

Inverse Polarographie und Voltammetrie

Neue Verfahren zur Spurenanalyse

von Priv.-Doz. Dr. ROLF NEEB

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE UND KERNCHEMIE DER UNIVERSITÄT MAINZ

Es wird ein Überblick über die Verfahren der inversen Polarographie und Voltammetrie gegeben. Nach der elektrolytischen Anreicherung an einer Arbeitselektrode findet anschließend unter Stromumkehrung der elektrochemische Bestimmungsvorgang statt. Durch die erreichbaren 100- bis 1000-fach höheren Empfindlichkeiten im Vergleich zu den üblichen polarographischen und voltammetrischen Verfahren lassen sich noch Analysen im Nanogramm-Bereich (10^{-9} g) ausführen. Die Verfahren sind daher besonders für die Spurenanalyse von Bedeutung.

I. Allgemeines

Polarographische Analysenverfahren sind ein wertvolles Hilfsmittel, wenn es sich um Analysen im μg -Bereich handelt. Höhere Empfindlichkeiten als 0,2 bis 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ lassen sich im allgemeinen aber nicht erreichen. Besonders empfindliche polarographische und voltammetrische Verfahren wurden kürzlich beschrieben [1].

Hier sollen Verfahren besprochen werden, bei denen das zu bestimmende Ion vor der Bestimmung (z. B. Aufnahme einer Strom-Spannungs-Kurve und Bestimmung des Diffusionsstromes) an der Arbeitselektrode elektrolytisch angereichert wird. Läßt sich nun der umkehrbare elektrochemische Bestimmungsvorgang mit dem auf der Arbeitselektrode angereichertem Element ausführen, so erhält man einen um den Anreicherungsfaktor höheren Strom. Der Anreicherungsfaktor ist abhängig von den Elektrolysebedingungen und dem Verhältnis des Volumens der wäßrigen Lösung zum Volumen bzw. Oberfläche der Arbeitselektrode.

Abb. 1 erläutert an einem Beispiel das Prinzip der inversen Voltammetrie: Bei der Reduktion des Cd-Ions

an der stationären Hg-Elektrode (z. B. Hg-Tropfen) entstehen Spitzenströme [2], die der Konzentration des Cd^{2+} in der wäßrigen Lösung proportional sind. Diesen Spitzenstrom zeigt der obere Teil der Abb. 1. Reichert man vor der Aufnahme der Strom-Spannungs-Kurve durch Elektrolyse bei $-1,2$ V das Cadmium im Quecksilber-Tropfen an, so erhält man bei der in umgekehrter Richtung verlaufenden Aufnahme der Strom-Spannungs-Kurve ebenfalls wieder Spitzenströme, die von der Oxydation des im Quecksilber gelösten Cadmiums herrühren. Bei entsprechend langer Elektrolyse ist die Konzentration des Cadmiums im Quecksilber wesentlich höher als die des Cd-Ions in der wäßrigen Lösung. Nach Randles [2] und Ševčík [3] ist die Größe derartiger Spitzenströme durch folgende Gleichung gegeben:

$$i_{\text{Sp}} = K \cdot O \cdot D^{1/2} \cdot n^{3/2} \cdot c v^{1/2}$$

(D Diffusionskoeffizient in Hg bzw. Wasser, c = Konzentration in wäßriger Lösung bzw. im Amalgam, v = Geschwindigkeit der Spannungsänderung (V/sec), n = Wertigkeitsänderung, K = Konstante, O = Elektrodenoberfläche).

Da die Diffusionskoeffizienten in beiden Fällen von ähnlicher Größenordnung sind und die Gleichung näherungsweise auch für Amalgame gelten dürfte, erklärt sich so die Zunahme der Spitzenströme durch Erhöhung von c .

Bei dieser Arbeitstechnik findet die Bestimmung unter Umkehrung der Strom- und Diffusionsrichtung statt. Die Bezeichnung „Inverse Polarographie und Voltammetrie“ [*] dürfte daher berechtigt sein.

[2] J. E. B. Randles, Trans. Faraday Soc. 44, 327 (1947).

[3] A. Ševčík, Collect. czechoslov. chem. Commun. 13, 349 (1948).

[4] P. Delahay: New Instrumental Methods in Electrochemistry, Interscience Publ., New York-London 1954, S. 11.

[5] P. Delahay, G. Charlot u. H. A. Laitinen, J. elektroanalyt. Chem. 1, 425 (1959).

[*] In der angloamerikanischen Literatur als „stripping“ Technik bezeichnet. Über die Bezeichnung „Chronoamperometrie“ vgl.

[5]. Zur Bezeichnung Voltammetrie vgl. [4]. Der Ausdruck „Inverse Polarographie“ wurde mehrfach in der Literatur benutzt. Er geht vermutlich auf Hickling et al. [32] zurück.

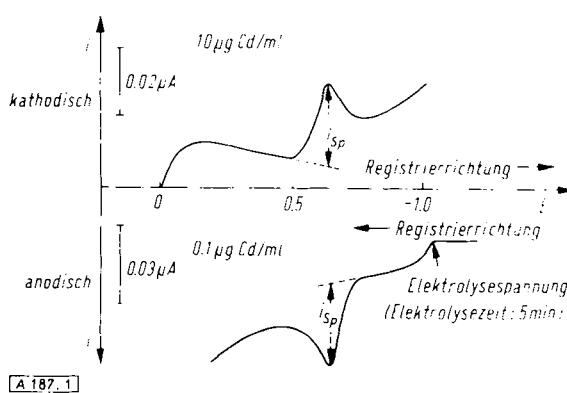


Abb. 1. Prinzip der inversen Voltammetrie. Stat. Hg-Elektrode (5 mm^2), $0,06 \text{ V/sec}$, $0,1 \text{ n HCl}$.

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

Die bis jetzt bekannten Möglichkeiten der elektrolytischen Anreicherung der inversen Polarographie und Voltammetrie sind in Tabelle 1 enthalten. Der Anreicherungsvorgang besteht entweder in der elektrolytischen Abscheidung eines Metalls an einer festen Metallelektrode (A) oder aber unter Amalgambildung an einer Quecksilber-Elektrode (B) s. o.

Wässr. Lsg. enthält	Elektrochem. Best.-Vorgang i. wässr. Lsg.	Elektrolyt. Anreicher.	Elektrochem. Best.-Vorgang d. inversen Polarographie u. Voltammetrie
A) Me^{n+}	$Me^n \rightarrow Me^0$ (elektrochem. Red.)	An Metall-elektrode: $Me^+ \rightarrow Me^0$	$Me^0 \rightarrow Me^+$ (anod.)
B) Me^{n+}	$Me^+ \rightarrow Me^0$ (elektrochem. Red.)	An Hg-Elektrode: $Me^+ \rightarrow Me^0(Hg)$	$Me^0(Hg) \rightarrow Me^+$ (anod.)
C) A^{n-}	$A + Me^0 \rightarrow MeA$ (elektrochem. Oxyd.)	An Metall (auch Hg-Elektrode) $A^- + Me^0 \rightarrow MeA$	$MeA \rightarrow Me^0 + A^-$ (kath.)

Tabelle 1. Grundprinzipien der inversen Polarographie und Voltammetrie

Die andere Möglichkeit (C) besteht in der elektrolytischen Oxydation des Metalls der Arbeitselektrode in Anwesenheit eines Anions, das mit den gebildeten Metall-Ionen eine schwerlösliche Verbindung bildet. Diese Verbindung setzt sich dann entsprechend der Konzentration des Anions auf der Elektrodenoberfläche ab. Bei der anschließenden Stromumkehrung (kathodisch) findet eine Reduktion des im Niederschlag enthaltenen Metall-Ions statt. Es entstehen Spaltenströme, deren Größe von der auf der Elektrodenoberfläche befindlichen Niederschlagsmenge und damit von der Konzentration des Anions abhängig sind. Durch geeignete Elektrolysebedingungen lässt sich die Konzentration des Anions auf der Arbeitselektrode im Vergleich zur wässrigen Lösung wieder wesentlich erhöhen. Als Beispiel für diese Möglichkeit sei auf die weiter unten erwähnte Bestimmung des Jodids mit einer Silber-Elektrode hingewiesen (s. Abb. 10 und 11).

II. Instrumentelle Einrichtung

Allen Verfahren gemeinsam ist nur die elektrolytische Anreicherung der Ionen an den Arbeitselektroden. Die angereicherte Substanz kann anschließend nach den bekannten polarographischen und voltammetrischen Verfahren (Tabelle 2) bestimmt werden. Mit Ausnahme von VII ist bei allen Verfahren auch die Bestimmung des Ions in der wässrigen Lösung möglich. Verfahren VII ist

- [6] N. H. Furman u. W. Ch. Cooper, J. Amer. chem. Soc. 72, 5567 (1950).
- [7] A. G. Stromberg u. A. A. Pyshkina, Trudy Komiss. Anal. Khim; Akad. Nauk. SSSR 7, 136 (1956).
- [8] J. G. Nikelly u. W. D. Cooke, Analytic. Chem. 29, 933 (1957).
- [9] R. D. De Mars u. I. Shain, Analytic. Chem. 29, 1825 (1957).
- [10] W. Kemula, Z. Kublik u. S. Glodowski, J. electroanalyt. Chem. 1, 91 (1959).
- [11] W. Kemula, Proc. Intern. Sympos. Microchemistry (Birmingham 1958), Pergamon Press, London 1960, S. 281.
- [12] R. Neeb, Z. analyt. Chem. 171, 321 (1959).

eigentlich eine Variante von Verfahren II. Unter bestimmten Bedingungen (langsame Spannungsänderungsgeschwindigkeit, Verwendung von Pt-Elektroden oder amalgamierten Drahtelektroden) löst sich nämlich schon bei einem Spannungsdurchgang die elektrolytisch abgeschiedene Substanz wieder vollständig auf. Die Fläche des Spaltenstromes ist dann proportional der zur Wiederauflösung notwendigen Elektrizitätsmenge und somit der abgeschiedenen Stoffmenge.

In der zweiten Spalte ist die zur Bestimmung benutzte Strom-Spannungs-Zeit-Funktion angegeben, in der dritten Spalte die dazu gehörige, schematisch gezeichnete voltammetrische Kurve.

1. Registriereinrichtung und Spannungsquelle

Im allgemeinen bedient man sich kommerzieller Geräte. Bei den Verfahren II, III, IV und VII muß man die Möglichkeit haben, schnell verlaufende Strom-Spannungs-Kurven (II, VII), Spannungs-Zeit-Kurven (IV) oder Strom-Zeit-Kurven (III) zu registrieren. Geeignete Schreiber mit kleiner Einstellzeit (max. 0,25 sec für Vollausschlag) sind erhältlich und in Verbindung mit Verstärkern anwendbar. Für höhere Registriergeschwindigkeiten sind empfindliche schnell schwingende Galvanometer mit photographischer Registrierung brauchbar. Eine solche Einrichtung hat sich für verschiedene Zwecke bewährt [12].

Oszillographen mit nachleuchtenden Bildschirmen werden ebenfalls verwendet [15, 18]. Der sog. „Blauschreiber“ [26] dürfte besonders für die Registrierung sehr schnell verlaufender Vorgänge (z. B. Chronopotentiometrie mit Amalgam-Elektroden) auch in der analytischen Praxis noch viele Anwendungsmöglichkeiten finden.

Zur Erzeugung einer veränderlichen Spannung bei der Aufnahme von Strom-Spannungs-Kurven (Verfahren II) werden meist durch Synchronmotoren getriebene Kohlrausch-Walzen oder Drehpotentiometer verwendet. Elektronische Spannungsgeber geben auch bei raschen Spannungsänderungen gleichmäßige, durch keine mechanischen Kontaktstörungen beeinträchtigte Spannungen ab. Sie arbeiten in der Weise, daß ein gut isolierender Kondensator aus einer konstanten Gleichspannungsquelle über einen hochohmigen Widerstand aufgeladen wird [27-29]. Verstärkt man die Aufladespannung über einen Kathodenverstärker, so erhält man eine Spannungsquelle mit geringem Innenwiderstand (Blockschaltbild s. Abb. 2).

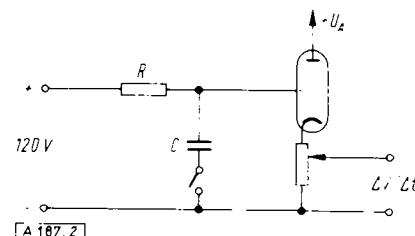


Abb. 2. Prinzipschaltbild eines elektronischen Spannungsgebers. $R = 2$ bis $25 \text{ M}\Omega$, $C = 16 \mu\text{F}$, $\Delta V/\Delta t = 0,08$ bis $2,0 \text{ V/sec}$.

Beschränkt man sich auf den Anfangsteil der Aufladekurve, so resultiert eine praktisch lineare Spannungsänderung. Durch Veränderung des Ladewiderstandes lassen sich verschiedene Spannungsänderungsgeschwindigkeiten einstellen. Derartige elektronische Spannungsgeber werden neuerdings auch bei

- [13] W. Kemula, E. Rakowska u. Z. Kublik, J. electroanalyt. Chem. 1, 205 (1959).
- [14] W. Kemula u. Z. Kublik, Analyt. chim. Acta 18, 104 (1958).
- [15] G. Mamantov, P. Papoff u. P. Delahay, J. Amer. chem. Soc. 79, 4034 (1957).

Verfahren	Elektrochem. Best.-Vorgang	Graph. Darstellung der zugehörigen Kurve	Bezeichnung des Verfahrens	Eichkurve	Lit.
I	$i = f(E)$ ($E = \text{constant}$)		Amalgampolarographie	$c \sim i_D$	[6, 7]
II	$i \sim f(E)$ ($E = \text{linear veränderlich}$)		Voltammetrie („linear sweep voltammetry“, Chronoamperometrie)	$c \sim i_{Sp}$	[8–14]
III	$i = f(t)$ ($E = \text{const.}$)		a) „Potential-step“-Methode (Potentiostat. Verf.) b) Coulometrie	a) $c \sim i_t$ b) $c \sim \int i_0^t$	[15, 16]
IV	$E = f(t)$ ($i = \text{const.}$)		„Current step“-Methode (Galvanostat. Verf.) Chronopotentiometrie	$c \sim \tau$	[15–17]
V	$\frac{dE}{dt} = f(E)$		Mikrooszillol polarographie	$c \sim \frac{dE}{dt}$	[18–20]
VI	$i_{Sq.w.} = f(E)$		„Square-wave“-Polarographie	$c \sim i_{Sq.w.}$	[21, 22]
VII	$i = f(E)$		Mikrocoulometrie	$c \sim \int i \sim q$	[23–25]

Tabelle 2. Bestimmungsverfahren der inversen Polarographie und Voltammetrie

Verfahren I: Klassische Gleichspannungspolarographie: Die an einer Hg-Tropfelektrode sich einstellende mittlere Stromstärke (i) wird in Abhängigkeit von der Gleichspannung (E) gemessen. Die angelegte Gleichspannung wird so langsam variiert, daß i bei praktisch konstantem Potential gemessen wird.

Verfahren II: Die angelegte Gleichspannung (E) wird gleichförmig rasch verändert (etwa 0,3 V/sec.). Infolge der Verarmung der Substanz an der Elektrodenoberfläche und der ungenügenden Nachlieferung durch Diffusion entstehen konzentrationproportionale Spitzenströme (i_{Sp}).

Verfahren III: Bei konstantem Potential (hier: positiver als das Abscheidungspotential) wird der zeitliche Verlauf des Stromes an einer stationären Elektrode gemessen. Zur Auswertung integriert man entweder die Fläche unter der i/t -Kurve (b) oder man mißt nach einer bestimmten Zeit (t) den Strom (i_t).

[16] G. Mamantov, P. Pappoff u. P. Delahay, *Analyt. chim. Acta* 18, 81 (1958).

[17] R. Neeb, *Z. analyt. Chem.*, im Druck.

[18] R. Kalvoda, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* 22, 1390 (1957).

[19] R. Kalvoda, *Analyt. chim. Acta* 18, 132 (1958).

[20] R. Kalvoda, *Proc. Intern. Sympos. Microchem.* (Birmingham 1958), Pergamon Press, London 1960, S. 288.

[21] G. C. Barker, A. E. R. E. Report C/R 1563 (1957).

[22] G. C. Barker, *Analyt. chim. Acta* 18, 118 (1958).

Verfahren IV. Nach Anlegen eines bestimmten Stromes (i) (bei Amalgamen auch Zersetzungstrom) wird der zeitliche Verlauf des Potentials (E) der Arbeitselektrode gemessen. Die Transitionszeit (τ) (Verweilzeit bei einem bestimmten Potential) ist von der Konzentration unabhängig.

Verfahren V: Eine sinusförmige Wechselspannung (E) konstanter Stromstärke wird an eine Hg-Elektrode gelegt. Man registriert mit einem Oszillographen die zeitliche Ableitung des Elektrodenpotentials ($\frac{dE}{dt}$) gegen E . Zur Konzentrationsbestimmung wird die Höhe des Einschnitts vermessen.

Verfahren VI: Ein rechteckförmiger Wechselstrom wird dem Stromkreis der normalen Gleichspannungspolarographie überlagert. Zur Eliminierung des Kapazitätsstromes wird die Amplitude ($i_{Sq.w.}$) der Wechselspannung am Impulsende, wo der Kapazitätstrom praktisch auf Null abgesunken ist, gemessen.

Verfahren VII: Ähnlich Verfahren II; siehe dazu den Text.

[23] S. S. Lord, R. C. O'Neill u. L. B. Rogers, *Analytic. Chem.* 24, 209 (1952).

[24] K. W. Gardiner u. L. B. Rogers, *Analytic. Chem.* 25, 1393 (1953).

[25] T. L. Marple u. L. B. Rogers, *Analyt. chim. Acta* 11, 574 (1954).

[26] Rhode und Schwarz GmbH, München.

[27] E. C. Snowden u. H. T. Page, *Analytic. Chem.* 22, 969 (1950).

[28] K. Ezr, 1. Intern. Polarogr. Congress, Prag 95, III, 762.

[29] S. Weidmann, *Dissertation Bern* 1942.

konventionellen Polarographen eingebaut [30]. Für schnelle Spannungsänderungsgeschwindigkeiten, wie sie besonders für Verfahren II benötigt werden, sowie für hohe Empfindlichkeiten sind sie die einzige brauchbaren Hilfsmittel. Ein Polarograph, der besonders für inverse Voltammetric (Verfahren II) geeignet ist, soll demnächst in den Handel gebracht werden [31].

2. Elektroden und Elektrolysezellen

Man verwendet fast ausschließlich stationäre Elektroden mit konstanter Oberfläche. Tropfelektroden werden nur gelegentlich angewandt.

a) Tropfende Amalgam-Elektrode

Diese analytisch zwar bedeutungslose Elektrode wird für verschiedene polarographische Untersuchungen benutzt [6]. Die Amalgame lassen sich durch Elektrolyse wäßriger Lösungen mit dem Quecksilber der Tropfelektrode als Kathode herstellen. Abb. 3 zeigt eine Apparatur, bei der die Elektrolysezelle mit der Tropfkapillare in der Weise fest verbunden ist, daß das gebildete Amalgam in einer N_2 -Atmosphäre zur Füllung der Tropfkapillare verwendet werden kann. Bei der Aufnahme der Strom-Spannungs-Kurven entstehen anodische Diffusionsströme, die der Konzentration des Metalls im

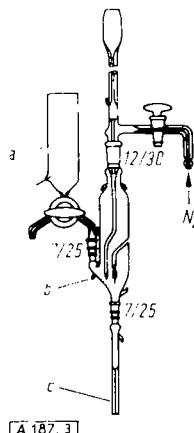


Abb. 3. Apparatur zur Herstellung tropfender Amalgamelektroden. a) Zelle mit Hg-Kathode zur Darst. des Amalgams; b) Auffanggefäß für das Amalgam in N_2 -Atmosphäre; c) Tropfkapillare. (Nach N. H. Furman u. W. Ch. Cooper, J. Amer. chem. Soc. 72, 5668 (1950).)

Amalgam proportional sind. Sind gleichzeitig mehrere Metalle mit unterschiedlichen Halbstufenpotentialen vorhanden, so bilden sich getrennte Diffusionströme aus. Für die Spurenanalyse ist die tropfende Amalgam-Elektrode nur dann von Bedeutung, wenn die bei der anodischen Auflösung der Amalgame entstehenden Diffusionströme größer werden, als sie mit höchster Empfindlichkeit in der wäßrigen Lösung zu erhalten sind. Man kann dies durch Verwendung einer möglichst geringen Quecksilber-Menge bei der Elektrolyse erreichen. Der Anreicherungsfaktor hängt dann außer vom Volumenverhältnis wäßrige Lösung/Hg von der Elektrolysezeit ab. Mit Amalgam-Tropfelektroden lassen sich auch kleine Mengen unedler Metalle neben größeren Gehalten an edleren bestimmen, da, umgekehrt wie in der wäßrigen Lösung, die unedleren Komponenten zuerst Diffusionströme ergeben. Allerdings können die bei der Elektrolyse in das Quecksilber gelangenden größeren Mengen an edleren Metallen zu Störungen bei der anodischen Auflösung führen [6, 32]. Über die Verwendung einer tropfenden Amalgam-Elektrode zur Ana-

- [30] M. T. Kelley, D. J. Fisher u. H. C. Jones, Analytic. Chem. 32, 1262 (1960).
 [31] Analytic. Chem. 33, Nr. 3, 70 A (1961).
 [32] A. Hickling, J. Maxwell u. J. V. Shennan, Analyt. chim. Acta 14, 287 (1956).

lyse von Schlacken und technischen Amalgamen berichtet Stromberg [7]. $10^{-3}\% Pb$ in Wismut, $10^{-2}\% Zn$ in Cadmium und $10^{-3}\% Cd$ in Blei konnten bestimmt werden.

b) Stationäre Quecksilberelektrode

Sie wird heute am meisten benutzt. Fast alle Vorteile der Quecksilber-Tropfelektrode sind auch bei ihr vorhanden, jedoch muß die Reproduzierbarkeit der Oberfläche gesichert werden. Hickling [32] benutzt eine große Hg-Elektrode, wie sie auch in ähnlicher Form für die elektrolytische Abscheidung (Hg-Kathode) üblich ist. Die einfachste Ausführung [9, 15, 33] kleinerer stationärer Elektroden verwendet einen (oder mehrere) aus einer Tropfelektrode fallenden Tropfen, der, nach Auffangen mit einem kleinen Löffel, an einem Platin- oder Golddraht aufgehängt wird (Abb. 4). Eine derartige

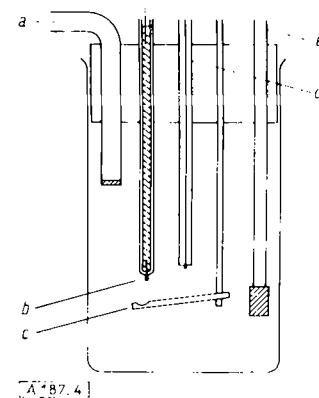


Abb. 4. Einfache Hg-Tropfelektrode. a) Salzbrücke in Vergleichselektrode; b) Hg-Tropfenelktrode; c) Teflon-Löffel; d) Polarographier-Kapillare; e) N_2 -Einlaß. (Nach J. W. Ross, R. D. DeMars u. J. Shain, Analytic. Chem. 28 1769 (1956).)

Elektrode liefert Quecksilber-Tropfen konstanter Oberfläche. Ähnlich arbeiten Elektroden, die den Quecksilbertropfen nicht an einem Platindraht aufhängen, sondern in einem Nähpfäschchen auffangen [12], wodurch besonders bei starkem Rühren der Lösung eine bessere mechanische Stabilität erreicht wird.

Die aus einer Kapillare (1–3 mm Ø) herausragende Quecksilberkuppe wurde ebenfalls als Elektrode vorgeschlagen [8]. Durch Überlaufen und Abstreifen des Tropfens läßt sich die Elektrodenoberfläche regenerieren.

Verengt man die Kapillare und läßt definierte Quecksilber-Mengen austreten, so bilden sich reproduzierbare und einfach zu erneuernde Quecksilber-Tropfen. Barker [21] läßt zu

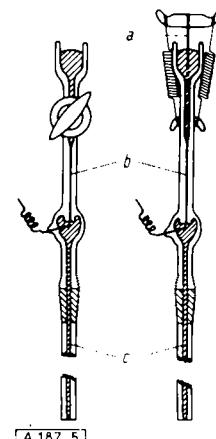


Abb. 5. Stationäre Hg-Elektrode nach Barker. a) Nadelventil; b) Verengung (0,05 mm Ø); c) Kapillare 1 mm. (Nach G. C. Barker, A.E.R.E. Report C/R 1563 (1957).)

- [33] H. Gerischer, Z. physik. Chem. 202, 302 (1953).

diesem Zweck das Quecksilber aus einer Kapillare von 0,5 mm Ø, die eine Verengung (0,05 mm Ø) besitzt und mit einem Hg-Vorratsgefäß verbunden ist, ausfließen. Eine auf $\pm 2\%$ reproduzierbare Tropfengröße wird durch Unterbrechung des Quecksilberflusses mit einem Hahn oder einem Nadelventil nach bestimmter Zeit (etwa 30 sec) erhalten (Abb. 5). Eine ähnliche Elektrode wurde zur Cl^- -Bestimmung benutzt [34]. Kemula und Mitarbeiter [10, 11, 13, 14] pressen aus einer Kapillare von 0,1 bis 0,2 mm Ø mittels einer in das Quecksilber tauchenden Schraubnadel definierte Quecksilbertropfen heraus (Abb. 6) [*]. Bei einer Drehung der Nadel um

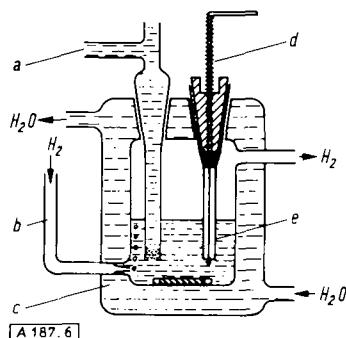


Abb. 6. Hängende Quecksilbertropfen-Elektrode nach Kemula. a) Zur Vergleichselektrode; b) Entlüftung; c) Magnettrüher; d) Schraubendreher; e) Kapillare (0,018 cm). (Nach W. Kemula, Z. Kublik u. S. Gadowski, J. electroanalyt. Chem. 1, 92 (1959).)

90° entstehen Quecksilber-Tröpfchen von $0,02 \text{ cm}^2$ Oberfläche. Um Änderungen der Elektrodengröße infolge von Temperaturschwankungen (Thermometereffekt) zu vermeiden, muß das Quecksilber gemeinsam mit der Elektrolysezelle thermostatisiert werden.

Abb. 7 zeigt eine andere Ausführung der stationären Hg-Elektrode [**], bei der die Kapillare (siliconiert, 0,5 mm Ø) zur Erreichung einer besseren Stabilität des Tropfens bei

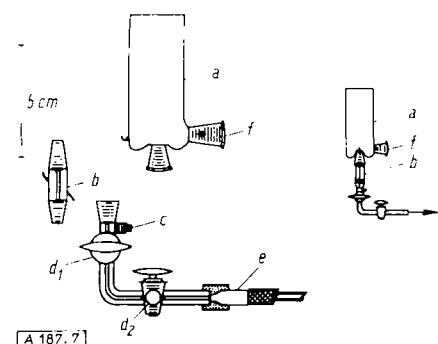


Abb. 7. Stationäre Quecksilber-Elektrode mit Mikrometerbürette (rechts Gesamtansicht). a) Elektrolysegefäß; b) Kapillare; c) Stromanschluß; d₁, d₂ Hähne; e) Glaskolben (Injektionsspritze) der Mikrometerbürette; f) zur Vergleichselektrode. (Nach R. Neeb, Z. analyt. Chem. 180, 163 (1961).)

starkem Rühren der Lösung von unten in die Elektrolysezelle eingeführt wird [35]. Ein Quecksilber-Tropfen wird mittels einer Mikrometerbürette (Kolbenbürette mit Mikrometerschraube) herausgedrückt. Nach Bildung des Tropfens wird Hahn 1 verschlossen. Die Kapillare enthält jetzt nur noch eine geringe Menge Quecksilber, so daß die Elektrode gegen Temperaturschwankungen wenig empfindlich ist. Ein seitlich angebrachtes Vorratsgefäß gestattet die Nachfüllung des Elektrodensy-

[34] R. G. Ball, D. L. Manning u. O. Menis, Analytic. Chem. 32, 621 (1961).

[*] Die Kemula-Elektrode wird von der Fa. Radiometer, Kopenhagen, hergestellt. Eine ähnliche Ausführung liefert die Metrohm AG., Herisau, Schweiz.

[**] Glastechnische Werkstätte GmbH., Mainz, Rhinallee 28.

[35] R. Neeb, Z. analyt. Chem. 180, 161 (1961).

stems. An Stelle des Glaskolbens der Mikrobürette verwendet man besser eine durch die Mikrometerschraube verschiebbare Stahlnadel [36]. Auf diese Weise lassen sich kleine Quecksilber-Mengen besser abmessen.

Für die inverse Oszillopolarographie beschreibt Kalvoda [18, 19] eine größere stationäre Quecksilber-Elektrode, bei der sich in einer kelchförmigen Erweiterung eines siliconisierten abgebogenen Glasrohres von 5 mm Ø etwa 0,03 ml Quecksilber befinden. Eine zusätzliche Rührung kann durch Vibration des Quecksilbers erreicht werden [20].

c) Mit Quecksilber überzogene Metallelektroden (sog. „amalgamierte“ Elektroden)

Man verwendet meist in Glas eingeschmolzene Platin-Drähtchen von 0,1 bis 0,3 mm Ø. Gold- und Silberdraht ist ebenfalls brauchbar. Rogers und Mitarbeiter [24, 25] benutzten als erste derartige Elektroden für die inverse Voltammetrie. Die geringen Quecksilber-Mengen auf der Elektrode (ca. 20–100 μg , je nach Amalgamierbedingungen und Elektrodengröße) führen bei der Elektrolyse zu hohen Amalgam-Konzentrationen und damit zu einer hohen Nachweisempfindlichkeit. Platin-Elektroden werden am besten vor jeder Bestimmung durch Elektrolyse in einer Quecksilbersalz-Lösung mit einer frischen Hg-Schicht überzogen [12]. Reinigung und Vorbehandlung der Elektrode sind auf die Reproduzierbarkeit von großem Einfluß [35].

d) Reine Metallelektroden

Zur Bestimmung von Metallen werden Elektroden aus reinen Metallen bisher nur wenig verwendet. Die Abscheidung und Wiederauflösung geringer Metallmengen bereitet an Festelektroden größere Schwierigkeiten als an einer Quecksilber-Elektrode. Nicholson [37] berichtet über die Bestimmung des Nickels (10^{-8} m) an einer Platin- und Gold-Elektrode und über die Abscheidung und Wiederauflösung von Ag, Pb und Cu (10^{-7} – 10^{-9} m) an einer Platin-Elektrode [38]. Ebenfalls mit einer Pt-Elektrode wurden in Mikrozellen ($20 \mu\text{l}$) nach Verfahren VII (Tabelle 2) noch 10^{-10} g Silber bestimmt [23]. Kleinere Quecksilber-Mengen lassen sich nach Abscheidung an einer Pt-Drahtelektrode durch die bei Stromumkehrung (Verfahren II, Tabelle 2) entstehenden Spitzenströme bestimmen [39]. Aus $0,1 \text{ m}$ Säuren (HNO_3 , HClO_4) erhält man nach Elektrolyse bei $-0,1 \text{ V}$ maximale Spitzenströme. Das Auflösungspotential liegt etwa bei $+0,4 \text{ V}$ (Abb. 8). Die Bestimmung wird durch gelöste organische Stoffe erheblich beeinträchtigt. In Polyäthylen-Gefäßen aufbewahrtes Wasser und Säuren verhindern die Ausbildung der Spitzenströme vollständig.

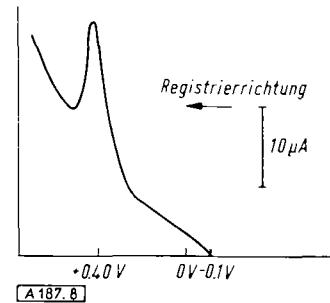


Abb. 8. Hg-Spitzenströme an einer Pt-Elektrode. $0,50 \mu\text{g} \text{ Hg/ml}$; $0,1 \text{ n} \text{ HClO}_4$ (10 ml); Elektrolysezeit 5 min; Elektrolysespannung: $-0,1 \text{ V}$.

Die erforderliche Reinheit der Lösungen beschränkt die Anwendung derartiger Verfahren in der praktischen Analyse. Festmetallelektroden sind dann eher brauchbar, wenn die nach C (Tabelle 1) bei der anodischen Vorelektrolyse statt-

[36] P. F. Scholander, Science (Washington) 95, 177 (1942).

[37] M. M. Nicholson, Analytic. Chem. 32, 1058 (1960).

[38] M. M. Nicholson, J. Amer. chem. Soc. 79, 7 (1957).

[39] R. Neeb, unveröffentl.

findenden Umsetzungen zur Anreicherung herangezogen werden. So lassen sich z. B. kleine Jodid-Mengen mit einer Silber-Elektrode bestimmen [40]. Das nach Elektrolyse bei $+0,18$ V (gegen Kalomelel-Elektrode) gebildete AgJ wird entweder durch kathodisches „Stripping“ bei konstantem Potential (Verfahren III, Tabelle 2; vgl. Abb. 9) oder durch voltammetrische Aufnahme der Auflösungsströme (Abb. 10) bestimmt. Zur Auswertung wird im ersten Falle des Stromes durch einen „analog computer integrator“ Kreis automatisch integriert.

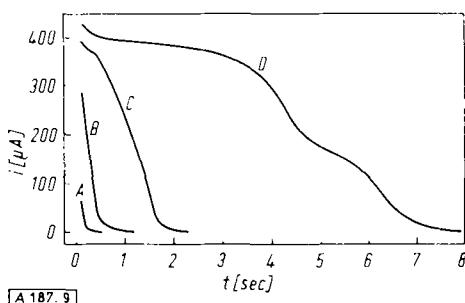


Abb. 9. Bestimmung des Jodids mit einer Silberelektrode: Auflösung bei konstantem Potential. Auflösungspotential: $-0,40$ V (gegen ges. Kalomelel-Elektrode). Jodid-Konzentration und Elektrolysezeit: a) Leerwert; b) $4 \cdot 10^{-6}$ m; 10 min; c) $4 \cdot 10^{-5}$ m; 5 min; d) $4 \cdot 10^{-4}$ m; 2 min. (Nach J. Shain u. S. P. Perone, Analytic. Chem. 33, 325 (1961).)

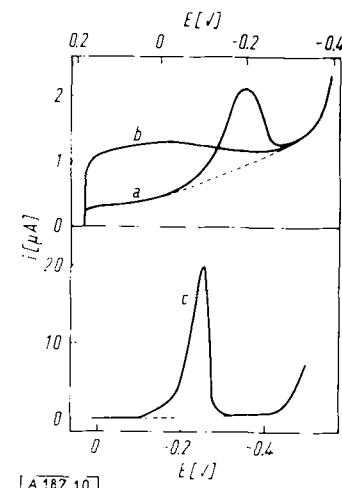


Abb. 10. Bestimmung des Jodids mit einer Silber-Elektrode: Voltammetrie mit linear veränderlichem Potential. Jodid-Konzentration und Elektrolysezeit: a) $4 \cdot 10^{-8}$ m; 30 min; b) Leerwert; c) $4 \cdot 10^{-6}$ m; 10 min. (Nach J. Shain u. S. P. Perone, Analytic. Chem. 33, 325 (1961).)

III. Ausführung der Bestimmung

1. Elektrolyse und Grundlösung

Von der Reproduzierbarkeit der elektrolytischen Anreicherung hängt die erreichbare Genauigkeit des Verfahrens ab. Bei der Konstruktion der Elektrolysezelle ist daher auf konstante Lage der Elektrode und der Rührvorrichtung zu achten. Das Rühren der Lösung, das bei allen empfindlichen Bestimmungen zur Erhöhung der bei der Elektrolyse abgeschiedenen Menge notwendig ist, erfolgt entweder durch magnetische Rührer (Abb. 6), durch von oben eingeführte Rührer [12] oder durch Zirkulation der Lösung [21]. Einleiten von Gas [37] bzw. der durch Elektrolyse bei starker negativen Potentialen entstehende Wasserstoff [18], Vibrieren [20] oder Rotieren [40].

J. Shain u. S. P. Perone, Analytic. Chem. 33, 325 (1961).

ren [23, 24] der Elektrode werden ebenfalls gelegentlich zur Bewegung des Elektrolyten vorgeschlagen.

In allen Fällen ist festzustellen, inwieweit kleinere Veränderungen der mechanischen Elektrolysebedingungen (z. B. Abstand Rührer-Elektrode, Umdrehungszahl des Rührers usw.) die bei der Elektrolyse abgeschiedene Menge beeinflussen. Kritische Verhältnisse sind möglichst zu vermeiden. Auf eine Konstanz des Volumens der Lösung ist unbedingt zu achten. Im allgemeinen lassen sich Bedingungen der Rührgeometrie, Elektrodenlage und des Zellvolumens ermitteln, die sichere und reproduzierbare Elektrolyseverhältnisse gewährleisten.

Die Elektrolysezeit ist abhängig von der Art der Elektrode, dem Volumen der Lösung und der Konzentration des zu bestimmenden Ions. Bei sehr kurzen Elektrolysezeiten und besonders in stehenden Lösungen trägt die Elektrolyse während der Bestimmung merklich zum Endergebnis bei. Eine genaue und konstante Zeiteinteilung der Elektrolyse und des Auflösungscyclus muß dann eingehalten werden. Mit kleineren Elektroden und größeren Volumina der wässrigen Lösung sind die Auflösungsströme (entsprechend der jeweils gewählten Bestimmungsmethode, vgl. Tabelle 2) bei kurzer Elektrolysedauer nahezu linear von der Elektrolysezeit abhängig. Längere Elektrolysezeiten führen nur noch zu einer langsamen Zunahme der Auflösungsströme [8, 12] (Abb. 11). Die zur Wiederauflösung bereitstehende Konzentration des Elementes auf der Arbeitselektrode (z. B. Amalgam-Konzentration) nimmt dann infolge der

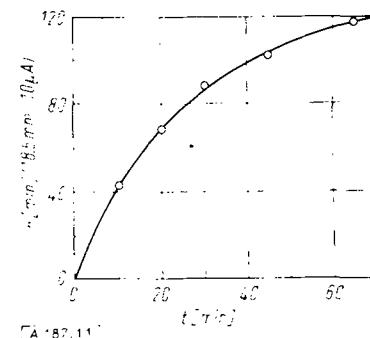


Abb. 11. Abhängigkeit der Auflösungsströme von der Elektrolysezeit. 114 ng Tl/ml; 0,02 m Titriplex-Lösung; Volumen: 1 ml; Elektrode: amalgamierter Pt-Draht ($0,3 \times 5$ mm); Elektrolysespannung: $-1,1$ V.

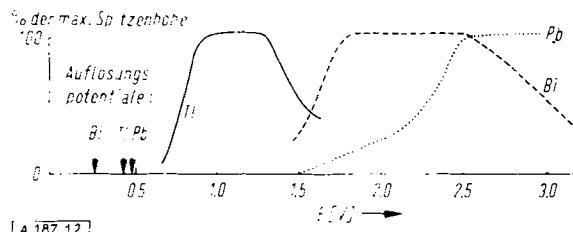
Diffusion des Metalls im Quecksilber (bei größeren Hg-Elektroden) oder Verarmung des Elektrolyten (besonders rasch bei kleinen Volumen des Elektrolyten) nicht weiter merklich zu.

Die Elektrolysezeiten schwanken von wenigen Minuten bis zu mehreren Stunden. Für eine stationäre Hg-Elektrode (5 mm^2 Oberfläche, 10 ml Elektrolytvolumen) sind 30 min zur Erreichung einer hohen Empfindlichkeit optimal. Bei der Elektrolyse wird im allgemeinen nur ein Bruchteil des in den wässrigen Lösungen vorhandenen Elements abgeschieden. An einer stationären Hg-Elektrode ($4,5 \text{ mm}^2$ Oberfläche) waren dies nach 5 min Elektrolyse unter Rühren nur 0,25 % des in 25 ml vorhandenen Bleis [8]. In einer 1 ml-Zelle werden dagegen an einer amalgamierten Pt-Elektrode (4 bis 5 mm^2) nach 30 min etwa 25 % des Bleis niedergeschlagen [12]. Die Lösung verarmt bei kleineren Volumina naturgemäß erheblich rascher. Die Verwendung von Mikrozellen (0,01 bis 0,05 ml) bringt daher bei diesen Verfahren im

Gegensatz zur Polarographie keine Herabsetzung der absoluten Menge an bestimmbarer Substanz.

Die Elektrolysespannung wählt man meist 0,2 bis 0,3 V negativer als das polarographische Halbstufenpotential. Gelegentlich (abhängig von Elektrode, Element und Grundlösung) erhält man hierbei noch keine maximale Abscheidung, da in sehr verdünnten Lösungen diese erst bei hohen Überspannungen stattfindet [41]. Eine eingehende Überprüfung dieser Verhältnisse ist im Einzelfall ratsam.

Abb. 12 zeigt die Abhängigkeit der anodischen voltammetrischen Spitzenströme (an einer amalgamierten Platin-Elektrode) für Pb, Tl und Bi bei der Elektrolyse in



Titriplex-Lösung [12]. Danach ist die Bestimmung des Thalliums durch Elektrolyse bei -1,0 V neben viel Pb und Bi möglich, obwohl die Halbstufenpotentiale (Pb: -1,1 V, Bi: -0,70 V) dies zumindest für Wismut nicht erwarten lassen. (Bei höheren Elektrolysespannungen beobachtet man in vielen Fällen wieder eine Abnahme der anodischen Spitzenströme.) Beachtliche Trennwirkungen lassen sich also durch Wahl einer geeigneten Grundlösung erzielen, ähnlich wie in der Polarographie.

Außer durch die unterschiedliche elektrolytische Abscheidbarkeit ermöglicht die bei verschiedenen Potentialen einsetzende Wiederauflösung („Stripping“) der einzelnen Elemente scharfe Trennungen, auf die noch eingegangen wird.

Ein anderes Beispiel für die Bedeutung der Grundlösung ist die Bestimmung des Bleis neben Zinn [10]: während aus stark salzsaurer Lösungen (1,5 n HCl) beide Elemente abgeschieden werden und zusammenfallende voltammetrische Auflösungsspitzen ergeben, wird in schwach saurer Lösung ($pH = 2$ bis 3) vierwertiges Zinn nicht abgeschieden, wodurch die Bestimmung von Blei neben viel Zinn möglich ist.

Die Auflösungsspitzen des Tl und Cd sind in 0,1 n KNO_3 (Halbstufenpotentiale: 0,51 und -0,58 V) im Verhältnis 1:1 gerade nebeneinander zu erkennen [8], in 0,05 n NH_4Cl/NH_4OH -Lösung aber noch im Verhältnis 100:1, da die Halbstufenpotentiale und somit die Spitzenpotentiale (s. u.) bei -0,51 und -0,77 V liegen und gut getrennt sind.

Die hohe Empfindlichkeit der „Stripping“-Verfahren bringt einige Fehlerquellen mit:

1. die Verunreinigungen der Grundlösung und
2. die geringe Haltbarkeit verdünnter Lösungen.

Eine Reinigung der Grundlösung mit chemischen Verfahren (z. B. Extraktion) ist nur dann möglich, wenn dadurch keine den Bestimmungsvorgang störenden Stoffe eingeschleppt werden. Hierzu gehören nicht nur metallische Verunreinigungen, sondern auch vor allem organische Stoffe, die in ver-

schiedener Weise (Komplexbildung, Elektrodenvergiftung usw.) stören können. Auf ihre völlige Abwesenheit in der Grundlösung muß in der Regel mit der gleichen Strenge geachtet werden wie auf die des zu bestimmenden Ions selbst. Mit Dithizon extrahierte $NaCl$ -Lösungen können beispielsweise auch bei Verwendung von hochreinen Dithizon und Lösungsmittel [42] nicht mehr als Grundlösung etwa bei der voltammetrischen Bestimmung von Blei benutzt werden [12]. Erst nach Eindampfen und Verglühen (Arbeitsprozesse, die erneute Verunreinigung möglich machen) ist das $NaCl$ wieder brauchbar. Oberflächenaktive Stoffe ohne eigentliche chemische Wirkung stören besonders bei den Wechselstrom-Methoden (Verfahren VI, Tabelle 2) und beim Arbeiten mit reinen Metallektroden (s. o.). Über Verfahren zur Reinigung der Grundlösung von Spuren oberflächenaktiver Stoffe durch Behandeln mit Aktivkohle, Silicagel usw. vgl. [21]. Die Beseitigung der metallischen Verunreinigungen der Grundlösung dürfte in vielen Fällen durch Elektrolyse an einer Hg-Kathode möglich sein.

Die geringe Beständigkeit hochverdünnter Lösungen macht es notwendig, daß Eichlösungen aus konzentrierten Stammlösungen stets frisch hergestellt werden. Als Gefäßmaterial ist für anspruchsvolles Arbeiten nur Quarz zu gebrauchen. Schwach saure Blei- und Cadmium-Lösungen ($pH = 3$) waren in Konzentrationen von einigen ng/ml im Quarzkolben mindestens mehrere Tage haltbar [43]. Vor der Verwendung von Polyäthylen-Gefäßen ist bei den empfindlichen polarographischen und voltammetrischen Analysenverfahren abzuraten. Die fast durchwegs noch in merklichen Mengen abgegebenen organischen Stoffe geben oft Anlaß zu unkontrollierbaren Störungen. Möglicherweise sind reinere Kunststoffsorten besser verwendbar. Bemerkenswert ist der Vorschlag [9], beim Arbeiten mit Glasgefäßen diese mit den später in ihnen aufzubewahrenden Lösungen längere Zeit zu schütteln; nach Erreichung des Adsorptionsgleichgewichtes zwischen Lösung und Gefäßwand sollen frisch eingefüllte Lösungen in den so vorbehandelten Gefäßen haltbar sein.

2. Der Auflösungsvorgang

Der elektrolytischen Anreicherung folgt die Wiederauflösung („Stripping“) der angesammelten Abscheidungsprodukte. Durch ihre verhältnismäßig hohe Konzentration können beim Auflösungsvorgang charakteristische, nur bei der inversen Polarographie und Voltammetrie anzutreffende Störungen entstehen (vgl. Abschnitt V). Wie bereits gesagt, sind prinzipiell alle bekannten polarographischen und voltammetrischen Methoden, zusätzlich mikrocoulometrische und potentiostatische Verfahren für den Auflösungsvorgang anwendbar. Am häufigsten benutzt werden voltammetrische Verfahren (Verfahren II, Tabelle 2; englisch auch als „linear sweep Voltammetry“ bezeichnet), bei denen nach Anlagen einer linear veränderlichen Spannung Spitzenströme entstehen, wie sie auch in ähnlicher Weise bei der Kathodenstrahlpolarographie [2,44] auftreten. Die Spitzenpotentiale entsprechen dabei etwa den polarographisch ermittelten Halbstufenpotentialen [8]. Liegen mehrere Metalle im Amalgam vor, so entstehen bei der anodischen Wiederauflösung mehrere Spitzen, sofern ihre Potentialunterschiede wenigstens 0,1 V betragen. Die Trennung der Spitzenströme ist im allgemeinen besser als die

[42] G. Iwantschew: Das Dithizon und seine Anwendungen in der Mikro- und Spurenanalyse, Verlag Chemie GmbH., Weinheim-Bergstr. 1958.

[43] R. Neeb, unveröffentl.

[44] J. E. B. Randles, Analyst 72, 301 (1947); G. F. Reynolds u. H. M. Davis, ibid. 78, 314 (1953).

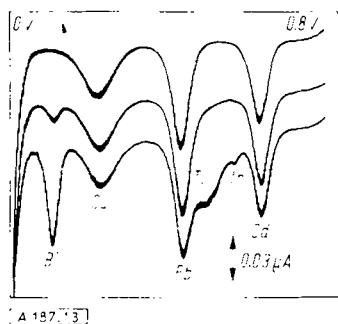


Abb. 13. Voltammetrische Kurven verschiedener Metalle nebeneinander. Hängende Quecksilbertropfen-Elektrode; Elektrolysezeit: 3 min; 1,5 n HCl; $dE/dt = 0,1$ V/min; Konzentrationen (Mol/l):

Kurve:	1	2	3
Bi	...	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
Cu	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}
Pb	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Tl	...	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
Cd	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$

(Nach W. Kemula, Z. Kublik u. S. Glodowski, J. electronalyt. Chem. 1, 92 (1959).)

der polarographischen Diffusionsströme (Abb. 13). Sie ist abhängig von der Geschwindigkeit der Spannungsänderungen ($= v$ (V/sec) und von dem Elektrodenotyp. Mit kleinerem v wird die Trennung der Stromspitzen besser, ebenso mit amalgamierten Pt-Elektroden an Stelle stationärer Hg-Elektroden [35, 60].

Die Abhängigkeit von v (V/sec), wie sie durch die Randes-Sevcik-Gleichung (s. o.) für voltammetrische Verfahren gegeben ist, gilt auch bei der inversen Voltammetrie für die stationäre Hg-Elektrode [8, 35]. Amalgamierte Pt-Elektroden zeigen dagegen bei zunehmendem v einen rascheren Anstieg der Spitzenströme (Abb. 14). Ähnlich liegen offenbar die Verhältnisse bei der Wiederauflösung von an Festelektroden abgeschiedenen Metallen [37, 39].

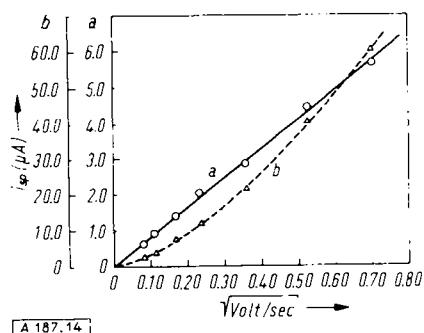


Abb. 14. Einfluß der Spannungsänderungsgeschwindigkeit dE/dt auf die voltammetrischen Spitzenströme. 0,085 μg Pb/ml; 0,2 m NaCl ($pH = 3$ bis 4); Volumen: 10 ml; Elektrolysezeit: 10 min; Elektrodenspannung: 1,1 V; a) stationäre Hg-Elektrode; b) amalgamierte Pt-Elektrode. (Nach R. Neeb, Z. analyt. Chem. 180, 166 (1961).)

Ist bei sehr ungünstigen Konzentrationsverhältnissen die Bestimmung eines edleren Bestandteils neben einem Überschuß an unedlerem notwendig, so läßt sich von den gemeinsam abgeschiedenen Elementen bei konstantem Potential das unedlere herauslösen und anschließend die Bestimmung des edleren Bestandteils weiterführen [10].

Eichkurven

Konstante und reproduzierbare Elektrolysebedingungen vorausgesetzt erhält man mit den verschiedenen Bestimmungsverfahren Eichkurven, ähnlich wie bei der

direkten Analyse der wäßrigen Lösung (aber mit höherer Konzentration) ohne vorherige elektrolytische Anreicherung. Die Mehrzahl der Verfahren liefert lineare Eichkurven, so daß Extrapolationen möglich sind.

Die Temperaturabhängigkeit sowohl der Elektrolyse als auch des Auflösungsvorganges erfordern für genaue Analysen eine Thermostatisierung der Elektrolysezelle. Für die voltammetrische Bestimmung von Blei bzw. Thallium mit einer amalgamierten Pt-Elektrode ergab sich im Temperaturbereich von 20 bis 40 °C ein positiver Temperaturkoeffizient von 1,35 % bzw. 1,81 % für den Gesamtprozeß [12]. Bei der mikrocoulometrischen Ni-Bestimmung [37] führte eine Temperatursteigerung von 25 °C zu einer dreifachen Zunahme der Elektrizitätsmenge.

Die Genauigkeit der inversen Polarographie und Voltammetrie wird im allgemeinen der der üblichen polarographischen Bestimmungsverfahren nachstehen. Ein zusätzlicher Fehler wird immer durch den elektrolytischen Anreicherungsprozeß hinzukommen. Bei sorgfältig ausgeführter Elektrolyse lassen sich dennoch Standardabweichungen von 3 bis 5 % erzielen [35]. Die geringere Genauigkeit fällt aber bei der Bestimmung sehr kleiner Mengen nicht entscheidend ins Gewicht, vor allem da hier die besprochenen Verfahren allen anderen weit überlegen sind. Wie Tabelle 3 zeigt, sind Analysen von 10^{-6} bis 10^{-9} m Lösungen möglich. Dies bedeutet eine Bestimmungsgrenze von weniger als 10^{-9} g, da ein Volumen von 1 ml zur Bestimmung ausreicht. Die Empfindlichkeit dieser Verfahren wird im allgemeinen nicht durch meßtechnische Möglichkeiten begrenzt, sondern durch den Leerstrom der Grundlösung, in dem kleinere Auflösungsströme nicht mehr sicher zu erkennen sind. Die Verwendung stationärer Elektroden gestattet aber jetzt die erfolgreiche Anwendung von Differentialverfahren, die, zwar schon früh für die polarographische Analyse vorgeschlagen [45], infolge der schwer zu beseitigenden Unregelmäßigkeiten der beiden Tropfelektroden bisher nur wenig angewandt wurden.

Abb. 15 zeigt das Schaltbild einer Differentialanordnung. In der einen Zelle befindet sich die Analysenlösung, in der an-

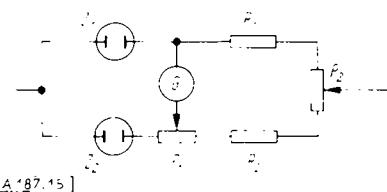


Abb. 15. Schaltbild einer Differentialanordnung. Z_1, Z_2 Zellen; R_1, R_2 Zellwiderstand; P_1, P_2 Potentiometer; Galvanometer.

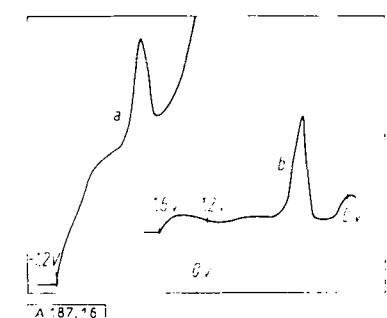


Abb. 16. Wirkungsweise der Differentialschaltung. 0,02 μg Cd/ml; 0,1 n (angesäuerte) NaCl-Lösung; Elektroden: amalgamierte Pt-Elektroden; a) ohne Differentialschaltung, b) mit Differentialschaltung.

[45] G. Semerano u. L. Riccoboni, Gazz. chim. ital. 72, 297 (1942).

deren die reine Grundlösung. Beide Zellen arbeiten mit gleich großen Elektroden. Die beiden Vergleichselektroden müssen identische Potentiale und gleichen Innenwiderstand haben. Kleine Unterschiede der beiden Zellen lassen sich mit den Potentiometern P1 und P2 abgleichen. Ein weiterer Vorteil der Differentialanordnung besteht darin, daß bei sorgfältig abgeglichenen Zellen die durch Verunreinigungen der Grundlösung bedingten Ströme sich gegenseitig aufheben, wodurch an die Reinheit der Grundlösung geringere Anforderungen zu richten sind. Abb. 16 zeigt die Wirkungsweise der Differentialschaltung. Der ursprünglich vorhandene steile Grundstromanstieg wird durch den der Vergleichszelle kompensiert. Kleine Spaltenströme sind jetzt wesentlich besser zu erkennen und auszuwerten.

IV. Analytische Anwendungen

Tabelle 3 enthält die bisher bekannt gewordenen analytischen Anwendungen der inversen Polarographie und Voltammetrie. Wenigstens 15 Metalle und mehrere Anionen sind bestimmbar, obwohl die volle Leistungsfähigkeit dieser Verfahren noch lange nicht ausgeschöpft ist.

Element	Verfahren [a]	Lit.
Pb	II	[8, 10, 13, 46, 47]
	V	[18]
	VI	[21]
	VII	[25]
Cd	II	[8–13]
	V	[18]
	VI	[21]
	VII	[24]
Zn	II	[9, 11]
	V	[18]
	VII	[24]
Cu	II	[8, 10, 11, 13]
	V	[18]
	VI	[21]
Tl	II	[8–10, 12, 13]
	IV	[17]
	V	[18]
Bi	II	[10, 12, 13]
	V	[18]
In	II	[10]
	V	[18]
Sb	II	[10]
Ni	II	[54]
	VII	[37]
Sn	II	[10, 53]
	V	[18]
Ag	VII	[23]
Ba	V	[18]
Sr	V	[18]
Na	V	[18]
K	V	[18]
NH_4^+	V	[18]
Cl ⁻	II, III, VII	[34, 40]
J ⁻	III, VII	[40]

Tabelle 3. Analytische Anwendungen der inversen Polarographie und Voltammetrie

[a] Vgl. Tabelle 2.

[46] E. N. Vinogradova u. G. V. Prokhorova, Savodskaja Laboratorija 26, 41 (1960).

[47] A. G. Stromberg u. V. E. Gorodovskykh, Savodskaja Laboratorija 26, 46 (1960).

Zur Analyse von reinstem Zink [10] wird dieses in 10 n HCl gelöst und nach Verdünnen auf etwa 1,5 n HCl direkt bei 0,8 V an einer stationären Hg-Elektrode (hängender Quecksilber-Tropfen [14]) elektrolysiert. Pb, Cd, Sb und In können in Konzentrationen bis zu $10^{-6}\%$ bestimmt werden. Ähnlich wird bei der Analyse von Uransalz-Lösungen [13] vorgegangen, die einfach zur Grundlösung (0,1 m K_2CO_3) zugegeben und auf Schwermetalle (10^{-5} bis $10^{-6}\%$ Cd, Pb, Tl, Bi und Cu) analysiert werden können. Die Bestimmung des Thalliums in Salzen und Kaliummineralien ist nach Lösen und Zugabe von Titriplexlösung in Gehalten von $10^{-6}\%$ möglich [12]. Zur Analyse organischer Substanzen auf Thallium [48] wird nach dem nassen Aufschluß mit Bromid extrahiert, der Äther-Rückstand zerstört (H_2SO_4 – H_2O_2) und nach Aufnehmen mit Grundlösung das Thallium voltammetrisch oder chronopotentiometrisch [17] bestimmt. Gehalte von 10^{-6} – $10^{-8}\%$ Thallium konnten so bestimmt und der natürliche Thalliumgehalt verschiedener biologischer Materialien [49] ermittelt werden.

Bei der Analyse von Kalium-Mineralien zeigte sich [50], daß infolge der hohen Empfindlichkeit der Methode die bei höheren Tl-Gehalten ($10^{-5}\%$) zur Bestimmung ausreichenden kleinen Einwaagen keine wahren Durchschnittswerte mehr ergeben. Tabelle 4 zeigt dies für einen Sylvinit, bei dem sowohl kleine Probemengen (50 mg) vom Stück abgebrochen als auch größere Mengen des gleichen gepulverten Minerals analysiert wurden. Die Streuungen liegen weit außerhalb der Fehlergrenzen des Verfahrens und können nur durch Inhomogenitäten des Probematerials erklärt werden. Die Schwierigkeit, wenn nicht Unmöglichkeit, einen wahren Probedurchschnitt für Mikroanalysen zu erhalten, wird auch durch dieses Beispiel belegt.

Einwaage	Thallium (%)	Mittelwert (%)
66,5 mg	$0,4 \cdot 10^{-5}$	
67,9 mg	$0,9 \cdot 10^{-5}$	
59,9 mg	$0,9 \cdot 10^{-5}$	$0,94 \cdot 10^{-5}$
57,7 mg	$1,5 \cdot 10^{-5}$	
61,1 mg	$1,0 \cdot 10^{-5}$	
5 g	$0,8 \cdot 10^{-5}$	
5 g	$0,8 \cdot 10^{-5}$	$0,8 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 4. Voltammetrische Bestimmung des Thalliums in Sylvinit

In biologischem Material wurden ferner (invers)oszillo-polarographisch Pb, Cu und Zn bestimmt [20]. Ferner liegt eine Arbeit zur Bestimmung des Bleis in Blut vor [51]. Das als Fungizid wichtige Triphenylzinnacetat wird nach extraktiver Abtrennung aus dem Pflanzenmaterial [52] und Mineralisieren des Extraks voltammetrisch an einer stationären Hg-Elektrode bestimmt. $0,2 \mu\text{g}$ Sn/25 ml lassen sich ermitteln [53]. Zur Bestimmung der Halogenide, besonders Chlorid, in Uransulfat-Lösungen wird das kathodische „Stripping“-Verfahren an einer Hg-Elektrode vorgeschlagen [34]. Nach Zusatz von Citronensäure zur Überführung des Urans in den Citrat-Komplex können noch $0,2 \mu\text{g}$ Cl^- /ml bestimmt werden.

[48] H. Eschnauer u. R. Neeb, Z. Lebensmittel-Unters. und -Forsch. 112, 275 (1960).

[49] W. Geilmann, K. Beyermann, K. H. Neeb u. R. Neeb, Biochem. Z. 333, 62 (1960).

[50] R. Neeb, unveröffentl.

[51] O. Rottová-Kloubková u. R. Kalvoda: Pracovní Lekarství 12, 20 (1960) (Analyst. Abstr. 7, 5349 (1960)).

[52] S. Gorbach u. R. Bock, Z. analyt. Chem. 163, 429 (1958).

[53] P. Nangniet u. P. H. Martens, Analyt. chem. Acta 24, 276 (1961).

V. Störungen

Auf einige Störmöglichkeiten, die durch die hohen Konzentrationen der zu bestimmenden Elementen auf der Arbeitselektrode nach der Anreicherungselektrolyse bedingt und die besonders für Quecksilber als Elektrodenmaterial näher untersucht sind, soll wegen der Bedeutung für die praktische Analyse eingegangen werden. Diese Störungen, die meist den Auflösungsstrom verringern oder sogar die Wiederauflösung des Metalls verhindern können, haben im wesentlichen drei Ursachen:

1. Die Bildung intermetallischer Verbindungen,
2. die Veränderung der Diffusionsbedingungen in Amalgamen hoher Konzentrationen,
3. Verdrängungsreaktionen an der Amalgamoberfläche.

Nach der elektrolytischen Abscheidung an Quecksilber können die Metalle mit dem Quecksilber selbst oder vor allem mit gleichzeitig abgeschiedenen Lösungspartnern intermetallische Verbindungen bilden. Die Bildung solcher Verbindungen mit Quecksilber selbst ist als Störung bis jetzt nur für Co, Ni und Fe beschrieben [54].

Bei der voltammetrischen Auflösung der Amalgame dieser Elemente treten anodische Stromspitzen auf (beim Kobalt bis zu vier), die zum Teil positiver liegen, als es dem Standardpotential der Metalle entspricht und die der Bildung intermetallischer Verbindungen mit Hg zugeschrieben werden. Abb. 17 zeigt diese Erscheinungen beim Nickel, das besonders nach Altern des Amalgams eine scharf ausgeprägte Stromspitze bei + 0,22 V gibt, die zur Bestimmung des Elementes noch in 10⁻⁷ m Lösungen geeignet ist [54, 55]. Die Zusammensetzung der Grundlösung scheint die Wiederauflösung schwer

oxydierbarer Amalgame merklich zu beeinflussen. In KCNS-Lösungen z. B. soll das Nickel bereits vor dem Quecksilber vollständig oxydiert werden [56].

Bei der gleichzeitigen Abscheidung mehrerer Elemente können diese untereinander durch Bildung intermetallischer Verbindungen reagieren. Ihre Bildung zeigt sich einmal in der Herabsetzung der Oxydationsströme der reinen Metallamalgame, zum anderen im Auftreten neuer Oxydationsströme bei anderen, meist positiveren Potentialen, die von der Wiederauflösung der gebildeten intermetallischen Verbindung herrühren.

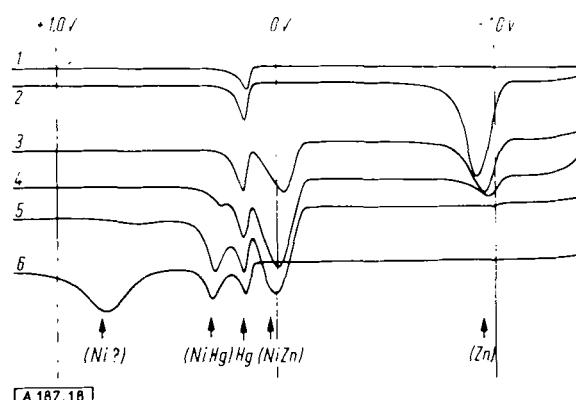


Abb. 18. Voltammetrische Kurven bei der Auflösung gemischter Ni-Zn-Amalgame. Hängende Quecksilbertropfen-Elektrode; 2 min Elektrolyse bei -1,4 V; Grundlösung: 0,1 m KCl.

	Konzentration: ZnSO ₄	NiSO ₄
Kurve 1
2	5·10 ⁻⁴ m	-
3	5·10 ⁻⁴ m	2·10 ⁻⁴ m
4	5·10 ⁻⁴ m	4·10 ⁻⁴ m
5	5·10 ⁻⁴ m	6·10 ⁻⁴ m
6	-	4·10 ⁻⁴ m

(Nach W. Kemula, Z. Galus u. Z. Kublik, Bull. Acad. Polon. Sci. Cl. III 6, 661 (1958).)

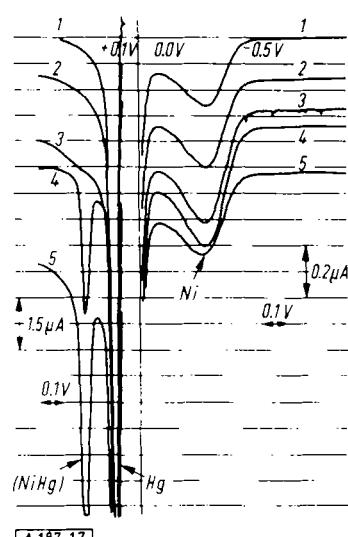


Abb. 17. Voltammetrische Kurven bei der Auflösung von Nickelamalgamen. 0,1 n KCl + 10⁻⁴ n NiCl₂; hängende Quecksilbertropfen-Elektrode; Elektrolysezeit: 1. 1 min; 2. 2 min; 3. 4 min; 4. 6 min; 5. 8 min. (Nach W. Kemula u. Z. Galus, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III 7, 732 (1959).)

[54] W. Kemula u. Z. Galus, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl III 7, 729 (1959).

[55] W. Kemula, Z. Galus u. Z. Kublik, Nature (London) 182, 1228 (1958).

Die Verhältnisse bei der Bestimmung des Zinks neben Nickel zeigt Abb. 18 [57]. Man erkennt, daß die Spitzenhöhe des Zinks durch die Anwesenheit von Nickel herabgesetzt wird, wobei gleichzeitig durch die Oxydation der Verbindung NiZn bei -0,1 V eine neue Stromspitze auftritt.

Folgende Systeme wurden voltammetrisch am hängenden Quecksilber-Tropfen untersucht [58]: Zn/Cu; Cu/Ni; Mn/Cu; Ni/Cr; Ni/Mn; Mn/Fe; Co/Ni; As/Cu; Ni/Sn; Ni/Sb; Ag/Cd; Cd/Cu; Au/Zn. Die häufig zu erwartenden Störungen durch Bildung intermetallischer Verbindungen beschränkt die Anwendbarkeit dieser Verfahren. Durch Wahl geeigneter Grundlösungen, Elektrolysebedingungen und evtl. vorausgehender chemischer Trennungen lassen sich in vielen Fällen diese Störungen beseitigen.

Eine ähnliche Störung durch Bildung intermetallischer Verbindungen ist bei Verwendung von amalgamierten Platin-Drähten bzw. an Platin- oder Gold-Drähten aufgehängten Quecksilbertropfen als Elektrode dadurch

[56] J. T. Porter u. W. D. Cooke, J. Amer. chem. Soc. 77, 1481 (1955).

[57] W. Kemula, Z. Galus u. Z. Kublik, Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III 6, 661 (1958).

[58] W. Kemula, in J. S. Longmuir: Advances in Polarography, Pergamon Press, London 1960, Bd. 1, 105.

möglich, daß Gold und Platin in Quecksilber etwas löslich sind und mit abgeschiedenen Metallen Verbindungen eingehen können [59–61]. So verhindern bereits 0,001 % Gold in Quecksilber die Oxydation verdünnter Zinkamalgame, da sich beständiges AuZn bildet [61]. Geringere Gold-Konzentrationen sind ohne Einfluß. Bei der Cd-Bestimmung stören erst Gold-Gehalte über 0,01 % [59]. Ähnlich verhält sich Platin [60]. Mit Quecksilber überzogene Platin-Elektroden sind daher im Prinzip verdünnte Pt-Amalgamelektroden wechselnder Pt-Konzentration. Die Bestimmung des Antimons, Zinns und Zinks mit derartigen Elektroden wird durch das gelöste Platin merklich gestört [60]. Pb, Cd, Cu und Tl bilden unter diesen Umständen keine intermetallischen Verbindungen und können daher ohne Störung bestimmt werden.

Auf die Bedeutung voltammetrischer Methoden für das Studium der Bildungskinetik und Zusammensetzung intermetallischer Verbindungen [58] sei hier nur kurz hingewiesen.

[59] W. Kemula, Z. Kublik u. Z. Galus, *Nature (London)* 184, 56 (1959).

[60] W. Kemula, Z. Galus u. Z. Kublik, *Bull. Acad. Polon. Sci., Cl III* 7, 723 (1959).

[61] W. Kemula, Z. Galus u. Z. Kublik, *Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III* 7, 613 (1959).

Veränderungen der Diffusionsbedingungen im Quecksilber bei hoher Konzentration der abgeschiedenen Metalle sind in einigen Fällen beobachtet, aber als allgemeine Störungsmöglichkeit bisher noch wenig untersucht worden. Besonders die mit Quecksilber reagierenden Elemente Fe, Co, Ni (s. o.) dürfen, falls sie in größeren Mengen vorliegen, die Diffusion auch solcher Elemente, die keine intermetallischen Verbindungen bilden, stören. Bei der oszillopolarographischen Bestimmung des Kupfers entstehen z. B. in Anwesenheit von viel Eisen wesentlich kleinere Einschnitte als in reinen Kupfer-Lösungen [18]. Nach Verhinderung der Eisen-Abscheidung durch Zusatz von Komplexbildnern zur Grundlösung erhält man wieder die ursprüngliche Spitzenhöhe.

Reaktionen an der Amalgamoberfläche können zu Veränderungen der Oberflächenkonzentration der zu bestimmenden Elemente im Amalgam führen, wodurch ebenfalls wieder veränderte Auflösungsströme erhalten werden. Bei der (invers)oszillopolarographischen Bestimmung des Cadmiums und Zinks in Uransalzen entstehen in UO_2^{2+} -Lösungen um 25 bis 50 % niedrigere Einschnitte als in Lösungen des vierwertigen Kations U^{4+} . Die Oxydation der Amalgame durch das Uran-Ion neben ihrer elektrolytischen Oxydation wird dafür verantwortlich gemacht [18]. Bei Messung der Auflösungsströme gemischter Zn-Tl-Amalgame (als stationäre Elektroden) erhält man für das Tl wesentlich höhere Ströme als mit reinen Tl-Amalgamelektroden, da durch die Verdrängungsreaktion $2 Tl^+ + Zn \rightarrow 2 Tl + Zn^{2+}$ die Oberflächenkonzentration des Thalliums erhöht wird, wodurch sich die höheren Diffusionsströme für das Thallium erklären lassen [32].

Eingegangen am 10. August 1961 [A 187]

ZUSCHRIFTEN

Katalytische Hydroxylierung von 12a-Desoxy-tetracyclinen

Von Prof. Dr. H. Muxfeldt, cand. chem. G. Buhr und cand. chem. R. Bangert

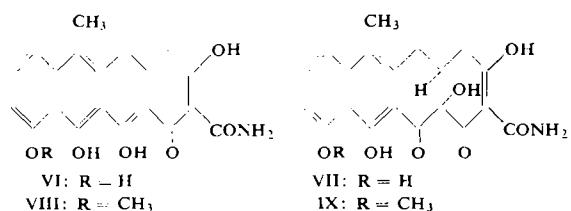
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Braunschweig und Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, Wisc., USA

Die Einführung der allen Tetracyclinen eigenen tertiären 12a-OH-Gruppe gelingt mit Perbenzoësäure in geringer Ausbeute [1], mit Natriumnitrit [2] oder mikrobiologisch [3]. Wir fanden, daß sich 12a-Desoxy-tetracycline mit Edelmetall-Katalysatoren und Sauerstoff hydroxylieren lassen [4]. Aus Desdimethylamino-12a-desoxy-tetracyclin (I) erhielten wir mit frisch vorhydriertem Platinoxyd und Sauerstoff in befriedigender Ausbeute kristallisiertes Desdimethylamino-tetracyclin (II). Daneben entsteht in geringer Ausbeute Desdimethylamino-11a-hydroxy-12a-desoxy-tetracyclin [Fp = 266–268 °C; $\lambda_{\max} = 326 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 19400$) und $261 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 18700$) in 0,01 N methanol. HCl; $\lambda_{\max} = 346–347 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 23800$) und $256–257 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 12400$) in 0,1 M methanol. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Lösung.

Ein nach Green und Boothe dargestelltes 12a-Desoxy-tetracyclin [5] lieferte bei der Oxydation mit Platin oder Palladium und Sauerstoff in Dimethylformamid neben einer 11a-

Hydroxy-Verbindung kein Tetracyclin (III) [6], sondern 4-epi-Tetracyclin (IV). Offenbar war das Ausgangsmaterial also 12a-Desoxy-4-epi-tetracyclin (V).

Aus Desdimethylamino-12a-desoxy-anhydro-tetracyclin (VI) entsteht bei der platinkatalysierten Oxydation Desdimethylamino-anhydro-tetracyclin (VII) als einziges kristallisiertes Produkt in erheblich besserer Ausbeute als (IX) bei der Oxydation von (VIII) mit Perbenzoësäure [1].



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie den Farbwerken Hoechst AG. danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit mit Sachmitteln. Unser Dank gilt weiterhin Dr. A. Soeder für die papierchromatographische Untersuchung der Reaktionsprodukte.

Eingegangen am 22. Januar 1962 [Z 208]

[1] H. Muxfeldt u. A. Kreutzer, *Naturwissenschaften* 46, 204 (1959); *Chem. Ber.* 94, 881 (1961).

[2] C. E. Holmlund, W. W. Andres u. A. J. Shay, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 4748 (1959).

[3] C. E. Holmlund, W. W. Andres u. A. J. Shay, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 4750 (1959).

[4] Ähnliche Ergebnisse wurden in den Medical Research Laboratories der Chas. Pfizer and Co., Inc. erarbeitet. K. J. Brunings, Privatmitteilung.

[5] A. Green u. J. H. Boothe, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 3950 (1960).

[6] Konfiguration von III analog der von S. Hirokawa, Y. Okaya, F. M. Lovell u. R. Pepinski, *Abst. Amer. Cryst. Assoc. Meeting, Cornell Univ., July 1959*, S. 44, für Aureomycin angegebenen.

