

# Neue Wege der Polarographie<sup>\*)</sup>

Von Prof. Dr. M. v. STACKELBERG und Dipl.-Chem. HELMUT SCHMIDT

Institut für physikalische Chemie der Universität Bonn

Die Polarographie stellt eine außerordentlich empfindliche Analysen-Methode dar. Neue Entwicklungen sind auf die Unterdrückung von Störungen durch Begleitstoffe und die Erhöhung der Empfindlichkeit gerichtet. Diesem Zweck dienen die Wechselladungs-Polarographie und verbesserte Gleichspannungs-Methoden. Die höchste Empfindlichkeit erreicht im gegenwärtigen Stadium der neue „Pulse Polarograph“.

## 1. Einleitung

Die immer höher gestiegenen Ansprüche an den Reinheitsgrad der Produkte der chemischen Industrie bedingen, daß die Analysen-Methoden in Richtung einer immer größeren Empfindlichkeit vervollkommen werden. Es ist verständlich, daß elektrochemische Methoden bei der Spuren-Bestimmung eine wichtige Rolle spielen. Ist doch die elektrische Ladung, die ein Atom bei der Ionisation aufnimmt, außerordentlich groß, verglichen mit dem Gewicht oder dem Volumen eines Atoms, wenn wir als Maßstab der Größen die makroskopischen Effekte benutzen: Ein Grammatom ist „eine Handvoll“; ein Faraday aber könnte die Erdoberfläche auf ein Potential von 160 Millionen Volt aufladen. Es ist daher verständlich, daß beispielsweise bei Metalloxyden geringe Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung nach der Methode von Engell<sup>1)</sup> dadurch bestimmt werden, daß der minimale Über- oder Unterschub an Metall in die äquivalente Elektrizitätsmenge umgewandelt wird.

Auch die polarographische Analysenmethode benutzt die Umwandlung der zu bestimmenden Stoffmengen in äquivalente Elektrizitätsmengen, die als polarographische Ströme gemessen werden. Man bleibt aber hinter der theoretisch möglichen außerordentlich hohen Empfindlichkeit weit zurück, weil sich die Beteiligung von Nebenvorgängen an der Elektrizitätslieferung nicht verhindern läßt. Diese Störung kann einerseits durch Nebenbestandteile in der Probelösung verursacht sein. Sie auf eine erträgliche Grenze herabzusetzen, ist ein von Fall zu Fall zu lösendes Problem der Vorbereitung der Probelösung. Ganz generell tritt aber neben dem erwünschten Faradayschen Strom, der durch die Reduktion des zu bestimmenden Stoffes gegeben ist, ein Kapazitätsstrom auf. Dieser ist durch Änderungen der Ladungsmenge, die in der elektrischen Doppelschicht an der Elektroden-Oberfläche gespeichert ist, bedingt. Dafür gibt es zwei Ursachen:

1. Die Vergrößerung der Oberfläche des wachsenden Tropfens der Quecksilberelektrode.
2. Die Änderung der spezifischen Ladung der Oberfläche bei einer Änderung der Spannung.

Bemühungen um eine Empfindlichkeits-Erhöhung der polarographischen Methode sind daher einerseits auf eine Herabsetzung des Kapazitätsstromes, andererseits auf eine Minderung der Störungen durch Begleitstoffe gerichtet.

## 2. Gleichspannungsmethoden

### Herabsetzung des Kapazitätsstromes

Bei der Anwendung von Gleichspannung spielt nur der durch das Wachsen der Elektroden-Oberfläche bedingte Kapazitätsstrom eine Rolle. Bei starren Elektroden entfällt daher diese Störung. Weil aber in diesem Falle die

Selbstreinigung der Elektroden-Oberfläche fehlt, treten meist nicht reproduzierbare Beeinflussungen der Elektroden-Reaktion ein. Feste Elektroden sind daher nur in wenigen Fällen, z. B. bei der Bestimmung von Jod oder Jodid, gut anwendbar.

Bei Verwendung der Tropfelektrode kann man, wie Ilkovič und Semerano<sup>2)</sup> vorgeschlagen haben, einen mit der an der Elektrode anliegenden Spannung linear steigenden Gleichstrom benutzen, um den Kapazitätsstrom zu kompensieren. Dadurch ist eine wesentliche Erhöhung der Empfindlichkeit möglich. Das Problem wäre durch diesen Vorschlag endgültig gelöst, falls die Kapazität der Elektroden-Oberfläche unabhängig von der Spannung wäre, da dann die lineare Beziehung zwischen dem Kapazitätsstrom und der Spannung streng erfüllt wäre<sup>3)</sup>. Dies ist jedoch nicht der Fall. Vor allem kann die Gegenwart grenzflächen-aktiver Stoffe eine starke Abhängigkeit der Kapazität von der Spannung bedingen.

Daher ist in dem neuerdings von den Atlas-Werken herausgebrachten „Tastpolarographen“ ein anderer Weg beschritten worden (Kronenberger, Strehlow und Elbel<sup>4)</sup>). Da bei gleichmäßiger Volumenzunahme des Elektrodentropfens die Zunahme der Oberfläche  $ds/dt$  proportional zu  $t^{-1/2}$  ist ( $t$  = Zeit seit Beginn des Tropfenwachstums), so wird diese Zunahme und damit auch der Kapazitätsstrom gegen Ende des Tropfenwachstums gering, während der Faradaysche Strom dann groß ist, da er mit  $t^{1/2}$  geht.

Der Tastpolarograph schaltet die Meßvorrichtung jeweils nur für einen Zeitbereich ein, der am Ende der Lebenszeit eines jeden Tropfens liegt. Auf diese Möglichkeit hat als erster Wählin<sup>5)</sup> hingewiesen und eine Verwirklichung mit mechanischen Hilfsmitteln vorgeschlagen. Die Empfindlichkeit der polarographischen Methode wird dadurch um etwa eine Zehnerpotenz heraufgesetzt.

Andererseits kann man an Stelle der Herabsetzung des Kapazitätsstromes eine Erhöhung des Faradayschen Stromes anstreben. Dies ist das Ziel der rotierenden Quecksilber-Elektrode. Die Bewegung der Elektrode gegen die Lösung verstärkt die Herandiffusion des Depolarisators. In günstigen Fällen wird dadurch eine etwa 10-mal kleinere Konzentration bestimmbar.

### Herabsetzung der Störungen durch Begleitstoffe<sup>6)</sup>

Wenn in der Lösung ein Begleitstoff vorliegt, dessen Reduktions-Spannung der des zu bestimmenden Stoffes ähnlich ist, so tritt eine gegenseitige Störung der beiden Re-

<sup>2)</sup> D. Ilkovič u. G. Semerano, Collect. czechoslov. chem. Commun. 4, 176 [1932].

<sup>3)</sup> Bei der üblichen Tropfelektrode beträgt der Kapazitätsstrom etwa  $10^{-7}$  A, wenn die Spannung der Elektrode 1 V von der elektrokapillaren Nullspannung entfernt ist. Der Faraday-Strom einer  $10^{-5}$  m Lösung eines reduzierbaren Stoffes beträgt ebenfalls etwa  $10^{-7}$  A. Bei dieser Konzentration ist also die Störung durch den Kapazitätsstrom schon sehr erheblich.

<sup>4)</sup> K. Kronenberger, H. Strehlow u. A. W. Elbel, Polarograph. Berichte 5, 62 [1957].

<sup>5)</sup> E. Wählin, Radiometer Polarographics 1, 113 [1952]; E. Wählin u. A. Bresle, Acta chem. scand. 10, 935 [1956].

<sup>6)</sup> Wir sehen hier von Störungen ab, die den Elektrodenprozeß direkt beeinflussen, wie z. B. Hemmungen durch grenzflächen-aktive Stoffe.

<sup>\*)</sup> Eine ausführlichere Beschreibung der neuen polarographischen Methoden, die als Monographie zu dieser Zeitschrift im Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. erscheinen soll, wird von Helmut Schmidt bearbeitet.

<sup>1)</sup> H. J. Engell, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 905 [1956].

duktions-Stufen ein, die eine genaue Vermessung der Höhe beeinträchtigt. Eine etwas deutlichere Trennung der beiden Reduktionsvorgänge erhält man durch Aufzeichnung der 1. Ableitung des üblichen Polarogramms. An Stelle des Anstiegs der Stufen treten in der abgeleiteten Kurve Maxima auf. Nach dem Vorschlag von Vogel und Řiha<sup>7)</sup> — erstmals von Leveque und Roth<sup>8)</sup> erwähnt — wird die automatische Registrierung der abgeleiteten Kurve erzielt, indem man in den Tropfenelektroden-Stromkreis einen Widerstand von einigen hundert  $\Omega$  einschaltet und das Galvanometer über einen Kondensator von einigen Tausend  $\mu F$  an die Enden dieses Widerstandes anlegt. Über die hierbei auftretenden Verzerrungen der Kurve wurde von Jäkel<sup>9)</sup> berichtet.

Diese Methode gestattet ein besseres Ablesen der Halbstufenspannung, da die Lage der Maxima der abgeleiteten Kurve scharf lokalisiert ist. Die Genauigkeit der quantitativen Bestimmung wird aber nur selten erhöht, da die Höhe der Maxima Störungen unterworfen ist. Wir werden bei den Wechselspannungs-Methoden polarographische Kurven erwähnen, die den hier genannten äußerlich ähneln, jedoch nicht durch eine rein geometrische Umformung der gewöhnlichen polarographischen Kurven zustande kommen, sondern durch die Registrierung von wesentlich abgeänderten Elektrodenvorgängen.

Eine unangenehme Störung kann ferner durch einen Begleitstoff mit weit abseits, aber positiver liegender Reduktionsspannung verursacht sein, wenn dieser Begleitstoff in großem Überschuß vorhanden ist (z. B. viel  $Cu^{2+}$  bei einer  $Zn^{2+}$ -Bestimmung). Die elektrische Kompensation der Stufe des Begleitstoffes ermöglicht zwar die Aufnahme der interessierenden kleinen Stufe mit heraufgesetzter Galvanometer-Empfindlichkeit. Doch ist wegen der Mitvergrößerung der Zacken und des Stromstärke-Abfalles infolge der Abnahme der Tropfzeit mit negativer werdender Spannung die Ablesegenauigkeit der Stufe gering.

In diesem Fall ist eine Verminderung der Zackengröße von Bedeutung. Der Tastpolarograph bewirkt dies durch seine Arbeitsweise automatisch. Eine Schaltung, die selektiv den Wechselstrom der Frequenz des Tropfenfalles drosselt (ohne also den Anstieg der polarographischen Stufe wesentlich zu hemmen), ist von Kelley und Fisher<sup>10)</sup> angegeben worden.

### 3. Die oszillographischen Methoden

Bei der üblichen Polarographie steigt die an der Elektrode anliegende Spannung sehr langsam. Eine Spannungsänderung von 1 V dauert mehrere Minuten. Daneben sind zwei Methoden angegeben worden, die diese Spannungsänderung in etwa  $10^{-2}$  sec durchlaufen. Die Registrierung erfolgt mit einer Braunschen Röhre (oszillographisch). Bei diesen Methoden wiederholt man häufig den Vorgang periodisch (*multi sweep*).

Die ältere, von Heyrovský und Forejt<sup>11)</sup> eingeführte Methode legt einen konstanten kathodischen Strom an den Tropfen an, wodurch der Tropfen unter Aufladung der Doppelschicht von einer positiven Ausgangsspannung in einigen Tausendstel Sekunden bis zur Abscheidungsspannung des Leitsalzes negativiert wird. Heyrovský rechnet diese Methode zur Polarographie, indem er als wesentliches Kennzeichen die Anwendung einer Hg-Tropf- oder Strahlelektrode ansieht. Die Vorgabe einer Stromstärke unterscheidet diese Methode jedoch wesentlich von denen, bei welchen die Spannung vorgegeben wird. Dem durch den

Kapazitätsstrom bedingten, annähernd linearen Anstieg der Spannung sind bei Gegenwart reduzierbarer Stoffe Haltezeiten eingegliedert, die bei der Reduktionsspannung des Stoffes liegen und deren Länge von der Konzentration des Stoffes abhängt. Heyrovský und Forejt benutzen Wechselstrom, d. h. nach  $1/100$  sec wird ein anodischer Strom erzeugt, der den Tropfen wieder positiviert, wobei die Rückoxydationen der vorher entstandenen Reduktions-Produkte auf der jetzt absteigenden Spannungskurve Haltezeiten bedingen. Die Vorgänge wiederholen sich mit einer Frequenz von 50 Hz.

Wegen der zeitlich veränderten Oberfläche einer Tropfenelektrode wird meist eine Hg-Strahlelektrode benutzt. Statt der V-t-Kurven wird oft die Ableitung  $\frac{dV}{dt}$  gegen V registriert. Die Theorie ist von Micka<sup>12)</sup> und Kambara<sup>13)</sup> behandelt worden. Kalvoda und Macku<sup>14)</sup> beschreiben die Anwendung bei polarometrischen Titrations. Die Methode ist besonders zur Untersuchung der Reversibilität von Elektrodenvorgängen benutzt worden, bietet aber auch interessante analytische Anwendungsmöglichkeiten, vor allem bei der qualitativen Unterscheidung organischer Stoffe. So läßt sich z. B. nach Heyrovský<sup>15)</sup> o-, m- und p-Nitrophenol unterscheiden und im Gemisch nachweisen (Abb. 1).

#### Die oszillographische Methode nach Randles<sup>16)</sup> und Sevcík<sup>17)</sup>

Diese Methode gehört zur Polarographie im engeren Sinne, da die Spannung vorgegeben wird. Entweder läßt man die Spannung einmalig linear, jedoch schneller als bei der klassischen Polarographie (etwa in  $10^{-2}$  sec oder auch langsamer), ansteigen. Die Tropfengröße bleibt innerhalb dieser Zeit praktisch konstant. Oder man wiederholt den Vorgang und benutzt eine Sägezahn- oder eine Dreieck-Spannung. Das erstere Verfahren wird als „single sweep“ oder „Impulsmethode“ bezeichnet. Das zweite Verfahren („multi-sweep“ oder „Kippmethode“) bedingt eine gewisse, aber nicht tiefgreifende Abwandlung der Kurvenform; es soll hier nicht näher besprochen werden. Die einmalige Impulsmethode ergibt ein Polarogramm (Abb. 2), das ein Maximum aufweist: Wenn die ansteigende Spannung die



Abb. 1  
Derivative Oszillogramme nach der Methode von Heyrovský-Forejt<sup>11)</sup> von o-, m- und p-Nitrophenol in 1 n KOH. Abszisse: Spannung V; Ordinate:  $\frac{dV}{dt}$  Nach Heyrovský<sup>15)</sup>

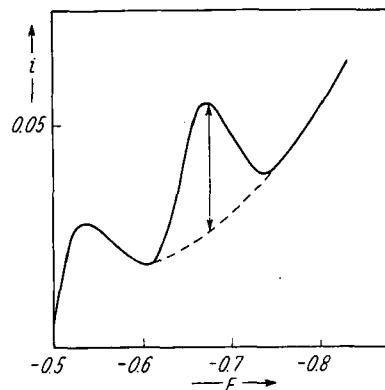


Abb. 2. Single-sweep-Polarogramm von 0,18 mg/l Cd in 1 m HCl mit dem cathode ray polarograph der Southern Instruments Ltd., Cambridge. Nach Ferret u. Mitarb.<sup>22)</sup>

<sup>7)</sup> I. Vogel u. I. Řiha, J. Chim. physique 47, 5 [1950].

<sup>8)</sup> M. P. Leveque u. F. Roth, J. Chim. physique 46, 480 [1949].

<sup>9)</sup> T. Jäkel, Vortrag beim Polarographischen Kolloquium, Bonn 1958; Z. analyt. Chem., Sonderheft, im Druck.

<sup>10)</sup> M. C. Kelley u. D. J. Fisher, Analyt. Chem. 28, 1130 [1956].

<sup>11)</sup> J. Heyrovský u. J. Forejt, Z. physik. Chem. 193, 77 [1943].

<sup>12)</sup> K. Micka, Z. physik. Chem. 206, 345 [1957].

<sup>13)</sup> T. Kambara, Polarograph. Berichte 2, 59 [1954].

<sup>14)</sup> R. Kalvoda u. T. Macku, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 20, 255, 1505 [1955].

<sup>15)</sup> J. Heyrovský, Analytica chim. Acta [Amsterdam] 8, 283 [1953]; Acta chim. Acad. Sci. hung. 9, 73 [1956].

<sup>16)</sup> J. E. B. Randles, Trans. Faraday Soc. 44, 327 [1948].

<sup>17)</sup> A. Sevcík, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 13, 349 [1948].

Reduktionsspannung des Depolarisators erreicht, steht von diesem zunächst ein Vorrat in der der Elektrode angrenzenden Lösung zur Verfügung, so daß ein Anstieg zu einer großen Stromstärke resultiert. Später sinkt die Stromstärke wieder ab, weil der Depolarisator an der Elektrode verbraucht wird und durch eine immer dicker werdende Diffusionsschicht herandiffundieren muß. Bei der klassischen Polarographie wird durch das Abfallen der Tropfen immer wieder der ursprüngliche Zustand hergestellt und somit die Stromstärke nach Überschreitung der Reduktionsspannung konstant gehalten. Dies unterbleibt bei der erwähnten Impulsmethode. Man erhält also hier eine sehr hohe Stromspitze, die beim Polarographieren in Richtung negativer werdender Spannung etwas negativer als die Halbstufenspannung der klassischen Polarographie liegt. Die Stromstärke-Kurve wird auf dem Leuchtschirm einer *Braunschen* Röhre registriert und nötigenfalls photographiert. Die Beziehung zwischen der Höhe des Stromstärkemaximums und der Konzentration muß durch Eichaufnahmen ermittelt werden.

Die mathematische Behandlung ist von *Sevčik*<sup>17)</sup>, *Randles*<sup>18)</sup>, *Matsuda* und *Ayabe*<sup>19)</sup> und *Delahay*<sup>20)</sup> entwickelt worden, und zwar sowohl für den Fall reversibler als auch irreversibler Durchtrittsreaktionen.

Die Vorteile liegen neben einer sehr schnellen Registrierung des Polarogramms darin, daß beim Maximum der Kurve ein hoher *Faradayscher* Strom erzielt wird. Der durch das Tropfenwachstum bedingte Kapazitätsstrom ist daher vernachlässigbar klein. Der durch die schnell steigende Spannung bedingte Kapazitätsstrom ist zwar groß, jedoch ist der *Faradaysche* Strom stärker erhöht, so daß noch ein beträchtlicher Gewinn an Empfindlichkeit verbleibt.

Ein derartiges Gerät wird in England von der Firma „Southern Instruments“ unter dem Namen „Cathode ray polarograph K 1000“ auf den Markt gebracht.

#### 4. Wechsellspannungsmethoden

Die Wechsellspannungs-Polarographie spielt eine immer wichtigere Rolle. Wenn man der gleichmäßig ansteigenden Gleichspannung, die die klassische Polarographie benutzt, eine Wechsellspannung kleiner Amplitude (z. B.  $\pm 10$  mV) überlagert und dem Meßinstrument nur den die Elektrode passierenden Wechselstrom zuführt (nach Gleichrichtung), so erhält man Polarogramme, die anstelle der Stufen der Gleichspannungs-Polarogramme Maxima aufweisen. Das äußere Bild ist also ähnlich dem einer abgeleiteten Kurve, doch besteht ein wesentlicher Unterschied: Wenn der Elektrodenvorgang irreversibel ist, wird das Maximum sehr klein, weil die Wechsellspannung dann nicht imstande ist, den Depolarisator zwischen der oxydierten Form (in der er in der Lösung vorliegt) und der reduzierten Form hin und her zu schaukeln. Es kann vielmehr nur ein intermittierender Gleichstrom entstehen, der dem Meßinstrument lediglich einen sehr kleinen Wechselstrom zuführt.

Die Wechsellspannungs-Methoden greifen als wesentlich in den Elektrodenvorgang ein. Es handelt sich nicht einfach um eine geometrische Umzeichnung (Ableitung) des klassischen Gleichstrompolarogramms. Es ist daher mißverständlich, wenn diese Methoden in der angelsächsischen Literatur als „*derivative*“ bezeichnet werden. Nur die S. 509 besprochene Gleichspannungs-Methode ergibt die Ableitung der klassischen polarographischen Kurve.

Man kann dieses Verfahren benutzen, um bei der Bestimmung von reversibel reduzierbaren Stoffen Störungen durch irreversibel reduzierbare Begleitstoffe (z. B.  $O_2$ ) weitgehend zu unterdrücken.

Diese Ausführungen zeigen aber auch, daß die Wechsellspannungs-Polarographie eine durchaus begrenzte Anwendung besitzt und niemals die Gleichspannungs-Polarogra-

phie verdrängen kann. Beide Methoden werden nebeneinander anzuwenden sein.

In England wird von der Cambridge Instrument Co. unter der Bezeichnung *Univector* unit ein Gerät herausgebracht, das als Zusatzgerät zu einem gewöhnlichen Polarographen Wechsellspannungs-Polarogramme registriert. Moderne japanische Geräte ermöglichen die wahlweise Anwendung beider Methoden. Registriert man sowohl ein D. C. (direct current) als auch ein A. C. (alternative current)-Polarogramm, so erhält man mehr Informationen über die Probelösung als durch eine dieser Methoden allein.

Bei Gegenwart mehrerer reversibel reduzierbarer Stoffe vermindert die Wechsellspannungs-Polarographie die gegenseitigen Störungen. Liegen die Reduktionsstufen zweier Stoffe sehr nahe beieinander, so ist der Übergang von der einen zur anderen Stufe im Gleichstrom-Polarogramm nur schwer zu erkennen und die Genauigkeit der Vermessung der einzelnen Stufen gering. Die beiden bei Wechsellspannung auftretenden Maxima sind dagegen viel besser getrennt. Ebenso wichtig ist folgendes: Wenn von zwei Stoffen der leichter reduzierbare in großem Überschuß vorhanden ist (z. B. viel Cu neben wenig Zn), so ist die Bestimmung des schwerer reduzierbaren bei Anwendung von Gleichspannung sehr ungenau (auf der hohen Cu-Stufe sitzt nur eine kleine Zn-Stufe; die Kompensation der Cu-Stufe bringt keine entscheidende Verbesserung). Bei Anwendung von Wechsellspannung erscheinen dagegen die beiden Maxima unabhängig voneinander auf dem Grundstrom. Das kleine Zn-Maximum läßt sich also, unabhängig vom großen Cu-Maximum, mit entsprechend höherer Empfindlichkeit registrieren. Man kann daher Zink noch neben der 100-fachen Menge Kupfer bestimmen, obgleich die  $Zn^{2+}$ -Reduktion ziemlich irreversibel ist. Ist der zu bestimmende Stoff reversibel reduzierbar, so wird dieser Faktor noch größer. So kann z. B.  $Cu^{2+}$  neben einem 500-fachen Überschuß von  $Fe^{3+}$  bestimmt werden (die angegebenen Zahlen variieren je nach den Genauigkeitsansprüchen).

#### Der Kapazitätsstrom

Die angelegte Wechsellspannung ergibt nicht nur einen *Faradayschen* Wechselstrom, sondern auch einen Kapazitäts-Wechselstrom infolge der dauernden Umladung der Doppelschicht an der Elektroden-Oberfläche. Der erwünschte *Faradaysche* Wechselstrom nimmt bestenfalls (bei reversiblen Elektrodenvorgang) mit der Wurzel der Frequenz der Wechsellspannung zu, der Kapazitäts-Wechselstrom aber proportional zur Frequenz. Hinzu kommt noch der folgende ungünstige Einfluß einer zu hohen Frequenz: Infolge der notwendigen Umladung der Doppelschicht braucht die Spannung der Elektrode eine gewisse Zeit, um sich der Änderung der angelegten Spannung anzugleichen (diese Zeit ist abhängig vom Widerstand des Stromkreises). Bei hoher Frequenz wird daher die Amplitude der Elektrodenspannung kleiner als die der angelegten Wechsellspannung. Im Grenzfall sehr hoher Frequenz bleibt die Spannung der Elektrode praktisch konstant, und es entsteht kein Wechselstrom. Dies führt dazu, daß mit steigender Frequenz die Höhe der Maxima zwar zunächst zu-, dann aber wieder abnimmt, wenn einige hundert Hz überschritten werden. Man arbeitet daher praktisch mit etwa 50 Hz.

Die Maxima eines Wechselstrom-Polarogramms erheben sich auf einem Untergrund, der durch den Kapazitätsstrom und den Rauschpegel des Verstärkers gegeben ist.

#### Die tensametrischen Maxima

Auch ohne *Faradayschen* Strom, also ohne reduzierbare Substanz, können Maxima durch den Kapazitätsstrom entstehen, und zwar in Gegenwart grenzflächenaktiver Stoffe.

<sup>18)</sup> H. Matsuda u. Y. Ayabe, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 494 [1955]; H. Matsuda, ebenda 61, 489 [1957].

<sup>19)</sup> P. Delahay, J. Amer. chem. Soc. 75, 1190 [1953].

Diese werden im allgemeinen an der Elektrodenoberfläche nur innerhalb eines gewissen Spannungsbereiches adsorbiert. Überschreitet die Spannung  $\varphi$  die Grenzen dieses Bereiches in positiver oder negativer Richtung, so findet eine Desorption statt. Nun ist die Kapazität  $C$  der Doppelschicht mit und ohne Adsorption verschieden. Daher muß nach  $Q = C \cdot \varphi$  eine Änderung der Ladung  $Q$  eintreten, wenn  $C$  sich ändert. Demnach fließt ein Wechselstrom, wenn die Wechselspannung den Adsorptions-Desorptions-Punkt des grenzflächenaktiven Stoffes überstreicht. Breyer und Hacobian<sup>20)</sup> haben die hierdurch bedingten Maxima der Wechselspannungs-Polarogramme als tensametrische Maxima bezeichnet. Sie können zur qualitativen und quantitativen Bestimmung grenzflächenaktiver Stoffe benutzt werden („Tensametrie“). Im allgemeinen Fall bedingt ein Stoff je ein Maximum am positiven und negativen Ende des Spannungsbereiches der Adsorption.

Bei der Bestimmung reduzierbarer Stoffe mit Hilfe der Wechselspannungs-Polarographie stören die tensametrischen Maxima, da Spuren grenzflächenaktiver Verunreinigungen sehr schwer zu vermeiden sind. Entsprechend der Vielzahl verschiedenartiger Verunreinigungen erhält man daher „falsche Maxima“ und somit leicht Störungen des zu ermittelnden Redox-Maximums. Dies ist besonders dann der Fall, wenn das Leitsalz in hoher Konzentration angewandt werden muß, da dann viele Verunreinigungen eingeschleppt werden.

#### Der square-wave-Polarograph

Wie bereits erwähnt, bedingt die Wechselspannung einen Kapazitäts-Wechselstrom, der den Untergrund der Redox-Maxima bildet. Unregelmäßigkeiten dieses Untergrundes beeinträchtigen die Vermessung der Höhen der Maxima. Daher bedeutet eine Herabsetzung des Untergrundes, d. h. des Kapazitäts-Stromes, eine wesentliche Erhöhung der Genauigkeit und Empfindlichkeit der Wechselspannungs-Polarographie.

Dies wird beim square-wave-Polarographen von Barker und Jenkins<sup>21)</sup> durch folgenden Kunstgriff erreicht: Eine

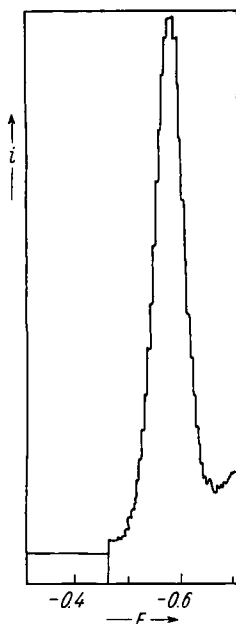


Abb. 3  
Square-wave-Polarogramm der gleichen Cd-Lösung wie bei Abb. 2. Nach Ferret u. Mitarb.<sup>22)</sup>

Rechteck-Wechselspannung von etwa 200 Hz mit einer Amplitude von einigen Millivolt wird der allmählich ansteigenden Gleichspannung überlagert. Bei jeder Umkehr der Spannung setzt dann sowohl ein Faradayscher Strom (falls ein reduzierbarer Stoff vorhanden ist) als auch ein Kapazitätsstrom ein. Beide sinken mit der Zeit schnell ab, aber der Kapazitätsstrom klingt schneller ab als der Faradaysche Strom. Der square-wave-Polarograph schaltet das Meßinstrument nur gegen Ende jeder Halbperiode der Wechselspannung für kurze Zeit ein, wo praktisch nur noch der erwünschte Faradaysche Strom vorhanden ist.

Ein weiterer bei diesem Apparat angewandter Kunstgriff besteht darin, daß der erwähnte Vorgang wie bei der Tastpolarographie jeweils nur gegen Ende der Lebenszeit eines jeden Tropfens der Tropfelektrode während eines Zeitraumes von einigen Zehntel sec registriert wird. In diesem Zeitpunkt ist der Zuwachs der Oberfläche des Tropfens nur noch gering, so daß auch der hierdurch bedingte Ka-

pazitätsstrom sehr herabgesetzt wird. Abb. 3 zeigt ein Beispiel eines square-wave-Polarogramms.

Dieser in Harwell entwickelte Polarograph bedarf eines großen Aufwandes an elektronischen Schaltelementen (fast 60 Röhren) und ist daher sehr kostspielig, erreicht aber eine hohe Empfindlichkeit. Nach Ferret und Mitarbeitern<sup>22)</sup> können reversible Depolarisatoren noch bei einer Konzentration von  $4 \cdot 10^{-8}$  m, irreversible bei  $10^{-6}$  m nachgewiesen werden.

## 5. Vergleich der Methoden

Tabelle 1 enthält Angaben von Ferret, Milner, Shalgovsky und Slee<sup>23)</sup> über die mit verschiedenen Apparaten erreichbaren Maxima-Höhen bei einer Lösung, die  $1,6 \cdot 10^{-6}$  m an  $Cd^{2+}$  (in 1 n HCl) war.

| Gerät   | Höhe (mm) |
|---|-----------|
| Gleichstrom-Polarograph .....                             | 1 *)      |
| derselbe mit Univector-Wechselspannungs-Zusatzgerät ..... | 20        |
| square-wave-Polarograph .....                             | 240       |
| single sweep cathode ray Polarograph .....                | 40        |
| derselbe auf „Ableitung“ geschaltet .....                 | 5         |

\*) Stufenhöhe.

Tabelle 1. Höhe der Maxima bei verschiedenen Geräten (optimale Empfindlichkeit).  $1,6 \cdot 10^{-6}$  m  $Cd^{2+}$ , 1 n HCl

Angaben über die Höhe der Maxima, wie sie Tabelle 1 enthält, sind an sich bedeutungslos, da sich jede Stromstärke beliebig verstärken läßt. Ebenso wie bei einem Mikroskop kommt es nicht auf die Vergrößerung, sondern auf das „Auflösungsvermögen“ an, beim Polarogramm also auf die Definiertheit des Untergrundes der Stufen bzw. der Maxima. Dieser Untergrund wird unruhig einerseits durch das Rauschen der Verstärkungsanlage, andererseits durch Kapazitätsströme, verursacht insbesondere durch grenzflächenaktive Verunreinigungen. Für die Beurteilung der Angaben der Tabelle muß daher hinzugefügt werden, daß annähernd gleichartige Untergrund-Verhältnisse angestrebt wurden. Beispielsweise wurde der single-sweep-Apparat nur auf  $1/5$  der maximalen Empfindlichkeit eingestellt, da sich sonst der Untergrund zu sehr verschlechtert (in diesem Fall zu steil ansteigt). Die Höhenangaben sind daher in etwa vergleichbar.

Die große Überlegenheit, die die Angaben von Tabelle 1 für den Square-wave-Polarographen erweisen, unterliegt einigen wesentlichen Einschränkungen. Zunächst verlangt dieser Apparat einen geringen Widerstand im Elektrolysengefäß, d. h. eine hohe Leitsalz-Konzentration (mindestens 1 m). Dieses muß daher, ebenso wie das Wasser, sehr sorgfältig von Verunreinigungen (auch grenzflächenaktiven Stoffen) befreit werden. Sodann ist zu berücksichtigen, daß die Reduktion von  $Cd^{2+}$  (in Chlorid-Lösung) weitgehend reversibel ist. Die beträchtlich irreversible Reduktion des  $Ni^{2+}$  (in 1 n KCl) bedingt, daß man von diesem Stoff eine etwa 150-mal größere Konzentration benötigt, um die gleiche Maxima-Höhe wie mit  $Cd^{2+}$  zu erhalten. Dies gilt für alle Wechselspannungsmethoden, in geringerem Maße für die single-sweep-Methode (s. u.), während die Gleichspannungs-Polarographie Stufenhöhen aufweist, die von dem Grad der Reversibilität der Elektrodenreaktion unabhängig sind.

Vergleichende Untersuchungen über die Reproduzierbarkeit der Messungen mit dem Gleichstrom-Polarographen einerseits und dem square-wave-Polarographen andererseits hat v. Sturm<sup>24)</sup> angestellt. In einer weiteren Arbeit<sup>24)</sup> werden die Anwendungsgrenzen dieser Methoden (Nachweisempfindlichkeit und gegenseitige Störung einer Anzahl anorganischer Kationen) untersucht.

Man wird also die Wechselspannungs-Polarographie dort einsetzen, wo es sich um die Bestimmung von mehr oder weniger ungenügend reduzierbaren Stoffen in sehr geringer

<sup>20)</sup> B. Breyer u. S. Hacobian, Austral. J. sci. Res., Ser. A, 5, 500 [1952].

<sup>21)</sup> C. Barker u. I. L. Jenkins, Analyst 77, 685 [1952].

<sup>22)</sup> D. J. Ferret, G. W. C. Milner, H. I. Shalgovsky u. L. J. Slee, Analyst 81, 506 [1956].

<sup>23)</sup> F. v. Sturm, Z. analyt. Chem. 166, 100 [1959].

<sup>24)</sup> F. v. Sturm, Vortrag beim Polarographischen Kolloquium, Bonn 1958; Z. analyt. Chem., Sonderheft, im Druck.

Konzentration handelt, wobei die Unterdrückung der Maxima irreversibel reduzierbarer Begleitstoffe von Vorteil ist. Beispielsweise ist die Entfernung des Luftsauerstoffes aus der Lösung nur dann erforderlich, wenn mit höchster Empfindlichkeit gearbeitet werden muß; auch dann genügt eine kurze Entlüftung.

Die single-sweep- oder Impulsmethode ist als Gleichspannungs-Methode auch für die Bestimmung von Stoffen, deren Reduktion gehemmt ist, verwendbar, wenngleich diese Stoffe eine etwas verminderte Höhe der Stromstärke-Maxima aufweisen. Nachteilig ist, daß der schnelle Spannungsanstieg einen großen Kapazitätsstrom zur Folge hat, wodurch ein steil ansteigender Untergrund des Maximums gegeben ist. Ein Stoff, dessen Reduktion stark irreversibel ist und der in nur geringer Konzentration vorliegt, gibt daher kein Maximum, sondern nur einen „Buckel“ auf der ansteigenden Kurve, und die Ablesung wird sehr ungenau.

Der Sauerstoff muß aus der Lösung sorgfältig entfernt werden, da ja auch gehemmt reduzierbare Stoffe Maxima geben. In Bezug auf das Leitsalz ist man nicht auf hohe Konzentrationen angewiesen. Durch eine Zusatzschaltung kann man die Ableitung der vorerwähnten Kurve registrieren. Dies ist von Vorteil, wenn zwei Stoffe mit nahe beieinander liegender Reduktionsspannung bestimmt werden sollen.

## 6. Der Pulse-Polarograph

Die neueste Entwicklung auf dem Gebiet der polarographischen Methodik stellt der „pulse polarograph“ von *Barker und Gardner*<sup>25)</sup> dar. Dieser Polarograph ist ebenso

<sup>25)</sup> G. C. Barker u. A. W. Gardner, Vortrag beim Polarographischen Kolloquium, Bonn 1958; Z. analyt. Chem., Sonderheft, im Druck.

kompliziert (58 Röhren) wie der square-wave-Polarograph, aber diesem in mancher Hinsicht noch überlegen.

Neben der in üblicher Weise gleichmäßig ansteigenden Gleichspannung wird bei jedem Tropfen einmalig eine zusätzliche Spannung von z. B. 50 mV für die Dauer von  $1/25$  sec angelegt. Der vor diesen Impulsen fließende Strom wird automatisch kompensiert; es gelangt also nur der Zusatzstrom zur Messung, der für alle Lösungsbestandteile, für die bereits der Grenzstrom erreicht ist, fortfällt. Auch hier stört demnach ein Depolarisator mit positivem Reduktionspotential auch bei großem Überschuß (bis  $10^4$ -fach) nicht.

Um den durch den Zusatzimpuls erzeugten Zusatz-Kapazitätsstrom auszuschalten, wird nur während der zweiten Hälfte der Impulszeit gemessen. Man erhält auf diese Weise Polarogramme mit Stromstärkemaxima, die annähernd bei den Halbstufen-Potentialen der Depolarisatoren liegen. Es ist aber auch möglich, Polarogramme von der Gestalt gewöhnlicher Gleichstrom-Polarogramme zu erhalten, indem man einer konstanten Gleichspannung Impulse überlagert, deren Zusatzspannung von Impuls zu Impuls, d. h. von Tropfen zu Tropfen zunimmt.

Bei beiden Schaltungsweisen der Apparatur handelt es sich um Gleichspannungs-Impulse. Die Reversibilität des Elektroden-Prozesses ist daher von untergeordneter Bedeutung. Die Nachweismempfindlichkeit liegt bei etwa  $10^{-8}$  m für reversible und  $5 \cdot 10^{-8}$  m für irreversible Depolarisatoren. Die Leitsalz-Konzentration braucht nicht so hoch zu sein wie bei der square-wave-Polarographie; 0,01 m sind noch ausreichend.

Eingegangen am 2. Juli 1959 [A 973]

# Prüfung von Adsorbentien und Katalysatoren mit Hilfe der Gas-Chromatographie

Von Prof. Dr. ERIKA CREMER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Innsbruck

Für die Bestimmung der Oberflächengröße gekörnter oder in Pulverform vorliegender Substanzen läßt sich die Beziehung: „Verzögerungszeit = const.  $\times$  Oberfläche“ heranziehen. Es wird gezeigt, welche physikalischen Größen in dem Proportionalitätsfaktor enthalten sind. Messungen an Magnesiumoxyd mit verschiedener innerer Oberfläche, an hochaktiver Adsorptionskohle (Ruß) und an einem Zinkammonium-metavanadat-Katalysator werden als Beispiele angeführt.

Wie bereits mitgeteilt wurde<sup>1, 2, 3)</sup>, kann die Verzögerungszeit, d. h. die Differenz zwischen der Durchbruchzeit  $t_m$  des Testgases (beim Maximum der Zacke) und der Durchströmungszeit  $t_0$  des Trägergases ( $\Delta t = t_m - t_0$ ) zur Bestimmung der Aktivität eines Adsorbens bzw. eines Katalysators benutzt werden. Wenn die Oberfläche des Katalysators homogen ist, der Adsorptionsvorgang an den zu vergleichenden Oberflächen also mit derselben Adsorptionsenergie verknüpft ist, so kann man, wenn sonst gleiche Bedingungen vorliegen (Strömungsgeschwindigkeit, Druck und Temperatur konstant),

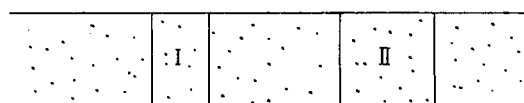
$$\Delta t = \text{const} \cdot F \quad (1)$$

setzen, wobei  $F$  die wirksame Oberfläche des Adsorbens bedeutet. Wenn unter verschiedenen Bedingungen gewonnene Chromatogramme verglichen werden sollen, so

gilt eine entsprechende Gleichung für das reduzierte, effektive Retentionsvolumen  $V_g$ , bezogen auf eine bestimmte Gewichtseinheit Adsorbens, z. B. 1 g:

$$V_g = \text{const} \cdot F_g \quad (2)$$

Abb. 1 zeigt einen Schnitt durch eine gleichmäßig gepackte Säule mit den Zonen I und II, die in verschiedenen großen Räumen dieselbe Testschubstanz enthalten. Die Adsorption sei zunächst vernachlässigbar klein. Die Anzahl



[A 955.1]

Abb. 1. Längsschnitt durch eine gepackte Säule mit den Zonen I und II, die jeweils die gleiche Menge an Testschubstanz im Gasraum enthalten

$N$  der Testgasmoleküle im Gasraum pro  $\text{cm}^3$ , die Oberfläche  $F$  des Adsorbens in  $\text{cm}^2$  und die Zahl  $Z$  der Stöße der Moleküle auf die Oberfläche in der Zeiteinheit sei für

<sup>1)</sup> E. Cremer u. L. Roselius (Vortrag auf dem Internat. Katalyse-Kongreß, Philadelphia 1956), Advances in Catalysis, Bd. IX, 659 (1957).

<sup>2)</sup> E. Cremer u. L. Roselius, diese Ztschr. 70, 50 (1958); siehe dort auch die Definition der hier benützten Symbole und Bezeichnungen.

<sup>3)</sup> A. J. M. Keulemans u. E. Cremer: Gas-Chromatographie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959, S. 185.