

128. Mehrstufige Polarogramme I¹⁾

von Paul Rüetschi und G. Trümpler.

(14. III. 52.)

1. Einleitung.

Bei der Polarographie von organischen Verbindungen stösst man überaus häufig auf die Tatsache, dass ein einzelner Stoff ein mehrstufiges Polarogramm aufweist. Die Ursache für diese Erscheinung suchte man bis jetzt in der Art der reduzierbaren Molekel. Die bisherigen Erklärungsversuche sind im wesentlichen:

1. *Schrittweise Reduktion*. Es wird angenommen, die Molekel werde stufenweise reduziert, also bei den Nitroverbindungen beispielsweise zuerst nur bis zum Nitroso-, nachher zum Hydroxylamino- und endlich zum Aminokörper²⁾.

Diese Erklärung für das Auftreten eines mehrstufigen Polarogramms ist dann gerechtfertigt, wenn bekannte Zwischenformen existieren. Die auftretenden Stufenhöhen und die Gesamthöhe sollen unabhängig vom pH konstant bleiben und in stöchiometrischen Verhältnissen stehen. Dabei werde durch gute Pufferung für den reibungslosen Nachschub an H-Ionen gesorgt.

2. *Isomere oder ionisierte Formen*. Die häufigste und beliebteste Erklärung für das Auftreten zweier oder mehrerer Stufen stützt sich auf die Tatsache, dass von sehr vielen organischen Stoffen isomere und ionisierte Formen denkbar sind. *Shikata & Watanabe*³⁾ stellten eine empirische Regel auf, nach welcher das reduktionsfähige Kation einer Base bei positiverem Potential als die undissoziierte Base reduziert wird, wogegen ein reduktionsfähiges Anion einer Säure sich bei negativerem Potential als die undissoziierte Säure reduzieren soll. Zu dieser Regel sind viele Beispiele gegeben worden. Um die quantitative Deutung solcher Polarogramme hat sich insbesondere *Brdicka* bemüht⁴⁾.

3. *Adsorption*. Ein gewisser Anteil des reduzierbaren (oder des reduzierten) Stoffes soll an der Quecksilberoberfläche adsorbiert wer-

1) Vorläufige Mitteilung aus der Dissertation *P. Rüetschi*.

2) *Heyrovsky*, Polarographie, S. 94 (Springer, Wien 1941). Diese Aussage wird aber durch viele neuere Arbeiten widerlegt, die ihrerseits eindrücklich dokumentieren, wie vielfältig die Erscheinung der mehrstufigen Polarogramme nur bei den Nitroverbindungen ist: *Astle et al.*, Am. Soc. **65**, 35, 2395, 2399 (1943); *Page, Smith & Waller*, J. phys. and coll. Chem. **53**, 545 (1949); *Pearson*, Trans. Faraday Soc. **44**, 683 (1948); *Fields, Valle & Kane*, Am. Soc. **71**, 421 (1949); *Stocesova*, Coll. Czech. chem. Commun. **14**, 615 (1949).

3) *Shikata & Watanabe*, zitiert in *Heyrovsky*, Polarographie, S. 93 (Springer, Wien 1941).

4) *Brdicka & Wiesner*, Coll. Czech. Chem. Commun. **12**, 138 (1947); *Brdicka*, *ibid.* **12**, 212 (1947); *Koutchey & Brdicka*, *ibid.* **12**, 337 (1947).

den. Wenn die freien Molekeln leichter reduzierbar sind als die adsorbierten, können zwei Stufen auftreten¹⁾. Die Höhe der vordern ist bei konstantem pH unabhängig von der Konzentration, wenn diese über eine gewisse Grenze gestiegen ist. Wie im folgenden gezeigt wird, kann diese Tatsache aber ebensogut durch eine andere, plausiblere Erklärung verständlich gemacht werden.

Die bisherigen theoretischen Ableitungen erlauben nur in wenigen Fällen eine befriedigende Deutung und Beschreibung der experimentellen Befunde. Es soll im folgenden gezeigt werden, dass prinzipiell jede Molekel oder jedes Ion, die bei der Reduktion H-Atome oder H-Ionen aufnehmen, ein Mehrstufenpolarogramm bilden kann, wenn man nur die Zusammensetzung des Zusatzelektrolyten geeignet wählt.

2. Theoretischer Teil.

Es ist in der Literatur häufig erwähnt worden, dass auch bei fehlender oder ungenügender Pufferung zweistufige Polarogramme auftreten²⁾ können. In der aufschlussreichen Arbeit von *Winkel & Proske*³⁾ wird mitgeteilt, dass bei einer gewissen Wasserstoffionenkonzentration von $10^{-3,5}$ bis $10^{-4,5}$ Äq./Liter bei allen untersuchten Carbonyl- und Nitroverbindungen Doppelstufen erscheinen. Diese wichtige Feststellung ist bis heute viel zu wenig beachtet worden.

*Kolthoff & Orlemann*⁴⁾ versuchten die Wasserstoffionenkonzentration an der Elektrodenoberfläche bei der Oxydation von Hydrochinon in ungepufferter Lösung zu berechnen. Sie verwendeten die *Ilkovic*'sche Gleichung für die Zudiffusion von H-Ionen. Der Gedanke einer Wasserstoffionenverarmung stammt ursprünglich von *Vopicka* und *Herasymentko* und ist von ihnen auf das mehrstufige Polarogramm von Fumarsäure angewendet worden⁵⁾. Ihre theoretischen Ableitungen sind jedoch unkorrekt, weil die beiden Ursachen für das Auftreten mehrstufiger Polarogramme: ionisierte Formen und Wasserstoffionenverarmung, auf unklare Weise vermischt wurden. Exakte quantitative Formeln für solche mehrstufige Stromspannungskurven sind bis heute nicht gegeben worden. Man hat bei allen theoretischen polarographischen Ableitungen eine genügende Pufferwirkung angenommen und die H-Ionenkonzentration im Innern der Lösung gleich der Konzentration an der Elektrodenoberfläche gesetzt.

Bei der folgenden Betrachtung sei vorausgesetzt, dass der reduzierbare Stoff und das Reduktionsprodukt keine isomeren und ionisierten Formen bilden und es soll keine teilweise Reduktion denkbar sein.

¹⁾ *Brdicka & Knobloch*, Z. El. Ch. **47**, 721 (1941); *Brdicka*, Z. El. Ch. **48**, 278 (1942); Coll. Czech. Chem. Commun. **12**, 522 (1947).

²⁾ *Müller*, Am. Soc. **62**, 2434 (1940).

³⁾ *Winkel & Proske*, B. **71**, 1785 (1938).

⁴⁾ *Kolthoff & Orlemann*, Am. Soc. **63**, 664 (1941).

⁵⁾ *Heyrovsky*, Polarographie, S. 91 (Springer, Wien 1941); *Herasymentko*, Coll. Czech. Chem. Commun. **9**, 104 (1937); *Vopicka*, *ibid.* **8**, 349 (1936).

1. Ungepufferte Lösung. Der Zusatzelektrolyt soll aus dem Salz eines Kations bestehen, das erst bei stark negativem Potential abgeschieden wird, und einer geringen Menge einer starken Säure.

Die zur Reduktion nötigen H-Ionen können einerseits durch Zudiffusion, andererseits durch Wasserzerersetzung geliefert werden. Bei der Zersetzung des Wassers wird für jedes H⁺-Ion ein OH⁻-Ion frei. Dieses muss von der Elektrodenoberfläche in die Lösung hineindiffundieren. Um die Vorgänge auf einfache Weise zu erklären, benützen wir die Vorstellung eines „Reaktionsraumes“ an der Elektrodenoberfläche von der Dicke μ . Dieser soll vom Innern der Lösung durch die „Diffusionsbrücke“ abgetrennt sein. Im Innern der Lösung soll sich das Ionengleichgewicht rasch einstellen, ebenso im Reaktionsraum.

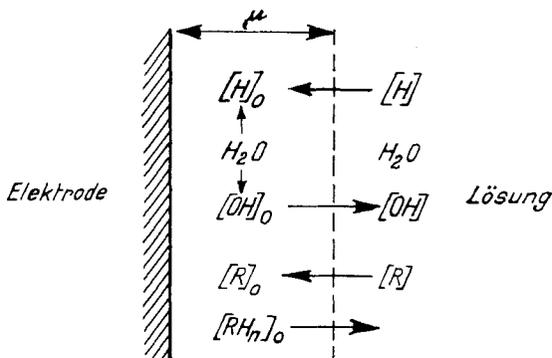


Fig. 1.

Es gelten dann folgende Gleichungen¹⁾:

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

$k = F \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot 0,627 \cdot 10^{-3}$ F = Faraday'sche Zahl (96 500 Coul)
 m = Ausflussgeschwindigkeit (g/sec)
 t = Tropfzeit (sec)
 D_R = Diffusionskonstante des Stoffes R (cm²/sec)
 (R) = Konzentration des Stoffes R (Mol/Liter)
 (R)₀ = Konzentration des Stoffes R an der Elektrodenoberfläche

oder

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

und

$$i = n \cdot k \cdot D_H^{1/2} [(R) - (R)_0] \quad P_w = \text{Löslichkeitsprodukt des Wassers} \quad (2)$$

$$i = n \cdot k \cdot D_{RH_n}^{1/2} (RH_n)_0 \quad (3)$$

Die drei Gleichungen erlauben uns, die drei unbekannt, potentialbestimmenden Konzentrationen (H)₀, (R)₀ und (RH_n)₀ als Funktion des Stromes anzugeben.

¹⁾ (H), (OH) und (A) bedeuten Ionenkonzentrationen.

$$(H)_0 = \frac{k \cdot D_H^{1/2} \cdot (H) - i - kD_{OH}^{1/2} \cdot \frac{P_w}{(H)} \pm \sqrt{\left(k \cdot D_H^{1/2} \cdot (H) - i - kD_{OH}^{1/2} \cdot \frac{P_w}{(H)}\right)^2 + 4 k^2 D_H^{1/2} D_{OH}^{1/2} P_w}}{2 k D_H^{1/2}}$$

oder

$$(H)_0 = (H) \frac{(i_{dH} - i_{dOH} - i) \pm \sqrt{(i_{dH} - i_{dOH} - i)^2 + 4 i_{dH} i_{dOH}}}{2 i_{dH}}. \quad (4)$$

$$i_{dR} = nk \cdot D_R^{1/2} \cdot (R), \quad i_{dH} = k \cdot D_H^{1/2} \cdot (H), \quad i_{dOH} = k \cdot D_{OH}^{1/2} \cdot \frac{P_w}{(H)}.$$

$$(R)_0 = (R) - \frac{i}{nk D_R^{1/2}}. \quad (5)$$

$$(RH_n)_0 = \frac{i}{nk D_{RH_n}^{1/2}}. \quad (6)$$

Durch Einsetzen in die *Nernst*'sche Formel erhalten wir die gewünschte Stromspannungskurve:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{dR} - i}{i} + \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D_{RH_n}}{D_R}} + \frac{RT}{F} (H)_0. \quad (7)$$

Für die Berechnung der Stromspannungskurve ist es vorteilhafter, besonders für den Fall, dass noch Puffersubstanzen anwesend sind, wenn i als Funktion von $(H)_0$ angegeben wird, und aus i dann mit den Formeln (5) und (6) die potentialbestimmenden Konzentrationen $(R)_0$ und $(RH_n)_0$.

Der Strom i und die Spannung E werden Funktionen des Parameters $(H)_0$. Die Stromspannungskurve lässt sich aus einer Reihe von angenommenen $(H)_0$ -Werten berechnen.

Formel (7) ergibt eine zweistufige Kurve, wenn

$$\frac{i_{dR}}{100} < i_{dH} < i_{dR},$$

also bei einer (H) -Ionenkonzentration, die ungefähr in der Grössenordnung von (R) liegt.

Im Kurventeil, wo $i_{dH} - i \gg i_{dOH}$, vereinfacht sich die Beziehung für $(H)_0$:

$$(H)_0 = (H) \frac{i_{dH} - i}{i_{dH}}. \quad (8)$$

Das Potential würde nach $-\infty$ gehen, wenn i den Wert i_{dH} erreicht hätte. Für den Grenzstrom der ersten Stufe erhalte man also

$$i_{dH} = k \cdot D_H^{1/2} \cdot (H).$$

Für die pH-Abhängigkeit der Stufenhöhen ergibt sich:

$$i_{d1} = i_{dH} = k \cdot D_H^{1/2} \cdot (H), \quad i_{d1} + i_{d2} = n \cdot k \cdot D_R^{1/2} \cdot (R).$$

$$\log \frac{i_{d1}}{i_{d1} + i_{d2}} = \log \frac{D_H^{1/2}}{n \cdot D_R^{1/2} \cdot (R)} + \log (H),$$

$$\text{pH} = \log \frac{D_{\text{H}}^{1/2}}{n \cdot D_{\text{R}}^{1/2}(\text{R})} - \log \frac{i_{\text{d}_1}}{i_{\text{d}_1} + i_{\text{d}_2}} \quad (9)$$

Wenn $\frac{i_{\text{d}_1}}{i_{\text{d}_1} + i_{\text{d}_2}} = 1$ wird, so gilt:

$$\text{pH} = \log \frac{D_{\text{H}}^{1/2}}{n \cdot D_{\text{R}}^{1/2}(\text{R})} \quad (10)$$

2. Gepufferte Lösung. Ausser den freien H-Ionen werden weitere wasserstoffliefernde Teilchen zudiffundieren. Wir dürfen annehmen, dass sich die Ionengleichgewichte sehr rasch einstellen. Der Puffer soll vorerst einmal nur aus einer schwachen, einbasischen Säure und ihrem dissoziierten Salz bestehen. Damit wir mit der *Ilkovic*-Gleichung rechnen können, soll zudem ein Zusatzelektrolyt bedeutend höherer Konzentration anwesend sein.

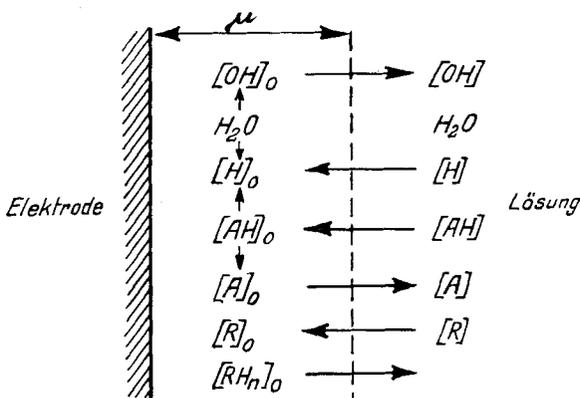


Fig. 2.

Der Strom beträgt sodann:

$$i = k \cdot D_{\text{H}}^{1/2} [(H) - (H)_0] + k \cdot D_{\text{AH}}^{1/2} [(AH) - (AH)_0] + k \cdot D_{\text{OH}}^{1/2} [(OH)_0 - (OH)] \quad (11)$$

(AH) = Konzentration der undissoziierten Puffersäure.

Aus der Bedingung, dass

$$k \cdot D_{\text{AH}}^{1/2} [(AH) - (AH)_0] = k \cdot D_{\text{A}}^{1/2} [(A)_0 - (A)],$$

und nach Gleichsetzung von D_{AH} und D_{A} erhält man, wenn die analytische Gesamtkonzentration c des Puffers und die Dissoziationskonstante K seiner Säure eingeführt wird:

$$i = k \cdot D_{\text{H}}^{1/2} [(H) - (H)_0] + k \cdot D_{\text{AH}}^{1/2} \cdot c \cdot K \cdot \frac{(H) - (H)_0}{[(K + (H))][(K + (H)_0)]} + k \cdot D_{\text{OH}}^{1/2} \cdot P_w \frac{(H) - (H)_0}{(H) \cdot (H)_0} \quad (12)$$

i kann also als Funktion von $(H)_0$ angegeben werden. Aus i wiederum können mit den bekannten Formeln

$$(R)_0 = (R) - \frac{i}{nk \cdot D_{\text{R}}^{1/2}} \quad \text{und} \quad (RH_n)_0 = \frac{i}{nk \cdot D_{\text{RH}_n}^{1/2}}$$

die potentialbestimmenden Konzentrationen ausgerechnet werden und somit die Stromspannungskurve.

Im allgemeinsten Fall wird der Puffer mehrere mehrbasische schwache Säuren enthalten, doch lässt sich auch in diesem Fall der Wasserstoffstrom des Puffers angeben.

Bei exakterem Vorgehen müsste man die Vorstellung des „Reaktionsraumes“ und der „Diffusionsbrücke“ fallen lassen und die Diffusionsgleichungen unter Berücksichtigung der Ionengleichgewichtseinstellung lösen.

Experimenteller Teil.

Zur experimentellen Prüfung der angegebenen Formeln wurde als Beispiel das polarographisch oft untersuchte Azobenzol verwendet.

Aus reinem Azobenzol (Smp. 67,0°) wurde eine 0,001-m. Lösung in Alkohol hergestellt. Zu 10 cm³ dieser Lösung wurde als Leitelektrolyt 5,0 cm³ KCl 1n zugesetzt, das pro Liter 0,5 g Gelatine als Maximumunterdrücker enthielt. Als Wasserstofflieferant dienten im Fall von ungepuffertem Lösung 5,0 cm³ einer verdünnten HCl-Lösung, im Fall der gepufferten Lösung 5,0 cm³ eines Essigsäure-Acetatpuffers.

Das pH der untersuchten Lösung wurde mit einer Glaselektrode möglichst genau gemessen, die Temperatur während der polarographischen Untersuchung auf 20,0° konstant gehalten. Der Sauerstoff wurde mittels Durchleiten von Stickstoff ausgetrieben. Mit einer Tropfzeit von 2,60 sec und einer Ausflussgeschwindigkeit von 1,75 · 10⁻³ g/sec ergab sich für die Ilkovic-Konstante $k = 1,03$.

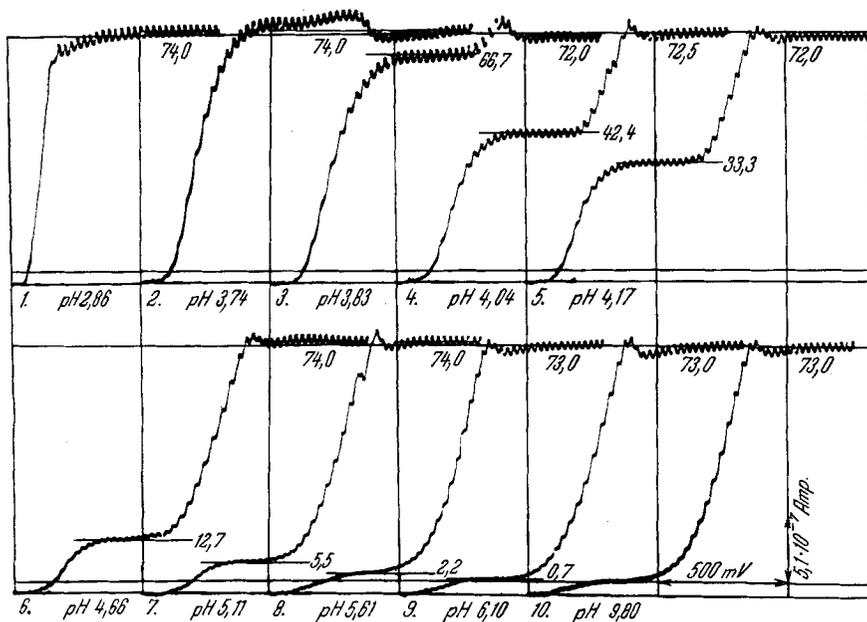


Fig. 3.

Zweistufige Reduktion von Azobenzol, wenn neben dem Leitelektrolyt (0,25-n. KCl) eine kleine Menge Salzsäure vorhanden ist. Elektrolytzusammensetzung: 10 cm³ Azobenzol 0,001-m. in Alkohol, 5 cm³ KCl 1-n., 5 cm³ Salzsäure wechselnder Konzentration, von 0,01-n. an abwärts. (Bei Polarogramm Nr. 9 wurden nur noch 5 cm³ Wasser zugesetzt, bei Nr. 10 5 cm³ 0,001-n. NaOH.) Wenn die vordere Stufe die Gesamthöhe erreicht, treten interessante Anomalien auf. Die Potentiale beziehen sich auf die n-Kalomelektrode.

Die Diffusionskonstante des Azobenzols wurde mit der *Ilkovic*-Gleichung aus der Gesamthöhe bestimmt:

$$i_{dR} = n \cdot k \cdot D_R^{1/2} \cdot (R) \quad i_{dR} = 1,86 \cdot 10^{-6} \text{ Amp}$$

$$n = 2 \quad k = 1,03 \quad (R) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/Liter.}$$

Für $D_R^{1/2}$ ergibt sich: $1,80 \cdot 10^{-3} \cdot (\text{cm}^2/\text{sec})^{1/2}$.

1. Ungepufferte Lösung. Zwischen pH 3,8 und 6 treten die erwarteten zwei Stufen auf (Fig. 3). Die Abhängigkeit der vordern Stufenhöhe vom pH stimmt genau mit der nach Gleichung (11) berechneten überein. (Da unsere Lösung 50% Alkohol enthält, ist die Salzsäure nicht völlig dissoziiert, und wir dürfen nicht mit Gleichung (7) rechnen. Nach der Menge der zugegebenen Salzsäure müsste z. B. bei Kurve 5 bei völliger Dissoziation ein pH von 3,6 entstehen. Mit der Glaselektrode messen wir aber den Wert 4,17.)

Für die Diffusionskonstante des H-Ions wurde der Wert $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (bei 20°)¹⁾ verwendet, für diejenige der (undissoziierten!) Salzsäure der Wert $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ angenommen¹⁾. Der letzte Term von (11) ist bei den vorliegenden pH-Werten zu vernachlässigen. Fig. 4 zeigt die berechneten und experimentell bestimmten Stufenhöhen als Funktion des pH.

Kurve	pH	HCl-Gesamtkonzentration	i_{d1} Amp berechnet nach (11)
2	3,74	$5 \cdot 10^{-4} \cdot n$.	$20,5 \cdot 10^{-7}$
3	3,83	$4 \cdot 10^{-4} \cdot n$.	$16,6 \cdot 10^{-7}$
4	4,04	$3 \cdot 10^{-4} \cdot n$.	$10,8 \cdot 10^{-7}$
5	4,17	$2,5 \cdot 10^{-4} \cdot n$.	$8,3 \cdot 10^{-7}$
6	4,66	$1,25 \cdot 10^{-4} \cdot n$.	$3,30 \cdot 10^{-7}$
7	5,11	$7,5 \cdot 10^{-5} \cdot n$.	$1,46 \cdot 10^{-7}$
8	5,61	$2,5 \cdot 10^{-5} \cdot n$.	$0,47 \cdot 10^{-7}$
9	6,10	0-n.	$0,07 \cdot 10^{-7}$

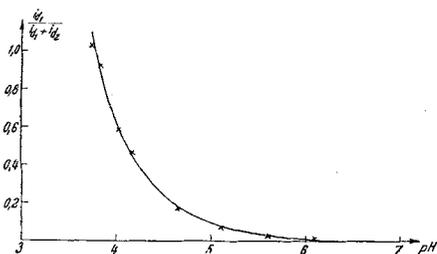


Fig. 4.

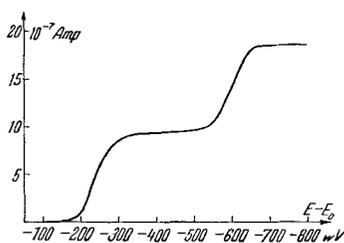


Fig. 5.

Um die Kurvenform mit der theoretisch abgeleiteten zu vergleichen, wurde mit Hilfe der Gleichungen (1) bis (7) für ein pH = 4,0 die Stromspannungskurve berechnet (es wurde hier einfachheitshalber darauf verzichtet, mit den genauern Formeln (11) und (12) zu rechnen). Für die Diffusionskonstante des OH-Ions wurde der Wert $4,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ verwendet²⁾, für das Ionenprodukt des Wassers $0,75 \cdot 10^{-14}$ (bei 20°). D_R wurde gleich

¹⁾ Ein unwahrscheinlich kleiner Wert, um die Kurve an den ersten Messpunkt anzugleichen. Bei Verwendung des Literaturwertes $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ verschiebt sich die Kurve um ca. 0,3 pH-Einheiten, was belanglos ist, da infolge des anwesenden Alkohols von vornherein ein systematischer Fehler bei der pH-Messung hinzukommt.

²⁾ *Kolthoff*, *Polarography*, S. 45 (Interscience Publishers, New York 1946).

D_{RH_n} gesetzt. Die berechnete Kurve hat genau die Form der experimentell gefundenen. Die beiden Stufen liegen bei der letztern aber weiter auseinander (Fig. 5)¹⁾.

Wird bei konstantem pH die Konzentration (R) erniedrigt, so soll nach unserer Theorie die vordere Stufe eine konstante Höhe beibehalten, bis die Gesamthöhe kleiner wird als sie. Dann ist nur noch eine Stufe vorhanden, die proportional mit der Konzentration abnimmt. Fig. 6 zeigt, dass diese Forderung erfüllt ist.

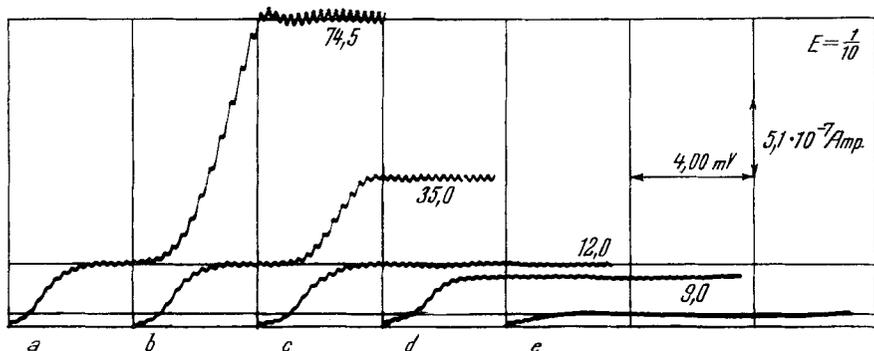


Fig. 6.

Bei konstantem $\text{pH} = 4,65$ wurde die Konzentration des Azobenzols variiert. a) $5 \cdot 10^{-4}$ -m.; b) $2,4 \cdot 10^{-4}$ -m.; c) $0,9 \cdot 10^{-4}$ -m.; d) $0,6 \cdot 10^{-4}$ -m.; e) ohne Azobenzol. Elektrolytzusammensetzung: 5 cm^3 KCl 1-n., 10 cm^3 Azobenzollösung verschiedener Konzentration in Alkohol, 5 cm^3 Salzsäurelösung, 0,0005-n. Die Kurven beginnen hier bei $-0,1$ Volt.

2. Gepufferte Lösung. Auch in gepufferten Lösung können zwei Stufen auftreten, wenn die Konzentration von einer der anwesenden schwachen Säuren beim vorliegenden pH in die Größenordnung von (R) fällt. Fig. 7 zeigt mehrstufige Polarogramme von Azobenzol in Essigsäure-Acetatpuffer.

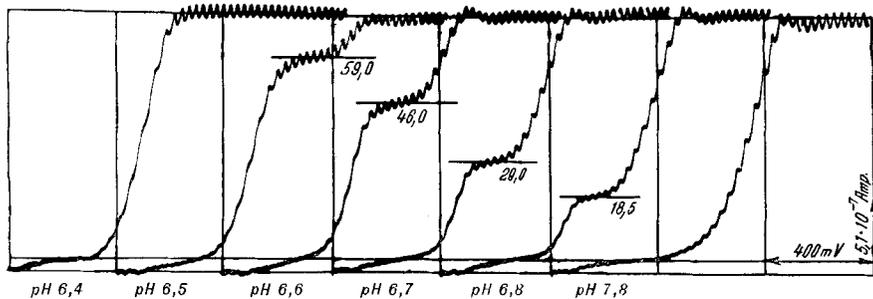


Fig. 7.

Zweistufige Reduktion von Azobenzol bei Anwesenheit von Essigsäure-Acetate-Puffer. Elektrolytzusammensetzung: 10 cm^3 Azobenzol 0,001-m. in Alkohol, 5 cm^3 KCl 1-n., 5 cm^3 Pufferlösung. Die Pufferlösungen wurden hergestellt, indem zu 10 cm^3 0,1-n. Essigsäure eine wechselnde Menge NaOH 0,1-n. zugegeben wurde. Hierauf füllte man mit Wasser auf 20 cm^3 auf, um die Gesamtkonzentration des Puffers konstant zu halten.

¹⁾ Dies rührt daher, dass in der vorliegenden alkoholisch-wässrigen Lösung das Ionenprodukt des Wassers bedeutend kleiner als $0,75 \cdot 10^{-14}$ ist.

Auch hier ist unsere Theorie in bester Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Zweistufigkeit tritt in einem andern pH-Bereich auf als in ungepufferter Lösung, oder wenn nur Essigsäure in kleiner Konzentration anwesend ist (Fig. 8).

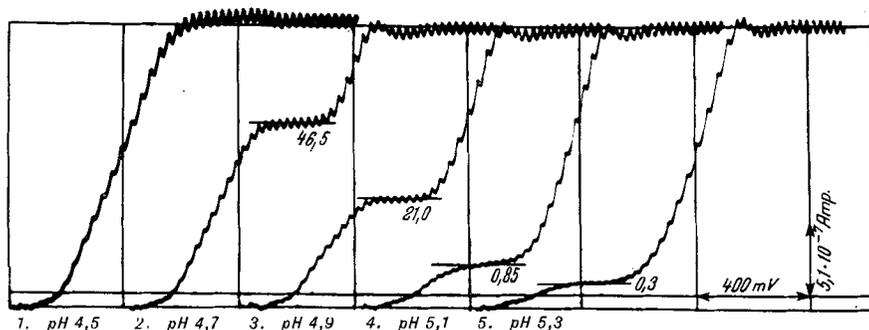


Fig. 8.

Zweistufige Reduktion von Azobenzol, wenn neben dem Grundelektrolyt (0,25-n. KCl) eine geringe Menge Essigsäure anwesend ist. Elektrolytzusammensetzung: 10 cm³ Azobenzol 0,001-m. in Alkohol, 5 cm³ KCl 1-n., 5 cm³ Essigsäure wechselnder Konzentration (von 0,0032-n. bis 0,0002-n.).

Mehrstufigenpolarogramme in gepufferter Lösung werden in einer folgenden Arbeit ausführlicher behandelt.

4. Schlussfolgerungen.

Die experimentellen Resultate beweisen eindeutig die Theorie der Wasserstoffionenverarmung an der Elektrodenoberfläche. Die unzähligen komplizierten und gezwungenen Begründungen für das Auftreten mehrstufiger Polarogramme müssen in vielen Fällen durch diese Theorie ersetzt werden. Es ist so z. B. abzulehnen, dass Azobenzol in saurer Lösung eine neue, leichter reduzierbare Verbindung bilden soll, wie dies *Volpi* annimmt¹⁾.

Unsere Theorie erklärt einleuchtend den Einfluss der Pufferlösung auf die Stromspannungskurve und gibt auch die exakten Bedingungen, die erfüllt sein müssen, um eine einheitliche Stufe zu gewährleisten. Die Resultate zeigen eindrucklich, dass die bisher übliche Annahme einer Konstanz von $(H)_0$ keineswegs in allen Fällen berechtigt ist.

Es ist damit eine allgemeine und plausible Erklärung gefunden, warum man in der organischen Polarographie auf Schritt und Tritt Unregelmässigkeiten in der Stromspannungskurve, d. h. mehrstufige Polarogramme antrifft.

Mit der Theorie der Wasserstoffionenverarmung verlieren die früheren Erklärungsmöglichkeiten (stufenweise Reduktion, isomere und ionisierte Formen, Adsorption) ihre Berechtigung nicht. Es gelingt mühelos, die neue Vorstellung mit diesen Erklärungen zu kombinieren.

¹⁾ *Volpi*, G. **77**, 473 (1947).

Ob eine solche Kombination für die Deutung der Experimente nötig ist, werden diese selbst uns zeigen müssen. Die mannigfaltige Literatur über mehrstufige Polarogramme kann unsere Theorie in den meisten Fällen nur in qualitativer Weise bestätigen, weil über die genaue Zusammensetzung der verwendeten Pufferlösungen und ihre analytischen Gesamtkonzentrationen die Angaben fehlen. Es sind deshalb von uns weitere typische Fälle, wo zweistufige Polarogramme aufgetreten sind, in geeigneter Weise untersucht worden, insbesondere auch Stoffe, wo ionisierte Formen vorliegen und wo die Zweistufigkeit bisher durch Reduktion von dissoziierten und undissoziierten Molekülen erklärt wurde. Dieser kompliziertere Fall wird in einer folgenden Arbeit beschrieben.

Zusammenfassung.

Es wird eine Theorie der mehrstufigen Polarogramme entwickelt auf Grund der Wasserstoffionenverarmung an der Elektrodenoberfläche. Es werden quantitative Beziehungen für Stufenform und Stufenhöhen abgeleitet und am Beispiel des Azobenzols experimentell geprüft.

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

129. Die Fraktionierung der Kohlenstoffisotopen bei der Absorption von Kohlendioxyd

von Peter Baertschi.

(25. III. 52.)

1. Bei der Absorption von CO_2 durch wässrige Alkalien erfolgt die Aufnahme von leichtem $^{12}\text{CO}_2$ etwas rascher als diejenige von schwerem $^{13}\text{CO}_2$. Dieser kinetische Effekt kann einerseits bei der Messung relativer Unterschiede im Isotopenverhältnis $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ von natürlichen kohlenstoffhaltigen Materialien beträchtliche Fehler bewirken und dürfte andererseits für die bei der Assimilation des CO_2 beobachtete Isotopenfraktionierung¹⁾ wenigstens teilweise verantwortlich sein. Eine quantitative Untersuchung dieses Effektes schien uns aus den erwähnten zwei Gründen von Bedeutung zu sein.

2. Die Absorption von CO_2 durch Alkalien lässt sich im wesentlichen durch zwei aufeinanderfolgende Teilvorgänge beschreiben: die Diffusion des CO_2 an die Flüssigkeitsoberfläche und die darauffolgende Absorption durch wirksame Stösse der CO_2 -Molekeln. Dabei ist, wie

¹⁾ A. O. Nier & E. A. Gulbransen, Am. Soc. 61, 697 (1939).