde kann die Polarographie zum kontinuierlichen Studium des Ablaufes chemischer Reaktionen dienen, ohne daß zu befürchten ist, daß die Registriermethode das Reaktionsgeschehen beeinflußt. Häufig ist die Kombination mit schonenden Trennverfahren, wie Chromatographie und Elektrophorese, aber auch oft mit den klassischen Separationsmethoden günstig. Weitere Vorteile der Polarographie sind Selektivität, Schnelligkeit und einfache experimentelle Handhabung der Geräte.

Einen Schwerpunkt stellt die quantitative polarographische Analyse organischer Verbindungen dar. Die hierbei ausgewerteten konzentrations-proportionalen Grenzströme sind in der Mehrzahl diffusionsbedingt und gehorchen der Gleichung von Ilkovič.

$$i_D = 60,7 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C$$

Bei höheren Genauigkeitsansprüchen ist die durch Lingane und Loveridge¹⁾, durch v. Stackelberg und Strehlow²⁾ sowie durch Koutecky³⁾ verbesserte Ilkovič-Gleichung anzuwenden. Sie berücksichtigt, daß die Diffusion des Depolarisators zur Tropfelektrode sphärisch und nicht linear verläuft.

$$i_D = 60,7 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C \left(1 + \frac{A \cdot D^{1/2} \cdot t^{1/6}}{m^{1/3}} \right)$$

n = Zahl der umgesetzten Elektronen;
D = Diffusionskoeffizient; in $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$
m = ausfließende Hg-Menge in $\text{g} \cdot \text{sec}^{-1}$;
t = Tropfzeit in sec;
C = Konzentration in Mol/l;
A = 17, wenn der Verarmungseffekt^{4, 5)} nicht eliminiert wird.

Oft lassen sich aus der polarographischen Aktivität Rückschlüsse auf Struktur, Substituentenart und -position, Spaltungsmöglichkeiten von Ringen, Lage von Doppelbindungen sowie Isomerisierungsverhältnisse und Mesomerieverhalten ziehen. Eine bedeutende Rolle spielt die Abhängigkeit der Konstitution und Struktur vom Halbstufenpotential. Sehr wichtig ist bereits die polarographische Reaktionskinetik geworden.

Weiter ist die mit ± 1 bis 2% Fehler mögliche Ermittlung von Diffusionskoeffizienten in den verschiedensten Lösungsmitteln anzuführen. Wegen der spärlichen Anzahl an bekannten Werten wäre eine systematische Arbeit auf diesem Gebiet sehr erwünscht.

Mit Hilfe von Adsorptionsvorstufen und durch Aufnahme von Elektrokapillarkurven (Registrierung der Grenzflächenspannung proportionalen Tropfzeit in Abhängigkeit vom Potential) sowie aus den Dämpfungseigenschaften auf Maxima der polarographischen Kurve kann man die Grenzflächenaktivität organischer Verbindungen untersuchen und die Beträge der Grenzflächenspannung, Doppelschichtkapazität, Oberflächenladung sowie des Inhibitionsvermögens ermitteln⁶⁾. Nicht nur für analytische Zwecke (wenn diese Anwendung auch bisher im Vordergrund stand), sondern zur Bearbeitung chemischer und physiko-chemischer Fragen von grundlegendem Charakter ist die Polarographie sehr geeignet. Außerdem ist etwa eine hochempfindliche Reinheitsprüfung von Wasser möglich, da Spuren von Naturprodukten (grenzflächenaktive Makromoleküle) als Dämpfer auf das Sauerstoff-Maximum wirken⁷⁾. Ebenfalls lassen sich so Natur- und synthetische Produkte unterscheiden, z. B. Bienenhonig und Kunsthonig, natürlich gewonnene oder synthetisch dargestellte Citronen- und Essigsäure⁷⁾.

Da bei reversibel reduzierbaren und oxydierbaren Depolarisatoren das Halbstufenpotential dem Redox-Normalpotential entspricht, läßt sich dieses polarographisch bestimmen. Aus der p_{H} -Abhängigkeit des Halbstufenpotentials folgt der pK -Wert des Depolarisators (auch im

¹⁾ W. Hans, W. Henne u. E. Meurer, Z. Elektrochem. 58, 836 [1954].
²⁾ M. v. Stackelberg, ebenda 57, 338 [1954].

³⁾ L. Gierst, D. Bermanc u. P. Corbusier, Ricera Sci. 29, Suppl. 75 [1959].

⁴⁾ M. Brezina u. P. Zuman: Polarographie in d. Medizin, Biochemie u. Pharmazie. Interscience Publ., New York 1958 (engl.); Akadem. Verlagsges., Leipzig 1956 (deutsch).

⁵⁾ Eine ausführliche Beschreibung neuer polarographischer Methoden wird demnächst als Monographie zu dieser Zeitschrift im Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., erscheinen. Verfasser ist Prof. Dr. M. v. Stackelberg.

⁶⁾ Neue Anschrift: Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf.

⁷⁾ J. J. Lingane u. B. A. Loveridge, J. Amer. chem. Soc. 72, 438 [1950].

⁸⁾ H. Strehlow u. M. v. Stackelberg, Z. Elektrochem. 54, 51 [1950].

⁹⁾ J. Koutecky, Czechoslov. J. Physic 2, 50 [1953].

adsorbierten Zustands⁸), wenn dieser durch eine vorgelagerte Reaktion vom Typ: $A + H^+ \rightleftharpoons AH^+$ gebildet wird. Es läßt sich ableiten, daß der Knickpunkt der $E_{1/2}/p_H$ -Kurve (Abb. 1) dem pK-Wert entspricht.

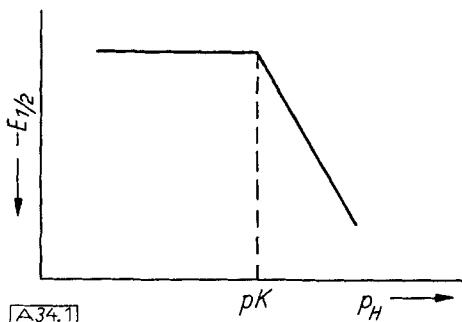


Abb. 1. $E_{1/2}/p_H$ -Kurve (schematisch)

Arbeitsmethoden⁹

Im allgemeinen wird man die tropfende Quecksilber-Elektrode verwenden, da ihre sich ständig erneuernde Oberfläche eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen gewährleistet. Bei Verwendung geeigneter Leitsalze (Tetraalkylammonium-Salze) läßt sich der zur Aufnahme von Reduktionsstufen verwertbare Potentialbereich bis $-2,6$ V (bezogen auf die Normalkalomelektrode = NCE; SCE = gesättigte Kalomelektrode) ausdehnen. In der Regel sind alle durch Natriumamalgam in wässriger Lösung reduzierbaren Stoffe auch an der Tropfelektrode reduzierbar. Oxydationsstufen sind, je nach dem Bestreben des Leitelektrolyten mit den Hg-Ionen schwerlösliche Komplexe zu bilden, nur bis etwa $+0,2$ V (NCE) erhältlich, weil die bei positiveren Potentialen einsetzende Oxydation des Elektrodenquecksilbers alle anderen Stufen überdeckt. Man hat daher, vornehmlich bei positiveren Potentialen als $+0,2$ V (NCE) und wenn unerwünschte Reaktionen des Elektrodenquecksilbers mit dem zu untersuchenden Stoff zu befürchten sind, auch feste Elektroden erfolgreich verwendet. Es gibt verschiedene Ausführungen der rotierenden oder vibrierenden Platin-Elektrode — die Bewegung gewährleistet eine kleine definierte Diffusionsschichtdicke — oder eine wachsimprägnierte Graphit-Elektrode¹⁰), die bei guter Reproduzierbarkeit Konzentrationen bis 10^{-5} m mit $\pm 2\%$ Fehler zu bestimmen gestattet. Wesentlich leichter sind die inzwischen entwickelten Graphit-Teigelektroden¹¹) herzustellen (Anröhren einer Graphitpaste mit Tetrachlorkohlenstoff, Bromnaphthalin, Nujol und anderen mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln) und zu handhaben. Mit weniger viscosen Graphit-Bromoform-Gemischen kommt man sogar zu Kohle-Tropfelektroden¹¹). Im Vergleich zu den vergiftungsanfälligen und daher diffizilen Edelmetallektroden sind diese neuen Kohle-Elektroden sehr unempfindlich und liefern Polarogramme ausgezeichneter Reproduzierbarkeit. Ihre Entwicklung stellt die Voraussetzung dar, für eine starke Ausbreitung der Polarographie im anodischen Bereich (bis über $+1,0$ V NCE) und dürfte in Zukunft viele, bisher nicht bestimmmbare, organische Verbindungen über ihre Oxydationsstufen der polarographischen Analyse zugänglich machen, wie z. B. bereits die Phenylendiamine und Aniline¹²). Diese Elektroden können auch zur Anreicherung der Abscheidungsprodukte organischer Depolarisatoren dienen, in Analogie zur Amalgambildung vieler Metalle¹¹). Hierauf könnte man eine empfindliche Bestimmung des radioaktiv indizierten Anteiles der bei dem betreffenden Potential abscheidbaren organischen Verbindung aufbauen, indem man nach der Polarogrammaufnahme die Impulszahl der in dem organischen Lösungsmittel der Graphit-Teigelektrode angereicherten Substanz mit einem Zählrohr ermittelt¹³.

Zur Erfassung sehr schneller vorgelagerter Reaktionen sind schließlich die rotierende Quecksilbertropfelektrode^{14,15}) und die in jüngster Zeit verwendete rotierende Platin-Scheiben-Elek-

trode¹⁶) (in der von Lewitsch¹⁷) eingeführten Bauart) wichtig. Für die Arbeit im anodischen Bereich wäre die Verwendung der gerade entwickelten Borcarbid-Elektrode¹⁸) als rotierende Scheibe besonders günstig.

Meist wird ein guter Gleichspannungspolarograph ausreichen. Die Ausstattung der meisten Geräte mit einem Tintenschreiber erlaubt eine leicht auswertbare und dauerhafte Dokumentation des Analysenergebnisses. Moderne Typen besitzen noch einen Derivativ-Zusatz, der die Aufnahme der 1. Ableitung der Strom-Spannungs-Kurven gestattet. Hierdurch können Substanzen, deren Halbstufenpotentiale sich um weniger als 100 mV unterscheiden, gleichzeitig bestimmt werden. Die bei der Derivativ-Polarographie durch R-C-Glieder auftretenden systematischen Verzerrungen können nach einem von Jäkel¹⁹) angegebenen Verfahren korrigiert werden.

Bei der Analyse von Isomerengemischen und überhaupt bei nahe verwandten Substanzen unterscheiden sich die Halbstufenpotentiale nur wenig. In der Gleichspannungspolarographie ist zur sauberen Trennung zweier Stufen eine Halbstufenpotentialdifferenz von mindestens 150 mV erforderlich. Hier benutzt man erfolgreich zwei moderne Verfahren mit gesteigertem Auflösungsvermögen. Bei der Tastpolarographie²⁰) wird die Stromstärke jeweils nur gegen Ende der Tropfzeit, also bei praktisch konstanter Oberfläche, gemessen. Die mindestens erforderliche Halbstufenpotentialdifferenz verringert sich auf 60 bis 70 mV.

Bei der oscillographischen Polarographie²¹) wird der gesamte Spannungsbereich innerhalb eines Bruchteiles der Lebensdauer eines Tropfens durchlaufen. („single-sweep“-Methode). Die oscillographisch registrierten Strom-Spannungskurven weisen einen Konzentrationsproportionalen Spitzenstrom auf. Selbst im ungünstigen Fall verschiedener Mengenverhältnisse sind bei Benutzung der Derivativ-Schaltung noch Substanzen mit $\Delta E_{1/2} < 50$ mV identifizierbar²²).

Eine wichtige Variante der oscillographischen Verfahren stellt die von Heyrovsky und Forejt²³) entwickelte Methode der Aufnahme von Potential-Zeit-Kurven dar. Ein Wechselstrom konstanter Frequenz (meist 50 Hz) negativiert in einigen Millisekunden den Tropfen von einem gewählten positiven Ausgangspotential bis zum Spannungsbereich des Leitsalzanstieges. Nach $1/100$ sec, bei $v = 50$ Hz, kehrt der Strom sein Vorzeichen um und wirkt anodisch. Der infolge des zur Aufladung der Doppelschicht fließenden Kapazitätsstromes linearen zeitlichen Spannungsänderung sind bei Erreichen des Abscheidungspotentials eines Depolarisators Konzentrationsproportionale Transitions-Zeiten eingegliedert. Ihre Lage auf dem kathodischen und anodischen Ast erlaubt Aussagen über den Reversibilitätsgrad der Durchtrittsreaktion und gestattet auch empfindliche qualitative und quantitative Analysen, besonders bei Aufnahme der abgeleiteten Kurven. Bei Aufnahme von dE/dt -Kurven erhält man Einschnitte in Ellipsen, deren Tiefe Konzentrationsproportional und deren Potentiallage für den Stoff charakteristisch ist^{24,25}). Natürlich ist bei diesem galvanostatischen Verfahren, wie bei allen oscillographischen Methoden, eine Synchronisation mit der Tropfzeit erforderlich. Man kann auch eine Quecksilberstrahl-Elektrode verwenden, um die Synchronisation zu umgehen.

Für Spezialprobleme empfiehlt sich oft die Aufnahme von Strom-Zeit-Kurven (i-t-Kurven) am Einzeltropfen bei konstanter Spannung²⁶), evtl. unter Verwendung eines Potentiostaten.

Die vorwiegend für reversible Systeme geeignete Wechselspannungspolarographie (Überlagerung der kontinuierlich wachsenden Gleichspannung mit einer kleinen Wechselspannungs-

¹⁰) W. Vielstich u. D. Jahn, Proc. Internat. Congress Polarography, Cambridge 1959, im Druck; Fortschr. Internat. Kolloq. Schnelle Reaktionen in Lsg., Hahnklein 1959, Z. Elektrochem. 64, 43 [1960]; W. Vielstich, Fortschr. Internat. Polarogr. Kolloq., Bonn 1958, Z. analyt. Chem. 173, 84 [1960].

¹¹) W. Lewitsch, Acta physicochim. USSR 17, 257 [1942]; 19, 117 [1944]; J. Koucký u. W. G. Lewitsch, Z. physik. Chem. (russ.) 32, 1565 [1958]; R. R. Dagonadse, ebenda 32, 2437 [1958].

¹²) R. N. Adams, T. R. Muell u. C. L. Olson, Proc. Internat. Congress Polarography, Cambridge 1959, im Druck.

¹³) Th. Jäkel, Fortschr. Internat. Polarogr. Kolloq., Bonn 1958; Z. analyt. Chem. 173, 59 [1960].

¹⁴) K. Kronberger, H. Streblow u. A. W. Elbel, Polarograph. Ber. 5, 62 [1957]; A. W. Elbel, Fortschr. Internat. Polarogr. Kolloq., Bonn 1958; Z. analyt. Chem. 173, 70 [1960].

¹⁵) K. Cruse, Leybolds Polarogr. Ber. 3, 139 [1955]; K. Cruse u. W. Heberle, Z. Elektrochem. 57, 579 [1953].

¹⁶) J. Tirouflet u. E. Laviron, Fortschr. Internat. Polarograph. Kolloq., Bonn 1958; Z. analyt. Chem. 173, 43 [1960].

¹⁷) J. Heyrovský u. J. Forejt, Z. physik. Chem. 193, 77 [1943].

¹⁸) J. Heyrovský, Proc. Internat. Polarographic Congress, Cambridge 1950, im Druck.

¹⁹) J. Heyrovský u. R. Kalvoda in: „Oscillographische Polarographie“, Verlag Technik, Berlin 1959.

²⁰) B. Kastening u. L. Holleck, Z. Elektrochem. 63, 166, 177 [1959].

⁸) H. W. Nürnberg u. M. v. Stackelberg, Z. Elektrochem., im Druck.
⁹) Zusammenfassung aller polarographischen Gleichspannungsmethoden s. H. W. Nürnberg u. M. v. Stackelberg, J. Electroanalyt. Chem. [Amsterdam], im Druck.

¹⁰) V. F. Gaynor, A. L. Conrad u. J. H. Landef, Analytic. Chem. 29, 224 [1957].

¹¹) R. N. Adams, ebenda 30, 1576 [1958].

¹²) C. N. Olson u. R. N. Adams; Analyt. chim. Acta, im Druck.

¹³) H. W. Nürnberg, unveröffentlicht.

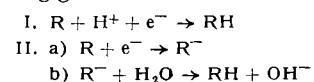
¹⁴) W. Stricks u. I. M. Kolthoff, J. Amer. chem. Soc. 78, 2085 [1956].

¹⁵) I. M. Kolthoff u. Y. Okinaga, Analyt. chim. Acta 18, 83 [1958].

amplitude) spielt bei den meist irreversible Durchtrittsreaktion aufweisenden organischen Depolarisatoren nur eine untergeordnete Rolle. Wichtig sind jedoch die tensammetrischen Wellen²⁷). Infolge Änderungen der Doppelschichtkapazität durch die Adsorption und Desorption grenzflächenaktiver Stoffe fließen charakteristische Kapazitätsströme²⁷). So konnte die Verdrängung organischer Depolarisatoren aus der Adsorptionsschicht an der Elektrode durch die Moleküle organischer Lösungsmittel studiert werden²⁸). Da über neuere methodische und apparative Wege v. Stackelberg und H. Schmidt eingehend berichtet^{29–31}), mögen diese Andeutungen genügen.

Allgemeine und analytische Anwendungen

Man unterscheidet Stoffe mit reversibler und irreversibler Elektrodenreaktion. Vielfach gehört in der organischen Polarographie neben dem Elektronenumsatz eine entsprechende Protonenanlagerung bzw. -abgabe mit zum potentialbestimmenden Schritt. Das Halbstufenpotential ist dann p_H -abhängig.



Für den Reaktionstyp I ist eine ausreichende Pufferkapazität Voraussetzung, sonst kann es infolge Erschöpfung der H^+ -Ionenkonzentration an der Elektrode zu Komplikationen durch die Ausbildung von Doppelstufen kommen³²). Arbeitet man bei hohen p_H -Werten, so ist oft bei negativeren Potentialen auch eine Reduktion nach II durch einfache Elektronenübergang möglich. Die im Teilschritt IIb) folgende Protonenaufnahme aus dem Lösungsmittel gehört nicht mehr zum potentialbestimmenden Schritt (IIa). Am meisten verbreitet ist die unter Aufnahme von zwei Elektronen und evtl. zwei Protonen ablaufende Reduktion ($n = 2$).

Oft erweist sich die Verwendung von Mischungen bzw. der Übergang zu nichtwässrigen Lösungsmitteln, wie Alkoholen, Eisessig, Acetonitril, Dioxan, Dimethylformamid, Cellosolven u. a. als erforderlich^{33–38}). Dabei empfiehlt sich die Verwendung siliconierter Kapillaren³³.

Reversible Systeme

Hierzu gehören die chinoiden Systeme und einige Azomethin-Farbstoffe. Die Abb. 2 zeigt den Unterschied zwischen reversibel und irreversibel umgesetzten Stoffen.

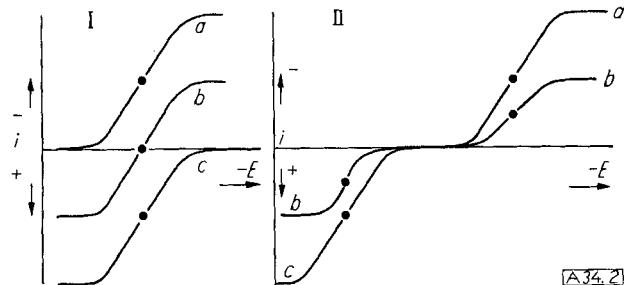
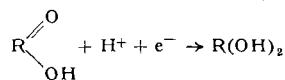
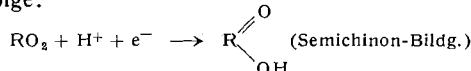


Abb. 2. Schematische Polarogramme eines reversiblen und irreversiblen Systems. a) Nur oxydierte Form in der Lösung; b) Gemisch von oxydierter und reduzierter Form in der Lösung (1:1); c) nur reduzierte Form in der Lösung; I = reversibler Fall; II = irreversibler Fall

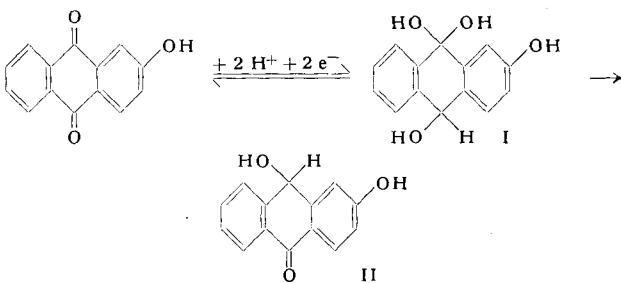
- ²⁷⁾ B. Breyer u. S. Hacopian, Austral. J. Sci. Res., Ser. A 5, 500 [1952].
- ²⁸⁾ K. Schwabe u. H. Jehrung, Fortschr. Internat. Polarograph. Kolloq., Bonn 1958, Z. analyt. Chem., 173, 36 [1960].
- ²⁹⁾ M. v. Stackelberg u. H. Schmidt, Angew. Chem. 71, 508 [1959].
- ³⁰⁾ M. v. Stackelberg: Moderne Polarographische Methoden, Monographie z. Angew. Chem., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., im Druck.
- ³¹⁾ H. Schmidt, Z. Instrumentenkunde 67, 301 [1959].
- ³²⁾ P. Rüetschi u. G. Trümpler, Helv. chim. Acta 35, 1957 [1952].
- ³³⁾ M. v. Stackelberg u. W. Toome, Leybolds polarogr. Ber. 1, 55 [1953].
- ³⁴⁾ T. D. Parks u. K. A. Hansen, Analytic. Chem. 22, 1268 [1950].
- ³⁵⁾ V. Gutmann u. G. Schöber, Angew. Chem. 70, 98 [1958].
- ³⁶⁾ K. Schwabe u. E. Schmidt, Z. physik. Chem. 1958, Sonderheft Internat. Polarograph. Kolloq., Dresden 1957.
- ³⁷⁾ K. Schwabe, ebenda.
- ³⁸⁾ W. Hans u. F. v. Sturm, Angew. Chem. 65, 385 [1953].

Nur bei ersteren geht die Stufe durch die Galvanometer Nulllinie, wenn oxydierte und reduzierte Form in der Lösung vorhanden sind, und entspricht das Halbstufenpotential dem Redoxnormalpotential. Die polarographische Kurve ist hier also einer potentiometrischen Titrationskurve völlig analog. Für die Chinone gilt folgende Reaktionsfolge:



Nach Michaelis verläuft die Umsetzung immer über die Zwischenstufe des instabilen Semichinons. Manchmal erhält man für beide Teilschritte getrennte Stufen mit jeweils $n = 1$ und kann dann den Reaktionsmechanismus genau studieren. So werden in Acetonitril und Dimethylformamid Benzochinon, Durochinon, 2-Methyl-naphthochinon und Anthrachinon in zwei Stufen zum Hydrochinon reduziert, da in diesen Medien die Semichinone stabilisiert sind³⁹). Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante der Semichinonbildung vgl.⁴⁰.

Aus der Vielzahl polarographischer Arbeiten über chinoiden Verbindungen seien folgende neuere Ergebnisse herausgegriffen. Vielkernige, nitrierte Chinone liefern zwei Hauptreduktionsstufen bei $-0,55$ V und $-1,4$ V (NCE). Die erste entspricht der Nitrogruppen-Reduktion und fällt mit der Stufe der normalen Chinon-Reduktion zusammen. Die zweite, öfter bei mehrkernigen Chinonen beobachtete Stufe erklärt sich aus folgender Umsetzung:



Das entstandene Anthrahydrochinon (I) wandelt sich in das tautomere, weiter reduzierbare Oxanthron (II) um. Das Bild kann sich durch das Auftreten zweier weiterer Stufen bei $-1,0$ V und $-1,8$ V komplizieren. Die positivere wird durch eine weitere Elektronenaufnahme durch Produkte der Nitrogruppen-Reduktion hervorgerufen, während die negativere eine Wasserstoff-Stufe ist und auftritt, wenn das Polychinon noch COOH-Gruppen enthält. Völlig gleichartige Polarogramme ergeben sich, wenn man bituminöse Kohle mit HNO_3 behandelt und die löslichen Auszüge im Borat-Puffer ($p_H = 9$) polarographiert. Man kann so die verschiedenen Kohlehuminsäuren identifizieren⁴¹).

Mit der wachsimplägierten Graphit-Elektrode konnten Benzin zugesetzte Antioxydantien (p-Phenyldiamin und Aminophenole), die reversible Oxydationsstufen geben, untersucht werden¹⁰).

Sehr erfolgreich erwies sich die Kombination⁴²) verschiedener polarographischer Verfahren (klassische Gleichspannungspolarographie, Umschalter nach Kalousek⁴³), Impuls polarographie⁴⁴), Aufnahme von dE/dt -E-Kurven

- ³⁹⁾ S. Wawzonek, J. electrochem. Soc. 103, 456 [1956].
- ⁴⁰⁾ I. M. Kolthoff u. J. J. Lingane: Polarography. Interscience Publ., New York 1952, Bd. 1, S. 253ff.
- ⁴¹⁾ C. R. Kinney u. D. L. Love, Analytic. Chem. 29, 1641 [1957].
- ⁴²⁾ A. Anhalt u. H. Berg, Z. Elektrochem. 63, 694 [1959].
- ⁴³⁾ M. Kalousek u. M. Ralek, Collect. czechoslov. chem. Commun. 19, 1099 [1954].
- ⁴⁴⁾ P. Valenta u. J. Vogel, ebenda 21, 502 [1956].

mittels oscillographischer Wechselstrompolarographie⁴⁵⁾, Wechselstrompolarographie nach Breyer⁴⁷⁾ mit optischen Methoden) bei der genauen Aufklärung der verschiedenen Typen des Reduktionsmechanismus und der entsprechenden Polarogramme von Chinonen und einigen vergleichsweise untersuchten o-Diketonen. Man kann vier Haupttypen unterscheiden (vgl. Abb. 3), wie sich aus dem Vergleich von polarographischer und katalytischer (mit Pd-Wasserstoff) Reduktion, teilweise unter Photosensibilisierung (mit UV-Licht), ergibt^{42, 45}. Ein dem Fall 3.) entsprechendes Verhalten zeigen einige in zwei Grenzformen auftretende Äthylenimino- und N-Lost-Derivate des p-Benzochinons. Sie sind ausgeprägte Cytostatika. Verbindungen mit $E_{1/2} < -0,5$ V (NCE) werden als krebshemmende Therapeutika verwandt, da ihr niedriges Redoxpotential dem der Coenzyme des Zellstoffwechsels besonders gut angepaßt ist. Mit zunehmender Substituentenzahl wird $E_{1/2}$ negativer wegen der wachsenden Elektronenverschiebung vom N zur C=O-Gruppe. $E_{1/2}$ ist ein Maß für die Resonanzenergie verschiedener Chinone. Vielfach ergänzen absorptionsspektroskopische Messungen besonders gut die polarographisch gewinnbaren Aussagen⁴⁵.

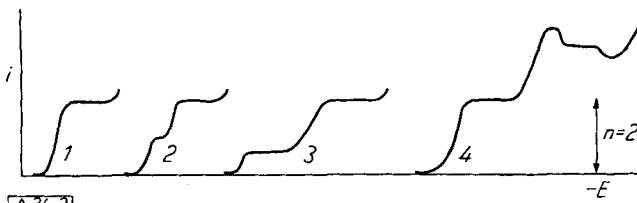
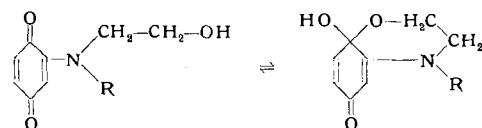


Abb. 3.

Abb. 3. 1 = Normale reversible Stufe, $n = 2$, z. B. p-Benzochinon. 2 = Semichinon erkennbar, zwei reversible Teilstufen mit $n = 1$. 3 = Sogenannte Gleichgewichtsdoppelstufe, z. B. bei Vorliegen eines Gleichgewichtes zwischen einer chinoiden Form (A) und einer ketonartigen (B), wie etwa bei N-2-Hydroxyäthyl-chinonen



Die Keto-Form wird bei negativerem Potential reduziert. 4 = Normale reversible Chinon-Stufe mit nachfolgender durch N-haltige Substituenten hervorgerufener katalytischer Wasserstoff-Stufe, wie z. B. bei manchen Äthylenimino-benzochinonen von krebshemmender Wirkung⁴⁶⁾.

Eingehend wurde die Wärme- und Photozersetzung des 2-Methyl-1,4-naphthochinons und seines Bisulfit-Adduktes studiert. Während sich das letztere gegen Sonnenlicht als recht stabil erweist, wandelt es sich beim Erwärmen bei $p_{\text{H}} = 3$ bis 8 intramolekular in das Natrium-2-methyl-1,4-naphthochinon-3-sulfonat um, wobei OH^- beschleunigend wirkt. Zwischen $p_{\text{H}} = 3$ bis 4 begünstigen hingegen Cu^{2+} und O_2 infolge NaHSO_3 -Verbrauchs die einfache Bisulfit-Abspaltung. Dieser Weg jedoch läßt sich durch NaHSO_3 -Überschuß blockieren⁴⁷⁾.

Flavin-adenin-dinucleotid und Flavin-mononucleotid⁴⁸⁾ geben analog dem Riboflavin⁴⁹⁾ im alkalischen Medium eine p_{H} -unabhängige konzentrationsproportionale Stufe.

Heterocyclen vom Chinoxalin-Typ, wie das 2-Amino-chinoxalin (III) weisen eine besondere Tautomerie auf. Man erhält daher eine Reduktionsstufe mit $n = 2$ bzw.

⁴⁵⁾ H. Berg u. K. H. König, *Analyt. chim. Acta* [Amsterdam] 18, 140 [1958], H. Kapulta u. H. Berg, *J. electroanalyt. Chem.* [Amsterdam] 1, 108 [1959/60].

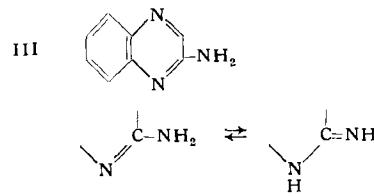
⁴⁶⁾ H. Wagner u. H. Berg, ebenda 1, 61 [1959/60].

⁴⁷⁾ Y. Asahi, *J. pharm. Soc. Japan* 76, 365, 378 [1956].

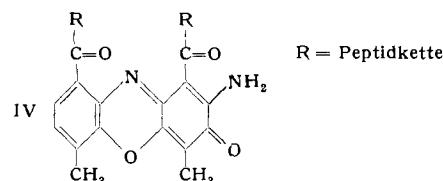
⁴⁸⁾ Y. Asahi, *Vitamins Hormones* 13, 490 [1957].

⁴⁹⁾ G. P. Tikhomirova, A. M. Shkodin u. A. I. Ermakova, *Ukrain. chem. J.* 22, 687 [1956].

$n = 4$ bei Disubstitutionsprodukten. Mit steigendem p_{K} wächst die Neigung zur Bildung stabiler Semichinone⁵⁰⁾.

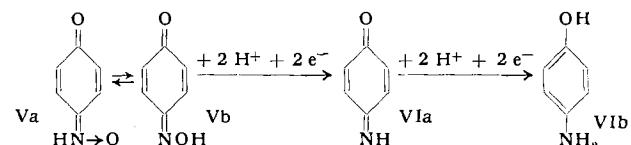


Bei dem Antibioticum Actinomycin C (IV) wird der polarographisch aktive Chromophor durch die sperrigen Peptidketten derartig deformiert, daß die Reversibilität eingeschränkt ist und die Stufe zu negativeren Potentialen verschoben wird. Der alkalische Abbau führt nicht allein zu



einer Abspaltung der Peptidketten, sondern ruft nach Brockmann⁵¹⁾ eine komplizierte Umwandlung in ein Acridonchinon hervor. In Übereinstimmung hiermit ändert sich das polarographische Verhalten. Energische Hydrolyse spaltet die Peptidketten ab (20% HCl , 7 h Rückfluß), jedoch nicht ohne Nebenreaktionen. Dennoch ist es möglich, so den peptid-freien Chromophor, das Actinocinin, zu erhalten. Er wird wesentlich reversibler bei einem um 450 mV positiverem Potential als Actinomycin C reduziert⁵²⁾.

Die Oxime von Chinonen unterliegen irreversibler Reduktion. Im mittleren p_{H} -Bereich beobachtet man eine Aufspaltung in eine kinetisch und eine diffusionsbedingte Stufe. Es handelt sich um die Einstellung einer Oxim-Nitron-Tautomerie nach Angelici⁵³⁾. Der Grad der Irreversibilität wächst von den Benzo- über die Naphtho- zu den

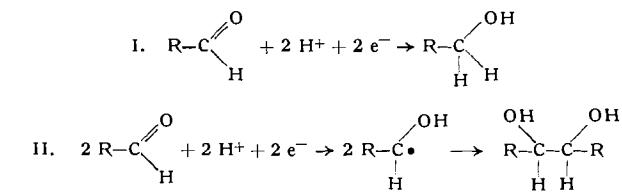


Anthrachinon-Derivaten, entsprechend der Zunahme des aromatischen Charakters, den Oxydationspotentialen der zugehörigen Chinone und vor allem den Möglichkeiten zur Konjugation zwischen den funktionellen Gruppen. Dioxime werden mit $n = 6$ zum Diamin reduziert.

Irreversible Systeme

Aldehyde

Prinzipiell verläuft die Reduktion gemäß I zum entsprechenden monomeren Alkohol oder nach II zum dimeren Alkohol. Aliphatische und aromatische Aldehyde zeigen ein ganz unterschiedliches Verhalten.



⁵⁰⁾ C. Furlani, *Ricerca sci.* 26, Suppl. 189 [1956].

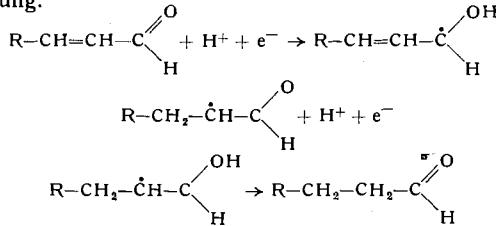
⁵¹⁾ H. Brockmann, G. Bohnsack, B. Franck, H. Gröne, H. Muxfeldt u. C. Süsing, *Angew. Chem.* 63, 70 [1956].

⁵²⁾ H. Berg, *Ricerca sci.* 27, Suppl. 184 [1957]; *Naturwissenschaften* 42, 258 [1955].

⁵³⁾ R. M. Elofson u. J. G. Atkinson, *Canad. J. Chem.* 34, 4 [1956].

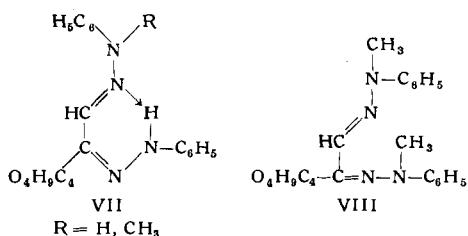
Aliphatische Aldehyde sind oft nur bei hohen p_{H} -Werten reduzierbar, weil durch acidobasische Katalyse aus ihren Hydraten erst die polarographisch aktive freie Aldehyd-Form gebildet werden muß. Da also der eigentliche Depolarisator erst in einer vorgelegerten Reaktion entsteht, sind die Grenzströme kinetisch bedingt.

Bei ungesättigten Aldehyden, deren Carbonyl-Gruppe mit der C=C-Bindung konjugiert ist, wird letztere bei positiveren Potentialen als die Aldehyd-Gruppe reduziert (z. B. beim Acrolein, Crotonaldehyd und den Polyenaldehyden). Die elektrochemische Reduktion setzt jedoch immer an der Carbonyl-Gruppe an, weil die Protonen-Anlagerung am O-Atom leichter als an einem C-Atom verläuft. Erst durch eine Art Keto-Enol-Umlagerung kommt es zur Reduktion der C=C-Bindung.



Der entstandene gesättigte Aldehyd kann bei negativerem Potential noch reduziert werden. Die prinzipiell mögliche Dimerisierung verläuft hier gegenüber der elektrochemischen Reaktion zu langsam.

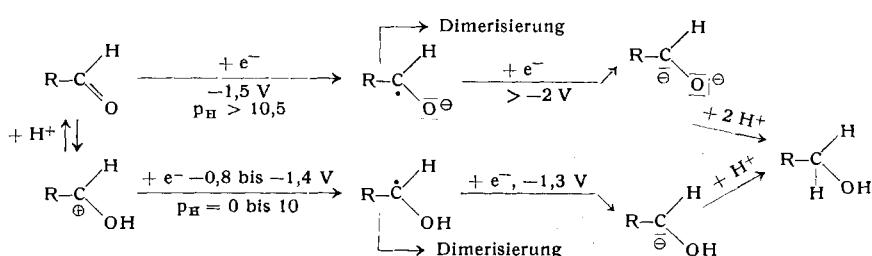
Von den Zuckern sind vor allem die Monosaccharide polarographisch aktiv. Aldosen liefern kinetische Grenzströme, da sich die Cyclo-halbacetal-Form erst in die Struktur mit freiliegender Aldehyd-Gruppe umlagern muß. Für Glucosazone wird eine Chelat-Struktur (VII) angenommen, da sie bei negativerem Potential als das methyllierte offene Osazon (VIII) reduziert werden⁵⁴⁾.



Auch für so komplizierte Substanzen, wie Streptomycin ist die Polarographie geeignet. Das Antibioticum verhält sich wegen seiner in Lösung hydratisierten Aldehyd-Gruppe wie ein einfacher aliphatischer Aldehyd. Am besten arbeitet man bei $p_{\text{H}} = 13,7$. Der in alkalischen Lösungen eintretende langsame Zerfall (bis 14% nach 1 h) erfordert jedoch schnelle Messung von jeweils frisch bereiteten Lösungen⁵⁵⁾.

Im Gegensatz zu aliphatischen sind aromatische Aldehyde meist im gesamten p_{H} -Bereich reduzierbar, gewöhnlich in zwei Stufen mit $n = 1$. Im sauren Milieu kann die zweite Stufe durch die Wasserstoff-Stufe verdeckt sein, im alkalischen kann sie bei so negativen Potentialen liegen, daß der Leitsalzanstieg sie maskiert, wenn man nicht Tetraalkylammoniumsalze verwendet. Bei $p_{\text{H}} = 7$ vereinigen sich beide Stufen und zwischen $p_{\text{H}} = 7$ und 10,5 nimmt z. B. beim Benzaldehyd die vereinigte, $n = 2$ entsprechende

Stufe wieder allmählich bis auf die Hälfte ab, während gleichzeitig bei Potentialen $> -2 \text{ V}$ (NCE) eine Stufe von einer der Abnahme entsprechenden Höhe erscheint. Der kürzlich geklärte Reduktionsmechanismus²⁶⁾ des Benzaldehyds macht dieses Verhalten der aromatischen Aldehyde verständlich.



hydes macht dieses Verhalten der aromatischen Aldehyde verständlich.

Im sauren Milieu wird die protonisierte Aldehyd-Moleköl zunächst zu einem Radikal $\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}\text{HOH}$ reduziert, welches zu Hydrobenzoin dimerisiert. Bei genügend negativem Potential ($> -1,3 \text{ V}$) überwiegt jedoch die Geschwindigkeit einer weiteren Elektronenaufnahme die der Dimerisierung und es kommt in der 2. Stufe zur Weiterreduktion zum Benzylalkohol.

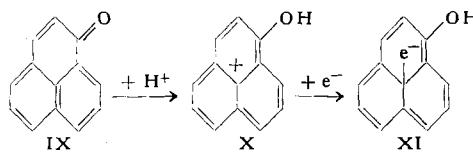
In stark alkalischen Lösungen ändert sich der Reduktionsweg. Eine nichtprotonisierte Aldehyd-Moleköl nimmt direkt ein Elektron auf und bildet das Radikal $\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}\text{HO}$, welches zum Hydrobenzoinat dimerisiert. Eine Weiterreduktion dieses Radikals bei Potentialen unterhalb -2 V würde eine vorherige Protonisierung voraussetzen. Diese besitzt aber wegen des hohen p_{H} -Wertes eine viel zu geringe Geschwindigkeit. Erst bei sehr negativen Potentialen ($> -2 \text{ V}$, NCE) kann das Radikal ein weiteres Elektron direkt aufnehmen, und es kommt daher jetzt auch in alkalischer Lösung zur Ausbildung der 2., der Reduktion zum Benzylalkohol entsprechenden Stufe. Die Existenz des Radikals $\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}\text{HOH}$ (saures Milieu) konnte mit Hilfe einer oscillographischen Methode (Anlegen von Dreiecksimpulsen gegen Ende der Tropfzeit) nachgewiesen werden⁵⁶⁾. Das Radikal ist reversibel zum Benzaldehyd reoxydierbar. Dennoch ist die Aldehyd-Reduktion insgesamt irreversibel, denn sowohl die Dimerisierung als auch die H^+ -Anlagerung an das C-Atom bei der Weiterreduktion des Radikals sind irreversible Schritte.

Demgemäß werden auch die Duft-aldehyde (Bourbonal, Piperonal, Salicylaldehyd, Protecachu- und Cyclamenaldehyd) in saurer Lösung jeweils mit $n = 1$ reduziert.

Die zweite Stufe ist durch die der H^+ -Ionen verdeckt. Im alkalischen Milieu werden außer bei Cyclamenaldehyd zwei Stufen gefunden⁵⁷⁾.

Ketone

Grundsätzlich verläuft die Reduktion ähnlich wie bei den Aldehyden, jedoch sind aliphatische Ketone erst bei negativeren Potentialen als $-1,8 \text{ V}$ (NCE) reduzierbar, wenn die C=O-Gruppe nicht mit einer C=C-Bindung konjugiert ist. In diesem Fall kommt es wieder zunächst zu deren Reduktion über Keto-Enolumlagerungen, so daß ein gesättigtes Keton entsteht. Entsprechend wurde für Perinaphthenon (IX) mit Gleich- und Wechselspannungspolarographie die reversible Reduktion der konjuguierten Säure (X)



⁵⁴⁾ B. Jambor u. L. Mester, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 6, 485 [1954].

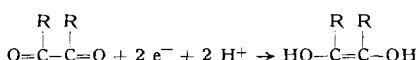
⁵⁵⁾ G. B. Levy, J. Amer. chem. Soc. 68, 528 [1946].

⁵⁶⁾ P. Valenta, Proc. Internat. Congress Polarography, Cambridge 1959, im Druck.

⁵⁷⁾ H. Sato, Japan Analyst 6, 551 [1957].

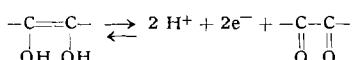
zum stabilen Radikal (XI) nachgewiesen. Die Derivate verhalten sich analog. Bei Benzanthon und Dibenzoyläthylen hingegen erfolgt die den Radikalzustand stabilisierende Bildung der konjuguierten Säure (X) in zu geringem Ausmaß^{58, 59}.

α,β -Diketone, wie Benzil, werden mit $n = 2$ in einer Stufe wegen der bevorzugten Protonenanlagerung an O-



Atome zum Endiol reduziert. Wegen dessen geringer Umwandlungsgeschwindigkeit unterbleibt eine Weiterreduktion.

Irreversibel zu aliphatischen Diketonen oxydierbar sind Endiole von der Art der Ascorbinsäure⁷). Die Bildung des



Diketons ist an sich reversibel, jedoch ist dieses instabil und hydratisiert sich analog den Aldehyden in einer nachgelagerten Reaktion zu einem elektroinaktiven Produkt. Eine polarographisch weitgehend verschlossene Klasse stellen die Tropon- (XII) und die schwerer reduzierbaren Tropolon-Verbindungen (XIII) dar. Neben quantitativen Analysenmöglichkeiten ergaben sich aus der 2-Elektronenstufe wichtige Schlüsse auf das chemische Verhalten, auf Konstitution und Tautomerieverhältnisse. Polarographisch ähneln sie den o-substituierten Benzaldehyden⁶⁰).

In äthanolischer Lösung wird bei aromatischen Ketonen oft eine Vor- oder Nachstufe neben der Hauptstufe beobachtet. Sie ist jedoch Produkten zuzuschreiben, die durch Lichteinwirkung auf das Lösungsmittel entstehen⁶¹).

Außer den Ketosen, wie Fructose, Sorbose u. a., gehört auch eine Reihe wichtiger Antibiotica (Aureomycin⁶²), Terramycin^{52, 63} und Methymycin⁶⁴) zu den polarographierbaren Keton-Körpern.

Die schwer reduzierbaren gesättigten Ketone bestimmt man oft besser indirekt. Man bildet mit dem Girard-Reagenz T oder D die Betainylhydrazone, eine weitgehend zur Bestimmung von Ketosteroiden, Herzglykosiden, Terpen-ketonen, Aceton, Cyclopentanonen und Cyclohexanon angewandte Methode, oder nutzt die infolge Bildung der Bisulfit-Addukte eintretende Erniedrigung der Sulfit-Stufe für die Analyse aus⁷). Sowohl für Ketone als auch für Aldehyde besonders geeignet ist die Bestimmung als Ketimine bzw. Aldimine (wegen der leichten Reduzierbarkeit der C=N-Gruppe) sowie die Verwendung der Semicarbazone (besonders zur Ermittlung von Aldehyd-Spuren in Keton-Gemischen). So ist das Tuberculostaticum⁶⁵ Contebeben polarographisch aktiv, weil es ein Thiosemicarbazone des Benzaldehydes ist. Im sauren Milieu erhält man zwei Stufen mit $n = 1$ und bei $p_{\text{H}} > 6$ eine Stufe mit $n = 2$ ⁶⁵).

In den letzten Jahren wurden für eine Anzahl von Solventien Aldehyd-Analysenverfahren ausgearbeitet, die auf der Polarographie der bessere Stufen liefernden entsprechenden Aldimine beruhen, und zwar vornehmlich für:

⁵⁸⁾ P. Beckmann u. H. Silbermann, Chem. and Ind. [London] 1955, 1635.

⁵⁹⁾ B. Breyer u. H. H. Bauer, Austral. J. Chem. 8, 480 [1955].

⁶⁰⁾ F. Santavy, Z. physik. Chem. 1958, Sonderheft Internat. Polarograph. Kolloq. Dresden 1957.

⁶¹⁾ P. J. Elving u. J. T. Leone, Analytic. Chem. 29, 783 [1957].

⁶²⁾ J. Doskočil, Pharmazic. 9, 394 [1954]; Collect. Czech. chem. Commun. 18, 881 [1953].

⁶³⁾ O. Telupilova-Krestynova, V. Macak u. F. Santavy, ebenda 19, 234 [1954].

⁶⁴⁾ M. N. Donin, J. Pagano, J. D. Dutcher u. C. M. McKee in: Antibiotic Annual, 1953/54, S. 179, Medical Encyclopedia, New York.

⁶⁵⁾ G. Dusinsky, Pharmazie 8, 897 [1953].

Formaldehyd, Acetaldehyd, Isovalerianaldehyd, Glycerinaldehyd, Methylglyoxal, Citral, Citronellal, Vanillin, Anisaldehyd, Zimtaldehyd, die Terpenaldehyde und Fural⁷). In Aminoketonen und -aldehyden der Art $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{NR}_3^+$ und $\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NR}_3^+$ wird die CN^\ddagger -Bindung wie die CX-Bindung bei Halogeniden reduziert. Es entsteht das freie Amin und das (evtl. weiter reduzierbare) Keton. $-\text{C}-\text{NR}_2^+$ erfordert negativere Potentiale als $-\text{C}-\text{NR}_3^+$. Die freien Basen $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ und β -Aminocarbonyl-Verbindungen ($>\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NR}_3^+$) sind an der $\text{C}-\text{N}^\ddagger$ -Bindung nicht reduzierbar⁶⁶).

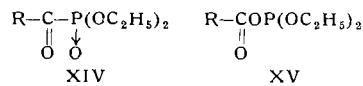
Säuren

Da die COOH-Gruppe, von Ausnahmen abgesehen, an der Tropfelektrode nicht reduzierbar ist — sie kann nach Dissoziation natürlich eine Wasserstoff-Stufe liefern —, müssen zu untersuchende Carbonsäuren eine andere polarographisch aktive Gruppe enthalten.

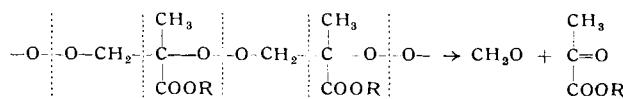
Die in 90% Aceton bei einer Reihe ungesättigter Fett-säuren auftretende Stufe wird heute einer H^+ -Ionenentladung zugeschrieben statt einer Reduktion der Doppelbindung; denn bei den Estern tritt sie nicht auf^{67, 68}).

Bei Oxalsäure hängt das Erscheinen von Stufen von der Zusammensetzung des Leitelektrolyten ab. Im Phosphat- oder Citrat-Puffer wird in Anwesenheit von 1n KCl oder LaCl_3 eine Reduktionsstufe mit $n = 2$ erhalten⁶⁹). Durch Potential-Zeit-Kurven ließ sich die anodische Rückoxydation des Reduktionsproduktes nachweisen⁷⁰). Die Di-ester geben von $p_{\text{H}} = 1$ bis 7,3 eine Stufe mit $n = 2$, die bei Abwesenheit von KCl besser ausgeprägt ist. Monoester verhalten sich wie die Säure⁷¹).

Für Diäthyl-acylphosphonate konnte aus polarographischen Daten die Struktur XIV wahrscheinlicher als XV gemacht werden⁷²).



Viele neuere Untersuchungen wurden bei zur Polymerisation fähigen Säuren vorgenommen. Während Methacrylsäure in 0,1m Tetrabutylammonium-bromid-Lösung nur eine Wasserstoff-Stufe gibt, liefern die Ester Reduktionsstufen⁷³⁻⁷⁵). Man kann deshalb ihren Gehalt in Polymeren bestimmen. Bei der Autoxydation von Butylmethacrylat mit Luftsauerstoff bilden sich peroxydische Mischpolymerisate, die in der Wärme und bei Baseneinwirkung in Brenztraubensäure-ester und Formaldehyd zerfallen.



Der Brenztraubensäure-ester wird polarographisch bestimmt und dient zur Verfolgung der Zerfallsreaktion und Aufklärung des Reaktionsmechanismus⁷⁶).

1-Naphthol, Campher und Tetrabutylammonium-Ionen inhibieren infolge Adsorption an der Elektrodenoberfläche

⁶⁶⁾ P. Zuman u. V. Horak, Proc. Internat. Congress Polarography, Cambridge 1959, im Druck.

⁶⁷⁾ S. Maruta u. F. Iwama, J. chem. Soc. Japan 76, 548 [1955].

⁶⁸⁾ R. Grand, Ann. Physique 10, 738 [1955].

⁶⁹⁾ J. Kuta, Acta Chim. Acad. Sci. Hungar. 9, 119 [1956].

⁷⁰⁾ J. Kuta, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 21, 697 [1956].

⁷¹⁾ J. Kuta, Chem. Listy 51, 764 [1957].

⁷²⁾ B. Ackerman, T. Jordan, C. R. Eddy u. D. Swern, J. Amer. chem. Soc. 78, 4444 [1956].

⁷³⁾ R. J. Lacoste, I. Rosenthal u. C. H. Schmittinge, Analytic. Chem. 28, 983 [1956].

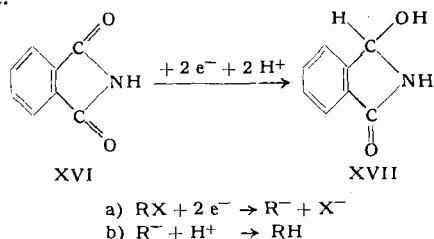
⁷⁴⁾ B. Matyska u. K. Klier, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 21, 1592 [1956].

⁷⁵⁾ S. Ono u. M. Uehara, J. chem. Soc. Japan 78, 929 [1957].

⁷⁶⁾ J. Exner u. M. Bohdanecký, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 23, 239 [1958].

die Reduktion von Fumar- und Maleinsäure⁷⁷). Eingehend wurde Maleinhydrazid untersucht. Bis p_{H} = 8 gleicht es der Säure. Bei höherem p_{H} weist es eine Doppelstufe auf; am besten wird es bei $p_{\text{H}} = 7$ bestimmt⁷⁸). Da eine anodische Oxydation unmöglich ist, scheidet die Annahme einer Hydrochinon-Struktur aus. Unter den verschiedenen Mono- und Dimethyl-Derivaten verhält sich nur die N-Methyl-Verbindung der Stammsubstanz analog.

Umfangreiche Untersuchungen beschäftigten sich mit Phthalsäure-Derivaten. Die Mono- und Diester der Phthal- und Isophthalsäure erwiesen sich als polarographisch aktiv⁷⁹). Glyceryl- und Dioctylphthalat können in Raketentreibstoffen bestimmt werden, wenn vorher die störenden Bestandteile Nitroglycerin und 2-Nitrodiphenylamin durch katalytische Hydrierung entfernt werden^{80, 81}). Phthalimid⁸²) und Phthaloylsulfid⁸³) erwiesen sich als reduzierbar, während Homophthalimid polarographisch inaktiv ist.



Halogens-Verbindungen

Die Halogenide werden im allg. in p_{H} -unabhängigen Stufen zum entsprechenden Kohlenwasserstoff reduziert, weil die stark gehemmte Protonenanlagerung an C-Atome nicht mehr zum potentialbestimmenden Schritt der Durchtrittsreaktion gehört.

Das Halbstufenzpotential positiviert sich in der Reihenfolge: Chlorid, Bromid, Jodid, also parallel zur Deformierbarkeit des Halogens. Ebenfalls ist die Reduktion um so leichter, je mehr Halogenatome die Molekel enthält und je geringer die Kettenlänge ihres aliphatischen Restes ist. Mehrwertige Halogenide geben auch mehrere Stufen. Doppel- und Dreifachbindungen in 1.2-Stellung erschweren die Reduktion, hingegen erleichtern sie diese in 2.3-Position⁸⁴). Halogen-naphthaline sind leichter als die entspr. Benzol-Derivate reduzierbar. Vielfach werden auch polarographisch inaktive Substanzen wie aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Fettsäuren durch Halogenierung der Polarographie zugänglich.

Besonders interessiert hat man sich für die Bestimmung der Insektizide. p,p'-Dichlor-diphenyl-trichloräthan (DDT) wird mit $n = 2$ zum Dichlor-diphenyl-dichloräthan reduziert. Das aliphatisch gebundene Cl ist leichter als das aromatische angreifbar⁸⁵). Das wichtige γ -Hexachlor-cyclohexan geht unter Aufnahme von 6 Elektronen und Protonen in Benzol über⁸⁶). Monohalogen-cyclohexane und trans-1.4-Dichlor- bzw. -1.4-Dibrom-cyclohexane haben vor der Re-

duktionsstufe eine Adsorptionsstufe. Verbindungen dieser Gruppe, die nicht adsorbiert werden, sind auch nicht reduzierbar⁸⁷). Insektizide vom Typ des 1.1.1.2-Tetrachlor-2.2-bis-p-chlorphenyläthans unterliegen bei -0,2 V (NCE) einer reduktiven Dehalogenierung zum 1.1-Dichlor-Derivat⁸⁸).

3-Brom- und 3-Brom-8-oxo-campher sind polarographierbar, hingegen nicht 8- und 10-Brom- sowie 6-Brom-8-chlor-campher⁸⁹.

Allylbromid und einige seiner Substitutionsprodukte geben eine diffusionsbedingte Reduktionsstufe, die eine kinetische Vorstufe aufweist, für die wahrscheinlich die Bildung einer Brom-allyl-Hg-Verbindung verantwortlich ist, wie Versuche mit der präparativ dargestellten Verbindung erkennen lassen⁹⁰).

Vinylchlorid, 1.2-Dichlor- und 1.1.2-Trichloräthylen sowie Acetylen werden nach einem modernen Verfahren in Eisessig bromiert und nach Entfernung des Bromüberschusses in 80-proz. Essigsäure mit Natriumacetat als Leitsalz polarographisch bestimmt⁹¹).

Für Mischungen von Chlor-, Brom- und Jod-aceton bestehen gute Bestimmungsmöglichkeiten, wenn man im Acetat-Puffer arbeitet⁹²).

Verbindungen mit stickstoff-haltigen Substituenten

Polarographisch aktiv sind die NO₂-, NO-, NHOH-, -N=N- und -NO=N-Verbindungen sowie die in Hydrazonen, Oximen und Schiffsschen Basen auftretende C=N-Gruppe. Hingegen erweisen sich Amine (mit Ausnahme gewisser Heterocyclen) und Säureamide zumeist als nicht direkt reduzierbar.

Aliphatische Nitro-Verbindungen werden gewöhnlich im sauren Medium unter Aufnahme von 4 Elektronen und 4 Protonen zum Hydroxylamin reduziert. Bei wesentlich negativeren Potentialen folgt in einer weiteren Stufe mit $n = 2$ der Übergang zum Amin. Im alkalischen Milieu neigen aliphatische Nitro-Verbindungen zum Übergang in die inaktive Aci-Form.

Die Reduktion der aromatischen NO₂-Derivate verläuft prinzipiell analog. Nur einige Nitrophenole und Nitraniline werden direkt in einer Stufe mit $n = 6$ zum Amin durchreduziert. Da die Nitroso-Gruppe grundsätzlich bei positiveren Potentialen Elektronen aufnimmt als die Nitro-Gruppe, geht deren Reduktion immer gleich bis zum Hydroxylamin. Dieses ist jedoch in alkalischer Lösung nicht weiter reduzierbar. Man nimmt daher an, daß nur das Kation R-NH₂O⁺ polarographische Aktivität besitzt.

Nitroso-Verbindungen sind oft reversibel zum jeweiligen Hydroxylamin reduzierbar⁹³). Hingegen ist ihre Durchreduktion zum Amin stets ein irreversibler Schritt. Im alkalischen Milieu konnte mittels oscillographischer Methoden die Bildung von Azoxybenzol aus Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin verfolgt werden⁹³).

Die Bestimmung von Nitro- und Nitroso-Verbindungen wird durch zwei Umstände besonders begünstigt. Einmal gelingt ihre Reduktion in einem relativ positiven Potentialbereich (zwischen 0 und -0,7 V, NCE), so daß ihre Stufen nicht mit den von anderen Gruppen verursachten koinzidieren. Weiterhin führt der hohe Betrag für n (4 bzw. 6) zu einer beachtlichen Empfindlichkeitssteigerung gegenüber den gewöhnlich in der organischen Polarographie

⁷⁷⁾ M. A. Loshkarev u. T. A. Krjukowa, J. physik. Chem. (russ.) 31, 452 [1957].

⁷⁸⁾ D. M. Miller, Canad. J. Chem. 33, 1806 [1955]; 34, 1760 [1956].

⁷⁹⁾ A. Ryvolova u. V. Hanus, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 28, 853 [1956].

⁸⁰⁾ W. P. Georgans, J. Oil Colour Chemist's Assoc. 37, 84 [1955].

⁸¹⁾ H. Stalcup, M. I. Waits, J. O. Fauth u. R. W. Williams, Analytic. Chem. 29, 1482 [1957].

⁸²⁾ J. Tirouflet, R. Robin u. M. Guyard, Bull. soc. chim. France 1956, 571.

⁸³⁾ J. Tirouflet u. R. Dabard, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 242, 2839 [1956].

⁸⁴⁾ M. v. Stackelberg u. W. Stracke, Z. Elektrochem. 53, 118 [1949].

⁸⁵⁾ H. Keller, M. Hochweber u. H. v. Halban, Helv. chim. Acta 29, 761 [1946].

⁸⁶⁾ K. Schwabe u. H. Frind, Z. physik. Chem. 196, 342 [1951]; K. Schwabe u. H. Hasselbach, Z. analyt. Chem. 132, 94 [1951].

⁸⁷⁾ W. Kemula u. A. Cesak, Roczniki Chem. 31, 337 [1957].

⁸⁸⁾ I. Rosenthal, G. J. Reisone u. R. J. Lacoste, Analytic. Chem. 29, 1639 [1957].

⁸⁹⁾ Y. Asahi, J. Pharm. Soc. Japan 77, 128, 145 [1957].

⁹⁰⁾ A. Kirrmann u. M. Kleine-Peter, Bull. soc. chim. France 1957, 894.

⁹¹⁾ V. Medonos, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 23, 1465 [1958].

⁹²⁾ P. J. Elving u. R. van Atta, Analytic. chem. 27, 1908 [1955].

⁹³⁾ E. Vianello, A. M. Mirri, P. Favero u. R. Guzman, Ricerca Sci. 27, Suppl. 124 [1957].

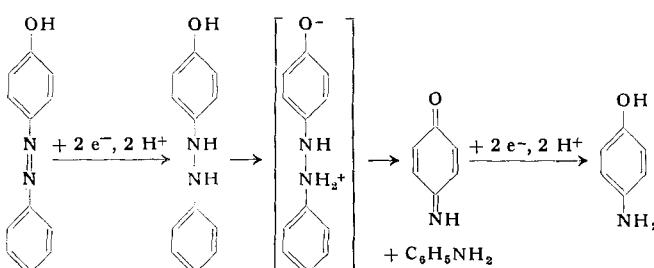
üblichen Stufen mit $n = 2$. Die mit der jeweiligen polarographischen Methodik gerade noch bestimmmbare Grenzkonzentration ist vor allem durch die Bedingung festgelegt, daß der Faraday-Strom den der Aufladung der Doppelschichtkapazität dienenden Kapazitätsstrom noch hinreichend überwiegt. Für die Nitro-Körper liegt die erforderliche Mindestkonzentration mithin um den Faktor 2 bis 3 tiefer als für die übrigen organischen Verbindungen. Durch Einbau mehrerer Nitro-Gruppen in die betreffende Moleköl läßt sich dieser Effekt noch bedeutend verstärken. Man benutzt deshalb gerne die Nitro-Derivate inaktiver Verbindungen, wie Benzol und seiner Homologen, der Phenole, Kresole, Anisole, Aniline und Aminosäuren, für deren Spurenanalyse, zumal die Nitrierung leicht und quantitativ auszuführen ist. So basiert auf der Reduzierbarkeit von 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol⁹⁴⁾ und seinen Kondensationsprodukten mit Aminosäuren⁹⁵⁾ ein empfindliches Analysenverfahren für diese. Man trennt zunächst chromatographisch und polarographiert die Fraktionen.

Zur Bestimmung der Aminosäuren können nach vorheriger papierchromatographischer Trennung auch ihre Kupfer-Komplexe dienen⁹⁶⁾.

Dimethylamin⁹⁷⁾, Diphenylamin und Piperidin⁹⁸⁾ werden als N-Nitroso-Derivate polarographiert. Das gleiche gilt für Penicillin und viele Alkaloide vom Phenol-Typ^{7, 52)}.

Bei den Amidinen erweisen sich die Aryl- und Phenoxyamidine, aber nicht die aliphatischen und aryl-aliphatischen, als reduzierbar. Das Halbstufenpotential ist p_H -unabhängig. Phenoxy-acetamidine werden zu Acetamidin und Phenol, aromatische Amidine zu Benzol und Ammoniak reduziert⁹⁹⁾.

Weitgehend klären ließ sich durch Kombination polarographischer und spektrophotometrischer Messungen der Reduktionsmechanismus der Azo- und Azoxybenzole. p-Methoxy- und p-Dimethylamino-Derivate werden mit $n = 2$ zu den Hydrazo-Verbindungen reduziert. Hingegen unterliegen die p-Hydroxy- und p-Amino-Derivate in der Hydrazo-Stufe einer reduktiven Spaltung, wobei nochmals zwei Elektronen und Protonen aufgenommen werden¹⁰⁰⁾.



Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

Die Reduktion gelingt allgemein bei sehr negativen Potentialen ($-2 V$ NCE und negativer). Man arbeitet meist in einer wäßrigen Lösung, die 75% Dioxan enthält und verwendet Tetraalkylammoniumsalze als Leitelektrolyt. Nicht-aromatische Doppel- und Dreifachbindungen sind reduzierbar, wenn sie mit anderen Doppelbindungen oder einem aromatischen System konjugiert sind⁸⁴⁾. Echte Aromaten wie Benzol und seine Homologen können nicht reduziert werden, wohl aber mehrkernige Aryl-Verbindungen, die

⁹⁴⁾ P. E. Wenger, D. Monnier u. S. Faraggi, *Anal. chim. Acta* 13, 89 [1955].

⁹⁵⁾ E. Scuffone u. E. Vianello, *Ricerca Sci.* 26, Suppl. 42 [1956].

⁹⁶⁾ D. Kalab, *Pharmazie* 10, 31, 528 [1955].

⁹⁷⁾ A. H. Dutton u. D. F. Heath, *J. chem. Soc. [London]* 1956, 1892.

⁹⁸⁾ R. B. Martin u. M. D. Tashjian, *J. physic. Chem.* 60, 1028 [1956].

⁹⁹⁾ P. O. Kane, *Fortschr. Internat. Polarograph. Kolloq. Bonn* 1958, *Z. analyt. Chem.* 173, 50 [1960].

¹⁰⁰⁾ G. Costa u. A. Puxeddu, *Ricerca sci.* 27, Suppl. 94 [1957].

nicht vollaromatische Kerne enthalten. So geben Naphthaline, Acenaphthene, Indene, Chrysene, Pyrene, Anthracene, Phenanthrene, Fluoranthene, Biphenyl und cancerogene Kohlenwasserstoffe Stufen¹⁰¹⁾. Auch die Gruppen der Styrole¹⁰²⁾ und Stilbene¹⁰³⁾ sind weitgehend polarographisch erschlossen. Die Fulvene werden in zwei Stufen mit $n = 1$ reduziert¹⁰⁴⁾.

Die Halbstufenpotentiale sind meist p_H -unabhängig. Nur bei Konjugation mit einer C=O-Gruppe (vgl. ungesätt. Ketone), wenn die Elektrodenreaktion über die Carbonyl-Gruppe verläuft und die Protonenanlagerung mit zum potentialbestimmenden Schritt gehört, zeigt sich p_H -Abhängigkeit. Der Reduktionsweg ist allgemein:

- Ia) $\text{R} + \text{e}^- \rightarrow \text{R}^\cdot$ (schnell)
- b) $\text{R}^\cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{RH}$ (langsam, nicht potentialbestimmend)
- IIa) $\text{RH} + \text{e}^- \rightarrow \text{RH}^\cdot$ (schnell)
- b) $\text{RH}^\cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{RH}_2$ (langsam, nicht potentialbestimmend)

Die prinzipiell möglich erscheinende Elektronenaufnahme durch das negativ geladene Radikal-Ion gemäß: $\text{R}^\cdot + \text{e}^- \rightarrow \text{R}^{2-}$ ist stark gehemmt. Praktisch folgt eine Weiterreduktion nur nach Protonenanlagerung gemäß IIa). So erklärt sich das Auftreten scheinbar zu niedriger Stufen bei Butadien, Diacetylen, Allen, Vinylacetylen u. a. Nach Ablauf von Ia) folgt die Protonenanlagerung so langsam, daß ein Teil des Depolarisators abdiffundiert, ehe seine Weiterreduktion nach IIa) vor sich gehen kann⁸⁴⁾.

Unter Berücksichtigung des elektrischen Feldes der negativ geladenen Elektrode und der positiven Ionen der Doppelschicht auf die Geschwindigkeit und Position der Protonenanlagerung ließ sich aus den polarographischen Daten eine allgemeine Theorie der katalytischen Hydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe entwickeln. Das Proton geht immer an das negativste C-Atom. Höhere aromatische Polyene vermögen an zwei verschiedenen Stellen im (großen) Moleköl in zwei Stufen mit $n = 1$ insgesamt doch direkt zwei Elektronen aufzunehmen, obwohl erst danach, nicht mehr potentialbestimmend, eine Absättigung mit zwei Protonen folgt. Diese Auffassung wurde durch Reduktion mit Natrium sichergestellt^{105, 106)}.

Das pseudo-aromatische Tropylium-Ion stellt das erste an der Tropfelektrode reduzierte positive Carbonium-Ion dar. In Puffern beobachtet man mit $n = 1$ in einer Adsorptionsvorstufe und einer positivere Potentiale erfordern Hauptstufe eine oxydative Mercaptidbildung gemäß:



Es wird also das Elektroden-Quecksilber oxydiert und das gebildete Salz adsorbiert sich soweit Platz vorhanden an der Elektrode. Wegen des Energiegewinnes infolge der Adsorption benötigt dieser Anteil einen geringeren Energieaufwand für die oxydative Durchtrittsreaktion, d. h. der ihm entsprechende Stufenteil muß bei negativerem Poten-

¹⁰¹⁾ H. A. Laitinen u. S. Wawzonek, *J. Amer. chem. Soc.* 64, 2365 [1942].

¹⁰²⁾ S. Usami, *Japan Analyst* 4, 424 [1955].

¹⁰³⁾ F. Goulden u. F. Warren, *Biochemic. J.* 42, 420 [1948].

¹⁰⁴⁾ J. Thiec u. J. Wiemann, *Bull. soc. chim. France* 1956, 177.

¹⁰⁵⁾ G. J. Hoijtink u. Mitarb., *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 73, 355, 895 [1954]; 75, 487 [1955]; 76, 885 [1957]; vgl. auch M. v. Stackelberg u. P. Weber, *Z. Elektrochem.* 56, 806 [1952].

¹⁰⁶⁾ K. Schwabe u. E. Schmidt, *Sonderheft Z. physik. Chem.* 1958, Sonderheft Internat. Polarograph. Kolloq., Dresden 1957.

¹⁰⁷⁾ S. I. Zhadonow, *Z. physik. Chem.* 1958, Sonderheft, Internat. Polarogr. Kolloq., Dresden 1957.

tial liegen (Adsorptionsvorstufe)¹⁰⁸). Die im Verlauf der das volle Oxydationspotential erforderten Hauptstufe gebildete Mercaptid-Menge diffundiert in die Lösung ab. Der adsorbierte Anteil kann inhibtitiv auf die Hauptstufe einwirken. Der spezifische Einfluß verschiedener Thiobarbiturate z. B. erlaubt eine Identifizierung der verschiedenen Isomeren¹⁰⁹). Die Reversibilität des Halbstufenpotentials deutet darauf hin, daß der zunächst entstehende Komplex RSHg wenig beständig ist. In folgender Disproportionierung kann er in einen stabileren übergehen:



Das Halbstufenpotential der SH-Verbindungen ist wegen des Dissoziationsgleichgewichtes:

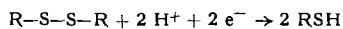


p_{H} -abhängig. Der pK -Wert kann nach der weiter vorn angegebenen Methode bestimmt werden.

Da auch die S-Alkyl-Derivate des Isothioharnstoffes, die keine freie SH-Gruppe mehr besitzen, anodische Stufen geben, muß hier mit einer Mitwirkung der Gruppe $-\text{N}=\text{CSR}-\text{NH}-$ bei der Quecksilbersalz-Bildung gerechnet werden.

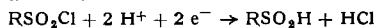
Viele Thiol-Verbindungen katalysieren außerdem, wenn sie die Möglichkeit zur Komplexbildung mit Co^{2+} - oder Ni^{2+} -Ionen haben, die katalytische Wasserstoff-Abscheidung (vgl. katalytische Stufen).

Die Disulfide sind hingegen unter Spaltung der S-S-Brücke zu Thiolen reduzierbar. Mit Diseleno-diglykolsäure und Seleno-glykolsäure als Vergleichssubstanzen wurde die S-S-Brückenstabilität einer Reihe von cyclischen 5-, 6- und 7-gliedrigen Dithio-carbonsäuren studiert. 5-Ringe verhalten sich wie Diseleno-diglykolsäure, 6- und 7-Ringe wie aliphatische Disulfide, d. h. sie werden entsprechend:



irreversibel reduziert. 6- und 7-Ringe sind also stabiler als die reversibel reduzierbaren 5-Ringe. Die Selen-Verbindungen sind hingegen reversibel reduzierbar, wobei sich unter Radikalspaltung der Se-Se-Brücke ein reversibel reduzierbarer, einwertiger Hg-Komplex bildet. Die mit Diseleno-diglykolsäure ein reversibles Redox-System bildende Seleno-glykolsäure ist aus der Lösung nicht isolierbar. Jedoch kann man aus der p_{H} -Abhängigkeit des Halbstufenpotentials polarographisch pK -Wert und Redox-Normalpotential bestimmen¹¹⁰).

Wichtig ist die genaue Identifizierung der S-S-Bindung in den 5-Pyrimidin-sulfiden wegen ihrer Hemmwirkung auf Tumoren; es erfolgt eine Reduktion zu Thiolen¹¹¹). Die Sulfon-Gruppe selbst ist nicht reduzierbar, jedoch kann sie Doppelbindungen, die mit ihr konjugiert sind, polarographische Aktivität verleihen, so z. B. im Benzothiophen-1,1-dioxid und seinen Derivaten¹¹²). Auch die Aryl-sulfonylchloride sind nach:



zu den entspr. Sulfinsäuren reduzierbar¹¹³). Zur Methionin-Bestimmung wird dieses an der Platin-Elektrode oder chemisch mit Jod zu Dehydro-methionin oxydiert. Die entstehende Sulfoniumstruktur ist polarographierbar¹¹⁴).

¹⁰⁸) R. Brdicka, Z. Elektrochem. 48, 278 [1942].

¹⁰⁹) P. Zuman, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 20, 646, 876 [1955].

¹¹⁰) B. Nygard u. L. Schotte, Acta chem. scand. 10, 469 [1956].

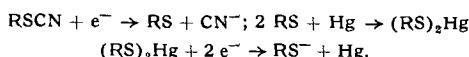
¹¹¹) N. G. Luthy u. B. Lamb, Analytic. chem. 29, 1454 [1957].

¹¹²) P. Smith, H. G. Sprague u. O. C. Elmer, Analytic. Chem. 25, 793 [1953].

¹¹³) N. Urabe u. K. Yasukochi, J. electrochem. Assoc. Japan 24, 360 [1956]; 25, 17 [1957].

¹¹⁴) S. Mann, Fortschr. Internat. Polarograph. Kolloq., Bonn 1958, Sonderheft, Z. analyt. Chem. 173, 112 [1960].

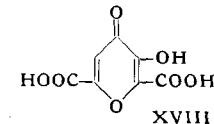
Während aliphatische Thiocyanate nicht reduzierbar sind, geben Phenyl- und Benzyl-thiocyanate Stufen wahrscheinlich nach folgendem Mechanismus:



Coulometrisch wurde jedoch statt $n = 3$ nur $n = 1,26$ gefunden. Man erklärt das durch Verluste an Quecksilbermercaptid durch Abdifusion und Ausfällung¹¹⁵).

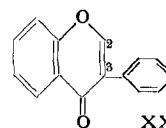
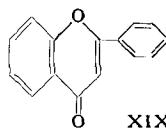
Heterocyclen

Bei vielen sauerstoff- und stickstoff-haltigen Heterocyclen ist der Ring reduzierbar. Auf der Bestimmung der Meconsäure (XVIII) beruhen die Analysenverfahren für die Opiumalkaloide¹¹⁶). Herzglykoside mit Pyron-Struktur sind bei positiverer Spannung als die einen γ -Lacton-Ring enthaltenden reduzierbar. So sind beide Gruppen unterscheidbar. Als Leitelektrolyt werden Lithiumsalze empfohlen¹¹⁷).



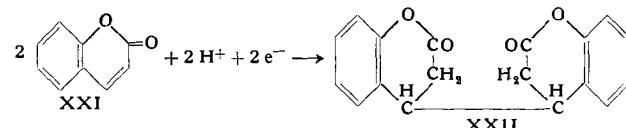
Im sauren Medium verläuft die Reduktion von Xanthonen mit einer Methoxy-Gruppe ohne Rücksicht auf die Stellung des Substituenten. Hingegen läßt sich das entsprechende Anthrachinon mit einer o-Methoxy-Gruppe nicht reduzieren¹¹⁸).

Die in Pflanzen glucosidisch gebunden auftretenden Flavone (XIX) und Isoflavone (XX) verhalten sich unterschiedlich. Reduzierbar ist die konjugierte C=O-Gruppe.



Die Flavone werden p_{H} -unabhängig mit $n = 2$ bzw. die 3-Hydroxyflavone in zwei 1-elektronigen Stufen reduziert. Die Isoflavone weisen zwei p_{H} -abhängige Stufen auf, da sich im sauren Milieu ein positives reduzierbares Protonenaddukt bildet. Seine Bildung ist polarographisch verfolgbar. Es handelt sich also nicht um ein Dissoziationsgleichgewicht der OH-Gruppe. Bei den Flavonen ist wegen des anderen pK -Wertes der analoge Vorgang nicht sichtbar. Die Flavone sind infolge der möglichen Konjugation der C=O-Gruppe mit dem Phenyl-Kern in 2-Stellung leichter reduzierbar als die Isoflavone¹¹⁹). Zu dieser Körperlasse gehören auch die ebenfalls polarographisch bestimmmbaren Hesperidine und Khelline sowie Rutin, Quercetin und Morin und die Flavanone⁷.

Auch die Reihe der Anthocyanine ist polarographisch erschlossen¹²⁰). Die Cumarine (XXI) werden mit $n = 1$ p_{H} -unabhängig in neutraler Lösung reduziert. Im alkalischen Medium kommt es in zunehmendem Maße zu einer Hydro-



lyse des Lacton-Ringes, weshalb die Grenzströme in Form einer Dissoziationskurve abnehmen. Mit Tetraalkyl-ammoniumsalzen als Leitelektrolyt ist die entsprechend wach-

¹¹⁵) P. Lanza, L. Griggio u. G. Semerano, Ricerca sci. 26, Suppl. 230 [1956]; L. Griggio, Ricerca sci. 27, Suppl. 110 [1957].

¹¹⁶) F. Santavy u. J. Hobza, Časopis českého Lékářství 62, 86 [1949].

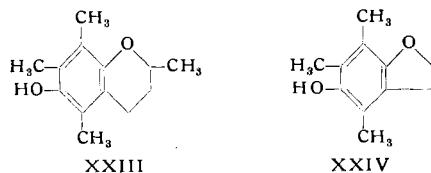
¹¹⁷) F. Santavy, Collect. czechoslov. chem. Commun. 15, 953 [1950].

¹¹⁸) W. E. Whitman u. L. A. Wiles, J. chem. Soc. [London] 1956, 3016.

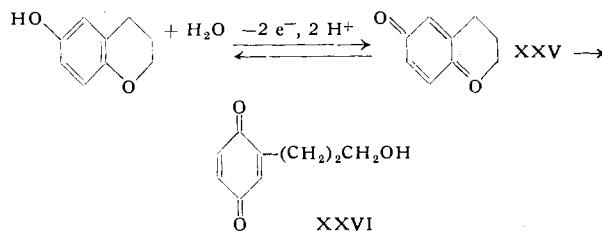
¹¹⁹) J. Volke u. V. Szabo, Collect. czechoslov. chem. Commun. 23, 221 [1958].

¹²⁰) P. Zuman, ebenda 18, 36 [1953].

sende, bei sehr negativen Potentialen liegende Stufe der entstehenden Cumarsäure erhältlich. Die Reduktion des Cumarin führt hingegen zum dimeren Dihydro-dicumarin (XXII)¹²¹). Anodische Stufen geben die Hydroxy-chromane (XXIII) und Hydroxy-cumarane (XXIV). Trotz reversibler Durchtrittsreaktion ist der Gesamtorgang irreversibel,

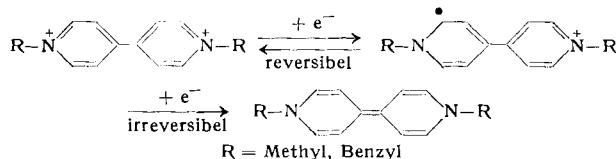


weil das instabile Primärprodukt (XXV) sich in einer nachgelagerten Reaktion in eine Chinon-Struktur umwandelt (XXVI). Auf dieser Reaktion beruhte die polarographische Konstitutionsaufklärung und Bestimmung der Tocopherole (Vitamin E)^{122, 123}.



Weitverbreitet ist die polarographische Aktivität bei den stickstoff-haltigen Heterocyclen⁷). Während Pyridin selbst nur die Wasserstoff-Abscheidung katalysiert, sind seine Derivate und die Dipyridyle reduzierbar. Ebenfalls bei den Chinolinen, Isochinolinen, Phthalazinen, Pyrazinen, Chinoxalinen, Imidazolen, Acridinen, Pterinen und Pyrimidinen wird der Ring reduziert. Die Reduktion verläuft grundsätzlich in zwei Stufen mit $n = 1$. Wie bei den aromatischen Aldehyden tritt als Zwischenprodukt ein Radikal auf. Da die meisten Angehörigen dieser Verbindungsklassen recht aktive Katalysatoren der Wasserstoff-Abscheidung darstellen, ist die eindeutige Untersuchung der Reduktionsstufen oft durch die nicht immer klare Abtrennung von der großen katalytischen Stufe erschwert.

Als Beispiel sei der eingehend untersuchte Reduktionsmechanismus der Viologen¹²⁴) angeführt:



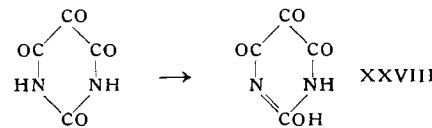
Auch für die Indolenine und Carbazolenine wurde kürzlich der Reduktionsmechanismus der C=N-Bindung geklärt. Sie werden mit $n = 1$ zu Radikalen reduziert, die dimerisieren¹²⁵).

Bei den Pyrimidinen unterliegt vorzugsweise die Doppelbindung in 4.5- und 1.6-Position der Reduktion. Nichtreduzierbar sind 2.4.6-substituierte Derivate wie das Uracil⁷).

Anodische Stufen liefern die Barbitursäure-Derivate und Alloxane. Sie entstehen, wie bei den Thioharnstoffen, durch Bildung komplizierter Quecksilbersalze mit den enolierten Formen (XXVIII), wenn die N-Atome nicht durch Alkyl substituiert sind⁷).

¹²¹ A. J. Harle u. L. E. Lyons, J. chem. Soc. [London] 1950, 1575.
¹²² L. I. Smith u. I. M. Kolthoff, J. Amer. chem. Soc. 63, 1018 [1941].
¹²³ L. I. Smith, ebenda 64, 447 [1942].
¹²⁴ R. M. Elofson u. R. L. Edsberg, Canad. J. Chem. 35, 646 [1957].
¹²⁵ F. Ender, E. Moisar, Kl. Schäfer u. H. J. Teuber, Z. Elektrochem. 63, 349 [1959].

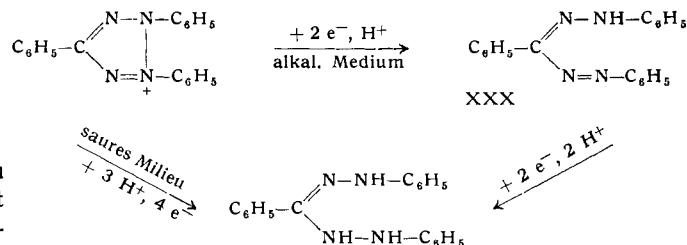
In ihrer Eigenschaft als Nicotinsäure-Derivate sind auch DPN und TPN bestimmbar⁷).



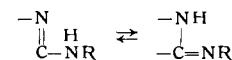
Bei den Alkaloiden ist prinzipiell mit Reduzierbarkeit zu rechnen, wenn sie Pyridin- oder Chinolin-Kerne enthalten oder eine reduzierbare Gruppe in der Seitenkette¹²⁶). Außerdem katalysieren fast alle die Wasserstoff-Abscheidung^{7, 126}).

Ebenfalls geklärt ist der Reduktionsmechanismus der Tetrazoliumsalze.

Zur Vermeidung von Adsorptionseffekten und um ausgeprägte Stufen zu erhalten, ist in 50-proz. Methanol zu arbeiten. In alkalischer Lösung treten zwei Stufen auf. Das Triphenylformazan (XXX) ist normalerweise nur stark irreversibel anodisch oxydierbar^{127, 128}), jedoch nimmt die Reversibilität mit steigendem pH und Temperatur zu¹²⁹). In der lebenden Zelle soll ein ähnlicher Mechanismus ablaufen¹²⁹).



In der Gruppe der Schwefel-Stickstoff-Heterocyclen erwies sich die Polarographie bei der Aufklärung der Enamin-Ketimid-Tautomerie von Benzthiazolen und Thiadiazolen als sehr erfolgreich¹³⁰).



Summarisch sei abschließend noch erwähnt, daß auch die Peroxyde und Hydroperoxyde⁷) und eine Reihe organometallischer Verbindungen¹³¹) sowie einige Arsen-Verbindungen⁷) zu den polarographierbaren organischen Stoffen zählen.

Die Anwendung der Polarographie in Biochemie, Pharmazie¹³²) und Medizin¹³³) kann nur gestreift werden. Probleme der Krebsdiagnostik sowie Leberkrankheiten lassen sich (bei Ausschluß infektiöser und fiebriger Erkrankungen) mit Hilfe der katalytischen Stufen der zur γ_2 -Globulinfraktion gehörenden Mucoproteine bearbeiten¹³⁴), die im Filtrat der Sulfosalicylsäure-Fällung des Gesamteiweißes auftreten. Besonders durch Verknüpfung von Papierelektrophorese und Polarographie gewinnt man wertvolle Aufschlüsse^{135, 136}). Weiter lassen sich polarographisch Stoffwechsel und Atmung von Mikroorganismen und Ge-

¹²⁶ H. F. W. Kirkpatrick, Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 18, 338 [1945]; 19, 8, 127, 526 [1946].

¹²⁷ H. Campbell u. P. O. Kane, J. chem. Soc. [London] 1956, 3130.

¹²⁸ B. Jambor, Nature [London] 176, 603 [1955]; Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 15, 27, 293 [1958].

¹²⁹ T. Arkawa u. Y. Oguro, J. experiment. Med. 3, 107 [1956].

¹³⁰ F. v. Sturm u. W. Hans, Angew. Chem. 67, 743 [1955].

¹³¹ G. W. C. Milner: The Principles and Applications of Polarography. Longmans, Green & Co., London 1957.

¹³² J. Volke, Leybolds Polarograph. Ber. 2, 175 [1954] (Sammelreferat).

¹³³ P. Zuman u. M. Brezina, ebenda 3, 224 [1955] (Sammelreferat).

¹³⁴ R. Brücke, Z. physik. Chem. 1958, Sonderheft, Internat. Polarograph. Kolloq., Dresden 1957.

¹³⁵ V. Kalous, ebenda.

¹³⁶ E. Balle-Helaars, Proc. Internat. Congress of Polarogr., Cambridge 1959, im Druck.

webschnitten verfolgen sowie Spurenbestimmungen an-organischer und organischer Verbindungen in Blut, Serum, Harn, Speichel, Lymphe und anderem biologischem Material durchführen.

Intensiv wurden auch Augenlinsen und das Kammerwasser¹³⁷⁾ untersucht. Der Sauerstoff-Verbrauch¹³⁸⁾ sowie der für den Stoffwechsel wichtige Glutathion- und Ascorbinsäure-Gehalt¹³⁹⁾ wurden bestimmt. Dabei bewährte sich besonders die Verknüpfung von Ionenaustauscher-Chromatographie und Polarographie bei der Ermittlung des DPN-Gehaltes von Linsenextrakten¹⁴⁰⁾. Entscheidende Aufschlüsse für die Glaucomtherapie ergaben sich aus der Bestimmung des die Sauerstoff-Aufnahme hemmenden Pilocarpins¹⁴¹⁾ im menschlichen Kammerwasser. Die Messung des Sauerstoff-Verbrauches von einer hochdosierten Röntgenstrahlung (90 kr) führte zur Aufklärung der Unterschiede zwischen dem „tumorähnlichen“ Atmungsstoffwechsel der Linse und dem normalen der Muskeln^{142, 143)}. Die meisten Vitamine (außer den nur öllöslichen Vitaminen A und D), die Hormone mit Ketosteroid-Gerüst, bzw. Aldehydgruppen enthaltende, das Adrenalin und die Herzglykoside sind an der Tropfelektrode bestimmbar. Durch die Verfolgung enzymatischer Reaktionen läßt sich die Aktivität vieler Enzyme ermitteln. Häminproteid-Enzyme und Katalase katalysieren die Wasserstoffperoxyd-Reduktion, zur Bestimmung von Cytochromoxydase und Succinoxidase dient die durch sie verursachte Abnahme der Sauerstoff-Stufe, und die Schardinger-Enzyme wirken auf die Salicyldehyd-Stufe ein. Tyrosinase katalysiert Redoxvorgänge und DPN besitzt als Pyridinnucleotid selbst polarographische Aktivität. Die Möglichkeit, viele Alkaloide und alle wichtigen Antibiotica zu polarographieren, ist für pharmazeutische Mikroanalysen von großer Bedeutung⁷⁾.

Polarographische Reaktionskinetik

Dieses Teilgebiet erlangt ständig größere Bedeutung. Die Möglichkeiten zur polarographischen Verfolgung von Reaktionen hängen von deren Geschwindigkeit ab.

Bei Halbwertszeiten, die größer als 15 sec sind, kann man mit einem Gleichspannungspolarographen simultan mit dem Reaktionsablauf die zeitliche Konzentrationsänderung eines polarographisch aktiven Reaktionsteilnehmers registrieren. Bei sehr langsamem Vorgängen (Größenordnung Stunden und länger) wird man in bestimmten Intervallen aus den diffusionsbedingten, der Ilkovič-Gleichung gehorchen Grenzströmen der aufgenommenen Polarogramme die Konzentration eines oder mehrerer Reaktionspartner zum jeweiligen Zeitpunkt feststellen. Für in Minuten sich vollziehende Reaktionen ist eine kontinuierliche Registrierung vorzuziehen. Man stellt dazu das Potential auf den Grenzstrombereich der zu verfolgenden Komponente ein und schaltet nur den Papierzuschub des Schreibers ein. Nach Zufügung der anderen Reaktionspartner kann man so die konzentrationsproportionale kontinuierliche Zu- oder Abnahme des Stromes mit der Zeit aufnehmen. Aus den ermittelten Konzentrationen eines oder mehrerer Reaktionsteilnehmer läßt sich nach den bekannten Gleichungen der Reaktionskinetik die Geschwindig-

¹³⁷⁾ O. Kleifeld u. H. G. Neumann, Klin. Monatsbl. Augenheilkunde, im Druck.

¹³⁸⁾ W. Hans, O. Hockwin, u. O. Kleifeld, Graefes Arch. Ophthalm., 157, 72 [1955].

¹³⁹⁾ O. Hockwin, O. Kleifeld u. W. Hans, ebenda 157, 140 [1955].

¹⁴⁰⁾ S. Mann, Fortschr. Internat. Polarograph. Kolloq., Bonn 1958; Z. analyt. Chem., im Druck.

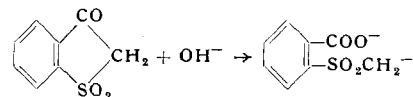
¹⁴¹⁾ O. Hockwin, ebenda.

¹⁴²⁾ O. Hockwin u. H. Bergeder, Naturwissenschaften 18, 491 [1957]; Polarograph. Ber. 5, 77 [1957].

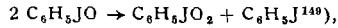
¹⁴³⁾ H. Bergeder u. O. Hockwin, Graefes Arch. Ophthalm. 160, 1 [1958].

keitskonstante des Vorganges berechnen. Aus der Temperaturabhängigkeit folgen mit der Arrhenius-Gleichung die Aktivierungsenergie und unter Anwendung der „transition-state“-Theorie des aktivierte Komplexes nach Eyring die Aktivierungsentropie. Aus der Vielzahl derartiger Messungen seien einige Beispiele genannt.

Es wurde die Reaktion von Benzo- und Acetophenon mit Hydrazin¹⁴⁴⁾ verfolgt; die hydrolytische Ringöffnung von α -Sulfonylketonen zu Sulfonen mit offener Kette¹⁴⁵⁾; die



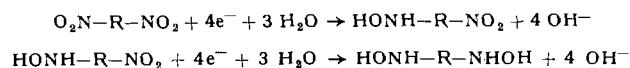
alkalische Hydrolyse von Phthalimid^{146, 147)} und von Isothioharnstoff¹⁴⁸⁾; die Disproportionierung von Jodosobenzol:



die photochemische Umwandlung von o-Nitrobenzaldehyden in o-Nitrobenzoësäure¹⁵⁰⁾; die Reduktion von Farbstoffen wie Medolablau mit Phenylhydrazin-chlorhydrat. Hierbei wurde eingehend der Einfluß verschiedener Lösungsmittel studiert. Dabei zeigt der log der Geschwindigkeitskonstante lineare Abhängigkeit von der DK des Lösungsmittels und wächst mit abnehmender DK¹⁵¹⁾. Auch der Mechanismus der inneren Cannizzaro-Umwandlung von Mandelsäure in Phenylglyoxal konnte geklärt werden¹⁵²⁾. Weiter sind die Cyclisierung von Citral im sauren Milieu zu p-Cymol, seine Spaltung durch LiOH zu Acetaldehyd und Methylheptanon, seine Kondensation mit Aceton zu Pseudojonon und die Hydratation von Acetylén zu Acetaldehyd in schwefelsaurer Lösung mit HgSO_4 als Katalysator als Beispiele zu nennen¹⁵³⁾. Auch der Einfluß der Ionenstärke wurde gemessen.

Aus der zeitlichen Abnahme des JO_4^- -Grenzstromes ergibt sich die Geschwindigkeit der Glykol-Spaltung mit Perjodsäure. Wegen der Geschwindigkeitsunterschiede für die Stereoisomeren lassen sich diese so quantitativ bestimmen¹⁵⁴⁾.

3,5-Dinitro-benzoësäure wird in 2 Teilstufen mit $n = 4$ im Britton-Robinson-Puffer zum Hydroxylamin-Derivat



reduziert. In sauren Lösungen folgt Weiterreduktion zur Diamino-benzoësäure. Eine analoge Doppelstufe von etwa 30% geringerer Höhe (wegen des kleineren Diffusionskoeffizienten) liefern die Ester der 3,5-Dinitro-benzoësäure mit Vitamin D₂, Lumisterin, Ergosterin, Suprasterin und Cholesterin. Neben deren quantitativer Bestimmung läßt sich in saurer Lösung auch die Hydrolysenkinetik dieser Ester verfolgen. Mit der Zeit wächst die NO_2^- -Gruppen-Doppelstufe um etwa 30%, je mehr freie Säure entsteht.

¹⁴⁴⁾ C. Furlani, Ricerca sci. 26, Suppl. 102 [1956].

¹⁴⁵⁾ R. G. Pearson, D. H. Anderson u. L. J. Alt, J. Amer. chem. Soc. 77, 527 [1955].

¹⁴⁶⁾ J. Tirouflet, J. Dabard u. E. Laviron, Bull. Soc. chim. France 1957, 534, 570.

¹⁴⁷⁾ J. Tirouflet u. E. Le Trout, Compt. Rend. hebdo. Séances Acad. Sci. 241, 1053 [1955].

¹⁴⁸⁾ P. Zuman u. M. Fedorenko, Z. physik. Chem. 209, 376 [1958].

¹⁴⁹⁾ G. Sartori u. C. Furlani, Ricerca Sci. 26 Suppl. 267 [1956].

¹⁵⁰⁾ W. Ried u. M. Wilk, Liebigs Ann. Chem. 590, 91 [1954].

¹⁵¹⁾ K. Schwabe u. R. Tümmler, Z. physik. Chem. 1958, Sonderheft, Polarog. Kolloq. Dresden 1957.

¹⁵²⁾ L. Holleck, A. Melkonian u. B. Kastening, ebenda.

¹⁵³⁾ K. Schwabe, H. Berg u. J. Voigt, Z. physik. Chem. 203, 318, 383 [1954]; H. Berg u. K. Schwabe, ebenda 204, 78 [1954].

¹⁵⁴⁾ P. Zumann u. J. Krupicka, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 23, 598 [1958].

Es handelt sich hier um eine prinzipielle Möglichkeit zur kontinuierlichen Registrierung eines Reaktionsablaufes für den Fall, daß ein polarographisch aktiver Reaktionspartner in eine ebenfalls aktive Verbindung gleicher Potentiallage aber mit wesentlich verschiedenem Diffusionskoeffizienten umgewandelt wird¹⁵⁵⁾.

Für schnellere Reaktionen benötigt man empfindlichere Registrierverfahren. Für Halbwertszeiten zwischen 15 und etwa 3 sec eignet sich die Verfolgung der zeitlichen Variation der Konzentration eines Reaktionsteilnehmers durch kontinuierliche Aufnahme von i-t-Kurven am Einzeltropfen bei konstantem Potential¹⁵⁶⁾. Durch besondere Formgebung der Kapillare, etwa horizontaler Hg-Ausfluß¹⁵⁷⁾, oder Aufnahme von Eichkurven muß der Verarmungseffekt⁴⁾ eliminiert werden. Es wurde so die Umsetzungsgeschwindigkeit der durch elektrochemische Oxydation von chinoiden Farbstoffen wie Safranin entstandenen Produkte mit Palladiumwasserstoff gemessen⁴⁵⁾ und daraus Hydrierungsaktivität und Mechanismus verschiedener Pd-Katalysatoren bestimmt.

Bei noch schnelleren Reaktionen (Halbwertszeit < 3 und bis einige hundertstel sec) geht man zur oscillographischen Polarographie über, bei der die Aufnahmezeit des Polarogrammes auf Sekundenbruchteile herabgesetzt werden kann. Als Beispiele seien die Kupplung von diazotierter Sulfanilsäure mit sulfonierte Pyrazolonen ($k = 8,1 \cdot 10^1$ l/Mol·sec¹⁵⁸) sowie die Reaktion von Brenztraubensäure mit Ammoniak und die Hydrolyse von Cumarienen¹⁵⁹) genannt.

Besonderes Interesse beansprucht in neuerer Zeit das Gebiet der sogenannten „schnellen“ und „sehr schnellen“ Reaktionen (Geschwindigkeitskonstanten zwischen 10^8 und 10^{11} sec⁻¹). Hierhin gehören die protolytischen Reaktionen, schnelle Hydrolysen und Umlagerungen. Seit der ersten grundlegenden Arbeit von Wiesner¹⁶⁰) über die katalytische Rolle der Leukoform von chinoiden Farbstoffen bei der Oxydation von Palladiumwasserstoff haben sich die Messungen kinetischer polarographischer Grenzströme neben anderen modernen Methoden (Relaxationsverfahren, Fluoreszenzlösung, galvanostatischen Anordnungen und Messungen der magnetischen Kernresonanz^{160a}) beim Studium schneller Reaktionen bewährt. Die kinetischen Grenzströme sind nicht mehr rein diffusionsbedingt, sondern hängen von der Konkurrenz zwischen der Geschwindigkeit der Diffusion und der Durchtrittsreaktion vorgelagerten chemischen Reaktion ab.

Nachgelagerte chemische Reaktionen beeinflussen den Grenzstrom nicht, sondern nur die Lage des Halbstufenpotentials. Bei Kenntnis des Redox-Normalpotentials des Produktes der Durchtrittsreaktion läßt sich auch die Geschwindigkeitskonstante nachgelageter Reaktionen ermitteln^{161, 162}). Es ist jedoch bei irreversibler Durchtrittsreaktion oft sehr schwierig, den potential-bestimmenden Teilschritt eindeutig zu identifizieren.

¹⁵⁵⁾ H. Berg u. H. Venner, Ricerca sci. 26, Suppl. 646 [1957].

¹⁵⁶⁾ H. Berg u. H. Kapulla, Fortschr. Internat. Polarogr. Koll., Bonn 1958, Z. analyt. Chem. 173, 95 [1960]; Fortschr. Internat. Kolloq. Schnelle Reaktionen in Lsg., Z. Elektrochem. 64, 44 [1960].

¹⁵⁷⁾ I. Smoler, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 19, 238 [1954].

¹⁵⁸⁾ F. C. Snowden u. H. T. Page, Analytic. Chem. 22, 969 [1950]; 24, 1152 [1952].

¹⁵⁹⁾ P. Favero, Rend. Acc. Nat. Lincei, Cl. Sci. fis., mat., nat. 14, 433, 520 [1953].

¹⁶⁰⁾ K. Wiesner, Z. Elektrochem. 49, 164 [1943].

^{160a)} vgl. Fortschr. Internat. Kolloq. Schnelle Reaktionen in Lsg., Hahnklein 1959; Z. Elektrochem. 64 [1960].

¹⁶¹⁾ L. J. Smith, I. M. Kolthoff, S. Wawzonek u. P. M. Ruoff, J. Amer. chem. Soc. 63, 1018 [1941].

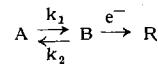
¹⁶²⁾ J. Koulecky, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 20, 116 [1955]; P. Kivalo, Acta chim. scand. 9, 221 [1955].

Rein äußerlich unterscheiden sich kinetische Grenzströme von den in der polarographischen Analytik meist auftretenden Diffusionsströmen durch eine von diesen verschiedene Abhängigkeit von der Quecksilber-Behälterhöhe H und der Temperatur. Für Diffusionsströme folgt aus der Ilkovič-Gleichung: $i_D = \text{const. } m^{2/3} \cdot t^{1/6}$.

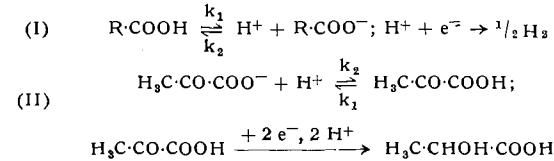
Mit $H = m/\text{const.}'$ und $H = \text{const.}''/t$ ergibt sich $m^{2/3} \cdot t^{1/6} = \text{const.}''' \cdot H^{1/2}$, mithin folgt: $i_D = \text{const.}''' \cdot H^{1/2}$.

Kinetische Grenzströme sind bei ausgeprägtem kinetischem Einfluß proportional zur Elektrodenoberfläche $q = \text{const. } m^{2/3} \cdot t^{2/3}$ und sollten daher unabhängig von der Behälterhöhe H sein. Dieser Extremfall wird jedoch oft nicht erreicht, vielmehr ergibt sich doch eine gewisse Abhängigkeit von H. Ihr Ausmaß hängt davon ab, wie weit die Konkurrenz zwischen Diffusion und Reaktion zugunsten der letzteren ausgeprägt ist. Die Temperaturabhängigkeit kinetischer Grenzströme ist meist wesentlich stärker als die von diffusionsbedingten. Die Temperaturabhängigkeit liegt für Diffusionsströme zwischen 1 bis 2% pro °C.

Die Schaffung einer geschlossenen Theorie der kinetischen Grenzströme ist vor allem der tschechoslovakischen Schule zu verdanken; wesentliche Beiträge lieferten weiter amerikanische, japanische und deutsche Autoren.



In dieser einfachen vorgelagerten Reaktion beispielsweise bildet sich aus dem elektro-inaktiven Stoff A der Depolarisator B. Zu diesem Typ gehören etwa die Dissoziation einer schwachen Säure (I) oder die Rekombination des Protons mit dem Anion einer Säure (II).



Bei genügend hoher Anionen-Konzentration (I) bzw. H⁺-Konzentration (II) verlaufen die Rekombinationen pseudomonomolekular. Betrachten wir zunächst die Dissoziation. Der Anschaulichkeit halber werden wir mit der von Wiesner eingeführten Modellvorstellung der Reaktionsschicht arbeiten. Entsprechend den Konzentrationsverhältnissen ist im Inneren der Lösung ein bestimmtes Dissoziationsgleichgewicht eingestellt und damit eine bestimmte Protonen-Menge vorhanden. In der Nähe der Elektrode wird nun dieses Gleichgewicht durch H⁺-Ionenausschöpfung seitens der Durchtrittsreaktion ständig gestört und die Säure liefert entsprechend ihrer Dissoziationsgeschwindigkeit H⁺ nach. Gleichzeitig diffundieren aus dem Inneren der Lösung Säuremoleküle nach, um die bei der Dissoziation verbrauchten zu ersetzen. Natürlich wird ein Teil der Protonen wieder mit Anionen rekombinieren. In je geringerer Entfernung von der Elektrode nun die Dissoziation abläuft, desto größer ist die Chance der entstandenen Protonen durch Diffusion die Elektrodenoberfläche zu erreichen und dort entladen zu werden. Man kann sich näherungsweise vorstellen, daß es vor der Elektrode eine Reaktionsschicht von der Dicke μ gibt (Größenordnung 10 bis einige hundert Å). Alle in ihr durch Dissoziation gebildeten Protonen werden auf Grund ihrer mittleren Lebensdauer τ und Diffusionsgeschwindigkeit eher die Elektrode erreichen, als daß sie mit Anionen wieder zu Säuremolekülen rekombinieren. Das Volumen der Reaktionsschicht ist also gleich dem Produkt aus Elektrodenoberfläche q und Dicke μ . Ihre Dicke ist wesentlich kleiner als die der Diffusionsschicht,

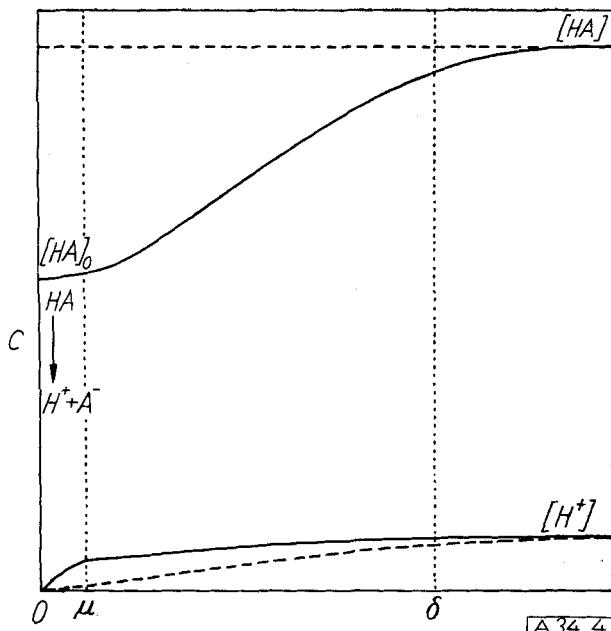


Abb. 4. Konzentrationsverteilung vor der Elektrode bei einer vorlagererten Reaktion (Fall I). Schematische Darstellung; das Verhältnis $\sigma: \mu$ ist in Wirklichkeit noch viel größer

die sich für die Tropfelektrode zu $\delta = \sqrt{3/7 \pi D_A t}$ ergibt.

Da prinzipiell gilt: $\mu = \sqrt{D_{\text{Depolarisator}} \cdot \tau_{\text{Depolarisator}}}$ folgt

$$(2) \quad \mu = \sqrt{\frac{D_{H^+}}{k_1 [A^-]}} \quad \text{mit } \tau_{H^+} = \frac{1}{k_1 [A^-]}$$

Der kinetische Grenzstrom wird also von 3 Faktoren abhängen: 1. der Dissoziationsgeschwindigkeit der Säure (k_1); 2. der Diffusionsgeschwindigkeit der Säuremoleküle aus dem Inneren der Lösung bis zur lösungsseitigen Begrenzung der Reaktionsschicht (D_{HA}), also der Nachlieferungsgeschwindigkeit des den Depolarisator bildenden elektro-inaktiven Stoffes; 3. der Diffusionsgeschwindigkeit des Depolarisators (H^+) aus dem Inneren der Lösung. Bei $p_H > 5$ kann wegen der geringen Protonenkonzentration der 3. Faktor vernachlässigt werden. Sowohl mit den tatsächlichen Verhältnissen weitgehend angenäherten Modellvorstellung¹⁶³⁾ wie mit der exakten Ableitung erhält man für den Typ I praktisch die gleiche Beziehung für den kinetischen Grenzstrom^{164, 165)}. Die Gleichung für i_k besteht

$$(3) \quad i_k = i_D \frac{0,87 \sqrt{\frac{D_{H^+}}{D_{HR}}} \sqrt{\frac{k_1 K_D t}{[A^-]}}}{1 + 0,87 \sqrt{\frac{D_{H^+}}{D_{HD}}} \sqrt{\frac{k_1 K_D t}{[A^-]}}}$$

also aus einer um einen kinetischen Faktor erweiterten Ilkovič-Gleichung. Ist dieser Faktor größer als 0,95, etwa weil k_1 sehr groß ist, so bekommt man einen Pseudodiffusionsstrom, also einen Grenzstrom, der sich wie ein echter Diffusionsstrom verhält, obwohl der Durchtrittsreaktion eine chemische Reaktion vorausgeht.

Nur Säuren mit einer Dissoziationskonstante, die kleiner als $K_D = 5 \cdot 10^{-8}$ ist, liefern auswertbare kinetische Grenzströme. Da gemäß der Theorie von Onsager¹⁶⁶⁾ die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante k_2 immer zwischen $5 \cdot 10^{10}$ und $2 \cdot 10^{11}$ 1/Mol·sec liegt, folgt aus $k_1/k_2 = K_D$ (4) etwa $k_1 < 1 \cdot 10^8$ sec⁻¹ als polarographische Erfassbarkeitsgrenze. Bei größeren Reaktionsgeschwindigkeiten erhält man Pseudodiffusionsströme und kann daher die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten nicht mehr direkt messen. Wohl kann man aber aus meßbaren k_1 -Werten mit K_D die immer sehr großen Beträge von k_2 indirekt bestimmen.

¹⁶³⁾ R. Brdicka u. K. Wiesner, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 12, 39, 183 [1947].

¹⁶⁴⁾ J. Koutecký, ebenda 18, 597 [1953]; 19, 857 [1954].

¹⁶⁵⁾ W. Hans u. K. H. Henke, Z. Elektrochem. 57, 591, 595 [1953].

¹⁶⁶⁾ L. Onsager, J. chem. Physics 2, 599 [1934].

Leider ist oft der in (3) eingehende Diffusionskoeffizient D_{AH} der untersuchten Säure nicht genau genug bekannt. Jedoch läßt sich diese Schwierigkeit durch Anwendung der von Rüetschi¹⁶⁷⁾ eingeführten Tropfzeitmethodik umgehen. Dazu wird die Änderung von i_k mit der Variation der Tropfzeit t festgestellt und das Ergebnis wie in Abb. 5 aufgetragen. Da für die gleiche Kapillare gilt:

$$(5) \quad i_k \sqrt{t} = \text{const.} \rightarrow \frac{1}{0,87 \sqrt{\frac{D_{H^+}}{D_{HA}}} \sqrt{k_1 K_D t}}$$

ergibt sich k_1 aus der Neigung der Geraden. Ist k_1 hinreichend groß (Pseudodiffusionsstrom), so geht das 2. Glied gegen Null und man erhält eine Parallele zur Abszisse.

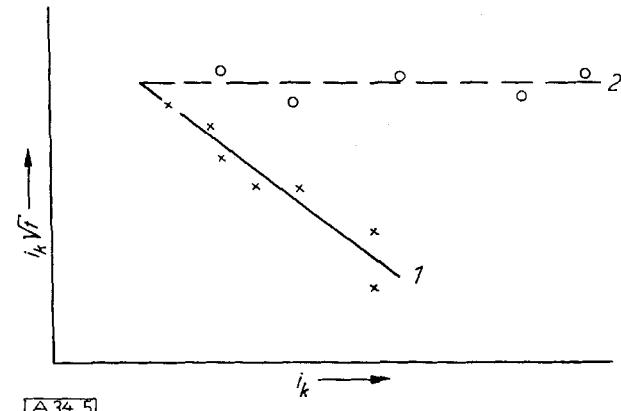


Abb. 5. Diagramm nach Rüetschi; 1 kinetische Ströme; 2 Diffusionsströme

Eine weitere experimentelle Schwierigkeit stellt die am Quecksilber große Wasserstoff-Überspannung dar. Man muß daher die Wasserstoff-Stufe, deren kinetischer Grenzstrom ja über die Dissoziationskinetik Auskunft gibt, zu positiveren Potentialen vorverlagern. Hierfür gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder man verwendet gewisse organische Stickstoff-Basen in geringen Zusätzen als Katalysatoren der Wasserstoff-Abscheidung^{168, 169)} oder man setzt der Lösung einen gegenüber der Säurekonzentration großen Überschuß eines unter Protonenaufzehrung bei relativ positivem Potential reduzierbaren organischen Stoffes zu, z. B. Azobenzol¹⁶⁷ oder p-Nitranilin^{168, 169)}. Während man im Fall der Katalysatoren einfach die kinetisch bedingte

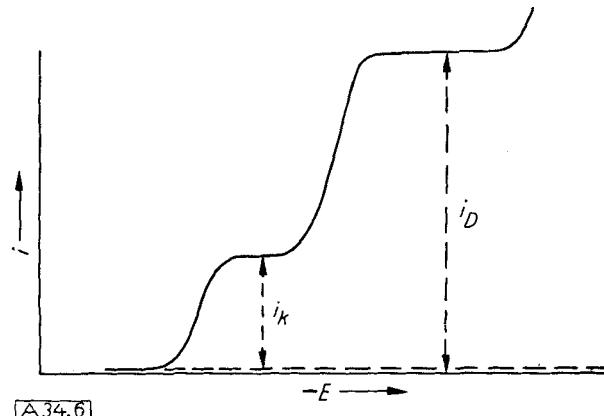


Abb. 6. Vorverlagerung der Wasserstoff-Abscheidung durch Verwendung eines Überschusses eines bei seiner Reduktion Protonen verzehrenden Stoffes (schematisches Polarogramm)

¹⁶⁷⁾ P. Rüetschi, Z. physik. Chem., N. F. 5, 323 [1955].

¹⁶⁸⁾ H. W. Nürnberg, G. van Riesenbeck u. M. v. Stackelberg, Fortschr. Kolloq. Schnelle Reaktionen, Hahnkle 1959; Z. Elektrochem. im Druck.

¹⁶⁹⁾ H. W. Nürnberg, G. van Riesenbeck u. M. v. Stackelberg, Collect. Czechoslov. chem. Commun., im Druck.

vorverlagerte Wasserstoff-Stufe erhält, bekommt man bei dem anderen Verfahren eine Doppelstufe (vgl. Abb. 6). In der ersten Stufe kommt es zur Reduktion der organischen Substanz unter Mitwirkung der von der Säure durch Dissoziation gelieferten Protonen. Der Grenzstrom ist daher durch die Dissoziations-Kinetik der Säure bedingt. Es ist also auch auf diese Weise eine Verlagerung der Wasserstoff-Stufe in einen für die Messung günstigeren Potentialbereich möglich. In der zweiten Stufe wird der Rest der organischen Substanz, für den keine Protonen mehr zur Verfügung stehen, bei negativerem Potential, eventuell unter Mitwirkung von Lösungsmittelmolekülen, reduziert. Der Grenzstrom der zweiten Stufe ist natürlich diffusionsbedingt, und zwar hängt er von der Transportgeschwindigkeit der organischen Substanz ab. Da im Falle I gilt:

$$\mu \sim -\frac{1}{[A^-]}$$

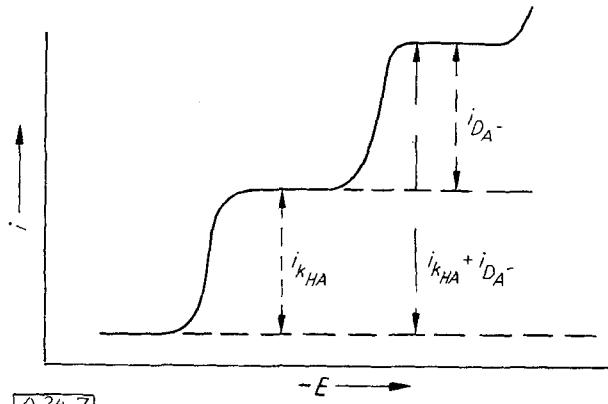
wird bei sehr großen Anionenkonzentrationen $\mu < 10 \text{ A}$.

Die Dissoziation geht dann zum größten Teil innerhalb der elektrischen Doppelschicht der Elektrode vor sich und der Grenzstrom wird durch den Potentialabfall ψ_1 über die Doppelschicht beeinflusst (stat. ψ -Effekt)^{170, 171}). Dadurch kommt es neben diesen Einflüssen noch zu einer Erhöhung der Dissoziationsgeschwindigkeit, infolge eines Dissoziationsfeldeffektes. Es empfiehlt sich daher, μ gegenüber der Dicke der Doppelschicht groß zu machen, indem man bei kleiner Anionenkonzentration arbeitet und außerdem die elektrische Doppelschicht durch Einhalten einer hohen Ionenstärke mittels Fremdsalzzusatz stark zusammendrückt^{168, 169}). Man muß dann jedoch (3) durch eine von Hanus¹⁷²) abgeleitete Beziehung (vgl. Tabelle 1) ersetzen, die berücksichtigt, daß nun infolge der geringen Anionenkonzentration die Rekombination bimolekular verläuft.

Im Fall II, wenn also die Säure und ihr Anion eine reduzierbare Gruppe enthalten, läßt sich direkt k_2 aus den ki-

- ¹⁷⁰⁾ L. Gierst u. H. Hurwitz, Z. Elektrochem. 64, 36 [1960]; Fortschr. Kolloq. Schnelle Reaktionen, Hahnenklee 1959; L. Gierst, Fortschr. Internat. Polarograph. Kolloq., Bonn 1958, Z. analyt. Chem. 173, 93 [1960].
¹⁷¹⁾ J. Koryta, Fortschr. Internat. Kolloq. Schnelle Reaktionen in Lsg., Hahnenklee 1959; Z. Elektrochem. 64, 23 [1960].
¹⁷²⁾ V. Hanus, Chem. zvesti 8, 702 [1954].

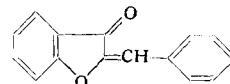
netischen Grenzströmen messen und daraus mit (4) k_1 berechnen. Man erhält z. B. bei Brenztraubensäure zwei Stufen (vgl. Abb. 7), weil die C=O-Gruppe in den Säuremolekülen bei positivem Potential als in den Anionen reduziert wird. Der Grenzstrom der ersten Stufe ist durch die Rekombinationsgeschwindigkeit der Säure bedingt, während die zweite Stufe einen von der Diffusion der Anionen abhängigen Grenzstrom haben muß. Ist die Pufferung so



A 34.7

Abb. 7. Schematisches Polarogramm einer α -Ketocarbonsäure in Pufferlösung

ausreichend, daß auch in Elektrodennähe die H^+ -Ionenkonzentration als konstant angesehen werden darf, so verläuft die Rekombination pseudomonomolekular und man erhält für i_k einen (3) analogen Ausdruck. Bisher wurden über 70 schwache Säuren untersucht¹⁷³). In allen eindeutig geklärten Fällen wurde die Onsager-Theorie¹⁶⁶) über die



- ¹⁷³⁾ R. Brücke, Proc. Polarogr. Conf., Warschau 1956 (Sammelreferat); R. Brücke, Z. Elektrochem. 64, 16 [1960]; Fortschr. Kolloq. Schnelle Reaktionen, Hahnenklee 1959 (Sammelreferat).

| Reaktionstyp | Gleichung für i_k | Bemerkung |
|--|---|---|
| $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B + e^- \rightarrow R$ | Säuredissoziation: $i_k = i_{DHA} \frac{0,886 \sqrt{\frac{D_{H^+}}{D_{HA}}} \sqrt{\frac{k_1 K_D t}{[A^-]}}}{1 + 0,886 \sqrt{\frac{D_{H^+}}{D_{HA}}} \sqrt{\frac{k_1 K_D t}{[A^-]}}}$ Säurekombination: $i_k = i_{DHA} \frac{0,886 \sqrt{\frac{k_2 t [H^+]^2}{K_D}} \sqrt{\frac{D_{HA}}{D_{A^-}}}}{1 + 0,886 \sqrt{\frac{k_2 t [H^+]^2}{K_D}} \sqrt{\frac{D_{HA}}{D_{A^-}}}}$ | mono- und pseudomonomolekulare vorgelegerte Reaktion ^{a)} |
| $A + B \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} C + e^- \rightarrow R$ $\chi' = 0,627 \cdot 10^{-3} n F m^{2/3} t^{1/6} (D_{A^-})^{1/2}$ | $i_k = i_{DHA} \frac{0,886 \sqrt{\frac{k_1 K_D t}{(i_K/\chi' + [A^-])}} \sqrt{\frac{D_{H^+}}{D_{HA}}}}{1 + 0,886 \sqrt{\frac{k_1 K_D t}{(i_K/\chi' + [A^-])}} \sqrt{\frac{D_{H^+}}{D_{HA}}}}$ | bimolekulare vorgelegerte Reaktion ^{b)} Säuredissoziation |
| $A + e^- \rightarrow R$ $R + C \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} A$ | $i_K = i_{D_A^-} \cdot 0,81 \sqrt{(k_1 + k_2) t}$ bei hinreichend großer Konzentration an C, so daß Reaktion mit R pseudomonomolekular verläuft. | eingelagerte Reaktion ^{c)} |

Tabelle 1

^{a)} K. H. Henke u. W. Hans, Z. Elektrochem. 57, 591 [1953]; J. Koutecký, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 18, 597 [1953]; 19, 857 [1954]; J. Koutecký u. J. Číšek, ebenda 21, 836 [1956].

^{b)} V. Hanus, Chem. zvesti 8, 702 [1954]; J. Kula, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 22, 1411 [1957].

^{c)} P. Delahay u. G. Stiehl, J. Amer. chem. Soc. 74, 3500 [1952]; J. Koutecký, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 18, 311 [1953]; J. Koutecký u. J. Číšek, ebenda 21, 1063 [1956].

Geschwindigkeit der Rekombination bestätigt. Hierher zählen auch Substanzen, wie etwa die Aurone, die in der Natur glucosidisch gebunden auftreten. Sie werden in zwei Stufen mit $n = 1$ reduziert. Die zweite Stufe spaltet sich nochmals in zwei p_H -abhängige Teilstufen, weil das Reduktionsprodukt der ersten Stufe nach Anlagerung eines Protons (Rekombination einer Brönsted-Säure) leichter weiter reduzierbar ist als das nicht protonisierte¹⁷⁴⁾. Leider können jedoch in manchen Fällen die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten nur größenordnungsmäßig richtig sein und bedürfen einer Überprüfung. Es existieren verschiedene Fehlerquellen.

Kleinere experimentelle Fehler können leicht bis 30 % Fehler im Betrag der Geschwindigkeitskonstanten hervorrufen^{168, 169)}. Man muß daher sorgfältig die Stromstärken vermessen, den p_H -Wert bestimmen, genau die Temperatur einhalten und den Einfluß der Ionenstärke auf den Betrag von K_D berücksichtigen, um so den experimentellen Fehler unter 10 % zu halten. Hinzu kommen drei prinzipielle Fehlermöglichkeiten: 1. zu kleine Reaktionschichtdicken, d. h. $\mu < 10 \text{ \AA}$; 2. Es tragen noch andere Protonen-Donatoren als die betrachtete Säure zur Stromstärke bei¹⁷⁵⁾ (vornehmlich bei Verwendung von Puffern kationischer Säuren, wie Imidazolium/Imidazol). 3. Der Reaktionsmechanismus ist komplizierter als angenommen und es spielen neben der Dissociation oder Rekombination noch andere Prozesse, wie eine Dehydratisierung oder Umlagerung eine Rolle¹⁷⁶⁾.

Vor allem Koutecky und teilweise auch andere Autoren haben für eine Reihe weiterer kinetischer Problemstellungen die Gleichungen für i^k abgeleitet¹⁷⁶⁾. Tabelle 1 gibt einen Überblick über einige weitere wichtige Typen schneller Reaktionen.

Außer bei den erörterten protolytischen Reaktionen hat die Polarographie auch bei einer Reihe von anderen schnellen Reaktionen zur Verfolgung der Kinetik gedient. So wurde die Dehydratisierung des Formaldehyds¹⁷³⁾ und anderer Aldehyde studiert, bei denen nur die dehydratisierte Form Depolarisatoreigenschaften hat. Die Nachlieferung des freien Aldehyds aus seinem Hydrat ist acido-basisch katalysiert. Gleichtartige Beobachtungen wurden auch für die Gruppe der Pyridinaldehyde gemacht¹⁷⁷⁾. Ebenfalls acido-basisch katalysiert ist die Umwandlung von α - und β -Pyranosen und α - und β -Furanosen in ihre polarographisch aktiven Formen mit freien Carbonyl-Gruppen¹⁷⁸⁾. Die Kinetik konnte unter Berücksichtigung der gleichfalls mit der Zeit erfolgenden Mutarotation der Zucker quantitativ geklärt werden¹⁷⁹⁾. Auch Zucker-Derivate wie die Hydrazone liegen normalerweise vornehmlich in ihren cyclischen Formen vor, wie das Auftreten kinetischer Grenzströme beweist¹⁸⁰⁾. Wichtig sind weiter die katalytischen oder eingelagerten Reaktionen, wie etwa der Typ:



Hierbei dient der immer wieder regenerierte Depolarisator A praktisch als Katalysator für eine polarographische Reduktion des inaktiven Stoffes^{173, 181)}. Das Reduktionsprodukt von Hämin reagiert mit H_2O_2 zu einem bei positivem Potential als reines H_2O_2 reduzierbaren Addukt. Analog wirken die Fe^{3+} -Komplexe des Brenzcatechins, Pyrogallols, der Ascorbinsäure, Peroxydase, des Hämoglobins — hierauf gründet sich seine Spurenanalyse im Blut

¹⁷⁴⁾ A. Holy, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 23, 2131 [1958].
¹⁷⁵⁾ M. Becker u. H. Strehlow, Z. Elektrochem. 64, 42, 45, 129 [1960]; Fortschr. Kolloq. Schnelle Reaktionen, Hahnemann 1959.
¹⁷⁶⁾ Zusammenfassende Übersicht v. H. Strehlow in: Technique of Organic Chemistry, Bd. VIII, im Druck.
¹⁷⁷⁾ J. Volke, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 23, 1486 [1958].
¹⁷⁸⁾ J. M. Los u. K. Wiesner, J. Amer. chem. Soc. 75, 6346 [1953].
¹⁷⁹⁾ J. M. Los, L. B. Simpson u. K. Wiesner, ebenda 78, 1564 [1956].
¹⁸⁰⁾ J. W. Haas jr. u. C. C. Lynch, Analytic. Chem. 29, 479 [1957].
¹⁸¹⁾ Übersicht bei R. Brückner, Proc. Polaroogr. Conf. Warschau 1956; Z. Elektrochemie, Fortschr. Kolloq. Schnelle Reaktionen, Hahnemann, 1959 und in „Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie“ von M. Brezina u. P. Zuman, 1956, Akadem. Verlagsges., Leipzig.

und Harn — des Cytochrom c sowie das Salicylaldehyd-äthylendiimin-eisen(III)-chlorid und allgemein Fe^{3+} -Ionen. Allerdings wird hier der jeweils entstehende Fe^{2+} -Körper durch den organischen Stoff zur Fe^{3+} -Stufe oxidiert, die wiederum im Verlauf der Durchtrittsreaktion reduziert wird. Hingegen zeigen die Porphyrin-Komplexe von Co, Mn, Ni und Cu keine Wirksamkeit. Oxalsäure ist katalytisch mit UO_2^{2+} -Ionen reduzierbar. Bei geringen Katalase-Zusätzen vergrößert sich die erste H_2O_2 ergebende Sauerstoff-Reduktionsstufe, weil die Katalase H_2O_2 zu Wasser und Sauerstoff zersetzt. Man kann so auch die Katalase-Aktivität von Mikroorganismen polarographisch bestimmen^{7, 173)}.

In ausgedehnten Untersuchungen mittels der i-t-Kurventechnik am Einzeltropfen wurde der Reaktionsmechanismus von Nitro-Verbindungen wie p-Nitranilin und Carbonyl-Verbindungen wie Benzaldehyd in Einzelheiten verfolgt²⁶⁾. Nach Inhibitorenzusatz konnte gezeigt werden, daß p-Nitranilin auf zwei parallelen Wegen reduzierbar ist, von denen je nach Lage des p_H einer bevorzugt ist. In saurer Lösung ist erster Schritt eine Protonisierung; ab $p_H = 9$ verläuft hingegen der über einen direkten Elektronenübergang im Primärschritt führende Weg schneller. Es wurden auch Ansätze zur Erfassung der Kinetik von Adsorptionsvorgängen^{26, 182)} sowie zur quantitativen Behandlung von Inhibitionseffekten¹⁸³⁾ durch adsorbierte Filme abgeleitet^{184, 185)}.

In jüngster Zeit gelang eine quantitative Behandlung und Aufklärung des Mechanismus der Katalyse¹⁸⁶⁾ der Wasserstoff-Abscheidung bei Verwendung organischer Stickstoffbasen¹⁸⁷⁾ wie Pyridin, Dipyridyl u. a. Nur der auf der Elektrodenoberfläche adsorbierte Anteil des Katalysators wirkt. In einer vorgelagerten Reaktion reagieren H^+ -Ionen — die eventuell erst durch Dissoziation einer schwachen Säure geliefert werden müssen — mit den adsorbierten Katalysatormolekülen zu ammonium-analogen Kationen, die bei positiveren Potentialen als die H_3O^+ -Ionen unter H_2 -Entwicklung und Rückbildung des Katalysators entladen werden. So kommt es zu einer effektiven Herabsetzung der Wasserstoff-Überspannung. Für derartige katalytische Grenzströme konnten die mathematischen Beziehungen abgeleitet werden¹⁸⁸⁾.

Bei den ebenfalls die Wasserstoff-Abscheidung katalysierenden Komplexen der SH-Verbindungen mit Co^{2+} -bzw. Ni^{2+} -Ionen, deren Stufen komplizierter sind, ist die wirksame Form ein vor der Katalyse durch Reduktion entstehender Komplex mit nullwertigem Metall als Zentralatom¹⁸⁸⁾, dessen Lebensdauer mit Hilfe der Impulspolarographie oscillographisch verfolgbar ist¹⁸⁹⁾.

Untersuchungen zur Konstitution und Struktur

Ständig größeres Interesse gewinnt das Studium des Zusammenhangs von Konstitution und Struktur organischer Stoffe mit ihrem Halbstufenzpotential. Da auch bei irreversibler Durchtrittsreaktion die meist in der organischen

¹⁸²⁾ P. Delahay u. I. Trachtenberg, J. Amer. chem. Soc. 79, 2355 [1957]; 80, 2094 [1958]; P. Delahay u. C. T. Fike, ebenda 80, 2628 [1958].

¹⁸³⁾ V. Volkova, Proc. Internat. Polarographic Congress, Cambridge 1959, im Druck.

¹⁸⁴⁾ J. Kuta u. I. Smoler, ebenda.

¹⁸⁵⁾ J. Weber, J. Koutecky u. J. Koryta, Z. Elektrochem. 63, 583 [1959]; J. Kuta u. I. Smoler, ebenda 64, 285 [1960].

¹⁸⁶⁾ M. v. Stackelberg u. H. W. Nürnberg, Rev. Polarography, Japan 6, 27 [1958]; H. W. Nürnberg, Proc. Internat. Polarogr. Congress, Cambridge, 1959, im Druck. H. W. Nürnberg u. M. v. Stackelberg, Z. Elektrochem., im Druck.

¹⁸⁷⁾ M. v. Stackelberg u. H. Fassbender, Z. Elektrochem. 62, 834 [1958]; M. v. Stackelberg, W. Hans u. W. Jensch, ebenda 62, 839 [1958].

¹⁸⁸⁾ M. Brezina, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 24, 4031 [1959].

¹⁸⁹⁾ P. Valenta u. J. Witwicki, ebenda 24, 4029 [1959].

Polarographie auftritt, $E_{1/2}$ ein Maß für die Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie der elektrochemischen Reaktion darstellt, lässt es sich in die *Hammett-Gleichung* einführen. Diese lautet^{190, 191}:

$$(6) \quad \log(k - k_0) = \rho \cdot \sigma$$

k = Geschwindigkeitskonstante der jeweiligen Reaktion (hier der Durchtrittsreaktion). Gemäß der „transition-state-theory“ des aktivierte Komplexes von Eyring gilt:

$$(7) \quad k = \frac{xT}{h} \cdot \exp(\Delta S/R) \cdot \exp(-\Delta H/RT) \quad (x = \text{Boltzmann-Konstante})$$

Der Index 0 gilt für den nicht substituierten Grundkörper einer Gruppe von Derivaten.

ρ = charakteristischer Koeffizient für eine bestimmte Reaktion, die eine Gruppe von Derivaten eingeht. Er ist unabhängig von der Natur der Substituenten für alle Mitglieder einer Gruppe von Derivaten.

$\sigma = \log(K/K_0)$ ist eine für den jeweiligen Substituenten in der betreffenden Position charakteristische Größe. Sie verhält sich bei Mehrfachsubstitution additiv. Ihre Beträge sind oft Tabellen entnehmbar¹⁹⁰. K = Gleichgewichtskonstante; α = Durchtrittsfaktor; n_a = Zahl der im potential-bestimmenden Teilschritt der Durchtrittsreaktion umgesetzten Elektronen.

Für den irreversiblen Fall gilt unter der Voraussetzung $D = D_0$ und $\alpha = \alpha_0$:

$$(8) \quad \Delta E_{1/2} = E_{1/2} - E_{1/2}^0 = \frac{RT}{n_a \cdot \alpha \cdot F} \log(k - k_0) \quad \text{und} \quad n_a = n_{a_0}$$

Damit folgt:

$$(9) \quad \Delta E_{1/2} = \rho' \cdot \sigma$$

Trägt man für einige Derivate die gemessenen $E_{1/2}$ -Beträge gegen ihre σ -Werte (in Hammett-Einheiten) auf, so erhält man, wenn die Hammett-Gleichung befolgt wird, eine Gerade, aus deren Neigung ρ' folgt¹⁹². Ist dieses so bekannt, so lässt sich für alle weiteren Derivate mit (9) ihr $E_{1/2}$ voraussagen. Man muß natürlich immer im gleichen Milieu messen, besonders der p_H -Wert beeinflusst sowohl ρ' wie auch σ , vornehmlich wenn es sich um stark p_H -empfindliche Substituenten wie NH_2 - oder COOH -Gruppen handelt.

Die Änderung von $E_{1/2}$ in einem polarographisch aktiven Molekül ist prinzipiell zwei Einflüssen zuzuschreiben, von denen der eine überwiegen kann¹⁹³). 1. Es findet eine Änderung in der polaren Wechselwirkung zwischen Substituent X und polarographisch aktiver Gruppe R statt, d. h. die Aktivierungsenergie der Durchtrittsreaktion ändert sich. 2. Es ändert sich auch die sterische Beeinflussung von R durch X. Das äußert sich in einer Veränderung der Aktivierungsentropie. Beide Änderungen wirken über k auf $E_{1/2}$. Am übersichtlichsten sind bisher die Verhältnisse bei den Aromaten. Substituenten in m- und p-Position üben meist polare, in o-Stellung zusätzlich auch sterische Einflüsse aus.

Die Anwendungsmöglichkeiten dieser Zusammenhänge sind vielfältig. Aus den vorausberechneten $\Delta E_{1/2}$ -Werten lässt sich ersehen, welche Stoffe nebeneinander polarographierbar sind, und welche apparative Methodik die günstigste ist. So fordert z. B. die Gleichspannungspolarographie ein $\Delta E_{1/2}$ von mindestens 120 mV, während bei der oscillographischen Methode nur 40 mV zur sauberen Trennung zweier „peaks“ notwendig sind. Andererseits kann man bei bekannter Hammett-Funktion, $E_{1/2}$ zur qualitativen Identifizierung einer Verbindung oder eines Isomers im Gemisch mit anderen benutzen sowie zur Ermittlung von Gleichgewichtskonstanten bei bekanntem ρ' ¹⁹⁴). Systema-

tisch untersucht wurden heterocyclische (Thiophene, Pyrrole, Pyridine, Thiazole, Tetrazoliumsalze¹⁹⁵) und aromatische Serien¹⁹⁶) (Tropolone, Benzaldehyde, Acetophenone, Benzophenone, Nitrokörper, Azobenzole, jodierte Benzol-Derivate, Phthalimide) sowie mehrere Chinonsysteme.

Die Studien wurden auf pseudoaromatische Systeme, die ihre aromatischen Eigenschaften (π -Elektronensex-tett) dem Austausch eines π -Elektrons mit einem exocyclischen Atom oder Ring verdanken, weiter ausgedehnt, so auf die Azulene und Sydnone¹⁹⁷). In starken Säuren bildet sich durch H^+ -Anlagerung eine einwandfrei identifizierbare C-Säure, die auch bei manchen Ketonen und Aldehyden (Anthocyanidinen, Isoflavonen und Ketonoiden angenommen werden muß. Das Azulenkation wird wesentlich positiver als das Azulen mit $n = 2$ reduziert. Die Sydnone werden mit $n = 6$ in saurer bzw. $n = 4$ in alkalischer Lösung unter Aufspaltung des Ringes irreversibel reduziert. In saurem Milieu tritt vor der Reduktion eine Protonisierung ein. Auf die Sydnone ließ sich die Hammett-Gleichung anwenden und zur Konstitutionsaufklärung benutzen. Auch bei vielen Anthra-chinonen, Anthronen und Bisanthronylen wurde der Substituenteneinfluß auf $E_{1/2}$ studiert¹⁹⁸).

Ebenfalls für den sterischen Effekt zeichnen sich Zusammenhänge ab¹⁹⁹). Je größer die Zahl der konjugierten π -Elektronen ist, um so positiver liegt $E_{1/2}$. Voraussetzung für die Konjugation ist Koplanarität. Sie wird durch o-Alkyl-Substitution am Phenyl-Kern bei 3-Phenyl-sydnonen behindert und bedingt eine Negativierung von $E_{1/2}$. Bei den

Steroid-aldehyden der Holarrhizin-Reihe mit $\text{C}=\text{O}$ in

Position 18 und verzweigter Kette in Stellung 17 wurde eine sterische Hinderung der Hydratation der Aldehyd-Gruppe beobachtet. Steroide mit umfangreichen Substituenten in Stellung 3 zeigen unterschiedliche Adsorptionseigenschaften, je nachdem ob der Substituent in α - oder β -Stellung steht. Die Adsorption an der Tropfenoberfläche geschieht leichter (α -Derivat), wenn sie von der Rückseite der Moleköl her möglich ist (Verwirklichung der „rule of rear attack“ von Fieser). Für eine Reihe von anti- und syn-Oxim-Isomeren (Benzaldoxim, p-Tolyloxim, o-Chlor-benzaldoxim, Piperaldoxim, Anisaldoxim) wurde in Tetramethylammoniumsalz-Lösung für das syn-Isomer eine kinetische und bei negativerem Potential eine Diffusionsstufe gefunden. Das anti-Isomer liefert nur eine Diffusionsstufe beim Potential der kinetischen Stufe des syn-Isomeren. Beim syn-Isomer ist wahrscheinlich ein Tautomeriegleichgewicht wirksam¹⁹⁹).

Für homologe Reihen, z. B. konjugierte Carbonyl-Verbindungen und Halogenide, welche die gleiche Durchtrittsreaktion eingehen (gleiches $n_a \alpha$), ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Halbstufenpotential und der nach der Methode der „molecular orbitals“ berechneten Differenz der niedrigsten π -Elektronenzustände von oxydierter und reduzierter Form. Ladungseffekte an der redu-

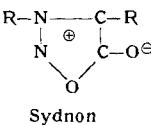
¹⁹⁰ L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, S. 184 ff., McGraw Hill, New York, 1940.

¹⁹¹ K. Schwabe u. H. Berg, Z. physik. Chem. 204, 78 [1955].

¹⁹² P. Zuman, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 19, 599 [1954].

¹⁹³ P. Zuman, Acta chim. Acad. Sci. Hung. 18, 143 [1959] (Sammelreferat).

¹⁹⁴ H. Berg u. K. H. König, Analyt. chim. Acta [Amsterdam] 18, 140 [1958]. H. Berg, E. Bauer u. D. Tresselt, Proc. Internat. Polarogr. Congr., Cambridge 1959, im Druck.



¹⁹⁵ J. Tirouflet u. E. Laviron, Ricerca Sci. 29, Suppl. 189 [1959]; Fortschr. Internat. Polarogr. Kolloq. Bonn 1958, Z. analyt. Chem. 173, 43 [1960].

¹⁹⁶ J. Tirouflet u. R. Dabard, Ricerca Sci. 29, Suppl. 211 [1959]. (Neben eigenen Ergebnissen geben die Autoren in beiden Arbeiten^{144, 145} eine weitreichende Zusammenfassung neuerer Ergebnisse).

¹⁹⁷ P. Zuman, Z. physik. Chem., Sonderheft 1958, Polarogr. Kolloq., Dresden 1957.

¹⁹⁸ L. Starka, B. Starkova u. A. Vystrcil, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 23, 206 [1958].

¹⁹⁹ N. Tütülkow u. L. Stefanowa, Compt. rend. Acad. Sci. Bulgarien 9, 49 [1956].

zierbaren Gruppe, z. B. Protonisierung, bedingen charakteristische Anomalien^{200).}

Für eine ausführliche Information über die organische Polarographie und ihr verwandte Gebiete sei abschließend noch auf folgende Quellen hingewiesen. Ausführlich referiert werden alle neuen Arbeiten ständig in den „Polarographicen Berichten“ (herausgeg. von M. v. Stackelberg und O. Hockwin, Bonn, unter internationaler Mitarbeit) sowie alle zwei Jahre in einem „Organic Polarography“ betitelten Sammelreferat von S. Wawzonek in „Analytical Chemistry“. Jährlich erscheinen als Anhang zu „Collection of Czechoslovakian Chemical Communications“ und „Ricerca Scientifica“ Bibliographien.

²⁰⁰⁾ E. Fornasari, G. Giacometti u. G. Rigatti, Proc. Internat. Polarogr. Congress, Cambridge 1959, im Druck.

Über grundsätzliche Fragen unterrichtet das Kapitel „Polarographie organischer Stoffe“ in „Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie“ Bd. III von M. v. Stackelberg sowie der Band II von „Polarography“ von I. M. Kolthoff und J. J. Lingane⁴⁰⁾. Eine größere Anzahl von Arbeitsvorschriften gibt G. W. C. Milner in „Principles and Applications of Polarography“ (Stand 1955)¹³¹⁾, und nahezu 1700 Verbindungen sind in dem Tabellenwerk von K. Schwabe „Polarographie und chemische Konstitution organischer Stoffe“ (Stand 1955) angeführt. Erschöpfende Auskunft über die Anwendung der Polarographie in Nachbargebieten vermittelt schließlich das Buch von M. Brezina und P. Zuman „Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie“.

Ein eingegangen am 7. Januar 1960 [A 34]

Rapid-Polarographie

Von Ing. SIEGFRIED WOLF

Physikalisch-chemisches Laboratorium der METROHM AG., Herisau (Schweiz)

Als Rapid-Polarographie wird eine neue gleichstrompolarographische Methode bezeichnet. Unter Benutzung einer kontrollierten Quecksilber-Tropfelektrode erhöhte Tropffrequenz (Tropfzeit < 1 sec) werden die Geschwindigkeiten für Spannungs- und Papierdurchlauf des Polarographen bedeutend erhöht (Aufnahmezeit ≤ 1 min). Neben dem zeitlichen Gewinn bietet die Rapid-Polarographie weitere Vorteile, wie Unabhängigkeit des Grenzstromes vom Potential, starke Verringerung der Oszillationen des Grenzstromes, besseres Absetzen dicht aufeinanderfolgender polarographischer Wellen usw. Für theoretische Betrachtungen ist die Beschränkung des „Verarmungseffektes“ sowie das Ausbleiben von Maxima 2. Art von Interesse.

Einleitung

Als Verfahren zur Bestimmung sehr kleiner Mengen anorganischer und organischer Stoffe hat die Polarographie seit langem Eingang in die analytischen Laboratorien gefunden. In den vergangenen Jahren wurden große Anstrengungen gemacht, um durch apparative und methodische Varianten Verbesserungen zu erzielen¹⁾. Dennoch konnte die Originalmethode, wie sie vor mehr als 30 Jahren von J. Heyrovský eingeführt wurde, ihre Stellung behaupten. Der unbestrittene Vorteil der Gleichstrom-Polarographie ist die universelle Anwendbarkeit auf die mannigfaltigsten Analysenprobleme sowie ihre relativ einfachen und leicht zu deutenden Strom-Spannungs-Kurven.

Die Einführung der Ladestrom-Kompensation sowie die Methoden zur Aufnahme der 1. Ableitung der Strom-Spannungs-Kurven (Derivativ-Polarogramme)²⁾, deren Bedeutung zuweilen überschätzt wird, sind solche Versuche, die Gleichstrom-Polarographie zu verbessern. Ein weiterer Vorteil wurde durch die sog. Tastpolarographie³⁾ erreicht. Hierbei mißt man den Strom nicht während der ganzen Lebensdauer eines Einzeltropfens, sondern nur in einer kurzen Zeitspanne, die möglichst nahe vor dem Tropfenabfall liegt. Auf diese Weise umgeht man eine zusätzliche Dämpfung, welche stets einen verzerrenden Einfluß auf die polarographische Stufe ausübt, ohne jedoch eine zu große Stromoszillation in Kauf nehmen zu müssen.

Mit Ausnahme der oszillographischen Methoden (Kathodenstrahl-Polarograph) wurden in der Literatur noch keine Versuche beschrieben, welche auf eine Verminderung der Aufnahmezeit eines Polarogramms tendieren. Diese Zeit ist mit 5 bis 15 min relativ groß, zumal bei routinemäßiger Anwendung der Methode, und durch die Tropfzeit der Kapillaren bestimmt. Es gilt in der Polarographie als Regel, Tropfzeiten von 2 bis 5 sec einzuhalten (bezogen auf ± 0 Volt und 0,1 n KCl), da bei Tropfzeiten unter 2 sec die Stufenhöhe nicht mehr genau proportional zur Konzentra-

tion ist^{4,5)}. Bei kleineren Tropfzeiten einer vertikal angeordneten Kapillare treten auch dadurch Schwierigkeiten auf, daß infolge des größeren Massenflusses das Quecksilber in den an der Kapillarenöffnung hängenden Tropfen mit zu hoher Geschwindigkeit einströmt. Wirbelungen im Tröpfchen führen zu Störungen der elektrolytischen Vorgänge an der Oberfläche und damit zu Unregelmäßigkeiten in der Strom-Spannungs-Kurve. Deshalb muß man die Durchlaufzeit der Spannung in den genannten Grenzen halten. Als weitere Voraussetzung muß das Polarogramm aus genügend vielen Einzeltröpfchen, d.h. Meßpunkten, be-

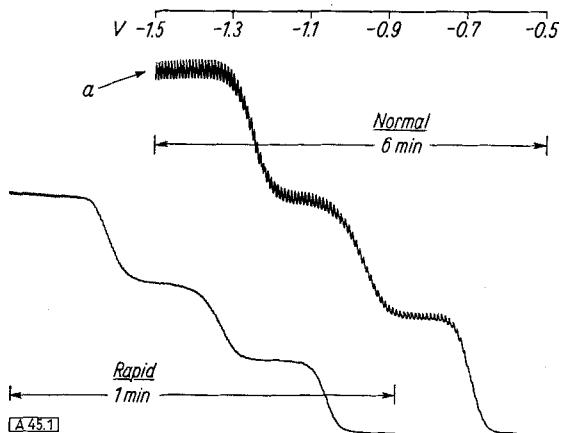


Abb. 1. Kurvenform bei der konventionellen und der Rapid-Polarographie. Lösung: $5 \cdot 10^{-4}$ m Cd²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ in 0,25 m NH₃/NH₄Cl, 0,02 % Gelatine, N₂-entlüftet. Normal mit starker Dämpfung ($\tau = 3,9$ sec), rapid mit schwacher Dämpfung ($\tau = 0,6$ sec)

⁴⁾ M. v. Stackelberg: Polarographische Arbeitsmethoden, W. de Gruyter & Co., Berlin 1950.

⁵⁾ Nach Versuchen von N. Tanaka u. Mitarb. (Analyst. chim. Acta 20, 573 [1959]) ist eine natürlicherweise schnell tropfende Quecksilber-Elektrode (t ca. 0,9 sec, m ca. 16,5 mg Hg/sec) unter gewissen Einschränkungen für die Gleichstrompolarographie brauchbar. Allerdings ist die wegen der besonderen Neigung zur Maximumbildung notwendige hohe Dämpferkonzentration sehr nachteilig.

¹⁾ Vgl. z. B. M. v. Stackelberg u. H. Schmidt, Angew. Chem. 71, 508 [1959].

²⁾ J. Heyrovský, Chem. Listy 43, 149 [1949].

³⁾ K. Kronenberger, H. Strelow u. A. W. Elbel, Polarograph. Ber. 5, 62 [1957].