

187. Mehrstufige Polarogramme II¹⁾

von P. Rüetschi und G. Trümpler.

(26. V. 52.)

1. Zur Theorie der Wasserstoffionenverarmung.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit²⁾ wurde gezeigt, dass alle an der tropfenden Quecksilberelektrode reduzierbaren organischen Stoffe in ungenügend gepufferter Lösung ein zwei- oder mehrstufiges Polarogramm ergeben können. An der Elektrodenoberfläche tritt in einer solchen Lösung mit zunehmendem Reduktionsstrom eine starke Wasserstoffionenverarmung auf, was die Mehrstufigkeit verursacht³⁾. Mit Hilfe der Vorstellung eines dünnen Reaktionsraumes an der Elektrodenoberfläche und einer Diffusionsbrücke, welche das Innere der Lösung abgrenzt, gelingt es, Formeln zu finden, die eine quantitative Berechnung mehrstufiger Stromspannungskurven erlauben. Zur Ableitung dieser Formeln wird für die Zu- und Wegdiffusion sämtlicher Ionensorten die *Ilkovic'sche* Diffusionsgleichung verwendet. Obwohl die Anwesenheit eines Leitelektrolyten vorausgesetzt ist, die einzelnen Ionen also unabhängig voneinander diffundieren, erscheint dieses Vorgehen von einem strengen theoretischen Standpunkt aus unkorrekt. Setzen wir den einfachen Fall, dass neben dem reduzierbaren Stoff R eine geringe Menge einer schwachen einbasischen Puffersäure AH anwesend ist. Die schneller zur Elektrode diffundierenden H-Ionen werden nun aber offensichtlich nicht erst im Reaktionsraum, sondern schon auf dem Weg zur Elektrode mit den langsameren A-Ionen fortlaufend eine Gleichgewichtseinstellungsreaktion aufrechterhalten. Ob unter solchen Umständen die *Ilkovic'sche* Diffusionsgleichung gültig bleibt, steht von vornherein keineswegs fest. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die mit ihrer Hilfe berechneten theoretischen Stromspannungskurven gut mit den experimentellen übereinstimmen.

Wenn wir nur die Ausbildung der ersten Stufe betrachten, also die Wasserstofflieferung aus freien H-Ionen und aus undissoziierter Säure, so hat die Anwendung der *Ilkovic'schen* Gleichung schon deshalb eine gewisse Berechtigung, weil in den meisten praktischen Fällen entweder der Anteil der freien H-Ionen (starke Puffersäuren) oder derjenige der undissozierten Moleküle (schwache Puffersäuren)

¹⁾ Vorläufige Mitteilung aus der Promotionsarbeit von P. Rüetschi.

²⁾ P. Rüetschi & G. Trümpler, Helv. 35, 1021 (1952).

³⁾ Vgl. z. B. auch Stackelberg, Polarographische Arbeitsmethoden, S. 324, Walter de Gruyter, Berlin 1950.

stark überwiegt. Bei vollständiger Dissoziation lässt sich für die zu-diffundierenden H-Ionen ohne weiteres die Ilkovic-Gleichung verwenden. Liegt praktisch nur undissozierte Säure vor, muss zusätzlich die Bedingung einer unendlich schnellen Umwandlungsreaktion $AH \rightarrow A + H$ an der Elektrodenoberfläche gestellt werden. Verläuft die Umwandlungsreaktion langsamer, muss mit einer andern Gleichung gerechnet werden, wie im folgenden kurz gezeigt werden soll.

Der Verbrauch an Puffersäure zur Bildung von H-Ionen an der Elektrodenoberfläche beträgt:

$$dn_{AH} = k_r \cdot \mu \cdot 10^{-3} \cdot (AH)_x = 0 dt. \quad (1)$$

dn_{AH} = Anzahl Mole Puffersäure, die in dt sek./cm² verbraucht werden.

k_r = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (sek⁻¹).

(AH) = Konzentration der undissozierten Puffersäure (Mol/l).

μ = Dicke des Reaktionsraumes (cm).

x = Entfernung von der Elektrodenoberfläche (cm).

Die Menge der zudiffundierenden Puffersäure ist proportional dem Diffusionskoeffizienten D_{AH} und dem Konzentrationsgradienten $\delta(AH)/\delta x$ an der Elektrodenoberfläche:

$$dn_{AH} = D_{AH} 10^{-3} \left(\frac{\delta(AH)}{\delta x} \right)_{x=0} dt. \quad (2)$$

Durch Kombination von (1) und (2) erhält man:

$$D_{AH} \left(\frac{\delta(AH)}{\delta x} \right)_{x=0} = k_r \mu (AH)_{x=0}. \quad (3)$$

Die Lösung der linearen Diffusionsgleichung für AH unter der Randbedingung (3) ergibt für den Strom¹⁾:

$$i = 0,85 \cdot F \cdot m^{2/3} \cdot t^{2/3} \cdot 10^{-3} (AH)_a \cdot k_r \cdot \mu \left[1 - \Phi \left(k_r \mu \sqrt{\frac{t}{D}} \right) \right] e^{k_r^2 \mu^2 \cdot \frac{t}{D}}. \quad (4)$$

F = Faraday'sche Zahl (96500 Coul),

m = Ausflussgeschwindigkeit (g/sek),

$(AH)_a$ = Konzentration im Innern der Lösung (= einheitliche Anfangskonzentration),

$$\Phi \left(k_r \mu \sqrt{\frac{t}{D}} \right) = \text{Fehlerintegral} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-z^2} dz.$$

Gleichung (4) geht in die gewöhnliche Ilkovic'sche Diffusionsgleichung über, wenn $k_r \rightarrow \infty$ gesetzt wird. Die konstanten Größen nehmen wir voraus und fassen sie in κ zusammen:

$$\lim_{k_r \rightarrow \infty} i = \lim_{k_r \rightarrow \infty} \kappa \cdot \frac{\left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-z^2} dz \right)}{(k_r \mu)^{-1} \cdot e^{-(k_r \mu)^2 \cdot \frac{t}{D}}}.$$

¹⁾ Ein analoges Problem ist von P. Delahay behandelt worden, dessen Lösung wir übernehmen. P. Delahay, Am. Soc. 73, 4944 (1951).

Wir leiten nun Zähler und Nenner ab nach $(k_r \mu \sqrt{t/D}) = u$ und erhalten:

$$\lim_{k_r \rightarrow \infty} i = \propto \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi} \sqrt{t}} .$$

Nach Integration über die Tropfzeit und Multiplikation mit dem *Ilkovic*-Faktor $\sqrt{7/3}$, der die Anwendung der linearen Diffusionsgleichung korrigiert, ergibt sich:

$$i = 0,627 \cdot 10^{-3} m^{2/3} t^{1/6} F D_{AH}^{1/2} (AH)_{a\#} \quad (5)$$

Dies ist die bekannte *Ilkovic*-Gleichung.

Da Ionengleichgewichte sich im allgemeinen sehr rasch einstellen, ist die obige Ableitung zulässig. Es wird so verständlich, warum die mit der *Ilkovic*-Gleichung berechneten Stromspannungskurven mit den experimentellen gut übereinstimmen. In den folgenden Experimenten wird gezeigt, in welchem Masse diese Übereinstimmung vorhanden ist, wenn mit den in der ersten Arbeit abgeleiteten Gleichungen¹⁾

$$i = k \cdot D_H^{1/2} \cdot [(H) - (H)_0] + k \cdot D_{AH}^{1/2} \cdot [(AH) - (AH)_0] + k \cdot D_{OH}^{1/2} \cdot [(OH)_0 - (OH)], \quad (6)$$

$$i = k \cdot D_H^{1/2} \cdot [(H) - (H)_0] + k \cdot D_{AH}^{1/2} \cdot c \cdot K \frac{(H) - (H)_0}{[K + (H)] [K + (H)_0]} + k \cdot D_{OH}^{1/2} \cdot P_w \cdot \frac{(H) - (H)_0}{(H) \cdot (H)_0} \quad (7)$$

gerechnet wird. Dabei bedeutet:

$$k = F \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot 0,627 \cdot 10^{-3},$$

c = analytische Gesamtkonzentration der Puffersubstanz,

K = Dissoziationskonstante der Puffersäure,

Pw = Löslichkeitsprodukt des Wassers.

Experimenteller Teil.

Wie in der früheren Arbeit diente Azobenzol als Untersuchungsbeispiel. Auch die Versuchsbedingungen sind dieselben. Die Polarogramme sind bei 20° aufgenommen. Der Sauerstoff wurde mittels Durchleiten von Stickstoff entfernt. Als Leitelektrolyt enthalten die untersuchten Lösungen 0,25-n. KCl. Gelatine diente als Maximumunterdrücker. Die Tropfzeit in der untersuchten Lösung, ohne angelegte Spannung, betrug 2,60 sek, die Ausflussgeschwindigkeit $1,75 \cdot 10^{-3}$ g/sec, die *Ilkovic*-Konstante somit $k = 1,03$. Der Diffusionsstrom einer $5 \cdot 10^{-4}$ -m. Lösung betrug $18,6 \cdot 10^{-7}$ Amp. Für die Diffusionskonstante des Azobenzols wurde der polarographisch bestimmte Wert $3,24 \cdot 10^{-6}$ cm²/sek verwendet. Die pH-Werte der Lösungen wurden mit einer Glaselektrode und einem Metrohm pH-Meter gemessen. Da die untersuchten Lösungen Alkohol und Gelatine enthalten, ist diese pH-Messung mit einem systematischen Fehler behaftet. Dieser wirkt sich bei den Berechnungen wenig aus, wenn die Puffersäure praktisch in undissoziierter Form vorliegt.

Prüfung von Gleichung (6). Fig. 1 zeigt zweistufige Polarogramme von Azobenzol bei Anwesenheit einer kleinen Menge Essigsäure, Fig. 2 die theoretische und experimentelle pH-Abhängigkeit der Stufenhöhe. Zur Berechnung dienten folgende Werte für die Diffusionskonstanten (bei 20° C):

$$D_H = 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sek} \quad D_{OH} = 4,7 \cdot 10^{-5}; \quad D_{AH} = 3,6 \cdot 10^{-6}.$$

Der aus dem Wasser stammende Anteil für die Ausbildung der vorderen Stufe kann vernachlässigt werden.

¹⁾ P. Rüetschi & G. Trümpler, Helv. 35, 1021 (1952).

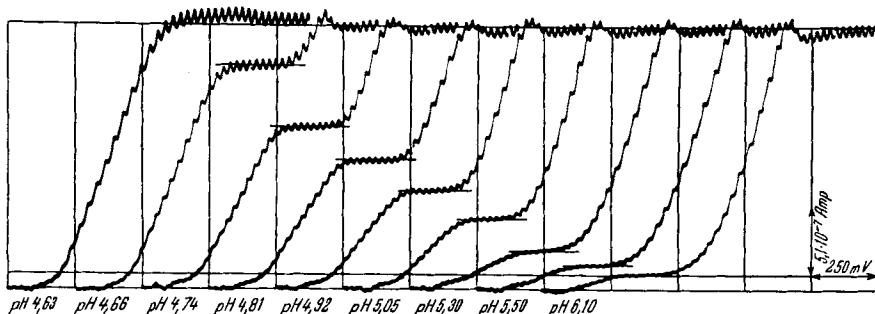


Fig. 1.

Polarogramme von Azobenzol, $5 \cdot 10^{-4}$ -m., bei ungenügender Pufferung durch Essigsäure. Elektrolytzusammensetzung: 10 cm^3 Azobenzol 10^{-3} -m. in Alkohol, 5 cm^3 1-n. KCl (pro Liter 0,5 g Gelatine enthaltend), 5 cm^3 Essigsäure der Konzentration c (c = Essigsäurekonzentration in der fertigen Lösung). Die Kurven beginnen bei 0 Volt gegen die 1-n. Kalomelelektrode.

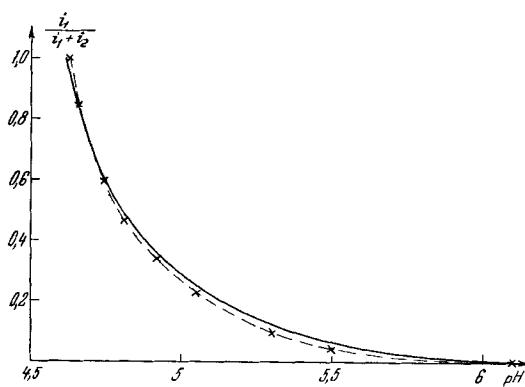


Fig. 2.

Theoretische (ausgezogene Kurve) und experimentelle (punktzierte Kurve) Abhängigkeit des Säure-Diffusionsstromes vom pH, wenn neben $5 \cdot 10^{-4}$ -m. Azobenzol Essigsäure der Konzentration c vorhanden ist.

Die folgende Tab. gibt die Zahlenwerte zu Fig. 2.

c	pH	(H)	(AH)	i
$8 \cdot 10^{-4}$	4,63	$2,35 \cdot 10^{-5}$	$7,76 \cdot 10^{-4}$	$17,41 \cdot 10^{-7}$
7	4,66	2,19	6,78	15,34
5	4,74	1,82	4,82	11,16
4	4,81	1,55	3,84	9,00
3	4,92	1,20	2,88	6,78
2	5,05	$8,91 \cdot 10^{-6}$	1,91	4,59
1	5,30	5,01	$9,50 \cdot 10^{-5}$	2,33
$5 \cdot 10^{-5}$	5,50	3,16	4,68	1,22
0	6,10	$7,95 \cdot 10^{-7}$	0	0,07

Bei der Berechnung zeigt sich, dass die aus dem Massenwirkungsgesetz ohne Berücksichtigung der Aktivitäten bestimmte Dissoziationskonstante stark konzentrationsabhängig ist. Die Konzentrationsabhängigkeit von K ist in Fig. 3 dargestellt.

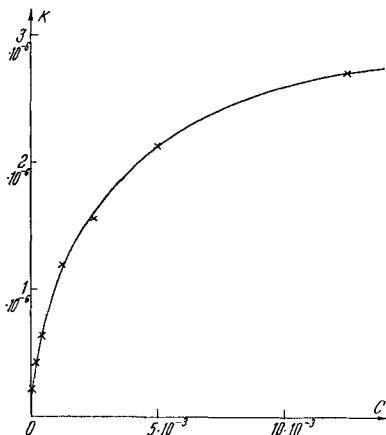


Fig. 3.

Konzentrationsabhängigkeit der Dissoziationskonstanten. In einer Lösung, hergestellt aus 10 cm^3 Azobenzol 10^{-3}-m . in Alkohol, 5 cm^3 1-n. KCl (pro Liter 0,5 g Gelatine enthaltend) und 5 cm^3 Essigsäure der Konzentration 4c, wurde das pH mit einer Glaselektrode gemessen und hieraus mit der Formel $K = (H)^2/[c - (H)]$ die Dissoziationskonstante ohne Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten berechnet.

Da das Massenwirkungsgesetz in seiner einfachen Form versagt, ist zu erwarten, dass Gleichung (7) uns die pH-Abhängigkeit der Stufenhöhe nur angenähert wiedergeben kann, wenn ein konstanter Wert für K eingesetzt wird.

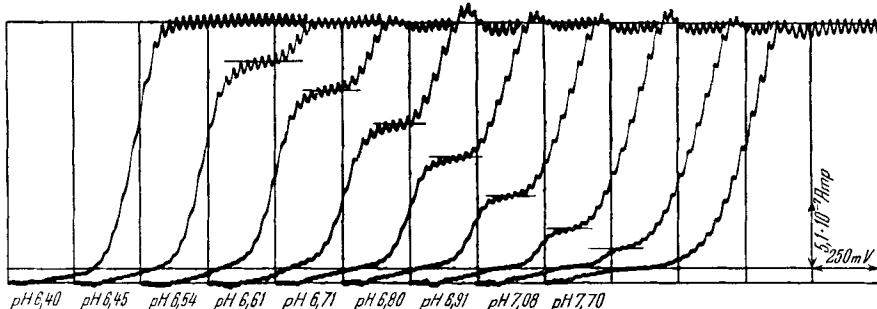


Fig. 4.

Polarogramme von $5 \cdot 10^{-4}\text{-m}$. Azobenzol, bei ungenügender Pufferung durch Essigsäure-Acetat. Elektrolytzusammensetzung: 10 cm^3 Azobenzol 10^{-3}-m . in Alkohol, 5 cm^3 1-n. KCl (pro Liter 0,5 g Gelatine enthaltend), 5 cm^3 Essigsäure-Acetat-Puffer. (Dieser Puffer wurde hergestellt, indem man zu 10 cm^3 Essigsäure 0,1-n. eine wechselnde Menge (9 bis $9,9 \text{ cm}^3$) 0,1-n. NaOH zufügte und nachher mit Wasser auf 20 cm^3 auffüllte, um die Gesamtkonzentration konstant zu halten.) Die Kurven beginnen bei 0 Volt gegen die 1-n. Kalomelelektrode.

Prüfung von Gleichung (7). Fig. 4 zeigt Polarogramme von Azobenzol, wenn Essigsäure-Acetat-Puffer zugegen ist in einem pH-Bereich, wo Essigsäure nur noch in

polarographischer Konzentration vorliegt. Die nach (7) berechnete und die experimentell gefundene pH-Abhängigkeit ist in Fig. 5 dargestellt.

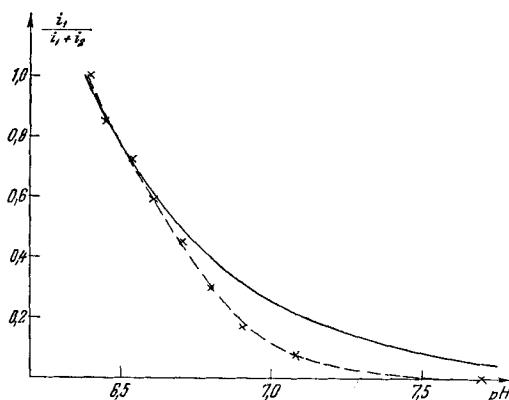


Fig. 5.

Theoretische (ausgezogene Kurve) und experimentelle (punktierter Kurve) Abhängigkeit des Säure-Diffusionsstromes vom pH, wenn neben $5 \cdot 10^{-4}$ -m. Azobenzol Essigsäure-Acetat-Puffer der Konzentration 0,0125-m. vorhanden ist.

Für die Dissoziationskonstante wurde $5,1 \cdot 10^{-6}$ eingesetzt. Da das Massenwirkungsgesetz in der vorliegenden wässrigen-alkoholischen Lösung versagt, ist die Bezeichnung „Dissoziationskonstante“ eigentlich unzureichend. Wir verstehen unter K hier eine Rechnungsgröße, ermittelt aus $[H] \cdot [A]/[AH]$. Die Prüfung von Gl. (6) und Gl. (7) würde somit vorteilhafter in einer rein wässrigen Lösung vorgenommen. Wegen der gleichbleibenden Konzentration $c = 0,0125$ -m. dürfte K ungefähr konstant bleiben. Die Konzentrationsabhängigkeit von K erklärt, warum die Zweistufigkeit in Fig. 1 und in Fig. 4 nicht im gleichen pH-Bereich auftritt. Die Zahlenwerte zu Fig. 5 sind in der folgenden Tab. zusammengestellt.

cm ³ NaOH	pH	(H)	i nach (7)
9,0	6,40	$3,98 \cdot 10^{-7}$	$17,78 \cdot 10^{-7}$
9,1	6,45	3,55	15,95
9,2	6,54	2,88	13,14
9,3	6,61	2,45	11,24
9,4	6,71	1,95	9,03
9,5	6,80	1,58	7,37
9,6	6,91	1,23	5,77
9,7	7,08	$8,32 \cdot 10^{-8}$	3,95
9,9	7,70	2,00	0,96

Einfluss der Dissoziationskonstanten. In Fig. 6 sind mehrstufige Polarogramme von Azobenzol dargestellt, wie sie beim Zusatz von Säuren mit verschiedenen Dissoziationskonstanten entstehen, in Fig. 7 die entsprechenden berechneten Kurven. In der vorliegenden wässrig-alkoholischen Lösung ist das Ionenprodukt des Wasser bedeutend kleiner als $0,75 \cdot 10^{-14}$, der Wert in reinem Wasser bei 20°. Dies muss bei der Berechnung berücksichtigt werden, sonst liegt die hintere Stufe bei zu positiven Poten-

tialen, wie sich in der früheren Arbeit gezeigt hat. Es wurde der abgeschätzte Wert $P_w = 0,75 \cdot 10^{-16}$ verwendet, der die Stufen ungefähr auf die experimentell gefundene Distanz auseinanderschiebt.

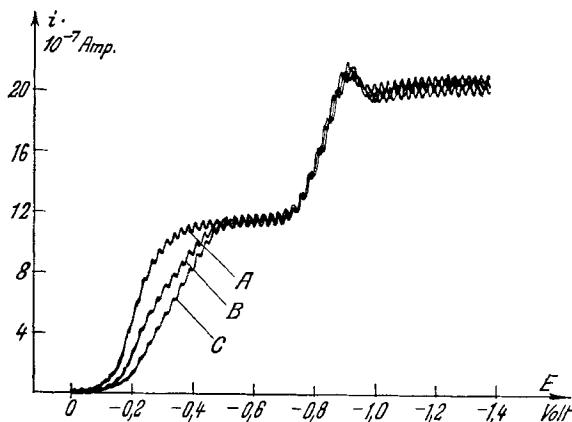


Fig. 6.

Einfluss der Dissoziationskonstanten der Puffersäure auf die Form der Stromspannungs-kurve. Elektrolytzusammensetzung: 10 cm^3 Azobenzol 10^{-3}-m . in Alkohol, 5 cm^3 1-n. KCl (pro Liter 0,5 g Gelatine enthaltend), 5 cm^3 Pufferlösung. Diese bestand bei Kurve A aus $5 \text{ cm}^3 1,08 \cdot 10^{-3}\text{-n. HCl}$, bei Kurve C aus $5 \text{ cm}^3 1,84 \cdot 10^{-3}\text{-n. Essigsäure}$, bei Kurve B aus $2,5 \text{ cm}^3$ Essigsäure $2 \cdot 10^{-3}\text{-n.}$ und $2,5 \text{ cm}^3$ HCl $1,40 \cdot 10^{-3}\text{-n.}$ Das pH der fertigen Lösung betrug bei A 3,93, bei B 4,16, bei C 4,69.

Je kleiner die Dissoziationskonstante der Puffersäure ist, desto flacher steigt die erste Stufe an. Die Übereinstimmung zwischen beobachteter und berechneter Kurve ist auch vorhanden, wenn mehr als eine Säure vorhanden ist.

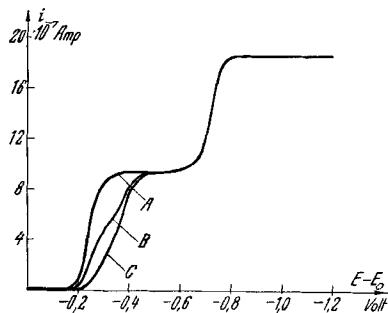


Fig. 7.

Nach Gleichung (7) berechnete Stromspannungskurven für verschiedene Dissoziationskonstanten der Puffersäure. (Ungefähr gleiche Bedingungen wie bei Fig. 6.) — Bei Kurve A (HCl als Puffersubstanz) wurde völlige Dissoziation der Salzsäure angenommen. Dies bedingt den steileren Anstieg als in der entsprechenden experimentellen Kurve. pH = 4,0; c = 0. — Kurve C (Essigsäure als Puffersubstanz): pH = 4,79; c = $4,25 \cdot 10^{-4}$; K = $0,64 \cdot 10^{-6}$ (entsprechend der Konzentration c). — Kurve B (Essigsäure und Salzsäure als Puffersubstanz). Bei der Salzsäure wurde vollständige Dissoziation vorausgesetzt. pH = 4,29; c = $2,4 \cdot 10^{-4}$; K = $0,45 \cdot 10^{-6}$ (entsprechend der Konzentration c).

Polarographische Bestimmung von sauren Substanzen. Indem uns die Theorie der Wasserstoffionenverarmung die Berechnung mehrstufiger Polarogramme erlaubt, ist gleichzeitig eine Methode gefunden, saure Substanzen, die an und für sich nicht reduzierbar sind, polarographisch zu bestimmen. In Fig. 8 sind Polarogramme von Azobenzol dargestellt, wie sie bei Anwesenheit von kleinen Mengen substituierter Phenole entstehen. Ein der Konzentration des Phenols entsprechender Teil der Azobenzolstufe

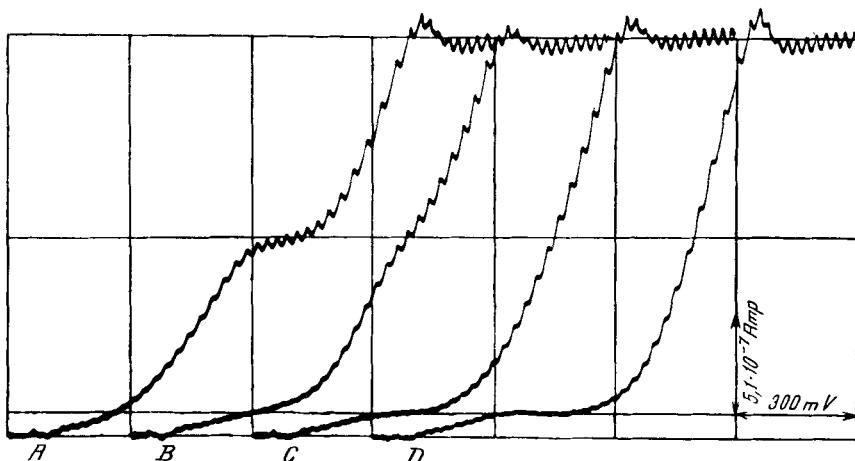


Fig. 8.

Polarographische Bestimmung von substituierten Phenolen. Elektrolytzusammensetzung: 10 cm^3 Azobenzol 10^{-3} -m. in Alkohol, 5 cm^3 1-n. KCl (pro Liter 0,5 g Gelatine enthaltend), 5 cm^3 Phenollösung $2 \cdot 10^{-3}$ -m. in Alkohol-Wasser 1:20 (A: 2,4,6-Trichlorphenol, B: 2,4-Dichlorphenol, C: o-Chlorphenol, D: Phenol). pH 5,45 bis 5,60.

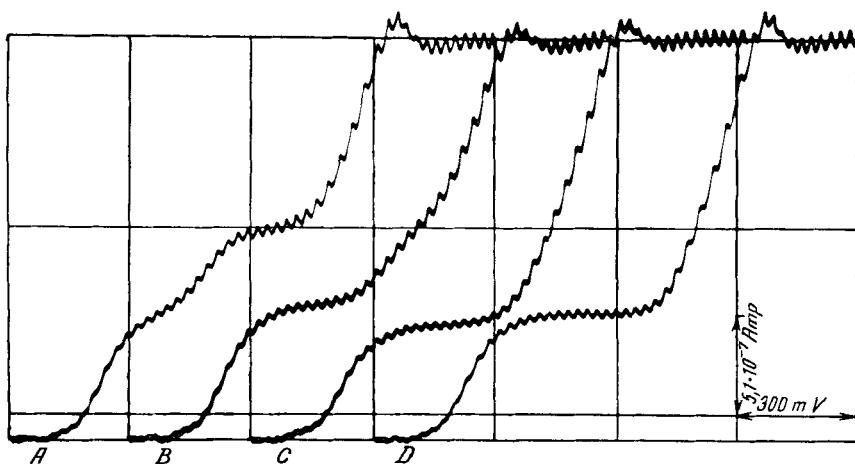


Fig. 9.

Dreistufige Polarogramme von Azobenzol. Elektrolytzusammensetzung: 10 cm^3 Azobenzol 10^{-3} -m. in Alkohol, 5 cm^3 1-n. KCl (pro Liter 0,5 g Gelatine enthaltend), $2,25 \text{ cm}^3$ $1,56 \cdot 10^{-3}$ -n. HCl, $2,75 \text{ cm}^3$ $2 \cdot 10^{-3}$ -m. Phenollösung. (A: 2,4,6-Trichlorphenol, B: 2,4-Dichlorphenol, C: o-Chlorphenol, D: Phenol). pH 4,25.

wird nach positiverem Potential verschoben, und zwar um so stärker, je saurer das zugegebene Phenol ist. Nach Literaturangaben betragen die Dissoziationskonstanten:

Phenol	$1,3 \cdot 10^{-10}$
<i>o</i> -Chlorphenol	$3,2 \cdot 10^{-9}$
2,4-Dichlorphenol	$1,8 \cdot 10^{-8}$
2,4,6-Trichlorphenol	$3,9 \cdot 10^{-7}$

In unserem Fall sind die Dissoziationskonstanten wesentlich kleiner, weil die Lösung 50% Alkohol enthält.

Dichlorphenol zeigt schon eine deutlich abgehobene Stufe. Es lassen sich somit noch Säuren mit einer Dissoziationskonstanten von etwa 10^{-8} bestimmen.

Fig. 9 zeigt das Aussehen der Polarogramme, wenn neben dem Phenol eine kleine Menge Salzsäure anwesend ist. Es lässt sich eindrücklich zeigen, dass eine einheitliche Stufe sogar in deren drei aufgespalten werden kann. Damit zwei saure Substanzen in getrennten Stufen erscheinen können müssen ihre Dissoziationskonstanten mindestens fünf Zehnerpotenzen auseinanderliegen.

Zusammenfassung.

I. Die Theorie der Wasserstoffionenverarmung bei der Polarographie von organischen Stoffen in ungenügend gepufferter Lösung wird näher begründet und durch weitere Experimente bestätigt. Die Theorie gestattet, mehrstufige Polarogramme zu berechnen, welche mit den experimentell gefundenen übereinstimmen. Sie gibt in richtiger Weise wieder: 1. die Kurvenform; 2. die Abhängigkeit der Kurvenform vom pH; 3. den Einfluss der Dissoziationskonstanten der vorhandenen Puffersäuren.

II. Es wird eine Methode beschrieben, welche die polarographische Bestimmung von an und für sich unreduzierbaren sauren Substanzen gestattet. Diese Bestimmung gelingt auch für Stoffe mit sehr kleinen Dissoziationskonstanten ($K = 10^{-7}$ bis 10^{-8}).

Physikal.- und Elektrochem. Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

188. Über die physikalischen Konstanten des Crocetans und Bixans

von P. Karrer und W. Forter.

(26. V. 52.)

In einer Mitteilung¹⁾ haben N. A. Sörensen, T. Gillebo, H. Holtermann & J. St. Sörensen darauf hingewiesen, dass sich das aus gereinigtem „Digeranyl“ hergestellte Crocetan im Brechungsindex von dem Crocetanpräparat unterscheidet, das vor langer Zeit²⁾ in unserem Laboratorium aus Crocetin durch Reduktionsvorgänge erhalten worden war.

¹⁾ Acta chem. Scand. **5**, 757 (1951).

²⁾ P. Karrer & Th. Golde, Helv. **13**, 707 (1930).