

Bild 6

Extinktionsverlauf als Funktion der Wellenlänge für Lösungen, die einen Cu-Gehalt von 11,06 mg Cu in 100 cm³ haben. Kurve 1 und 2 gelten für blaue, Ammoniak enthaltende Lösungen, Kurve 3 für eine ammoniakfreie Lösung

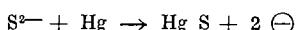
Sämtliche Lösungen haben gleiche Kupfer-Konzentrationen, wobei Lösung 1 und 2 (ausgezogene Kurven) nach der Thiel'schen Vorschrift angesetzt sind und infolge des Ammoniakgehaltes tiefblaue Farbe aufweisen. Lösung 3 dagegen (gestrichelte Kurve) enthält kein Ammoniak, wohl aber, ebenso wie Lösung 2, einen Gehalt von 40 g NH₄Br in 100 cm³ und sieht daher braunrot aus. Der Verlauf der Absorptionskurve der braunroten Lösung zeigt deutlich, daß die Erhöhung der Extinktion der blauen Lösungen durch Bromid-Zusatz nicht auf eine Überlagerung der Absorptionsspektren von Tetrammin- und Bromo-Komplex zurückzuführen ist. Die Extinktionserhöhung erstreckt sich vielmehr über das ganze gemessene Wellenlängengebiet und Kurve 2 läßt sich auf die für die halogen-ionsenfreie Lösung geltende Kurve 1 durch Division der Ordinaten durch einen konstanten Faktor (mit Ausnahme des kurzwelligen Bandenausläufers, wo sich die Absorption des Bromo-Komplexes anfängt bemerkbar zu machen) ausgezeichnet reduzieren. Die auf der Kurve 1 liegenden Kreise stellen die reduzierten Werte der Kurve 2 dar. Eine solche Reduktion läßt sich auch (in der Figur nicht dargestellt) in gleicher Weise an der Absorptionskurve einer blauen Lösung durchführen, die einen solchen NH₄Br-Gehalt aufweist, der nötig ist, um das sekundäre Maximum im Bild 3 zu erzeugen. Optisch ist also kein Unterschied zwischen dem allgemeinen Extinktionsanstieg und dem überlagerten Maximum in Bild 2 und 3 festzustellen.

Eingeg. am 15. Febr. 1947. [A 24].

Das polarographische Verhalten von Schwefel Analytische Anwendung — Reaktion mit Vulkanisations-Beschleunigern

Von Dr. G. PROSKE, Berlin

Bekanntlich ist der in wässrigen Lösungen enthaltene Luftsauerstoff polarographisch bestimmbar, indem man ihn z. B. in neutraler Lösung bei fast 0 Volt zu Wasserstoffsperoxyd und dieses bei etwa — 1,1 Volt zu Wasser reduziert. Bei der chemischen Verwandtschaft zwischen Sauerstoff und Schwefel war zu vermuten, daß auch dieser unter geeigneten Bedingungen polarographisch bestimmbar sein würde, zumal Sulfid-Ionen polarographisch oxydiert werden können gemäß dem Schema



Der Beginn der diesem Vorgang entsprechenden Stufe liegt bei — 0,70 Volt.¹⁾

In der Tat ist Schwefel polarographisch bestimmbar, und zwar bemerkenswerterweise etwa bei dem gleichen Potential, bei dem die anodische Oxydation von Sulfid-Ionen stattfindet. Vorher war ein geeignetes Lösungsmittel für den Schwefel zu finden, das mit Wasser mischbar ist oder zum mindesten selbst die Bildung von Ionen zuläßt.

Als geeignet erwiesen sich Aceton und ganz besonders Pyridin. Nach Langenbeck²⁾ lösen sich 1,35 g Schwefel in 100 ccm Pyridin bei 25° C. Für die Untersuchungen in Pyridin wurde folgender Zusatz-Elektrolyt verwendet:

12,5 g Eisessig
27,2 g Natriumacetat krist.
100 ccm Tyloselösung 2%ig
500 ccm Wasser

Bei Pyridin als Lösungsmittel kann der Luftsauerstoff leicht aus der Lösung entfernt werden, was beim Aceton auf Schwierigkeiten stößt. Bereits nach 5 Minuten Durchleiten von Stickstoff ist der Luftsauerstoff praktisch restlos entfernt und wird auch in 20 Minuten nicht merklich wieder aus der Luft aufgenommen.

Mit dem folgenden polarographischen Ansatz wurde nunmehr die Konzentrationsabhängigkeit der Schwefelstufe ermittelt:

20 ccm schwefelhaltige Pyridin-Lösung
6 ccm Acetat-Puffer (siehe oben)

¹⁾ Nach J. Heyrovsky: Polarographie, Springer-Verlag, 1941.

²⁾ W. Langenbeck, Kautschuk 12, 157 [1936].



Bild 1
Polarographische Schwefelstufe in Pyridin-haltiger Lösung

Man entfernt zunächst den gelösten Sauerstoff, erst danach wird das Anoden-Quecksilber zugegeben, um Reaktionen des Schwefels mit dem Quecksilber, die leicht auftreten, möglichst einzuschränken. In Bild 1 ist ein Beispiel einer Schwefelstufe in Pyridin dargestellt. Unsere polarographische Apparatur wies noch gewisse Mängel auf — zu wenig gedämpftes Galvanometer. — Mit einer einwandfreien Apparatur wird man daher noch bessere Kurven erhalten können.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Konzentrations-abhängigkeit sind in Bild 2 wiedergegeben.

Bis zu den größten untersuchten Schwefelkonzentrationen erwies sich die Abhängigkeit der Schwefelstufe von der Schwefelkonzentration als genau linear. Bei der Stufenauswertung wird nicht die höchste Stromspitze am Stufenende, die einem schwer zu beseitigenden Maximum zuzuordnen ist, verwertet, sondern der konstante Diffusionsstrom, der sich bei etwas höheren Spannungen kurzzeitig einstellt (vgl. Bild 1). Die Genauigkeit dieser Bestimmungsmethode beträgt etwa ± 3%.

1. Analytische Anwendung

Nachdem sich diese Schwefel-Bestimmungsmethode in zahlreichen Einzeluntersuchungen als zuverlässig erwiesen hatte, wurde sie auf die im Zusammenhang mit anderen Arbeiten besonders interessierende Bestimmung von freiem Schwefel in Vulkanisaten angewendet. Selbstverständlich wird man

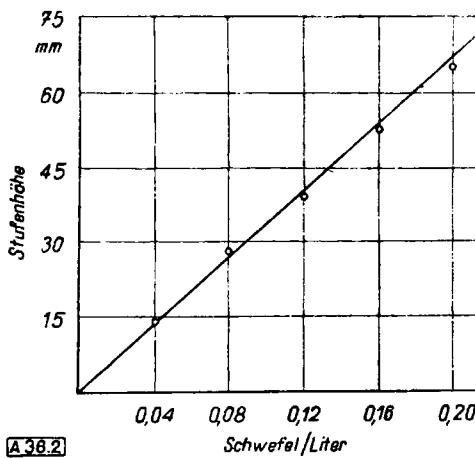


Bild 2
Abhängigkeit der Höhe der Schwefelstufe von der Schwefelkonzentration in Pyridin-haltiger Lösung

auch in anderen Materialien in analoger Weise freien Schwefel mit diesem Verfahren bestimmen können, allerdings nur elementaren Schwefel, so daß also der Anwendungsbereich erheblich beschränkter ist als etwa bei der kürzlich von *Bürger* angegebenen Schwefel-Bestimmungsmethode³⁾, bei der mit metallischem Kalium der freie- oder gebundene Schwefel in Sulfid übergeführt wird, das dann titrimetrisch bestimmt wird. Bei unseren Vulkanisat-Untersuchungen hat die polarographische Methode gegenüber dem *Bürgerschen* Verfahren — dessen Brauchbarkeit bei Schwefel-Bestimmungen in Vulkanisaten übrigens noch nicht erwiesen ist — den Vorteil, daß die achtständige Extraktion des Schwefels aus dem Vulkanisat mit Aceton unterbleiben kann. Man arbeitet vielmehr nach folgender Methode, die bis zum ausgewerteten Polarogramm etwa 90 Minuten erfordert:

0,5 — 2,0 g Vulkanisat werden 30 Min. lang am Rückflußküller mit 50 ccm Pyridin gekocht. Der Extrakt wird durch Nessel (zur Zurückhaltung des Vulkanisats) in einen 100 cm³ Meßkolben abgegossen und das Vulkanisat mit 40 ccm frischem Pyridin 30 Min. lang weitergekocht. Danach wird der hierbei entstehende Extrakt ebenfalls durch Nessel in den gleichen Meßkolben gegossen. Mit einigen cm³ frischem Pyridin wird der zur Extraktion dienende Rundkolben ausgespült und hiermit der Meßkolben nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt. Je nach der Schwefelmenge werden 2 bis 20 cm³ dieser Lösung polarographiert, indem man die verwendete Flüssigkeitsmenge mit reinem Pyridin auf 20 cm³ auffüllt und 6 cm³ des obengenannten Zusatz-Elektrolyten hinzufügt.

Dieses Verfahren hat sich bei einfachen Systemen (z. B. 100 Kautschuk + 10 Schwefel) bewährt. Stören könnten nach früheren Untersuchungen⁴⁾ am ehesten manche Beschleuniger. Allerdings liegt die Stufenhöhe des Schwefels in einer ganz anderen Größenordnung als die der Beschleuniger. So verursacht Merkaptoenzothiazol keine Veränderung der Schwefelstufenhöhe, selbst wenn man es in der fünffachen Menge des angewandten Schwefels zugibt, also in einer in der Praxis nie erreichten Menge.

2. Reaktion mit Vulkanisations-Beschleunigern⁵⁾

Über die analytische Anwendung hinaus gibt das polarographische Verhalten von Schwefel Aufschlüsse über die Wirkung von Vulkanisations-Beschleunigern. Die Existenz von Anlagerungsverbindungen zwischen Schwefel und Beschleunigern, die man bei vielen Beschleunigern als deren wirksames Prinzip ansieht, die sich aber wegen ihrer Labilität nicht isolieren lassen, wird durch polarographische Untersuchungen wahrscheinlich gemacht.

Erste orientierende Versuche (unter Verwendung von Aceton und Pyridin als Lösungsmittel) ergaben folgendes:

Gibt man zu einer Lösung von Schwefel in Aceton Merkaptoenzothiazol, ebenfalls in Aceton gelöst, so wird die polarographisch ermittelte Depolarisationsspannung des Schwefels zu positiveren Werten verschoben, der Schwefel wird also reaktionsfähiger, was nach der oben erwähnten Theorie zu erwarten war. Diese Aktivierung wird vermutlich durch eine polysulfidartige Bindung hervorgerufen.

³⁾ K. Bürger, diese Ztschr. 57, 25 [1944]; ebenda 54, 479 [1941]; 55, 245 [1942].

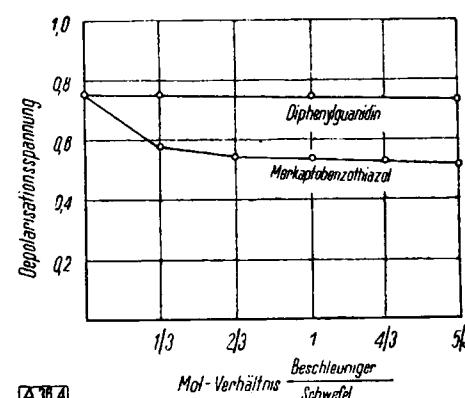
⁴⁾ G. Prosko, ebenda 53, 551 [1940].

⁵⁾ Herrn Dr. A. Springer bin ich für seine wertvolle Diskussion der Meßergebnisse zu Dank verpflichtet.



Bild 3
Polarogramm 1: Schwefelstufe in Pyridin-haltiger Lösung
Polarogramm 2: die gleiche Stufe nach Zusatz der molaren Menge Merkaptoenzothiazol

Bild 4 zeigt die Abhängigkeit der Depolarisationsspannung des Schwefels vom Beschleuniger-Zusatz.



Einfluß von Merkaptoenzothiazol und Diphenylguanidin auf die Depolarisationsspannung von Schwefel (in Aceton)

Während Diphenylguanidin praktisch keinen Einfluß ausübt, verschiebt Merkaptoenzothiazol die Depolarisationsspannung des Schwefels um maximal etwa 240 Millivolt.

Bei molarem Verhältnis (gleiche Volumina einer 0,02%igen Schwefellösung und einer 0,10%igen Lösung von Merkaptoenzothiazol wurden angewendet) erhält man eine Verschiebung von 220 Millivolt, also fast den Maximalwert. Unter Zugrundelegung des in Kautschuk-Mischungen üblichen Verhältnisses von Schwefel und Beschleuniger beträgt die Verschiebung 50 bis 100 Millivolt. Diese Ergebnisse ergänzen in anschaulicher Weise die von *Langenbeck* (loc. cit.) durchgeführten Untersuchungen, der an Hand von Schmelzdiagrammen von Beschleuniger-Schwefel-Systemen die Existenz von Verbindungen zwischen Schwefel und Beschleunigern nachweist.

Beide untersuchten Beschleuniger verändern die Höhe der Schwefelstufe nicht. Dies erklärt sich aus früheren Untersuchungen⁶⁾ damit, daß Diphenylguanidin an der Quecksilbertropfelektrode nicht reduziert wird, während bei Merkaptoenzothiazol die angewandte Menge unter den gegebenen Verhältnissen nicht zur Bildung einer Stufe ausreicht.

⁶⁾ G. Prosko, loc. cit.

Eintrag am 19. Dez. 1944. [A 36].