

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-

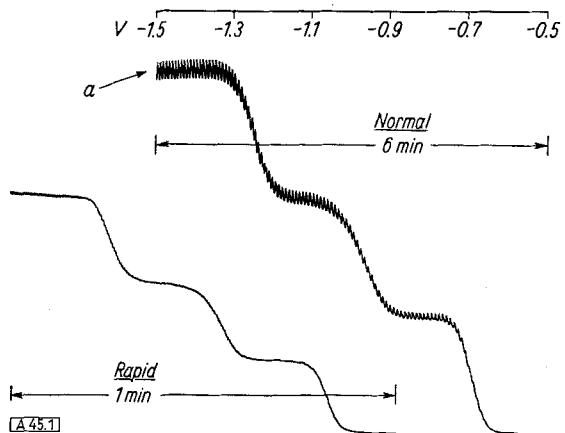


Abb. 1. Kurvenform bei der konventionellen und der Rapid-Polarographie. Lösung: $5 \cdot 10^{-4}$ m Cd²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ in 0,25 m NH₃/NH₄Cl, 0,02 % Gelatine, N₂-entlüftet. Normal mit starker Dämpfung ($\tau = 3,9$ sec), rapid mit schwacher Dämpfung ($\tau = 0,6$ sec)

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].

stehen, um eine brauchbare Auswertung zu ermöglichen. Bei der nachstehend beschriebenen Rapid-Polarographie, genauer „Rapid-Gleichstrompolarographie“⁶⁾, werden vollständige, geschriebene Polarogramme in maximal 1 min erhalten (Abb. 1). Da Reproduzierbarkeit und Genauigkeit dieser neuen polarographischen Variante mindestens so gut wie bei der konventionellen Methode sind und sich eine Reihe zusätzlicher Vorteile ergibt, wird der beträchtliche Zeitgewinn bei der Rapid-Polarographie besonders geschätzt.

Prinzip

Bei der Rapid-Polarographie arbeitet man mit einer kontrollierten Quecksilber-Tropfelektrode erhöhter Tropffrequenz und einer gegenüber der konventionellen Methode wesentlich größeren Geschwindigkeit für Spannungs- und Papierdurchlauf. Üblich ist eine Tropfzeit von 0,25 sec und eine Aufnahmzeit von 1 min.

Vorrichtungen zur künstlichen Auslösung des Tropfenfalls wurden bereits früher beschrieben, z. B. von Heyrovský²⁾ zur Synchronisation zweier Tropfkapillaren bei derivativen Arbeiten. L. Airey und A. A. Smales⁷⁾ schildern eine elektrostatische und eine elektromechanische Methode des Tropfenablösen. Sie betonen den Vorteil der elektromechanischen Methode und erwähnen auch, daß durch eine kurzezeitige Auslenkung der Tropfkapillare die Quecksilber-Tröpfchen förmlich abgeschnitten werden, ohne daß Störungen durch die damit verbundene Flüssigkeitsbewegung zu erwarten sind. Die Tropfkontrolleinrichtung wird von ihnen ebenfalls benutzt, um eine Verbesserung in der Technik der derivativen und Differential-Polarographie zu erreichen. Auch E. Wählén und A. Bresle⁸⁾ fertigten eine elektromechanische Klopfleinrichtung. Sie benützten die Apparatur, um durch die völlig konstant gehaltenen Tropfen die theoretischen Beziehungen der Polarographie besser studieren zu können. Es wurde niemals der Versuch gemacht, künstlich Tropfzeiten von weniger als 1 sec zu erzeugen und mit einer solchen schnelltropfenden Quecksilber-Elektrode auch die Aufnahmegergeschwindigkeit des Polarogramms zu erhöhen.

Betrachtet man die Strömungsverhältnisse an einer natürlich tropfenden Quecksilberelektrode ($t = 2$ bis 5 sec) und an derselben Elektrode bei kontrolliertem, schnellem Tropfenfall ($t \approx 0,2$ sec), dann zeigt sich ein markanter Unterschied. Während bei ersterer die Lösung unter der Mündung praktisch vollständig ruht, bewirkt die mit höherer Frequenz tropfende Kapillare eine ständige regelmäßige Strömung. Diese zieht von der Seite der Kapillare her langsam gegen die Mitte, verursacht durch den Sog, welchen die schnell hintereinanderfallenden Tropfen an dieser Stelle hervorrufen (Abb. 2). Eine Analogie zu der von I. Smoler eingeführten horizontalen Kapillare⁹⁾ ist gegeben. Auch Smoler beobachtete¹⁰⁾, daß bei seiner Kapillare die Lösung ununterbrochen und regelmäßig an der Kapillarmündung vorbeiströmt. Der Autor erwähnt auch, daß einer solchen Strömung eine ganz besondere Bedeutung beizugeben ist.

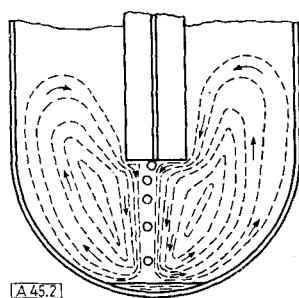


Abb. 2. Strömungsverhältnisse an einer kontrollierten Quecksilbertropfelektrode mit hoher Tropffrequenz ($t = 0,20$ sec). Die Dichte der Strömungslinien ist ein ungefähres Maß für die Geschwindigkeiten

⁶⁾ S. Wolf, Chem. Rdsch. [Solothurn] 13, Nr. 3, S. 45 [1960].

⁷⁾ L. Airey u. A. A. Smales, Analyst 75, 287 [1950].

⁸⁾ E. Wählén u. A. Bresle, Acta chem. scand. 10, 935 [1956].

⁹⁾ I. Smoler, Chem. Zvesti 8, 867 [1954].

¹⁰⁾ I. Smoler u. J. Kuta, Z. physik. Chem., Sonderheft Juli 1958, 58.

messen ist, indem hierdurch eine Übertragung der Konzentrationspolarisation von einem Tropfen auf den anderen (Verarmungseffekt) verhindert wird. Dieser von L. Airey und A. A. Smales⁷⁾ bereits vermutete Einfluß wurde von W. Hans und Mitarbeitern¹¹⁾ auf Grund der Studien von i-t-Kurven an Einzeltropfen (Vergleich des 1. Tropfens mit den folgenden) bestätigt. Für die mit einer kontrollierten Quecksilber-Tropfelektrode hoher Tropffrequenz arbeitende Rapid-Polarographie gelten die Vorzüge der Smolerschen Horizontalkapillare in vermehrtem Maße. Der Vorteil gegenüber dieser Kapillare besteht jedoch noch darin, daß bei der kontrollierten Tropfelektrode bestimmte, wählbare Tropfgeschwindigkeiten einstellbar sind, die im Verlauf eines Polarogramms unverändert bleiben. Eine Abhängigkeit der Tropfzeit vom Potential und als Folge davon das bekannte lästige Rückwärtslaufen des Diffusionsstromes (Abb. 1, a bei der Zn-Stufe) besteht nicht.

Mit Hilfe der kontrollierten Quecksilber-Tropfelektrode wird zwar eine erhöhte Tropffrequenz erreicht, jedoch bleibt die Ausflußgeschwindigkeit des Quecksilbers an der Kapillare annähernd gleich. Während für eine natürlich tropfende Kapillare Werte zwischen 2,02 und 3,42 mg Hg/sec bei verschiedenen Druckhöhen bestimmt wurden, ergab die gleiche Kapillare bei kontrolliertem Tropfenfall ($t = 0,2$ sec) Werte für den Massenfluß zwischen 1,91 und 3,31 mg Hg/sec.

Bei der Rapid-Polarographie wird nur ein Teilstück der gesamten i-t-Kurve eines Quecksilber-Tröpfchens benutzt, jedoch im Gegensatz zu der bereits erwähnten Tastpolarographie der vom Tropfbeginn ab gerechnete Teil. Auf den ersten Blick könnte dies ungünstig erscheinen. Bei künstlichen Tropfzeiten von 0,15 bis 0,30 sec liegt aber der höchste Stromwert — kurz vor Abfallen des Tröpfchens — bereits nicht mehr im steilen Teil der i-t-Kurve, wie sich durch Vergleich des Strommaximums bei der kontrollierten Tropfelektrode gegenüber dem Stromverlauf der gleichen natürlich tropfenden Elektrode an Hand der Abb. 3 erkennen läßt. Weitere Untersuchungen in dieser Hinsicht sind im Gange.

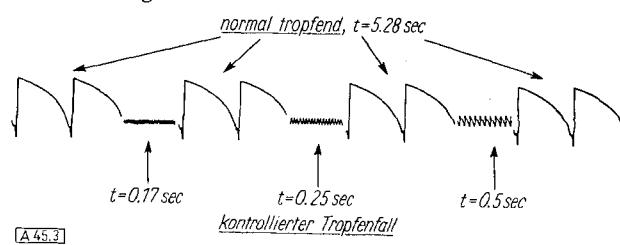


Abb. 3. i-t-Kurven einzelner Tropfen einer natürlich tropfenden Quecksilber-Elektrode und mit kontrolliertem Tropfenfall. Diffusionsstrom des Ni^{2+} ¹⁰⁾ bei $-1,50$ V, ungedämpft

Ein sehr wichtiger Punkt für die Polarographie ist die Frage der Dämpfung der natürlicherweise entstehenden Oszillationen des Grenzstromes. Während für theoretische Betrachtungen eine möglichst wahrheitsgetreue, d. h. ungedämpfte Aufnahme des gesamten Stromverlaufes verlangt werden muß, besitzt dies für die praktische Anwendung der Polarographie als Analysenmethode eine geringe Bedeutung. Hier geht es darum, möglichst exakt den Strommittelwert gegen die Spannung aufzuzeichnen. Dies wird heute fast ausschließlich durch Einführung einer Dämpfung, zu meist mittels RC-Glied, erreicht. Es bedingt dies jedoch zugleich einen großen Nachteil: Je besser die Dämpfung ist, d. h. je kleiner die verbleibenden Stromschwankungen sind, umso mehr wird die polarographische Kurve verfälscht. Die Stufenheit wird vermindert und der Diffusionsstrom wird später erreicht. Diese Schwierigkeit besteht bei der Rapid-Polarographie nicht. Bei der beträchtlich erhöhten Tropffrequenz ist — gleiche Eigendämpfung des verwendeten polarographischen Meßgerätes vorausgesetzt — das Verhältnis Stromoszillation zu Stufenhöhe weitaus günstiger. Außerdem kann man wesentlich leichter eine sich schnell ändernde Stromgröße dämpfen, als eine sich langsam ändernde, indem man ein RC-Glied kleinerer Zeitkonstante gebraucht. Der Einfluß auf

¹¹⁾ W. Hans, W. Henne u. E. Meurer, Z. Elektrochem. 58, 856 [1954].

den Hauptvorgang, nämlich die Aufzeichnung des Diffusionsstromes gegen die Spannung, bleibt unter diesen Umständen gering. Abb. 4 demonstriert diese Vorteile der Rapid-Methode.

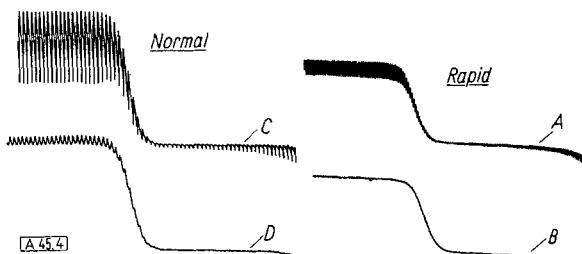


Abb. 4. Vergleich der Oszillationen am Grenzstrom bei beiden Methoden. $5 \cdot 10^{-4} \text{ m Pb}^{2+}$ in 2 m KCl. A: Rapid-Polarographie, ungedämpft; B: Rapid-Polarographie, schwach gedämpft ($\tau = 0,6 \text{ sec}$); C: konventionelle Polarographie, ungedämpft; D: konventionelle Polarographie, stark gedämpft ($\tau = 3,9 \text{ sec}$)

Apparatives

Als polarographisches Meßgerät für die im folgenden erwähnten Untersuchungsbeispiele wurde der Polarecord E 261 R¹²) benutzt. Das Gerät ist so eingerichtet, daß sich sowohl Rapid-Polarogramme wie bei einem Spannungsduurchlauf von 1 min als auch konventionelle in 6 min aufnehmen lassen, wobei in beiden Fällen eine Papierlänge von 250 mm beschrieben wird. Trotz hoher Meßempfindlichkeit (10 mV/Gesamtausschlag) und hoher Einstellgeschwindigkeit (250 mm Schreibbreite in weniger als 1 sec) ist der Schreiber robust und weist eine große Stellkraft auf. Die Strommeßbereiche betragen $1 \cdot 10^{-10}$ bis $2 \cdot 10^{-6} \text{ Amp/mm}$ Schreiberauslenkung; alle Spannungsabschnitte zwischen +4,0 und -5,0 V sind auch mit großer Feinheit (z.B. 0,5 V pro Potentiometer-Durchlauf bzw. 0,25 V Stufen der Anfangsspannung) erfaßbar. Gegenstrom, Dämpfung, Ladestromkompensation sowie eingebaute Derivation ergänzen die Funktionen und machen das Gerät für alle gleichstrom-polarographischen Aufgaben geeignet.

Der zur Ausrüstung „R“ (Rapid-Polarographie) gehörige Polarographierstand mit Tropfkontroller E 354¹²) stellt die erste auf dem Markt befindliche Ausführung einer kontrollierten Tropfelektrode dar. Durch einen Impulsgeber, dessen elektronische Teile im Sockel des Standes untergebracht sind, wird die Kapillare über ein Relais kurzzeitig angeschlagen. Da die Kapillare hierdurch aus ihrer Ruhelage ausgelenkt wird, fällt der an der Kapillarenmündung befindliche Quecksilber-Tropfen ab. Die Auslenkung der Kapillare ist so gering, daß dies ohne Einfluß auf die sich an der Tropfenoberfläche abspielenden Vorgänge ist. Am Gerät läßt sich die Frequenz der Schläge zwischen 1 und 6 Impulsen/sec einstellen, was Tropfzeiten zwischen 1 und 0,17 sec entspricht. Außerdem kann auch die Impulstärke verändert werden, womit eine Regulierungsmöglichkeit der Auslenkung der Kapillare und damit der Art des Tropffalles besteht (Abb. 5).

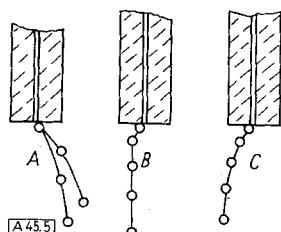


Abb. 5. Abhängigkeit des Tropffalls bei der kontrollierten Quecksilber-Tropfelektrode von der Impulstärke (Auslenkung der Kapillare). A: Impulstärke zu klein, unregelmäßiger Tropfenfall; B: Impulstärke richtig eingestellt; C: Impulstärke zu groß, parbeförmiges Abschleudern der Tropfchen

Einige am Stand noch enthaltene Details erleichtern das polarographische Arbeiten im allgemeinen. Neben dem eigentlichen Meßgefäß befindet sich noch ein zweites Gefäß am Polarographierstand, um Lösung bereits vorentlüften zu können, wenn im ersten das Polarogramm aufgenommen wird. Getrennte Reguliventile

¹²⁾ Hersteller: Metrohm AG., Herisau/Schweiz.

für das Entlüftungsgas, vor- und nachgeschaltete Gaswaschflaschen sowie ein Doppelweghahn, um das Entlüftungsgas in und über die Meßlösung zu leiten, sind an der Apparatur enthalten. Das Quecksilber-Niveau läßt sich mit Hilfe einer an der Stativstange angebrachten Markierung genau einstellen, und der Quecksilber-Zufluß kann durch einen Spezialhahn unterbrochen werden.

Rapid-Polarographie im wässrigen und nichtwässrigen Medium

Die prinzipielle Form der erhaltenen Stufen ist bei der Rapid-Polarographie und der konventionellen Methode weitgehend identisch. In Abb. 6 sind die Polarogramme einer Lösung von $5 \cdot 10^{-4} \text{ m Ni}^{2+}$ in 0,1 m KCl aufgezeichnet.

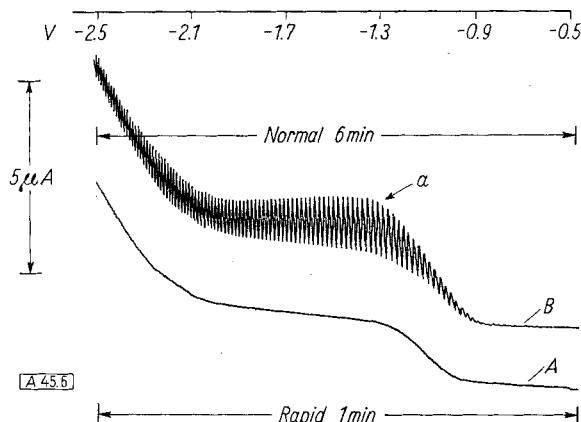


Abb. 6. $5 \cdot 10^{-4} \text{ m Ni}^{2+}$ in 0,1 m KCl. A: Rapid-Polarogramm, Tropfzeit $t = 0,25 \text{ sec}$, Dämpfung schwach ($\tau = 0,6 \text{ sec}$); B: Konventionelles Polarogramm, Dämpfung schwach ($\tau = 0,6 \text{ sec}$)

Die am Gerät eingestellte Dämpfung war in beiden Fällen gleich und wies eine Zeitkonstante $\tau = 0,6 \text{ sec}$ auf. Wie man sieht, bietet die Auswertung der rapid-polarographischen Kurve keinerlei Schwierigkeit. Dagegen ist es bei der konventionellen Kurve nicht einfach, den wahren Strommittelwert der stark gezackten Strom-Spannungskurve einzuziehen, so daß man zwangsläufig zu einer beträchtlich höheren Dämpfung Zuflucht nehmen muß. Es sei weiterhin vermerkt, daß die Ni-Stufe im normalen Polarogramm durch ein leichtes Maximum verfälscht ist (Abb. 6a), welches sich bei der Rapid-Aufnahme nicht zeigt.

In Abb. 7 sind polarographische Stufen des Pb^{2+} , Konzentration $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ in 1 m KCl, wiedergegeben. Die Kurven wurden jeweils mit steigender und fallender Spannung aufgenommen. Die eingestellte Dämpfung war so gewählt, daß die resultierenden Oszillationen des Grenzstromes bei beiden Methoden etwa gleich waren. Um dies zu erreichen,

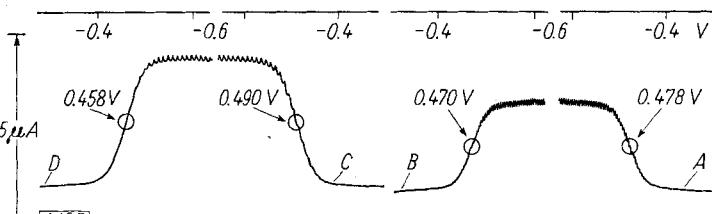


Abb. 7. $5 \cdot 10^{-4} \text{ m Pb}^{2+}$ in 1 m KCl. A: Rapid-Methode, mit steigender Spannung, Dämpfung schwach ($\tau = 0,08 \text{ sec}$); B: Rapid-Methode, mit fallender Spannung, Dämpfung schwach ($\tau = 0,08 \text{ sec}$); C: Konventionelle Methode, mit steigender Spannung, Dämpfung stark ($\tau = 4,8 \text{ sec}$); D: Konventionelle Methode, mit fallender Spannung, Dämpfung stark ($\tau = 4,8 \text{ sec}$)

benötigte man bei der konventionellen Methode eine hohe Dämpfung ($\tau = 4,8 \text{ sec}$), was sich sofort in einer Verflachung der Kurve ausdrückt (Differenz der $E_{1/2}$ -Werte: 32 mV). Dagegen ist unter sonst gleichen äußeren Bedingungen bei der Rapid-Methode nur eine schwache

Dämpfung ($\tau = 0,08$ sec) erforderlich, wobei die normale Kurvenform erhalten bleibt. Obwohl die Geschwindigkeit in der Spannungssteigerung bei der Rapidaufnahme sechsmal größer ist, bleibt die Differenz der gefundenen $E_{1/2}$ -Werte gering (8 mV).

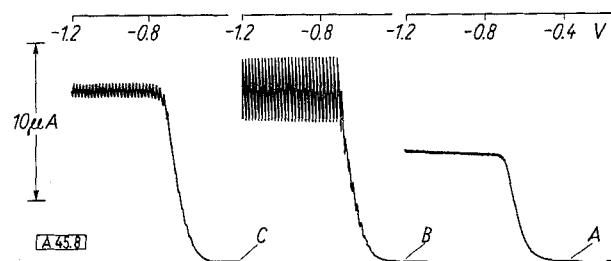


Abb. 8. 10^{-3} g-Atom/l Schwefel in 0,1 M NH_4Cl . A: Rapid-Polarographie, Dämpfung schwach ($\tau = 0,6$ sec); B: Konventionelle Polarographie, Dämpfung schwach ($\tau = 0,6$ sec); C: Konventionelle Polarographie, Dämpfung stark ($\tau = 3,9$ sec)

Der Anwendung der Rapid-Polarographie für nichtwässrige Medien steht nichts im Wege. In Abb. 8 sind die Polarogramme von Schwefel aufgezeichnet, wobei als Grundlösung eine methanolische 0,1 M NH_4Cl -Lösung diente. Auch hier zeigt sich wieder der ganz beträchtliche Unterschied in den Stromoszillationen am Grenzstrom. Trotz gleich eingestellter Dämpfung ($\tau = 0,6$ sec) bei den Kurven A (rapid) und B (konventionell) sind die Zacken im letzteren Falle etwa dreißigmal größer. Die Kurve C gibt das konventionelle Polarogramm mit großer Dämpfung ($\tau = 3,9$ sec) wieder, ohne daß die günstige Form der Rapid-Kurve erreicht würde.

Rapid-Polarographie in extremen Spannungsbereichen

Es war von Interesse festzustellen, ob die Verwendung der mit hoher Tropffrequenz arbeitenden Kapillare auch eine Verbesserung in den Spannungs-Grenzbereichen bieten würde. Als Beispiel wurde die polarographische Aufnahme von K^+ in 0,05 M Tetrabutylammoniumhydroxyd als Grundeletrolyt gewählt. Normalerweise wird für eine solche Bestimmung eine sehr langsam tropfende Kapillare empfohlen (15 sec bezogen auf ± 0 Volt). Wir benutzten jedoch bewußt eine Kapillare mit normaler Tropfzeit (4 sec), um die eventuellen methodischen Vor- und Nachteile besser erkennen zu können. Abb. 9 zeigt die Resultate. Das mit

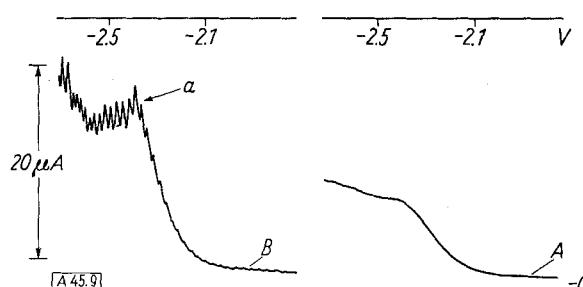


Abb. 9. 10^{-3} M K^+ in 0,05 M Tetrabutylammoniumhydroxyd. A: Mit kontrollierter Quecksilber-Tropfelektrode, Tropfzeit $t = 0,1$ sec, Dämpfung stark ($\tau = 4,8$ sec); B: Mit natürlich tropfender Elektrode, Dämpfung stark ($\tau = 4,8$ sec)

der kontrollierten Quecksilber-Tropfelektrode bei einer Frequenz von 6 Tropfen pro sec aufgenommene Polarogramm (A) zeigt eine gut auswertbare Stufe, während das unter denselben äußeren Bedingungen gewonnene konventionelle Polarogramm nur mit großer Unsicherheit ausgewertet werden kann. Die gut erkennbaren Zacken sind nicht ein-

zelne Tropfen, sondern mittlere Stromschwankungen, wie sie sich infolge des sehr unregelmäßigen Tropfenfalls (Rinnen) ergeben. Da die kontrollierte Tropfelektrode sowieso mit einer sehr kleinen Tropfzeit arbeitet (in diesem Falle 0,17 sec), war der Einfluß dieser Störungen weit weniger groß als bei der konventionellen Methode. Auch bei der Rapid-Methode wurde eine große Dämpfung ($\tau = 4,8$ sec) eingesetzt und mit langsamem Spannungs- und Papiervorschub gearbeitet. Es ist weiterhin zu bemerken, daß auch hier bei dem konventionellen Polarogramm ein Maximum (Abb. 9a) vorhanden ist, welches in der Rapidaufnahme fehlt.

Im entgegengesetzten Spannungsbereich möge die polarographische Aufnahme einer Ascorbinsäure-Lösung das Verhalten der Rapid-Methode im anodischen Gebiet demonstrieren. Die Konzentration war 10^{-3} M, als Grundlösung diente 0,1 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 0,05$ M Citronensäure. Abb. 10

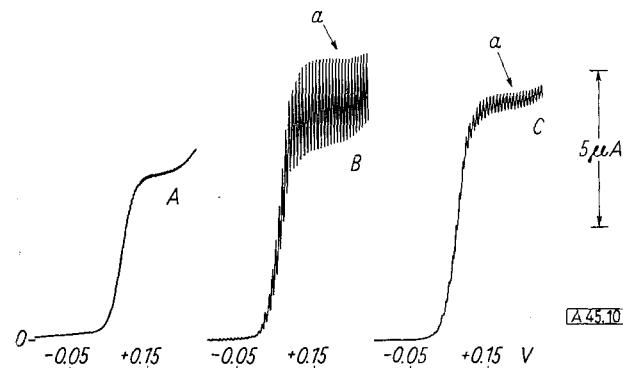


Abb. 10. 10^{-3} M Ascorbinsäure in 0,1 M Na_2HPO_4 , 0,05 M Citronensäure. A: Rapid-Methode, Dämpfung schwach ($\tau = 0,6$ sec); B: Konventionelle Methode, Dämpfung schwach ($\tau = 0,6$ sec); C: Konventionelle Methode, Dämpfung stark ($\tau = 3,9$ sec)

zeigt die vergleichbaren Polarogramme, wobei erneut (A) (rapid) und B (konventionell) mit der gleichen Dämpfung ($\tau = 0,6$ sec) aufgenommen wurden. Selbst mit groß gewählter Dämpfung ($\tau = 3,9$ sec, Kurve C) erhält man nicht die günstige Kurvenform der Rapid-Methode.

Sehr interessant ist noch folgendes: Betrachtet man die beiden konventionellen Kurven (B und C), so könnte man auf den ersten Blick der Meinung sein, daß diese Stufen im Grenzstrom besser abgesetzt seien, indem sie ein die Auswertung erleichterndes gerades Kurvenstück (Abb. 10, a) aufweisen. In Wirklichkeit ist es aber nur der Einfluß eines Maximums, wie man leicht daran erkennt, daß die Stromoszillationen zuerst größer sind, um sich sodann im Grenzstrom wieder zu verringern. Da die Rapid-Polarographie von diesem Maximumeinfluß frei ist, zeigt sie die unverfälschte Kurvenform mit einem schwachen Anstieg im Grenzstrom. Somit war der gerade Kurventeil im konventionellen Polarogramm eine Täuschung und setzte sich aus dem in Wirklichkeit schwach ansteigenden und dem nach dem Maximum leicht abfallenden Stromanteil zusammen.

Rapid-Polarographie und Maximumbildung

Die Vorteile der Rapid-Polarographie für routinemäßige Analysen sind durch den beträchtlichen Zeitgewinn und die leichte Auswertbarkeit der nur mit kleinen Zacken behafteten Kurve gegeben. Die Arbeiten an der schnelltropfenden Quecksilber-Elektrode können aber auch dazu beitragen, die Einsicht in die am Quecksilber-Tröpfchen ablaufenden Vorgänge zu vertiefen. Hierbei steht die Maximumfrage im Vordergrund. Wie bereits in den obigen Polarogrammen (Abb. 6, 9 und 10) zum Ausdruck kam, ist das Kurvenbild bezüglich der Maxima bei der Rapid-Polarographie etwas anders als bei der konventionellen Methode. Um die Zusammenhänge zu verstehen, ist es notwendig, auf zwei wichtige Tatsachen nochmals hinzuweisen:

- Bei der Rapid-Polarographie besteht eine gleichmäßige Strömung an der Kapillarenmündung von oben nach unten.
- Der Strom wird in der allerersten Lebenszeit des gebildeten Quecksilber-Tröpfchens gemessen.

Aus 1. ergibt sich, daß eine nach oben gerichtete Strömung, wie sie dem sog. Maximum 2. Art zugrunde liegt¹³⁾, sich bei genügend hoher Tropffrequenz nicht auswirken kann. Durch die Verlagerung der Messung in die Periode

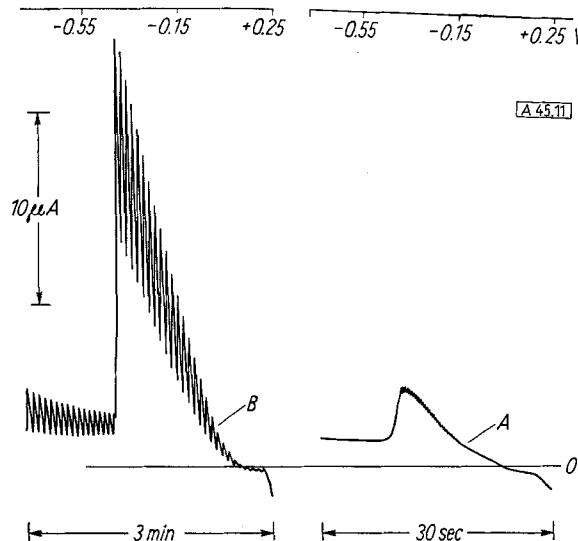


Abb. 11. 0,001 m KCl, nicht entlüftet. A: Rapid-Aufnahme, Dämpfung schwach ($\tau = 0,6$ sec); B: Konventionelle Aufnahme, Dämpfung schwach ($\tau = 0,6$ sec)

der ersten Lebenszeit werden andererseits nur jene Vorgänge erfaßt, die sich in diesem Zeitabschnitt abspielen. Wenn eine von oben nach unten gerichtete Strömung, als sog. Maximum 1. Art bezeichnet, im Verlauf des Tropfenwachstums an Wirksamkeit zunimmt, dann muß folglich das Verhältnis Spitzstrom am Maximum zu Diffusionsstrom bei der Rapid-Polarographie kleiner sein als bei der konventionellen Methode. Als Demonstrationsbeispiel für diesen Fall möge die Abb. 11 dienen. Es handelt sich hierbei um das Maximum der ersten Sauerstoff-Reduktionswelle in 0,001 m KCl. Bezogen auf den jeweiligen Maximalstromwert ergibt sich:

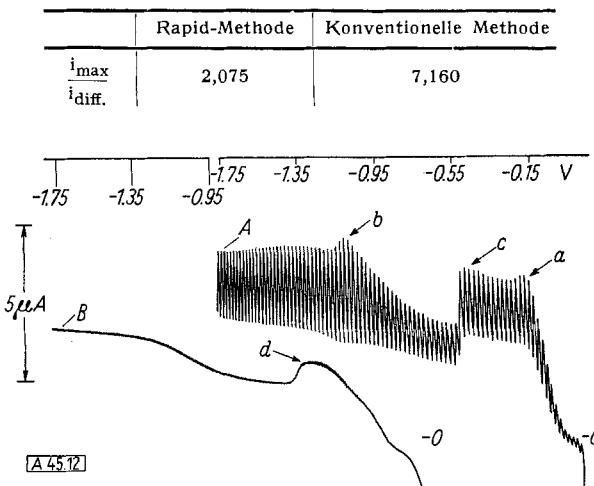


Abb. 12. 0,1 m KCl, nicht entlüftet. A: Konventionelle Polarographie, Dämpfung schwach ($\tau = 0,6$ sec), Aufnahmezeit: 5,5 min; B: Rapid-Polarographie, Dämpfung schwach ($\tau = 0,6$ sec), Aufnahmezeit: 55 sec; a, b, c, d: siehe Text

¹³⁾ T. A. Krjukova, Sawodsk. Laborat. 9, 691 [1940]; Chem. Zbl. 1941, II, 2416.

Ein sehr instruktives Beispiel bietet auch die Abb. 12 (Aufnahme beider Sauerstoff-Wellen in 0,1 m KCl-Lösung). Die anfangs etwas verworren anmutende Strom-Spannungskurve der konventionellen Methode läßt sich beim Vergleich mit der Rapidkurve deuten. In der normalen Kurve kann man leicht zwei Maxima 2. Art (a und b) erkennen, welche aus den bereits erwähnten Gründen in der Rapidkurve verschwinden. Dagegen tritt das in der Normalkurve zusätzlich noch vorhandene Maximum 1. Art (c) auch in der Rapidaufnahme auf (d). Beide Polarogramme wurden mit der gleichen Dämpfungseinstellung ($\tau = 0,6$ sec) aufgenommen, wobei wiederum der Unterschied bezüglich der Amplitude des Stromes sehr deutlich ist.

Die Polarogramme der Abb. 13 zeigen ein anomales Verhalten der Maximusbildung. Es handelt sich hier um eine Lösung von $2 \cdot 10^{-4}$ Cd²⁺, Ni²⁺ und Zn²⁺ in einer Grundlösung von 0,25 m NH₃/NH₄Cl. Ein geringer Zusatz von Tylose zur Maximumunterdrückung war nicht ausreichend, um die störende Strömung ganz auszuschließen. Beim konventionellen Polarogramm dieser Lösung (nur Zn-Stufen in Abb. 13 sichtbar) mit starker Dämpfung (A) ergab sich normales Verhalten. Wurde das gleiche Polarogramm jedoch ungedämpft aufgenommen, so zeigte die Kurve (B) eine deutliche Störung an der unteren Kante der Stromamplitude

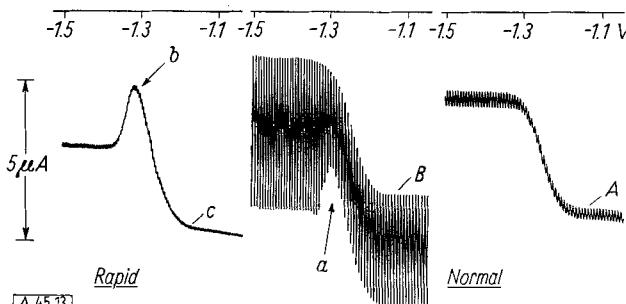


Abb. 13. Zn-Stufen einer Lösung von $5 \cdot 10^{-4}$ m Cd²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ in 0,25 m NH₃/NH₄Cl. A: Konventionelles Polarogramm, Dämpfung stark ($\tau = 3,9$ sec); B: Konventionelles Polarogramm, ungedämpft; C: Rapid-Polarogramm, Dämpfung schwach ($\tau = 0,6$ sec); a, b: siehe Text

bei der Zn-Stufe (a). In der Rapid-Kurve kam ein deutlich ausgeprägtes Maximum zum Vorschein (b). Das Verhältnis Maximumstrom zu Grenzstrom wird jedoch hier mit gesteigerter Tropffrequenz merklich größer, während z. B. für das Maximum der ersten Sauerstoff-Welle (Abb. 11) das Gegenteil gefunden wurde. Eine hinreichende Erklärung für diese anomale Maximumbildung steht bisher noch aus.

Methodischer Vergleich

Abschließend soll die Rapid-Gleichstrom-Polarographie mit bekannten Methoden kurz verglichen werden. Die Vorteile gegenüber der klassischen Gleichstrom-Polarographie wurden bereits ausführlich besprochen. Mit der Tastpolarographie besteht insofern eine Vergleichsmöglichkeit, als bei beiden Methoden nur ein bestimmter Teilabschnitt der normalen i-t-Kurve eines Quecksilber-Tröpfchens zur Messung benutzt wird. Zwischen der Rapid-Polarographie und den oszillographischen Methoden nach Randles¹⁴⁾ und Sevčík¹⁵⁾ ist ein Vergleich wegen der in beiden Fällen erhöhten Aufnahmegeschwindigkeit eines Polarogramms notwendig. So wohl die Tastpolarographie als auch die oszillographische Methode (Kathodenstrahl-Polarograph) arbeiten mit einer normalen bzw. sogar erhöhten Tropfzeit (7 sec). Bei beiden Methoden mißt man kurz vor dem Abfallen des Tropfens, wo die Oberflächenänderung des Tropfens gering ist. Damit gehen aber auch Störinflüsse, die mit der Lebensdauer des Tropfens zunehmen (s. o.) in das resultierende Polarogramm ein. Störströmungen an der Kapillare von unten nach oben — Maxima 2. Art —, die bei der schnell tropfenden kontrollierten Quecksilber-Elektrode der Rapid-Polarographie durch die Strömung von oben nach unten ausgeschaltet werden, bleiben bei beiden Methoden bestehen.

¹⁴⁾ J. E. B. Randles, Trans. Faraday Soc. 44, 327 [1948].

¹⁵⁾ A. Sevčík, Coll. czechoslov. chem. Commun. 13, 349 [1948].

Einen Vergleich der Geschwindigkeit des Spannungsvorschubes gibt Tabelle 1:

Methode	$\frac{dU}{dt}$ [mV/sec]
Konventionelle Polarographie und Tastpolarographie	~ 2 bis 5
Rapid-Polarographie	~ 10 bis 30
Oszillographische Methode (Kathodenstrahl-Polarograph)	~ 250

Tabelle 1. Spannungssteigerung $\frac{dU}{dt}$ bei polarographischen Methoden

Durch die bei der oszillographischen Methode extrem erhöhte Geschwindigkeit ergeben sich nicht die gewohnten polarographischen Stufen, wie sie z. B. auch von der Rapid-Polarographie erhalten werden. Die oszillographische Methode liefert ein gipfelartiges Polarogramm, da wegen des schnellen Spannungsanstieges der an der Elektrodenoberfläche verbrauchte Depolarisator durch Diffusion nicht

schnell genug nachgeliefert wird. Die Art des Gipfels ist außerdem abhängig von der Reversibilität der zugrundeliegenden Reaktion. Die Rapid-Polarographie liefert neben dem Vorteil der normalen Stufenform ein geschriebenes Polarogramm in weniger als einer Minute, wogegen mit der heute bestehenden Instrumentation bei der oszillographischen Methode ein Bild auf dem Schirm der Kathodenstrahlröhre entsteht. Dieses kann punktweise abgelesen und übertragen werden; zur Registrierung muß eine photographische Aufnahme gemacht werden, was zeitraubend ist.

Der Vorteil der Rapid-Polarographie gegenüber der Tast-Polarographie besteht in der beträchtlichen Zeiterparnis, während beide Methoden in anderen Punkten gleichermaßen die konventionelle Polarographie überflügeln. Hier ist an die Unabhängigkeit des Grenzstromes vom Potential und die Verringerung der durch das Tropfen bedingten Oszillationen des Grenzstromes, welche eine stärkere apparative Dämpfung erspart, zu denken.

Eingegangen am 21. März 1960 [A 45]

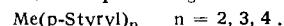
Zuschriften

Polymerisationsfähige Metallorgano-Verbindungen

Von Prof. Dr. G. DREFAHL, Dr. G. PLÖTNER
und Dipl.-Chem. D. LORENZ

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

Umsetzung der Grignard-Verbindung des p-Brom-styrols¹) in Tetrahydrofuran mit Metallhalogeniden (SnCl_4 , SiCl_4 , HgBr_2 , BF_3) sowie Ammoniumhexachloroplumbat gibt Verbindungen vom Typ



Die Quecksilber-Verbindung wurde in Übereinstimmung mit der Arbeit von M. M. Koton und T. M. Kiselewa²) rein erhalten. Die übrigen Verbindungen sind auf Grund ihrer erhöhten Polymerisationsfreudigkeit schwieriger einheitlich darzustellen. Die Bleiverbindung erhält man vorteilhaft von entspr. Verbindungen des

4-wertigen Bleis aus (z. B. auch Bleitetraacetat), da unter den Bedingungen der Disproportionierung von Blei(II)-Verbindungen verstärkt Polymerisation auftritt.

Die schwach gelbfarbigen Verbindungen sind in Benzol, Methylenchlorid und Chloroform gut löslich und besitzen bemerkenswerte Fluoreszenz, die beim Übergang von Bor- zu den Schwermetall-Verbindungen abnimmt.

Die Verbindungen sind für sich und auch im Gemisch mit geeigneten Substanzen polymerisationsfähig und zeigen hierbei polymerisationsbeschleunigende und die auf Grund ihrer Struktur zu erwartenden, vernetzenden Eigenschaften.

Eingegangen am 23. Mai 1960 [Z 923]

¹⁾ M. J. Cazaës u. M. J. Trefduel, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 247, 1874 [1958]. — ²⁾ Ber. Akad. Wiss. UdSSR 131, 1072 [1960].

Versammlungsberichte

GDCh-Fachgruppe Kunststoffe und Kautschuk

Vom 1. bis 4. Mai 1960 fand in Bad Nauheim eine gemeinsame Tagung mit dem Fachausschuß Physik der Hochpolymeren im Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften statt.

Aus den Vorträgen:

/ F. LYNNEN, München: Über den biologischen Weg zum Naturkautschuk.

Die Strukturaufklärung der Monoterpene und Polyterpene führt zu der Erkenntnis, daß Isopren eines der am weitesten verbreiteten Strukturelemente von Naturstoffen ist (Isopren-Regel, L. Ruzicka), und daß bei der Biosynthese aller Verbindungen, die wie Kautschuk, die Terpene, die Steroide oder die Carotinoide dieser Regel gehorchen, ein gemeinsamer Baustein beteiligt sein muß. Die Entdeckung von Essigsäure und Mevalonsäure (=3,5-Dihydroxy-3-methyl-valeriansäure) als Vorstufen des Kautschuks waren wichtige Marksteine bei der Suche nach diesem Baustein und führten schließlich zu seiner Identifizierung mit Δ^3 -Isopentenyl-pyrophosphorsäure¹). Diese Verbindung kann als ein verkapptes Isopren angesehen werden; formal würde es durch Addition von Pyrophosphorsäure an eine Doppelbindung des Isoprens entstehen.



Isopentenyl-pyrophosphorsäure wird unter der Wirkung spezifischer Enzyme aus Mevalonsäure und Adenosin-triphosphat (ATP) über 5-Phosphor-mevalonsäure und 5-Pyrophosphor-mevalonsäure gebildet, während Mevalonsäure durch enzymatische Reduktion aus β -Hydroxy- β -methyl-glutaryl-CoA entsteht, dem Kondensationsprodukt dreier Moleküle Acetyl-CoA. Unter Verwendung

¹⁾ F. Lynen, W. Agranoff, H. Eggerer, U. Henning u. E. M. Mösllein, Angew. Chem. 77, 657 [1959].

synthetischer ^{14}C -Isopentenyl-pyrophosphorsäure wurde die Kautschukbildung studiert. Es wurde gefunden, daß frisch gezapfter Latex von *Hevea brasiliensis* die markierte Verbindung mit beachtlicher Geschwindigkeit in den Kautschuk inkorporiert. Das Syntheseprodukt erwies sich in der Ultrazentrifuge als hochmolekulare Verbindung und lieferte beim Ozonabbau radioaktive Lävulinsäure. Der Mechanismus der Polymerisation läßt sich auf die mehrfach wiederholte C-Alkylierung von Allyl-pyrophosphaten mit Isopentenyl-pyrophosphat zurückführen.

G. KRAUS und J. N. SHORT, Bartlesville (USA): Neuere Untersuchungen über cis-Polybutadiene.

Polybutadiene mit vorwiegend eis-Struktur können mit verschiedenen Katalysatoren hergestellt werden. Mit Trialkylaluminium und Titantetrabojodid als Katalysator kann der cis-Gehalt der Polymerate in weitem Maße je nach den Polymerisationsbedingungen verändert werden. Mit steigendem cis-Gehalt steigt auch die Neigung der Polymeren zur Kristallisation. Die Polymeren befolgen Florys theoretische Schmelzpunktgleichung für statistische Kopolymeren. Der Schmelzpunkt des reinen (100 %) cis-Polybutadien beträgt 1 °C und die Schmelzwärme pro monomere Einheit ist 17,4 cal/g. Auch sterisch heterogene Polymerate wurden hergestellt. Diese haben verhältnismäßig höhere Schmelzpunkte und kristallisieren schneller. Sie weisen eine größere Streuung des Molekulargewichtes auf und die Fraktionen geringeren Molekulargewichtes sind durch niedrigere Anteile der cis-Struktur gekennzeichnet. Cis-Polybutadiene kristallisieren schneller als Naturkautschuk bei niedriger Temperatur, aber die durch Dehnung ausgelöste Kristallisation bei Zimmertemperatur verläuft langsamer als mit Hevea. Dieses Verhalten scheint sich durch die relative Stellung der normalen Schmelzpunkte der Polymeren erklären zu lassen. In vernetzten cis-Polybutadienen hängen die phy-