Die polarographische Strom-Spannungskurve von Cadmiumcyanidlösungen. Ein Beispiel von Stufen- aufteilungen durch ungepufferte Komplexbildung

DAGFIN L. LYDERSEN

Institutt for Jordbunnslære, Norges Landbrukshøgskole, Norge

Die Aufteilung oder Verzerrung einer polarographischen Stufe in einer für analytische Zwecke wenig geeigneten Grundlösung ist bereits aus den ersten Jahren der Polarographie bekannt. Ganz allgemein ist eine solche Verzerrung immer dann zu erwarten, wenn ein am Depolarisator oder am Reaktionsprodukt stark gebundener Reaktionsteilnehmer in der Grundlösung bei geringer Konzentration ungepuffert vorliegt. In diesem Falle wird der Umsatz des Depolarisators von einer starken Anreicherung oder Konzentrationsabnahme des nicht gepufferten Reaktionsteilnehmers im Elektrodenraum begleitet sein, die eine entsprechende Potentialverschiebung bedingt.

Diese Ursache der Stufenverzerrung scheint nicht gleich erkannt zu sein. So wurde von Pines¹ angenommen, die Aufteilung der Zinkstufe in Anwesenheit von kleinen Mengen Kaliumcyanid sei dadurch bedingt, dass gleichzeitig verschiedene Komplexe zwischen Zink-Ionen und Cyanid-Ionen vorliegen, die verschiedene Halbwellenpotentiale haben und nur langsam ineinander umgelagert werden.

Die Bedeutung der Wasserstoffionenpufferung für eine Stufenverzerrung oder Stufentrennung wurde 1940 von Müller² erkannt und an Hand der Redoxstufen von Hydrochinon-Chinon demonstriert. Sie ist neuerdings mehr eingehend von Rüetchi und Trümpler³ bei Reduktion von organischen Depolarisatoren behandelt worden.

Die Stufenverzerrung durch kleine Konzentrationen eines ungepufferten * Komplexbildners der mit dem Depolarisator reagiert, ist von Ringbom und Eriksson⁴ berücksichtigt worden. Diese Autoren scheinen indessen stillschweigend anzunehmen, dass die Gültigkeit der Ilcovic'schen Diffusionsgleich-

* Unter einer gut gepufferten Lösung versteht man gewöhnlich eine Lösung, in der sich die Wasserstoffionenkonzentration bei grosser Veränderung des potentiellen Säuregrades wenig ändert. In der vorliegenden Arbeit wird das Wort auch für solche Lösungen verwendet, bei denen die Konzentration eines anderen Reaktionsteilnehmers in entsprechender Weise vor Konzentrationsänderungen geschützt ist.

ung ohne Rücksicht auf die Beweglichkeit der einzelnen Reaktionsteilnehmer auch dann für die Berechnung des Elektrodenpotentials als Funktion der Stromstärke angenommen werden darf, wenn der Depolarisator in der Diffusionsschicht mit einem anderen Körper reagiert. Die Ableitung dieser Gleichung hat sich aber nur mit der Diffusion eines einzelnen Körpers beschäftigt. Es ist deshalb angebracht, die Anwendung sowohl dieser Gleichung als auch die darauf aufgebauten Gesetze, auf solche Fälle zu beschränken, bei denen ihre Gültigkeit auch wirklich erwiesen ist. Die Gleichungen von Ringbom und Eriksson ⁴, die einer Ermittlung von Massenwirkungskonstanten aus gemessenen Potentialen bei vorgegebenen Stromstärken einer polarographischen Strom-Spannungskurve dienen sollen, sind in Wirklichkeit nur dann streng gültig, wenn die Diffusionskonstante des freien Komplexbildners und diejenigen der einzelnen Komplexe die gleichen sind wie die Diffusionskonstante des freien Depolarisators in der vorliegenden Grundlösung.

Es ist hier nicht die Stelle, auf die Bedeutung dieser Unsicherheit für die von Eriksson ⁵ ermittelten Massenwirkungskonstanten der Cadmiumchloridkomplexe bzw. der Cadmiumbromidkomplexe einzugehen. In diesem besonderen Falle, bei dem die Halogenidkonzentration bei fast allen Messungen die Depolarisatorkonzentration weit übersteigt, ist aber anzunehmen, dass die genannte Fehlerquelle höchstens noch ein theoretisches Interesse besitzt.

Bei der Verwendung der polarographischen Kurve für die genaue Ermittlung von Naturkonstanten ist es erforderlich, dass der Elektrodenvorgang vollständig geklärt ist, und dass der Kurvenverlauf einem reversiblen Elektrodenvorgang entspricht. Der einzige eindeutige Beweis für die Erfüllung dieser Forderungen besteht aber in einer Identität der Potentialwerte einer ruhenden Quecksilber bzw. Amalgamelektrode, bei der die errechneten Konzentrationsverhältnisse verwirklicht sind, mit den entsprechenden Potentialwerten der polarographischen Strom-Spannungskurve. So lange dieser Beweis, der an sich die Ermittlung der gesuchten Konstanten darbietet, nicht gebracht ist, sollten die polarographisch ermittelten Konstanten nur als angenäherte Werte für Übersichtsrechnungen Verwendung finden.

Die hier geäußerten Bedenken sind indessen belanglos, wenn es sich darum handelt, eine für einen polarographischen Vorgang aufgestellte Theorie zu beurteilen. In diesem Falle ist es bereits wertvoll, eine qualitative Übereinstimmung der in ungepufferten Lösungen ermittelten Kurven mit dem angenäherten theoretischen Verlauf einer entsprechenden auf reversibler Reaktion beruhenden Strom-Spannungskurve zu vergleichen. Es sollte dann auch erlaubt sein, die Rechnung durch eine nur angenähert gültige Annahme von Gleichheit der Diffusionskonstanten der einzelnen Reaktionsteilnehmer stark zu vereinfachen.

Auf diesem Hintergrunde soll hier der angenäherte theoretische Verlauf der reversiblen Strom-Spannungskurve einer cyanidhaltigen Lösung von Cadmium-Ionen besprochen werden. Drei Aufnahmen, die einem Vergleiche dienen können, sind in dieser Zeitschrift von Prytz und Østerud ^{6, Abb. 7} veröffentlicht worden. Bei diesen Aufnahmen sind die anodischen Cyanidstufen in Bezug auf Cadmium und die kathodischen Cadmiumstufen in Bezug auf Cyanid schlecht gepuffert.

Für die anodische Cyanidstufe sind nach Kolthoff und Miller⁷ folgende Reaktionsgleichgewichte verantwortlich:

und

Gleichzeitig müssen für die Cadmiumstufe zumindest die beiden Reaktionsgleichgewichte:

und

beachtet werden.

n gibt in dem Reaktionsgleichgewicht (IV) die Anzahl Cyanid-Ionen an, die mit einem Cadmium-ion ein Komplex bilden. Wenn mehrere Komplexe möglich sind, sollten sie alle hier mit einbezogen werden. Im vorliegenden Falle wird aber der Einfachheit halber nur mit einem Gleichgewichte der Form (IV) gerechnet, wobei nur die erste der bei Bildung mehrerer Komplexe erscheinende Stufenaufteilung der Cadmiumcyanidstufen in die Rechnung einbezogen wird.

Zu Vereinfachung der Rechnung sollen nunmehr die Gesamtkonzentration von Cadmium:

$$C_{\text{Cd}} = [\text{Cd}^{++}] + [\text{Cd}(\text{CN})_n^{(n-2)-}] \quad (1)$$

und die Gesamtkonzentration von Cyanid:

$$C_{\text{CN}} = [\text{CN}^-] + n[\text{Cd}(\text{CN})_n^{(n-2)-}] + 2[\text{Hg}(\text{CN})_2] \quad (2)$$

definiert werden. Es sind die eckigen Klammern in gewohnter Weise für Konzentrationen eingesetzt worden. Wenn die Konzentrationen an der Elektrodenoberfläche gemeint sind, wird ein 0 bei der Konzentrationsangabe hinzugefügt.

Weiter sollen die Gesamtzahl von Cadmium-Ionen:

$$N'_{\text{Cd}} = N_{\text{Cd}} + N_{\text{Cd}(\text{CN})_n} \quad (3)$$

und die Gesamtzahl von Cyanid-Ionen:

$$N'_{\text{CN}} = N_{\text{CN}^-} + nN_{\text{Cd}(\text{CN})_n} + 2N_{\text{Hg}(\text{CN})_2} \quad (4)$$

definiert werden.

In diesen Gleichungen stellen N_{Cd} , $N_{\text{Cd}(\text{CN})_n}$ u.s.w. die Anzahl der als Indices gegebenen Ionen oder Molekel dar.

Das erste Fick'sche Gesetz gibt für die Diffusion von freien Cadmium-Ionen in Richtung der Ortskoordinate x :

$$\dot{N}_{\text{Cd}} = Dq \frac{\partial [\text{Cd}^{++}]}{\partial x} \quad (5)$$

und für die Diffusion des Cadmium-Komplexes:

$$\dot{N}_{\text{Cd}(\text{CN})_n} = Dq \frac{\partial [\text{Cd}(\text{CN})_n^{(n-2)-}]}{\partial x} \quad (6)$$

In diesen Gleichungen sind D die für sämtliche Reaktionsteilnehmer gleich gross angenommene Diffusionskonstante und q eine auf der Ortskoordinate x senkrecht stehende Fläche. $\dot{N}_{\text{Cd}}$ und $\dot{N}_{\text{Cd}(\text{CN})_n}$ stellen die Molenzahlen der als Indices angegebenen Stoffe dar, die in der Zeiteinheit durch die Fläche q hindurchdiffundieren.

Die Gesamtdiffusion von freien und gebundenen Cadmium-Ionen beträgt nunmehr:

$$\dot{N}_{\text{Cd}}' = \dot{N}_{\text{Cd}} + \dot{N}_{\text{Cd}(\text{CN})_n} = Dq \frac{\partial C_{\text{Cd}}}{\partial x} \quad (7)$$

In Anlehnung an die Ableitung des zweiten Fick'schen Gesetzes für die Kugelfläche erhält man aus Gl. (7) für die Abhängigkeit der Gesamtkonzentration des Cadmiums von der Zeit:

$$\dot{C}_{\text{Cd}} = D \left(\frac{\partial^2 C_{\text{Cd}}}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial C_{\text{Cd}}}{\partial x} \right) \quad (8)$$

Die Gl. (8) ist in ihrer Form mit der entsprechenden Differentialgleichung für die Diffusion eines einzelnen Stoffes identisch, der nicht mit anderen Bestandteilen der Lösung reagiert, und die als Grundgleichung bei der Ableitung der Ilcovic'schen Gleichung dient. Weiter sind auch die Anfangs- und Grenzbedingungen in der Form die gleichen wie bei der Ableitung der Ilcovic'schen Gleichung. In Anlehnung an diese aus den Lehrbüchern bekannte Ableitung kann die kathodische Stromstärke somit nicht nur als Funktion der Konzentration von Cadmium im Amalgam der Tropfenoberfläche sondern auch als Funktion von der Gesamtkonzentration der Cadmium-Ionen im Elektrodenraum angegeben werden. Mit i_d als Diffusionsstrom der kathodischen Stufe beträgt der kathodische Strom i bei gegebenem Potential:

$$i = i_d \frac{[Cd]_0}{C_{\text{Cd}}} = i_d \left(1 - \frac{C_{\text{Cd}_2}}{C_{\text{Cd}}} \right) \quad (9)$$

Das beim anodischen Stromdurchgang gebildete Quecksilbercyanid bleibt undissociiert, und es reagiert auch nicht mehr mit anderen Lösungsteilnehmern. Die durch Oxydation von Quecksilber bedingte Stromstärke i' kan deshalb in gewohnter Weise als Funktion des anodischen Diffusionsstromes i_d' und der Gesamtkonzentration von Quecksilber-Ionen an der Elektrodenoberfläche angegeben werden:

$$i' = 2i_d' \frac{C_{\text{Hg}_2}}{C_{\text{CN}}} \quad (10)$$

Die Cyanid-Ionen reagieren an der Tropfenoberfläche nur nach den Gleichgewichten (II) und (IV), und sie werden somit nicht aus der Lösung entfernt. Dies kann durch die Gleichung

$$\dot{N}_{\text{CN}}' = 0 \quad (11)$$

für die Tropfenoberfläche formuliert werden.

In Analogie zur Ableitung der Gl. (7) erhält man nunmehr für die Diffusion des gesamten Cyanides an der Tropfenoberfläche:

$$N'_{\text{CN}} = Dq \frac{\partial C_{\text{CN}}}{\partial x} = 0 \quad (12)$$

Nach dieser Gleichung muss $\partial C_{\text{CN}}/\partial x$ gleich 0 sein, und man erhält für die Gesamtkonzentration der Cyanid-Ionen an der Tropfenoberfläche:

$$C_{\text{CN}_0} = C_{\text{CN}}$$

Für Bestimmung der Konzentrationen an der Elektrodenoberfläche liegen nun neben den Gleichungen (1), (2), (9), (10) und (13) noch folgende Gleichungen vor:

Die Massenwirkungsgleichungen der Gleichgewichte (II) und (IV):

$$[\text{Cd}^{++}] \cdot [\text{CN}^-]^n = K_{\text{Cd}}[\text{Cd}(\text{CN})_n]^{(n-2)-} \quad (14)$$

und

$$[\text{Hg}^{++}] \cdot [\text{CN}^-]^2 = K_{\text{Hg}}[\text{Hg}(\text{CN})_2] \quad (15)$$

Die Nernst'sche Gleichung für die Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von den Konzentrationen an der Elektrodenoberfläche:

$$E = E_{\text{oHg}} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Hg}^{++}]_0 \quad (16)$$

und

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cd}^{++}]_0}{[\text{Cd}]_0} \quad (17)$$

K_{Cd} und K_{Hg} stellen in den Gleichungen (14) und (15) die Massenwirkungskonstanten der Reaktionsgleichgewichte (II) und (IV) dar, während E_{oHg} für das Normalpotential des Quecksilber(II)-Ions und $E_{1/2}$ für das Halbwellenpotential des Cadmiums in indifferenten Lösung eingesetzt sind.

Aus diesen Gleichungen sind die Gesamtkonzentrationen des Elektrodenraumes von Cadmium und Quecksilber und das Potential der Elektrode E immer als Funktion der Konzentration von freien Cyanid-Ionen des Elektrodenraumes erhältlich. Die Allgemeine Lösung gibt für die Konzentration der freien Quecksilber-Ionen:

$$[\text{Hg}^{++}]_0 = \frac{a-b + \sqrt{(a-b)^2 + c}}{2} \quad (18)$$

In dieser Gleichung sind:

$$a = \frac{K_{\text{Hg}}(C_{\text{CN}} - [\text{CN}^-]_0)}{2 [\text{CN}^-]_0^2} \quad (19)$$

$$b = \frac{\frac{n}{2} [\text{CN}^-]_0^{n-2} K_{\text{Hg}} C_{\text{Cd}} + \frac{K_{\text{Cd}}}{t}}{K_{\text{Cd}} + [\text{CN}^-]_0^n} \quad (20)$$

$$c = \frac{K_{\text{Hg}} K_{\text{Cd}} (C_{\text{CN}} - [\text{CN}^-]_0)}{2t [\text{CN}^-]_0^2 (K_{\text{Cd}} + [\text{CN}^-]_0^n)} \quad (21)$$

Die in den Gleichungen (20) und (21) vorkommende Grösse t beträgt:

$$t = \exp. \left(\frac{2F}{RT} [E_{\text{oHg}} - E_{1/2}] \right) \quad (22)$$

Mit Hilfe der Konzentration von freien Quecksilber-Ionen im Elektrodenraum erhält man nunmehr auch die übrigen Konzentrationen:

$$C_{\text{Hg}_0} = \frac{[\text{CN}^-]_0^2}{K_{\text{Hg}}} [\text{Hg}^{++}]_0 \quad (23)$$

$$[\text{Cd}]_0 = \frac{K_{\text{Cd}} C_{\text{Cd}}}{(K_{\text{Cd}} + [\text{CN}^-]_0^n) [\text{Hg}^{++}]_0 t + K_{\text{Cd}}} \quad (24)$$

Das Elektrodenpotential ist erhältlich durch Einsetzen von $[\text{Hg}^{++}]_0$ aus der Gl. (18) in die Gl. (16) und die Stromstärke durch Einsetzen der Konzentrationen aus den Gleichungen (23) und (24) in die Gleichungen (9) und (10). Die gemessene Stromstärke ist als Differenz der so erhaltenen anodischen und kathodischen Stromstärken zu errechnen.

Durch die Wahl einer Reihe vorgegebener Cyanid-Ionenkonzentrationen lassen sich somit die dazu gehörigen Spannungen und Stromstärken errechnen, sodass sich der Verlauf einer auf reversible Reaktion beruhenden Strom-Spannungskurve auf theoretischem Wege ermitteln lässt.

Die obige Ableitung ist in der Absicht gegeben, auch in den Fällen einen Weg für die Ableitung der gesamten Strom-Spannungskurven zu zeigen, in denen sich der kathodische Strom dem anodischen überlagert. Im Falle der Depolarisationsstufe von Cadmium in Cyanidgrundlösung dürfte aber die Oxydation von Quecksilber im Spannungsbereiche der Reduktionsstufe von Cadmium so gering sein, dass sie vernachlässigt werden darf. Es soll hier auch die in diesem Falle erlaubte, für die rechnerische Ermittlung der Strom-Spannungskurve weit bequemere Ableitung gezeigt werden.

Wenn beim anodischen Kurventeil von einem Umsatz von Cadmium abgesehen werden darf, kann es auch für die Gesamtkonzentration von Cadmium in entsprechender Weise wie oben für die Gesamtkonzentration von Cyanid (vgl. Gl. (13)) gezeigt werden, dass

$$C_{\text{Cd}_0} = C_{\text{Cd}} \quad (25)$$

Aus den Gleichungen (1), (2), (13), (14) und (25) erhält man für die Gesamtkonzentration des Quecksilbers an der Elektrodenoberfläche, die im Elektrodenraum gleich der Konzentration des Quecksilbercyanides gesetzt werden darf:

$$C_{\text{Hg}_0} = \frac{1}{2} \left(C_{\text{CN}} - [\text{CN}^-]_0 - \frac{n[\text{CN}^-]_0^n}{K_{\text{Cd}} + [\text{CN}^-]_0^n} C_{\text{Cd}} \right) \quad (26)$$

und für die Konzentration der freien Quecksilber(II)-Ionen im Elektrodenraum:

$$[\text{Hg}^{++}]_0 = \frac{K_{\text{Hg}}}{[\text{CN}^-]_0^2} C_{\text{CN}} \quad (27)$$

Die Stromstärke i' ist als Funktion von $[\text{CN}^-]_0$ erhältlich indem die Gesamtkonzentration von Quecksilber an der Elektrodenoberfläche aus Gl. (26) in die Gl. (10) eingesetzt wird. Die dazugehörige Spannung wird durch Einsetzen der Gl. (27) in die Gl. (16) gewonnen.

Abb. 1. Aufgenommene und errechnete Polarogramme bei 10^{-3} M Cadmium in Anwesenheit wechselnder Cyanidkonzentrationen.

Kurve 1: Von Prytz und Østerud in $2 \cdot 10^{-3}$ M KCN aufgenommene Strom-Spannungskurve.

Kurve 2: Von P. u. Ø. in $8 \cdot 10^{-3}$ M KCN aufgenommene Strom-Spannungskurve.

Kurve 3: Von P. u. Ø. in $0,04$ M KCN aufgenommene Strom-Spannungskurve.

Kurve a: Die für die Bedingungen der Kurve 1 berechnete Strom-Spannungskurve.

Kurve b: Die für die Bedingungen der Kurve 2 errechnete Strom-Spannungskurve.

Kurve c: Die für die Bedingungen der Kurve 3 errechnete Strom-Spannungskurve.

Für die Ermittlung des kathodischen Kurventeiles kann die Konzentration von Quecksilber(II)cyanid vernachlässigt werden. In diesem Falle geben die Gleichungen (1), (2), (9), (10), (13) und (14)

$$[\text{Cd}^{++}]_0 = \frac{K_{\text{Cd}}(\text{C}_{\text{CN}} - [\text{CN}^-]_0)}{n[\text{CN}^-]_0^n} \quad (28)$$

$$[\text{Cd}]_0 = \text{C}_{\text{Cd}} - \frac{K_{\text{Cd}} + [\text{CN}^-]_0^n}{n[\text{CN}^-]_0^n} (\text{C}_{\text{CN}} - [\text{CN}^-]_0) \quad (29)$$

Die Stromstärke ist nunmehr durch Einsetzen der Gl. (29) in die Gl. (9) und die Spannung durch Einsetzen der Gleichungen (28) und (29) in die Gl. (17) erhältlich.

Auf dieser Grundlage lässt sich der Verlauf der reversiblen Strom-Spannungskurven immer dann angenähert konstruieren, wenn die notwendigen Konstanten hinreichend bekannt sind. Zum Zwecke einer solchen Aufzeichnung sind hier folgende Zahlenwerte angenommen:

Das Halbwellenpotential der Cadmiumstufe: $E_{1/2} = -0,59$ V gegen ges. Calomelelektrode.

Das Normalpotential der Quecksilber (II)-Ionen: $E_{\text{OHg}} = +0,609$ V gegen ges. Calomelelektrode.

Die Massenwirkungskonstante des Gleichgewichtes (II): $K_{\text{Hg}} = 10^{-38}$.

Die Massenwirkungskonstante des Gleichgewichtes (IV): $K_{\text{Cd}} = 1,4 \cdot 10^{-17}$.

Die Anzahl Cyanid-Ionen die im Cadmiumcyanidkomplex gebunden werden:

$n = 4$.

Während die Komplexzerfallskonstante des Quecksilber(II)cyanides nach Literaturangabe über das Halbwellenpotential der anodischen Cyanidstufe⁸ und unter Anwendung des Normalpotentials von Quecksilber(II) errechnet wurde, sind die Daten für das Cadmiumkomplex nach den Messungen von v. Euler⁹ angenommen.

Die Kurvenzüge *a*, *b* und *c* der Abb. 1 zeigen die so berechneten Strom-Spannungskurven bei Lösungen von $10^{-3} M$ Cadmium-Ionen, während die Kurvenzüge 1, 2 und 3 nach der von Prytz und Østerud⁶ in ihrer Arbeit gegebene Abb. 7 abgezeichnet sind. Für die Bestimmung des Diffusionsstromes wurde die anodische Höhe der Kurve 1 deshalb verwendet, weil sie am besten abmessbar ist. Entsprechend der von den genannten Autoren verwendeten Empfindlichkeiten des Instrumentes wurden die Stromstärken der Kurve *b* in einem Masstabe gezeichnet, der 3/7 des Masstabes der Kurve *a* entsprach, während der für Kurve *c* verwendete Masstab doppelt so gross ist wie der für Kurve *a* verwendete. Bei der Berechnung der Kurve *a* wurde die Gesamtkonzentration von Cyanid gleich $2 \cdot 10^{-3} M$, bei Kurve *b* gleich $8 \cdot 10^{-3} M$ und bei Kurve *c* gleich $0,04 M$ angenommen.

Die Kurvenzüge *a* und *b* zeigen gute Übereinstimmung mit den entsprechenden gemessenen Kurvenzügen 1 und 2. Die Potentialabweichungen dieser Kurvenpaare erzählen deshalb nichts über die Reversibilität der Reaktionen, weil die Aufnahme der Polarogramme unter Bedingungen erfolgt ist, bei denen eine beträchtliche Potentialverschiebung zu erwarten ist. Bei der hohen Depolarisatorkonzentration wird die verwendete Elektrolytbrücke zwischen der Vergleichselektrode und der polarographischen Zelle ein Ohmsches Spannungsgefälle hervorrufen, dessen Grössenordnung für die Potentialabmessung von Bedeutung sein dürfte. Weiter mag die Gegenelektrode bei der am Kurvenanfang gemessenen starken anodischen Stromstärke selbst kathodisch polarisiert werden. Zu dieser Unsicherheit der Potentialabmessung der experimentellen Kurven kommt noch die Unsicherheit der konstruierten Kurven, die dadurch entstanden ist, dass die Wasserstoffionen-Pufferung bei ihrer Berechnung vernachlässigt wurde.

Die Unregelmässigkeiten am oberen Teile der Kurve 1 sind wahrscheinlich als Maximumerscheinungen zu bewerten.

Die Kurve 3 erreicht die zu erwartende Stufenhöhe überhaupt nicht. Weder für diese Tatsache noch für das ausgesprochene Minimum dieser Kurve soll hier eine Erklärung gesucht werden. Kolthoff und Lingane⁹ finden eine $1 M$ Kaliumcyanidlösung als Grundlösung für die Bestimmung von Cadmium geeignet, und auch bei dieser hohen Cyanidkonzentration finden sie, dass das Abscheidungspotential nur wenig vom berechneten reversiblen Potential abweicht.

Auf diesem Hintergrund geben die von Prytz und Østerud, gezeichneten Kurven keinen Anhaltspunkt für die Annahme eines weiteren Cadmium-Cyanid-komplexes der Form $\text{Cd}(\text{CN})_6^{4-}$.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird darauf hingewiesen, dass eine Verzerrung einer polarographischen Stufe immer dann zu erwarten ist, wenn sich die Konzentration eines Komplexbildners im Elektrodenraum durch die Depolarisationsreaktion merklich verändert. Als Beispiel wird die Verzerrung der Cadmiumstufe in Anwesenheit von kleinen Mengen Cyanid-Ionen herangezogen. Näherungsgleichungen für Berechnung der Strom-Spannungskurven solcher Lösungen werden für den Fall reversibler Elektrodenreaktionen ausgearbeitet.

Einige berechnete Kurvenzüge werden mit entsprechenden aus der Literatur gehalten polarographischen Aufzeichnungen verglichen.

LITERATUR

1. Pines, I. *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **1** (1929) 429.
2. Müller, O. H. *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 2434.
3. Rüetchi, P. und Trümpler, G. *Helv. Chim. Acta* **35** (1952) 1021.
4. Ringbom, A. und Eriksson, L. *Acta Chem. Scand.* **7** (1953) 1105.
5. Eriksson, L. *Acta Chem. Scand.* **7** (1953) 1146.
6. Prytz, M. und Østerud, Th. *Acta Chem. Scand.* **6** (1952) 1534.
7. Kolthoff, I. M. und Miller, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 1405.
8. v. Stackelberg, M. *Polarographische Arbeitsmethoden*, Berlin 1950, p. 170.
9. Kolthoff, I. M. und Lingane, J. J. *Polarography*, New York 1952, p. 510.

Eingegangen am 13. April 1954.