Polarographische Analyse mit festen Elektroden

DAGFIN LYDERSEN

Institut for Landbrukskjemi, Norges Landbrukshøyskole, Ås, Norwegen

Vorliegende Arbeit wurde 1944 ausgeführt, um die Brauchbarkeit der festen Elektroden für die polarographische Analyse zu untersuchen. Sie wurde durchgeführt ohne Kenntnisse der bereits von Kolthoff und Mitarbeiter^{1,2,3} auf demselben Gebiet veröffentlichten Arbeiten, die zum Teil auch dieselben stofflichen Systeme behandeln und mit deren Ergebnisse sie in völligem Einklang steht.

Bekanntlich fusst die polarographische Analyse nach Heyrovský auf folgende Vorteile der tropfenden Quecksilberelektrode:

1. Das fließende Elektrodenmaterial beschränkt die chemische Polarisierung der Elektrodenoberfläche auf ein Minimum.
2. Die durch das Tropfen des Quecksilbers bewirkte Rührung der Lösung ist bei jedem Tropfen die gleiche, sodass sich auch die für die Stromstärke massgebende Diffusionsschicht jedesmal in dergleichen Weise neu bildet.
3. Das Quecksilber hat dem Wasserstoff gegenüber eine besonders hohe Überspannung und erlaubt daher Arbeiten bei stark negativem Elektrodenpotential.

Eine bequemere Arbeit mit einer festen Elektrode oder die Anwendung einer solchen für Aufgaben, bei denen die tropfende Quecksilberelektrode nicht benutzt werden kann, muss auf jeden Fall durch Verzicht auf einige dieser Vorteile der Tropfelektrode erkaufte werden.

An einer Blechelektrode in einer Lösung ohne Konvektion ist die jeweilige Stromstärke nach dem Einschalten der Polarisierungsspannung noch eine Funktion der Zeit, indem in immer grösseren Räumen Konzentrationsverarmung auftritt und damit Konzentrationsgefälle sowie Sättigungsstromdichte fortlaufend absinken und zwar umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Zeit^{1, s. 21}. In ungerührter Elektrolytlösung wäre grundsätzlich eine Konzentrationsbestimmung aus der Sättigungsstromstärke nur dann möglich, wenn eine bestimmte Polarisationszeit hinreichend genau eingehalten würde.

Die Zeitabhängigkeit kann vermieden werden, wenn die Lösung in definierter Weise durchgerührt wird. Dann erhält man an der Elektrode eine Flüssigkeitsschicht mit wesentlich laminarer Strömungsform. Durch die effektive Dicke dieser Grenzschicht und durch die Konzentration der Lösung ist das Konzentrationsgefälle und damit die Menge an zudiffundierendem Stoff sowie die Stromstärke eindeutig definiert, wenn unmittelbar an der Elektrode durch ein hinreichend negatives Potential die Konzentration des zu bestimmenden Stoffes klein gegenüber der Konzentration in der Lösung gemacht wird. Auf dieser Grundlage ist ein Verfahren von Mueller⁴ ausgearbeitet worden.

Auch ohne Rührung erhält man an festen Elektroden einen nahezu zeitunabhängigen Sättigungsstrom, wenn eine kleine kugelhähnliche Elektrode (z. B. eingeschmolzener und kurz abgeschnittener Platindraht) verwendet wird.

Auf eine Wiedergabe der von Wagner durchgeführten, unveröffentlichten Ableitung der Zeitabhängigkeit des Sättigungsstromes bei kugelförmigen Elektroden wird verzichtet, da sie der von Kolthoff^{1, s. 29} gleichzeitig ausgeführten Ableitung weitgehend analog ist.

Mit R als Kugelradius und $q = 4\pi R^2$ als Elektrodenoberfläche, D als Diffusionskoeffizient, c_L als Konzentration in der Lösung, c_0 als Konzentration an der Elektrode, ν als Zahl der Elementarladungen, die für die Reduktion eines Ions bzw. einer Molekel benötigt werden, und $F = 96,500$ Coulomb ergibt sich für die Stromstärke:

$$i = 4\pi R^2 \cdot c_0 \cdot \left(\sqrt{\frac{D}{\pi t}} + \frac{D}{R} \right) \cdot \nu \cdot F \quad (1)$$

Für grössere Zeiten wird praktisch das 2. Glied innerhalb der Klammer allein massgebend, und man erhält einen zeitunabhängigen Grenzwert der Stromstärke:

$$i = 4\pi R D \nu F (c_L - c_0) \quad \left(\text{Für } t \gg \frac{R^2}{D} \right) \quad (2)$$

Ebenso wie in der Polarographie nach Heyrovský ist die Stromstärke proportional der Konzentration auf Grund des 1. Fickschen Gesetzes und unter Voraussetzung, dass die Konzentration c_0 an der Elektrode klein ist gegenüber der Konzentration c_L in der Lösung (d. h. praktisch: Unabhängigkeit der Stromstärke von der Spannung = Sättigungsstrombereich).

$$i = 4\pi R D \nu F c_L \quad \left(\text{Für } t \gg \frac{R^2}{D} \text{ und } c_0 \ll c_L \right) \quad (3)$$

2. Berechnungen zur Wahl der zweckmässigsten Elektrodengrösse

Aus Gleichung (1) ist ersichtlich, dass an einer punktförmigen Elektrode unmittelbar nach dem Einschalten der Polarisationsspannung die Stromstärke zunächst wie an einer ebenen Elektrode umgekehrt proportional der Zeit fällt und sich asymptotisch dem Grenzwert nach Gleichung (2) nähert. Für das Verhältnis von jeweiliger Stromstärke i zum Grenzwert $i_{(t=\infty)}$ gilt:

$$\frac{i}{i_{(t=\infty)}} = 1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}} \quad (4)$$

Je kleiner der Kugelradius R , nach desto kürzerer Zeit ist der Grenzwert praktisch erreicht. Mit $D = 10 \text{ cm}^2/\text{sec}$ als Durchschnittswert für Diffusionskoeffizienten in wässriger Lösung und $R = 0,0025 \text{ cm}$ erhält man folgenden zeitlichen Gang der Stromstärke:

$t \text{ (s)}$	5;	15;	30;	60;	120;	300
$\frac{i}{i_{(t=\infty)}}$	1,20	1,12;	1,08;	1,06;	1,04;	1,026

Bereits nach 30 s ist der zeitliche Gang nur gering, wenn auch die Annäherung an den endgültigen Grenzwert verhältnismässig grosse Zeiten verlangt. Wenn eine Annäherung an den Grenzwert bis auf 1 % gefordert wird, beträgt die erforderliche Wartezeit bereits eine halbe Stunde. Praktisch kommen derartige Zeiten nicht in Frage, da die unvermeidbare Konvektion der Flüssigkeit die Gültigkeit der Gleichungen (1) und (4) bei grösseren Zeiten beschränkt. Auch bei Ausschluss von äusseren Störungen und von Dichteunterschieden infolge lokaler Temperaturdifferenzen tritt zwangsläufig eine Auftriebsströmung auf, indem die Flüssigkeit in der Umgebung der Elektrode durch Bildung und Verbrauch von einzelnen Molekel- oder Ionenarten ihre Dichte ändert. Bei Wartezeiten von 1 Minute und bei Konzentrationen von 0,01 Mol/l oder darunter dürfte diese Störung noch unerheblich sein. Bei grösseren Konzentrationen und längeren Wartezeiten können jedoch Komplikationen auftreten, worauf gelegentliche Beobachtungen und überschlagsmässige Rechnungen hindeuten.

Bereits hier sei mitgeteilt, dass für Elektroden, deren Grösse ungefähr einem Radius $R = 0,0025 \text{ cm}$ entspricht, sich in der Praxis eine Wartezeit von 1 Minute zur Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse bewährt hat, wie in Tabelle 1 (S. 265) an Hand von Versuchsdaten erläutert ist.

Übergang zu Elektroden mit geringeren Abmessungen würde die Einstellzeit verkürzen. Hierbei verringern sich jedoch gleichzeitig auch die Stromstärken, sodass die Möglichkeit zur Untersuchung verdünnter Lösungen beschränkt oder aber die Benutzung von Galvanometern mit sehr hoher Stromempfindlichkeit erforderlich wird. Mit $R = 0,0025 \text{ cm}$ und $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ erhält man z. B. aus Formel (2) für $c_L = 10^{-2} \text{ Mol/l} = 10^{-5} \text{ Mol/cm}^3$ und $\nu = 1$ als zeitlichen Grenzwert der Sättigungsstromstärke: $i = 3 \cdot 10^{-7} \text{ A}$. Dieser Wert der Stromstärke ist ungefähr zwei Zehnerpotenzen geringer als der zeitliche Mittelwert der Stromstärke an einer Quecksilbertropfelektrode üblicher Grösse. Die Benutzung noch kleinerer fester Elektroden erscheint somit trotz kleinerer Einstellzeiten nicht empfehlenswert.

3. Konstruktive Gestaltung der Elektrode und elektrische Schaltung

Zur praktischen Herstellung einer angenähert halbkugelförmigen Elektrode, die im folgenden auch als Punktelektrode bezeichnet wird, wurde ein Platindraht von 0,005 cm Durchmesser in ein Glasrohr eingeschmolzen und möglichst dicht über der Einschmelzung mit einer Rasierklinge abgeschnitten. Auch wenn die Oberflächengestalt von einer Kugel oder Halbkugel im einzelnen abweicht, so entspricht dennoch das Konzentrationsfeld in einiger Entfernung dem Fall einer Kugelelektrode, und es ist insbesondere ein zeitlicher Grenzwert des Sättigungsstromes zu erwarten.

Die Einschmelzstelle des Platindrahtes wurde nach Fig. 1 in ein weiteres Glasrohr als Schutzhülle gegen Strömungen der Flüssigkeit eingeschmolzen. (Messungen ohne Schutzrohr sind zwar möglich, aber nur mit geringer Genauigkeit.) Durch das Schutzrohr konnte von unten ein Kohlendioxyd- oder Stickstoff-Gasstrom zwecks Durchmischung mit der äusseren Flüssigkeit geleitet werden. Gleichzeitig diente der Gasstrom zur Entfernung von Luftsauerstoff.

Zwecks Verringerung des Spannungsanteiles der chemischen Polarisation der zu untersuchenden Elektrodenvorgänge wurde der aus der Einschmelzung herausragende Platindraht platinirt oder mit Kupfer, Silber oder Quecksilber überzogen.

Nach vorangegangener kathodischer Entfettung wurden folgende Bedingungen zur Herstellung der genannten Metallüberzüge benutzt:

a) *Platinierung*. Bad: 3 g Platinchlorwasserstoffsäure + 0.02 g Bleiacetat + 100 ml Wasser. Elektrolyse mit 16 V und 700.000 Ω Vorschaltwiderstand während 10 Minuten. Anschliessend kurzzeitig kathodische Wasserstoffentwicklung in 2 N Schwefelsäure mit 16 V und 700.000 Ω Vorschaltwiderstand.

b) *Verkupferung*. Bad: 125 g Kupfersulfat (5 aq) + 1000 ml 1 N Schwefelsäure. Elektrolyse mit 16 V und $10^6 \Omega$ Vorschaltwiderstand während 15 sec und anschliessend mit $10^7 \Omega$ während 6 Minuten.

c) *Versilberung*. Bad: 9 g Silberchlorid + 9,5 g Kaliumcyanid + 250 ml Wasser. Elektrolyse mit 2 V und $2 \cdot 10^6 \Omega$ Vorschaltwiderstand während 1 Minute und anschliessend mit $2 \cdot 10^7 \Omega$ während 45 Minuten oder länger.

Fig. 1. Elektrode zur polarographischen Analyse mit eingeschmolzenem, kurz abgeschnittenem Platindraht (Punktelektrode). (1 Platindraht; 2 Glaskappe.)

Fig. 2. Schaltung zur Aufnahme von Strom-Spannungskurven. W_1 Widerstand 20 Ohm als Potentiometer; V Voltmeter; Z Zelle; S_1, S_2, S_3 Schalter; C Kondensator, $1 \mu F$; G Spiegelgalvanometer (1 Skalenteil = $2,85 \cdot 10^{-9} A$); W_2 Widerstand 50 000 Ohm (oder gegebenenfalls kleiner) zum Schutz des Galvanometers.

d) *Verquickung*. Bad: 3 g Sublimat + 25 ml Salpetersäure (65 %) + 1000 ml Wasser. Elektrolyse mit 2 V und $2 \cdot 10^6 \Omega$ Vorschaltwiderstand während 1 Minute und anschliessend mit $2 \cdot 10^7 \Omega$ während 30 Minuten oder länger.

Es hat sich als zweckmässig erwiesen, die Elektroden jeweils einige Tage vor Gebrauch herzustellen und in destilliertem Wasser aufzubewahren. Bei ungeeigneter Vorbehandlung treten leicht Störungen auf.

Als Gegenelektrode diente teilweise ein platinirtes Platinblech, dessen Potential durch das zu messende Reduktions-Oxydations-System festgelegt wurde, teilweise auch eine Silber-Silberchloridelektrode, deren Potential gegen die Normalwasserstoffelektrode zu + 0,29 V für $[Cl^-] = 0,1 \text{ Mol/l}$ gegeben ist.

Die elektrische Schaltung zeigt Figur 2.

Sofern Arbeitselektrode und Gegenelektrode von gleicher Art sind (z. B. platinirtes Platin), wird die Zelle vor Beginn einer Messungsreihe kurz geschlossen (Schalter S_1 geöffnet; Schalter S_2 geschlossen; Schalter S_3 nach rechts). Hierdurch gleichen sich etwa vorhandene Unterschiede der beiden Elektroden aus und die Messung beginnt mit einem stromlosen Anfangszustand. Zur Aufnahme einer Strom-Spannungskurve wird der Ab-

griff am Potentiometerwiderstand W_1 zunächst ganz links eingestellt, Schalter S_1 geschlossen und Schalter S_2 geöffnet. Alsdann wird der Abgriff an W_1 stufenweise nach rechts verschoben, um vorgegebene Spannungswerte einzustellen, die am Voltmeter V abgelesen werden. Schalter S_1 wird eingeschaltet und gleichzeitig eine Stoppuhr in Gang gesetzt. Nach einigen Sekunden kann der Kurzschluss des Galvanometers G aufgehoben werden, indem der Schalter S_2 nach links gelegt wird. Um hierbei den Stromfluss in der Zelle nicht zu unterbrechen, ist der Kondensator C eingebaut. Als Zeitspanne bis zum Ablesen der Stromstärke hat sich im allgemeinen 1 Minute als zweckmässig erwiesen. Vor einer weiteren Erhöhung der Spannung ist der Schalter S_2 nach rechts zwecks Kurzschluss des Galvanometers umzulegen, da bei Änderung des Potentials einer platinieren Platinelektrode grosse Anfangsstromspitzen infolge Aufladung der Polarisationskapazität der Elektrode auftreten.

Wenn die Zelle neben einer Arbeitselektrode aus anderem Metall eine Silber-Silberchloridelektrode in einer Lösung mit vorgegebener Konzentration an Cl^- -Ionen als Gegenelektrode enthält, ist die Zelle vor Beginn der Messungen nicht kurzzuschliessen. Der Anfangswert der vorzugebenden Spannungswerte ist gleich der Differenz des Gleichgewichtspotentials des zu untersuchenden Redoxsystems gegenüber der Gegenelektrode zu wählen.

Die einzelnen Stromstärkenwerte wurden als Skalenausschläge eines Spiegelgalvanometers abgelesen (Prinzip der Polarometrie). Auf die photographische Registrierung (Plarographie) wurde für den vorliegenden Zweck einer Untersuchung prinzipieller Möglichkeiten verzichtet.

Für jedes einzelne Stoffsystem wurden nach Möglichkeit folgende Untersuchungen ausgeführt.

1. Aufnahme einer Strom-Spannungskurve für die in Aussicht genommene Grundlösung ohne den zu bestimmenden Stoff, insbesondere zur Ermittlung der Potentialwerte, bei denen eine merkliche Wasserstoff- oder Sauerstoffentwicklung einsetzt.

2. Aufnahme von Stromspannungskurven mit ausgewählten Konzentrationen des zu bestimmenden Stoffes zwecks Ermittlung des Spannungsbereiches, in dem die Stromstärke praktisch unabhängig von der Spannung wird (Sättigungsstrombereich).

3. Messung der Stromstärke bei festgehaltenem Spannungswert etwa entsprechend der Mitte des nach 2 erhaltenen Sättigungsbereiches bei stufenweiser Zugabe des zu bestimmenden Stoffes und Prüfung auf Proportionalität zwischen Stromstärke und Konzentration.

Der Gang der Stromstärkenwerte innerhalb der ersten Minute nach dem Einschalten der polarisierenden Spannung zeigt Tabelle 1. Die Zahlenangaben sind Mittelwerte aus jeweils 10 Einzelbeobachtungen. Die nachfolgend stehenden mittleren Schwankungen der Einzelbeobachtungen geben einen Eindruck von der Reproduzierbarkeit. Bei höheren Konzentrationen und entsprechend grösseren Galvanometerausschlägen wachsen die Schwankungen mit der Wartezeit an. Diese Tatsache dürfte auf die von Laitinen und Kolthoff² diskutierten Konvektionsströmungen zurückzuführen sein.

Tabelle 1. Anodische Oxydation von Eisen(II)-Salz an einer Punktelektrode aus platinisiertem Platin bei 0,4 V Spannung. (1 Skalenteil Galvanometerausschlag = $2,85 \cdot 10^{-9}$ A; Zusammensetzung der Lösung wie in Abschnitt 6).

[Fe ⁺⁺]	Galvanometerausschlag nach Wartezeiten von			Mittlere Schwankung der Einzel- beobachtung nach Wartezeiten von		
	15 s	30 s	60 s	15 s	30 s	60 s
0,00385	20,2	19,2	18,6	± 0,3	± 0,3	± 0,3
0,00754	37,5	35,8	34,9	± 0,3	± 0,4	± 0,6
0,0111	53,6	51,2	49,9	± 0,2	± 0,3	± 0,3
0,0145	70,0	67,2	65,7	± 0,2	± 0,4	± 0,6
0,0179	85,2	81,5	79,9	± 0,3	± 0,2	± 0,5

Im Mittel ist die Stromstärke bei einer Wartezeit von 15 s um 7 % höher als für 60 s. Dieser Unterschied entspricht den Abschätzungen an Hand der theoretischen Gleichung (4) für eine ideale Kugelelektrode mit $R = 0,0025$ cm.

Auf Grund dieser Versuche wurde für die Mehrzahl der Versuche eine Wartezeit von 1 Minute eingehalten, da hierbei Abweichungen vom Sollwert der Wartezeit nur noch wenig ins Gewicht fallen und da die Erhöhung der mittleren Schwankung gegenüber kleineren Wartezeiten nicht wesentlich erscheint.

4. Die kathodische Reduktion von Brom

Zur Prüfung der grundsätzlichen Eignung der hier vorgesehenen Arbeitsweise wurde zunächst die kathodische Reduktion von Brom untersucht. Zusammensetzung der Grundlösung: 50 ml 2 M Salzsäure + 5 ml 1 M Kaliumbromid. Hierzu wurden wechselnde Mengen 0,1 N Kaliumbromat-Lösung gegeben, wodurch Brom gebildet wird. Arbeitselektrode und Gegenelektrode bestanden aus platinisiertem Platin. Bei Konzentrationen an Br₂ zwischen 0,0005 und 0,025 Mol/l wurde Unabhängigkeit der Stromstärke von der Spannung von 0,3 bis 0,8 V mit einer Genauigkeit von ± 2 % erhalten. Die in diesem Bereich gemessene Sättigungsstromstärke ist mit sehr guter Genauigkeit der Konzentration proportional (vgl. Tabelle 2). Das System bietet besonders geringe Schwie-

Tabelle 2. Kathodische Reduktion von Brom an einer Punktelektrode aus platinisiertem Platin bei 0,5 V Spannung. (Wartezeit 1 Minute; Galvanometerempfindlichkeit: 1 Skalenteil = $2,85 \cdot 10^{-9}$ A.)

[Br ₂]	Galvanometerausschlag s	$\frac{s}{[\text{Br}_2]} \cdot 10^{-2}$
0,0054	54,1	100
0,0108	109,2	101
0,0155	156,6	101
0,0204	203,8	100
0,0250	249,0	100

Fig. 3. Galvanometerausschlag s für die kathodische Reduktion von Eisen(III)-Salz bei 0,6 V als Funktion der Konzentration. (1 Skalenteil = $2,85 \cdot 10^{-9}$ A).

Fig. 4. Galvanometerausschlag s für anodische Oxydation von Eisen(II)-Salz bei 0,4 V als Funktion der Konzentration (1 Skalenteil = $2,85 \cdot 10^{-9}$ A).

rigkeiten, da das Brom-Gleichgewichtspotential genügend weit vom Potential des nächstfolgenden kathodischen Vorgangs der Wasserstoffabscheidung entfernt ist.

5. Die kathodische Reduktion von Eisen (III)-Salz

Grundlösung: 50 ml einer Lösung mit 2 N Schwefelsäure und 0,1 N Ferrosulfat. Hierzu wurden wechselnde Mengen einer Lösung mit 2 N Schwefelsäure und 0,5 M Ferriammoniumsulfat gegeben. Kathodischer Vorgang: $\text{Fe}^{+++} + e^- = \text{Fe}^{++}$. Arbeitselektrode und Gegenelektrode bestanden aus platinisiertem Platin. Das Potential der Gegenelektrode ist durch das $\text{Fe}^{+++} - \text{Fe}^{++}$ -Potential festgelegt. Sättigungsstrom wurde für einen Gehalt an Ferriionen von 0,01 bis 0,05 Mol/l zwischen 0,2 und 0,6 Volt erhalten. Der Sättigungsstrom ist mit guter Näherung eine lineare Funktion des Zusatzes an Eisen(III)-Salz (Vgl. Fig. 3). Bei Extrapolation auf dem Abszissenwert null in Figur 3 verbleibt ein gewisser Anfangsausschlag, der durch einen geringen Gehalt der Grundlösung an reduzierbaren Ionen oder Molekeln entstanden oder durch einen elektrischen Nebenschluss bedingt sein kann.

6. Die anodische Oxydation von Eisen(II)-Salz

Grundlösung 50 ml einer Lösung mit 2 N Schwefelsäure und 0,5 M Ferriammoniumsulfat. Hierzu wurden wechselnde Mengen einer Lösung mit 2 N Schwefelsäure und 0,2 M Ferrosulfat gegeben. Anodischer Vorgang: $\text{Fe}^{++} = \text{Fe}^{+++} + e^-$. Arbeitselektrode und Gegenelektrode bestanden aus platinisiertem Platin. Sättigungsstrom wurde für ein

Fig. 5. Stromspannungskurven für die kathodische Reduktion von Sauerstoff in alkalischer Lösung (0,1 M Kaliumchlorid + 0,01 M Kaliumhydroxyd) an platinisiertem Platin gegenüber einer Silber-Silberchlorid-Elektrode. (1 Skalenteil = $2,85 \cdot 10^{-9}$ A).

- a) Gereinigter Stickstoff.
- b) Luft.
- c) Sauerstoff.

Fig. 6. Galvanometerausschlag s für die anodische Oxydation von Ascorbinsäure an platinisiertem Platin gegenüber einer Silber-Silberchlorid-Elektrode bei 0,84 V als Funktion der Konzentration c (1 Skalenteil = $2,2 \cdot 10^{-9}$ A).

Gehalt an Ferro-Ionen von 0,004 bis 0,018 Mol/l zwischen 0,2 und 0,5 V erhalten. Der Sättigungsstrom ist mit guter Näherung eine lineare Funktion des Zusatzes an Eisen(II)-Salz (vgl. Figur 4).

7. Die kathodische Reduktion von Sauerstoff

Es wurde die kathodische Reduktion von Sauerstoff an Punktelektroden aus platinisiertem Platin, Silber und Kupfer untersucht. Als Gegenelektrode diente eine Silber-Silberchlorid-Elektrode; bei einer Konzentration an Chlorid von 0,1 Mol/l liegt das Potential bei + 0,29 V gegenüber der Normalwasserstoffelektrode. Der Sauerstoffgehalt der Lösung wurde durch Einleiten von Luft mit 20,9 Volumenprozent Sauerstoff sowie von reinem Sauerstoff vorgegeben. Sauerstofffreie Lösungen wurden durch Einleiten von besonders gereinigtem Stickstoff erhalten. Unabhängigkeit der Stromstärke von der Spannung sowie Proportionalität zwischen Sättigungsstromstärke und Sauerstoffgehalt wurden in alkalischer Lösung (0,1 M Kaliumchlorid und 0,01 M Kaliumhydroxyd) für alle drei Elektrodenarten erhalten. Die Konstanz des Sättigungsstromes ist für eine Elektrode aus platinisiertem Platin am besten (vgl. Fig. 5). Hinreichende Konstanz des

Sättigungsstromes wurde auch für neutralsalzhaltige ungepufferte Lösungen erhalten, indem hier Hydroxylionen durch den Elektrodenvorgang entstehen. In gepufferter Lösung mit $\text{pH} = 6,81$ ist der Spannungsbereich des Sättigungsstromes für Sauerstoff von einer Atmosphäre nicht hinreichend gross. Beim Durchleiten von Luft (Sauerstoffdruck = 0,21 at) wurde an versilberter und verkupfter Elektrode Sättigungsstrom zwischen 0,7 und 1,5 V erhalten. Versuche mit verquickter Elektrode in saurer Lösung ergaben keinen Bereich der Spannung mit genügend konstanter Stromstärke.

8. Die kathodische Reduktion von Nitrobenzol

An verkupfter, versilberter und verquickter Punktelektrode wurden Sättigungsströme in ungepufferter 0,1 M Kaliumchloridlösung bei Spannungen von etwa 0,8 bis 1 V gegen eine Silber-Silberchlorid-Elektrode erhalten. Die Frage nach der chemischen Natur des Reaktionsproduktes ist offen. Die Stromstärken sind der Konzentration an Nitrobenzol weitgehend proportional. Die Löslichkeit von Nitrobenzol in Wasser bei Raumtemperatur wurde zu 0,191 g Nitrobenzol/100 g Lösung bestimmt. Der Wert stimmt mit den Angaben von Davis⁵ und von Gross und Saylor⁶ überein.

Es wurde festgestellt, dass auf diese Weise Nitrobenzol auch in nahezu gesättigter Anilinlösung bestimmt werden kann und dass somit eine Bestimmung von Nitrobenzol in Anilin möglich ist. Die Erfassungsgrenze dürfte bei 0,05 % Nitrobenzol in Anilin liegen.

9. Die anodische Oxydation von Ascorbinsäure

Es wurde ein anodischer Sättigungsstrom an platinierterm Platin in einer Lösung mit 2 N Schwefelsäure und 0,02 N Salzsäure bei Potentialen von + 0,8 bis + 1,0 V gegen eine Silber-Silberchlorid-Vergleichselektrode erhalten. Die Stromstärken sind den Konzentrationen weitgehend proportional (vgl. Fig. 6).

10. Versuche über die kathodische Reduktion von Kupfer- und Zinksalzlösungen

Über die Möglichkeiten einer Auswertung der Stromstärkenwerte für die Reduktion von Metallionen zu Metall an Punktelektroden wurden nur vereinzelte Erfahrungen gesammelt. In Anlehnung an die Analysenvorschrift zur Untersuchung von Messing an der Quecksilbertropfelektrode⁷ wurden Stromspannungskurven für ammoniakalische Kupfer-Zink-Salzlösungen aufgenommen.

Grundlösung: 5 g Ammoniumchlorid + 5 ml NH_3 ($d = 0,91$) + 45 ml Wasser. Hierzu wurden vorgegebene Mengen Kupferchlorid- und Zinkchlorid-Lösung zugegeben. Als Arbeitselektrode diente platinierter Platin, das sich naturgemäss im Laufe der Messung mit Kupfer und Zink überzog. Die Stromspannungskurve zeigt Fig. 7. (Wartezeit für jeden Messpunkt 15 s.) Es sind zwei deutlich nacheinander auftretende Spannungsbereiche mit Sättigungsstrom zu erkennen. Bei 0,05 V wird Kupfer allein abgeschieden, bei 0,4 V Kupfer und Zink zusammen. Die bei diesen Spannungswerten gemessenen Stromstärken sind weitgehend proportional der vorgegebenen Konzentration (vgl. Fig. 8). Damit ist prinzipiell die Möglichkeit einer Anwendung der Punktelektrode für

Fig. 7. Strom-Spannungskurven für die kathodische Reduktion von ammoniakalischen Kupfer-Zink-Salzlösungen mit Kupfer als Gegenelektrode. (1 Skalenteil = $2,85 \cdot 10^{-9}$ A).

- a) $\text{Cu}^{++} = 0,00098$; $[\text{Zn}^{++}] = 0,00098$ Mol/l
 b) $\text{Cu}^{++} = 0,0045$; $[\text{Zn}^{++}] = 0,0045$ Mol/l

Fig. 8. Galvanometerausschlag s für die kathodische Reduktion von ammoniakalischen Kupfer-Zink-Salzlösungen mit Kupfer als Gegenelektrode. (1 Skalenteil = $2,85 \cdot 10^{-9}$ A).

- a) Spannung 0,05 V (Abscheidung von Kupfer)
 b) Spannung 0,4 V (Abscheidung von Kupfer und Zink).

Vorgänge dieser Art gezeigt. Nach Messung jeder der angegebenen Lösungen wurde der gebildete Kupfer-Zink-Niederschlag durch anodische Polarisation mit 0,5 V abgelöst. Grundsätzlich ist zu beachten, dass während der Messung der Radius der Elektrode nach Massgabe der Metallabscheidung wächst. Unter den angegebenen Bedingungen, insbesondere bei Beschränkung auf 15 sec, fällt dieser Fehler noch nicht ins Gewicht.

11. Versuche mit Drahtelektroden

In einer bisher unveröffentlichten Arbeit von Wagner wurde berechnet, dass die Stromstärke an einer Drahtelektrode im Gebiete der Konzentrationspolarisation zeitlich fortlaufend sinkt, also keinen Grenzwert erreicht. Der Gang für grössere Zeiten ist jedoch nur noch schwach (etwa umgekehrt proportional dem Logarithmus der Zeit). Somit ist zu erwarten, dass im Spannungsbereich des Sättigungsstromes die Stromstärke nach Vorgabe ungefähr festliegender Wartezeiten im wesentlichen proportional der Konzentrationen der an den Elektroden umsatzfähigen Stoffe ist.

Die Konstruktion der Drahtelektrode entsprach der der Punktelektrode (Fig. 1); nur wurde hier der Platindraht nicht abgeschnitten, sondern ausgespannt und in den unteren Teil des Glasschutzrohres 2 eingeschmolzen.

Fig. 9. Galvanometerausschlag s für die kathodische Reduktion von Brom an einer platiniierten Platin-Drahtelektrode bei 0,3 V als Funktion der Zeit.

- a) $\text{Br}_2 = 0,0046 \text{ Mol/l}$; (Skalenteil = $5,3 \cdot 10^{-8} \text{ A}$)
 b) $\text{Br}_2 = 0,025 \text{ Mol/l}$; (1 Skalenteil = $3,1 \cdot 10^{-7} \text{ A}$)

Fig. 10. Galvanometerausschlag s für die kathodische Reduktion von Brom an einer platiniierten Platin-Drahtelektrode bei 0,3 V als Funktion der Konzentration (1 Skalenteil = $5,3 \cdot 10^{-8} \text{ A}$).

Vorläufige Versuche haben ergeben, dass der zeitliche Gang der Stromstärke bei Wartezeiten von zwei Minuten oder darüber sogar noch geringer ist, als die theoretischen Diffusionsformeln erwarten lassen (vgl. Figur 9); wahrscheinlich erfolgt hier ein zusätzlicher Stofftransport durch Konvektion der Flüssigkeit (vgl. S. 264).

Da die Oberfläche einer Drahtelektrode entsprechend dem Verhältnis von Drahtlänge zu Durchmesser grösser ist, sind mit Drahtelektroden wesentlich grössere Stromstärken (etwa zwei Zehnerpotenzen) zu erhalten, sodass die Erfassungsgrenze zu kleineren Konzentrationen verschoben wird.

Entsprechend den Erwartungen wurde gefunden, dass in geeigneten Systemen die Stromstärke nach einer Wartezeit von einer Minute mit guter Genauigkeit proportional der Konzentration ist (vgl. Fig. 10). Im ganzen scheint jedoch die erreichbare Genauigkeit geringer als für die in Abschnitt 4 bis 10 benutzten Punktelektroden. Die Verwendung von Drahtelektroden dieser Ausführung dürfte trotz grösserer Stromstärkenwerte für die Praxis nicht besonders zu empfehlen sein, da der Zeitfluss wesentlich mehr als bei Punktelektroden ins Gewicht fällt.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden die Möglichkeiten einer polarographischen Analyse mit festen Elektroden untersucht. Die Zeitabhängigkeit des durch die Diffusionsgesetze

bestimmten Sättigungsstromes ist unerheblich, wenn kurz abgeschnittene Drahtenden benutzt werden (Prinzip der Punktelektrode). Als Elektrodenmaterial wurde vorzugsweise platinisiertes Platin benutzt, in einzelnen Fällen auch Platin mit Silber-, Kupfer- oder Quecksilberüberzug. Hinreichende Bereiche des Sättigungsstromes und Proportionalität mit der Konzentration wurden für folgende Systeme gefunden:

1. Kathodische Reduktion von Brom.
2. Kathodische Reduktion von Eisen(III)-Salz.
3. Anodische Oxydation von Eisen(II)-Salz.
4. Kathodische Reduktion von Sauerstoff.
5. Kathodische Reduktion von Nitrobenzol.
6. Anodische Oxydation von Ascorbinsäure.
7. Kathodische Reduktion von Kupfer- und Zinksalz.

Für Anregung und Beistand bei der Arbeit bin ich Herrn Professor Dr. Carl Wagner sehr zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

1. Kolthoff, I. M., und Lingane, J. J. *Polarography*. New York (1941, 1946).
2. Laitinen, H. A., und Kolthoff, I. M. *J. Am. Chem. Soc.* **61** (1939) 3334.
3. Kolthoff, I. M., und Laitinen, H. A. *Science* **92** (1940) 150.
4. Mueller, O. H. *J. Am. Chem. Soc.* **69** (1947) 2992.
5. Davis, H. S. *J. Am. Chem. Soc.* **38** (1916) 1166.
6. Gross, P. M., und Saylor, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **53** (1931) 1744.
7. Hohn, H. *Chemische Analysen mit dem Polarographen*. Berlin (1937) S. 84.

Eingegangen am 16. Februar 1949.