

Das Verhalten der Kaliumxanthogenate bei der Wechselstrompolarographie nach BREYER

Von W. PÖTSCH¹⁾ und K. SCHWABE²⁾

Mit 10 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Einleitend wird kurz das Prinzip der BREYERSchen Wechselstrompolarographie mitgeteilt, dann wird das Zustandekommen der tensammetrischen und der durch Redoxprozesse bedingten Maxima erläutert.

Es wurde das polarographische Verhalten der Kaliumxanthogenate bei der Überlagerung einer konstanten Wechselfspannung nach BREYER untersucht und gedeutet. Zur Bestimmung kleiner Xanthogenatkonzentrationen (10^{-5} M) wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Wechselstromstärke der Maxima bei konstanter Gleichspannung benutzt (Tensamperometrie).

Die BREYERSche Wechselstrompolarographie

Die BREYERSche Wechselstrompolarographie³⁾ beruht auf der Überlagerung einer kleinen, konstanten Wechselfspannung (1—100 mV) über eine veränderliche Gleichspannung, die an die übliche Hg-Tropf-elektrode und eine unpolarisierbare Gegenelektrode gelegt wird. Die Wechselstromstärke J_{\sim} wird dann als Funktion der Gleichspannung U_{\sim} registriert. Die Maxima der so erhaltenen Kurven werden entweder durch Adsorptionsvorgänge (tensammetrische Maxima) oder durch Redoxprozesse verursacht.

Tensammetrische Maxima

Beim Studium der Elektrokapillarkurven des Quecksilbers stellte GOUY⁴⁻⁶⁾ fest, daß bei Anwesenheit oberflächenaktiver Substanzen

¹⁾ Mitteilung Nr. 68 aus dem Forschungsinstitut für Aufbereitung, Freiberg (Sachsen), Straße des Friedens 40, Direktor Prof. Dr.-Ing. habil. H. KIRCHBERG.

²⁾ Prof. Dr.-Ing. habil. K. SCHWABE, Direktor des Instituts für Elektrochemie und physikalische Chemie der Technischen Universität Dresden.

³⁾ B. BREYER, F. GUTMANN u. H. H. BAUER, Österreich. Chemiker-Ztg. **57** (1956) Heft 5/6, S. 67.

⁴⁾ G. GOUY, Ann. Chim. Physique **29**, 145 (1903).

⁵⁾ G. GOUY, Ann. Chim. Physique **8**, 291 (1906).

⁶⁾ G. GOUY, Ann. Chim. Physique **9**, 75 (1906).

diese in einem bestimmten Potentialbereich auf der Quecksilberoberfläche adsorbiert werden, was sich in einer Erniedrigung der Grenzflächenspannung zu erkennen gibt. Genauere Aussagen über die Adsorption an der Grenzfläche Hg-Lösung erlaubt die von FRUMKIN und PROSKURNIN⁷⁾ entwickelte Methode der Differentialkapazitätsmessung. Die gleichen Ergebnisse wie nach dieser Methode, jedoch einfacher, erhält man mit Hilfe der BREYERSchen Wechselstrompolarographie⁸⁾⁹⁻¹³⁾.

Im Adsorptionsbereich, der sich bei den Elektrokapillarkurven durch die Erniedrigung der Grenzflächenspannung zu erkennen gibt, wird die Kapazität C der Quecksilbertropfelektrode, bzw. die Wechselstromstärke J_{\sim} ($C \sim J_{\sim}$), durch die Anwesenheit eines adsorbierten Filmes merklich erniedrigt. Die Adsorption erreicht im elektrokapillaren Nullpunkt, der meist nicht mit dem der Leitsalzlösung zusammenfällt¹⁴⁾, ihr Maximum, so daß hier die Kapazität, bzw. der Wechselstrom, ein Minimum durchlaufen. Wird die Gleichspannung positiver oder negativer, so werden die entgegengesetzt geladenen Ionen des Leitelektrolyten mehr und mehr von der Elektrode angezogen, wodurch der adsorbierte Film verdrängt (desorbiert) wird. Das überlagerte Wechselfeld zwingt die im Zustand der aktiven Adsorption, bzw. Desorption, befindlichen Dipole zu einer periodischen Orientierung. Dadurch steigt der Wechselstrom J_{\sim} . Sein Maximum ist erreicht, wenn das Verhältnis aktiv adsorbierte Teilchen: aktiv desorbierte Teilchen = 1 ist. So werden qualitativ die sogenannten tensammetrischen Maxima erklärt⁸⁾⁹⁻¹³⁾.

Sowohl die Höhe der tensammetrischen Maxima als auch die Kapazitätserniedrigung, der elektrokapillare Nullpunkt und die Desorptionspotentiale sind konzentrationsabhängig.

Befinden sich mehrere adsorbierbare Stoffe in Lösung, so treten nur die tensammetrischen Wellen des stärker oberflächenaktiven Stoffes auf⁹⁾.

Durch Redoxprozesse verursachte Maxima

Sind in der Lösung Ionen oder Moleküle vorhanden, die bei der Gleichstrompolarographie Stufen ergeben, so erscheinen bei der Wechsel-

7) FRUMKIN u. PROSKURNIN, Trans. Faraday. Soc. **31**, 110 (1935).

8) G. SCHAAFF, Diss. TH Hannover, 1960.

9) B. BREYER u. S. HACOBIAN, Austral. J. Sci. Res. **A 5**, 500 (1952).

10) B. BREYER u. S. HACOBIAN, Austral. J. Chem. **9**, 7 (1956).

11) B. BREYER, Rev. Pure Appl. Chem. **6**, 249 (1956).

12) B. BREYER, Z. phys. Chem. (Lpzg.) (1958) Sonderheft, S. 28.

13) B. BREYER, 2nd Int. Congr. of Surface Act., Butterworth, London 1957, Vol III, S. 34.

14) S. L. GUPTA, Kolloid-Z. **137**, 86 (1954).

strompolarographie Peaks, deren Scheitelpotentiale mit den Halbstufenpotentialen identisch sind.

Die erzwungene Adsorption — Desorption der oxydierten, bzw. reduzierten Form durch die überlagerte Wechselfspannung erzeugt jedoch noch gleichzeitig eine tensammetrische Komponente, deren Maximum mit dem Halbstufenpotential zusammenfällt, da hier oxydierte und reduzierte Form in maximaler Konzentration vorliegen. Dies erklärt auch die bis zu 100mal größere Empfindlichkeit der BREYERSchen Wechselstrompolarographie gegenüber der Gleichstrompolarographie³).

Die verwendeten Reagenzien

Die Xanthogenate wurden nach dem üblichen Verfahren aus dem entsprechenden Alkanol, CS_2 und KOH hergestellt. Sie wurden durch Lösen in Aceton und Ausfällen mit Äther gereinigt und im Vakuum getrocknet. Der Reinheitsgrad wurde durch potentiometrische Titration mit AgNO_3 gegen eine Ag-Elektrode geprüft. Da die Xanthogenate mit zunehmendem Molekulargewicht schwerer wasserlöslich werden, wurden sie vom Kaliumoctylxanthogenat an in Methanol titriert. In Methanol ist allerdings die Potentialeinstellung der Ag-Elektrode schlechter, so daß hier der Fehler größer ist. Die gereinigten kristallinen Xanthogenate sind bei trockener Aufbewahrung in verschlossenen Gefäßen längere Zeit beständig.

Die Xanthogenatlösungen wurden vor jeder Versuchsreihe durch Einwiegen einer entsprechenden Menge Kaliumxanthogenat hergestellt. Für die Leitsalzlösung wurde KCl , bromarm, p. a., verwendet.

Die Apparatur

Die Schaltung der Apparatur ist aus Abb. 1 zu ersehen. Der Quecksilbermeßstellenschalter S ermöglicht es, die Ausgangsspannung des Generators an das Röhrenvoltmeter zu legen und dort zu messen.

Die Zelle faßt etwa 20 ml. Sie sitzt in einem Mantelgefäß, das mit einem Thermostaten verbunden ist. Es wurde nicht entlüftet.

Die Kapillare hat eine lichte Weite von 0,05 mm. Die Höhe des Hg-Niveaus beträgt 95 cm.

Eine Erhöhung der Tropfgeschwindigkeit durch Überdruck im Hg-Gefäß verändert die Kurven nicht.

Als beste Versuchsbedingungen ergaben sich $R = 100 \text{ Ohm}$, $U_{\sim} = 30 \text{ mV}$ (bei höheren Wechselfspannungen reißt der Quecksilbertropfen

oft vorzeitig ab) und $f = 75 \text{ Hz}$ (hier durchläuft die Höhe der Hauptpeaks ein flaches Maximum).

Die Versuchstemperatur betrug, wenn nicht anders vermerkt, 25°C .

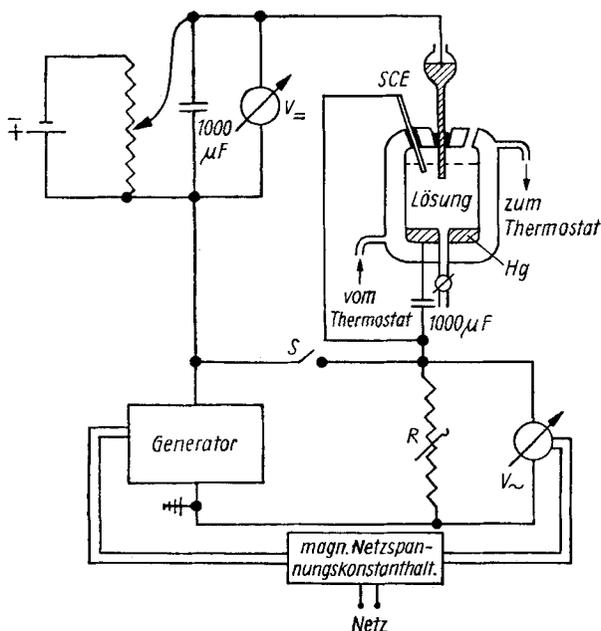


Abb. 1. Schema der Apparatur

Die Kurven

Der Verlauf der Wechselstromstärke in Abhängigkeit vom Potential der Hg-Tropfelektrode ist schematisch in Abb. 2 dargestellt. Die auftretenden Peaks sind entweder auf Adsorptionsvorgänge oder Redoxprozesse zurückzuführen.

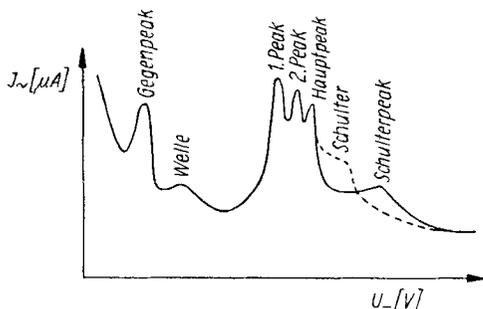


Abb. 2. Schema der bei Kaliumxanthogenaten möglichen Peaks

Betrachtet man die Kurven von Kalium-Amyl-xanthogenat-lösungen verschiedener Konzentration (Abb. 3), so fällt auf, daß die Scheitelpotentiale des 1., des 2. und des Hauptpeaks mit abnehmender Konzentration nach positiveren

Werten wandern, sich also vom elektrokapillaren Nullpunkt der Leit-salzlösung entfernen. Die gleiche Konzentrationsabhängigkeit zeigen

auch die entsprechenden Peaks der anderen Xanthogenate (Tab. 1). Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß es sich hier nicht um tensammetrische Maxima, sondern um Redoxpeaks handelt. Entzerrt man die Kurven, d. h. bezieht man die gemessene Wechselstromstärke J_{\sim} auf die der KCl-Kurve (= Null), so erhält man einen Kurvenverlauf, wie Abb. 4 für niedrigere Konzentrationen von Kalium-*i*-Butylxanthogenat zeigt. Die Schultern erweisen sich deutlich als tensammetrische Wellen. Auch der elektrokapillare Nullpunkt bewegt sich mit abnehmender Konzentration auf $-0,56$ V zu. Bei den stärker oberflächenaktiven höheren Xanthogenaten verschiebt sich das Desorptionspotential nach negativeren Werten.

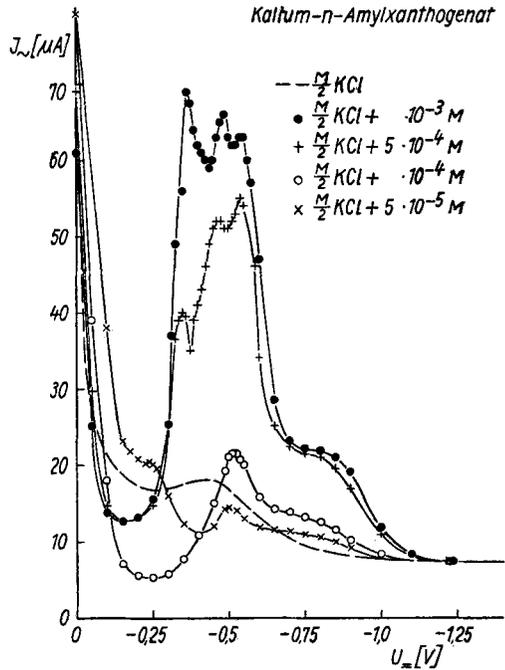


Abb. 3

Dadurch werden die Schultern vom Hauptpeak getrennt und außerdem aus dem Bereich des Abfalls der KCl-Kurve gerückt, so daß sie auch in nicht entzerrter Darstellung als Peaks (Schulterpeaks) erkennbar sind (Abb. 5).

Der Charakter des 1., des 2. und des Hauptpeaks ergibt sich aus ihren positiven Temperaturkoeffizienten. Eine Temperaturerhöhung steigert die Diffusionsgeschwindigkeit, was zu einer Erhöhung der durch Redoxprozesse bedingten Peaks

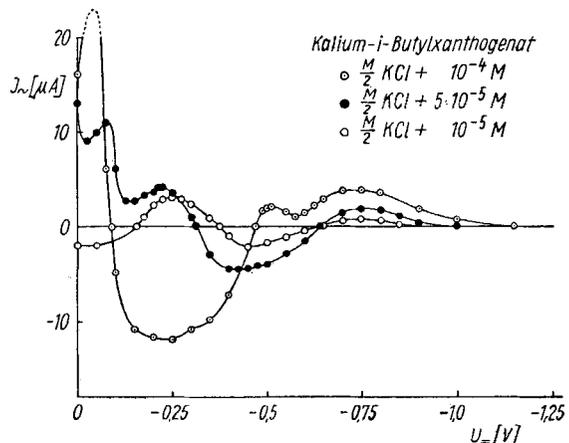


Abb. 4. Entzerrte Darstellung

führt. Tensammetrische Maxima haben einen negativen Temperaturkoeffizienten, da hier die erhöhte Diffusion adsorptionsvermindernd wirkt.

Weiterhin zeigt sich eine Temperaturabhängigkeit der Halbstufenpotentiale, welche mit steigender Temperatur positiver werden. Die

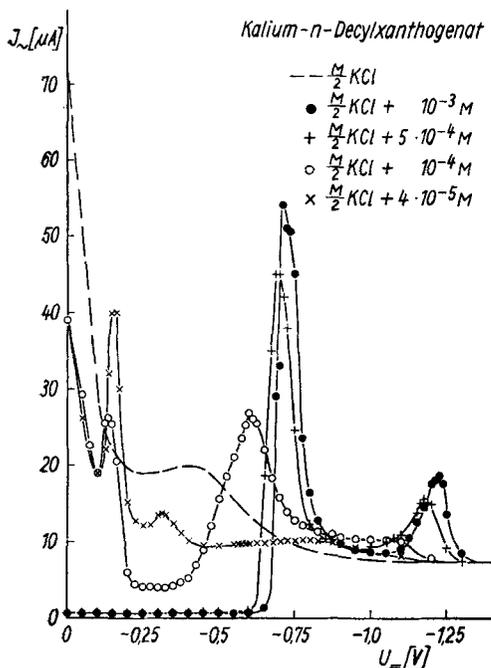


Abb. 5

Werte pro 10 °C betragen für den 1. Peak 0,009 V, für den 2. Peak 0,005 V und für den Hauptpeak zwischen 5° und 25 °C 0,01 V.

Der Vergleich der Scheitelpotentiale des 1., des 2. und des Hauptpeaks mit den Halbstufenpotentialen, die SICH¹⁵⁾ bei der Gleichstrompolarographie der Kaliumxanthogenate fand, zeigt Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen.

Auch verschieben sich die Redoxmaxima in gleicher Weise wie die Halbstufenpotentiale von Stoffen, die an der Hg-Tropfelektrode adsorbiert werden, mit abnehmender Konzentration nach positiveren Potentialen.

Weiterhin wurde gefunden, daß die Redoxpeaks unterhalb bestimmter Konzentrationen nicht mehr auftreten. Auch SICH¹⁵⁾ fand, daß es

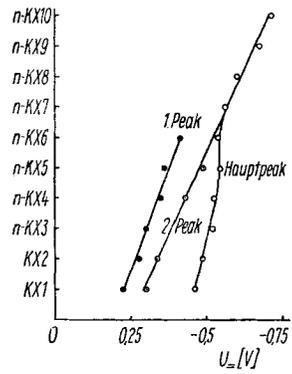
Scheitelpotentiale und Halbstufenpotentiale α , β' , γ nach SICH¹⁵⁾

	1. Peak	γ	2. Peak	β	Hauptpeak	α
KX 1	-0,225	-0,250	-0,300	-0,320	-0,460	-0,515
KX 2	-0,275	-0,290	-0,337	-0,375	-0,487	-0,528
n-KX 3	-0,300	-0,325	—	-0,410	-0,520	-0,545
i-KX 3	-0,312	-0,320	-0,362	-0,410	-0,525	-0,550
n-KX 4	-0,350	-0,356	-0,430	-0,471	-0,525	-0,590
i-KX 4	-0,337	-0,350	—	-0,471	-0,525	-0,585
n-KX 5	-0,362	-0,396	-0,487	-0,495	-0,543	-0,595

¹⁵⁾ V. SICH, Sbornik vys. školy chem. techn. v Praze (1957), oddíl fak. potr. techn. S. 7—15.

Grenzkonzentrationen gibt, unterhalb derer die Stufen verschwinden. Die Gegenüberstellung erweist aber die größere Empfindlichkeit der BREYERSchen Methode.

Betrachtet man die Scheitelpotentiale der durch Redoxprozesse verursachten Peaks als Funktion der homologen Reihe, so erkennt man, daß vom Kalium-n-Hexylxanthogenat an aufwärts der Hauptpeak mit dem 2. Peak verschmilzt. Vom Kalium-n-Heptylxanthogenat an tritt der 1. Peak nicht mehr auf (Abb. 6).



Wechselstrompolarographie		Gleichstrompolarographie	
Peak	Grenzkonzentration		Stufe
1. Peak	zw. 2 u. $5 \cdot 10^{-4}$ M	$2,7 \cdot 10^{-3}$ M	γ
2. Peak	um $2 \cdot 10^{-4}$ M	$4 \cdot 10^{-4}$ M	β
Hauptpeak	zw. 5 u. $7 \cdot 10^{-5}$ M	$1,6 \cdot 10^{-4}$ M	α

Abb. 6. Scheitelpotentiale der Redoxpeaks (10^{-3} M)

Die pH-Abhängigkeit des Hauptpeaks

Die pH-Abhängigkeit des Hauptpeaks einer 10^{-4} M Kalium-n-Butylxanthogenatlösung wurde in auf die Hälfte verdünnten Testal-Standard-Puffern der Feinchemie KG, Sebnitz, untersucht. Die Scheitelpotentiale liegen unabhängig vom pH-Wert bei $-0,525$ V (mit Ausnahme von $\text{pH} = 4,62$ — $-0,537$ V). Die Peakhöhen in den Puffern $\text{pH} = 11, 10$ und 9 stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Sie nehmen mit weiter sinkendem pH-Wert ab. Dies ist wahrscheinlich auf die zunehmende Unbeständigkeit im sauren Medium zurückzuführen.

pH des unverdünnten Puffers	Höhe h des KX-Peaks über der Kurve des Leitelektrolyten in μ A
4,62	2,1
5	2,25
6	2,75
7	3,05
9	3,25
10	3,3
11	3,2

$U \sim = 25$ mV, $f = 60$ Hz, $R = 1$ k Ω

Das Verhalten von Xanthogenatgemischen

Eine Mischung von Kalium-n-Butylxanthogenat mit Kalium-i-Butylxanthogenat (Verhältnis 1:1) verhält sich, wie bei ihrer Ähnlichkeit zu erwarten war, wie eine einheitliche Substanz (1. Peak $-0,337$ V, 2. Peak $-0,430$ V, Hauptpeak $-0,525$ V). Die Höhe des Hauptpeaks

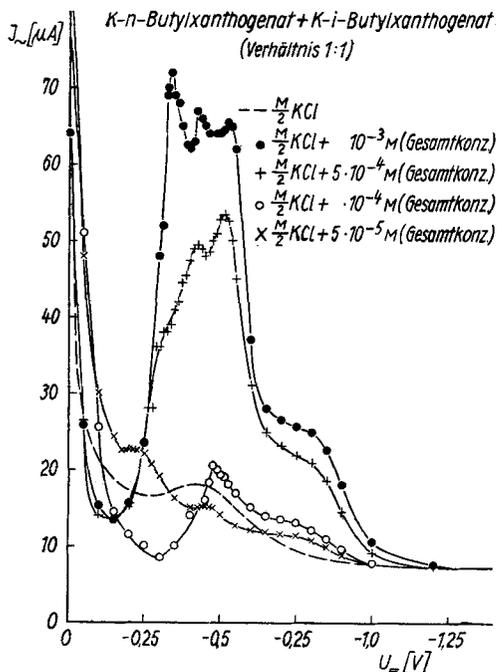


Abb. 7

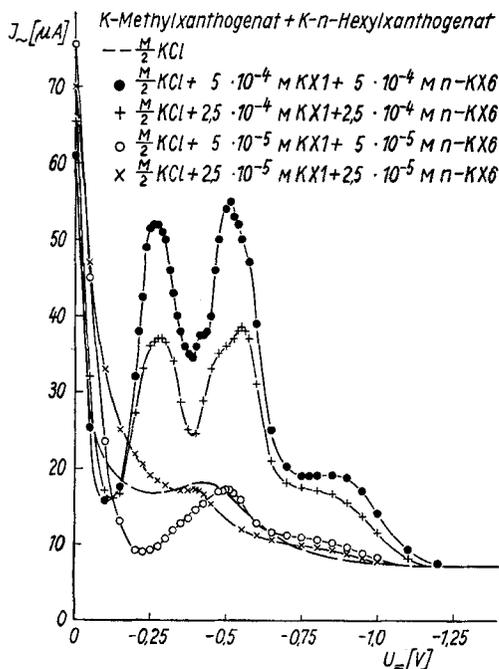


Abb. 8

über der KCl-Kurve beträgt $47,5 \mu A$, so daß die gemessene Konzentration der Gesamtkonzentration entsprechen dürfte (Abb. 7).

Beim Gemisch Kaliummethylxanthogenat — Kaliumn-Hexylxanthogenat (Verhältnis 1:1) tritt vom Kaliumn-Hexylxanthogenat nur der Hauptpeak auf. Wie die Arbeit von ČAP, HENCL und DVOŘAK¹⁶⁾ über die polarographische Bestimmung von Xanthogenaten zeigt, tritt in Gegenwart von adsorptionsverhindernden Substanzen nur eine Stufe auf. Das Halbstufenpotential einer $10^{-3} M$

Kaliumäthylxanthogenatlösung liegt bei $-0,290 V$ und wandert mit jedem Glied der homologen Reihe um $25 mV$ nach negativeren Werten¹⁶⁾. Entsprechend auf Kaliummethylxanthogenat angewendet wäre ein Halbstufenpotential von $-0,265 V$ zu erwarten. Der von uns gefundene Wert von $-0,269 V$ für den anderen Peak deutet darauf hin, daß es sich hier um den Kaliummethylxanthogenat-Peak handelt (Abb. 8).

Vergleicht man die Höhe der Desorptionswellen über der Grundlinie mit der Höhe

¹⁶⁾ M. ČAP, V. HENCL u. A. DVOŘAK, Sbornik I. Celost. [Prac. Konf. Anal. Chemiku (Prag) 1953, S. 174—179.

der Desorptionswellen einer reinen Kalium-n-Hexylxanthogenatlösung, so erkennt man, daß, wie zu erwarten, nur die Konzentration des stärker oberflächenaktiven Kalium-n-Hexylxanthogenats gemessen wird.

$$U_{\sim} = -0,8 \text{ V}$$

reines n-KX 6		KX 1 + n-KX 6		
[n-KX 6]	$J_{\sim} [\mu\text{A}]$	$J_{\sim} [\mu\text{A}]$	[n-KX 6]	Gesamtkonzentr.
$7 \cdot 10^{-4}$	20,3			
$5 \cdot 10^{-4}$	20,0	19,0	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}
$2 \cdot 10^{-4}$	16,5	17,0	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
10^{-4}	12,7			
$7 \cdot 10^{-5}$	11,0			
$5 \cdot 10^{-5}$	10,8	10,6	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}
$2 \cdot 10^{-5}$	9,9	9,6	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
10^{-5}	9,2			
		8,6	$5 \cdot 10^{-6}$	10^{-5}

Tensamperometrie

Wenn man das Scheitelpotential der tensammetrischen Welle an der Tropfelektrode einstellt und konstant hält, so nimmt die Wechselstromstärke J_{\sim} mit steigender Xanthogenatkonzentration zu, wie mit Kalium-i-Butylxanthogenatlösungen verschiedener Konzentration (in M/2 KCl) gezeigt werden konnte.

Die Wechselstromstärke steigt bis zu Konzentrationen von $8 \cdot 10^{-5}$ M linear an (Abb. 9). Eine durchgehend lineare Abhängigkeit ist jedoch nicht zu erwarten, da auch das Desorptionspotential konzentrationsabhängig ist. Die Werte sind reproduzierbar, so daß mit dieser Methode Konzentrationen bis herab zu 10^{-5} M auf einfache Weise erfaßt werden können [Tensamperometrie]. Die Verwendbarkeit dieses Verfahrens zur Untersuchung von Flotationsprozessen wird zur Zeit geprüft.

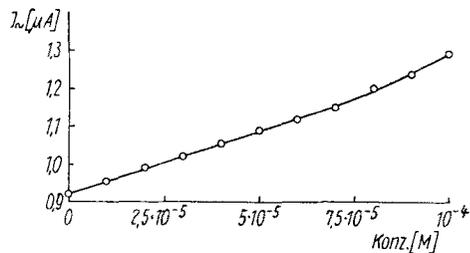


Abb. 9. Eichkurve für die tensamperometrische Bestimmung kleiner Kalium-i-Butylxanthogenatkonzentrationen

Weiterhin wurde die Haltbarkeit einer $2 \cdot 10^{-4}$ M Kalium-n-Butylxanthogenatlösung tensamperometrisch verfolgt. Die Lösung wurde in einem geschlossenen Meßkolben aufbewahrt. Zur Messung wurden 10 ml dieser Lösung und 10 ml M KCl (= M/2 KCl + 10^{-4} M Xanthogenat)

zusammengegeben. Die Zersetzung wurde an der Abnahme des Hauptpeaks ($-0,5$ V) verfolgt (Abb. 10). Gleichzeitig wurde die pH-Änderung elektrometrisch kontrolliert.

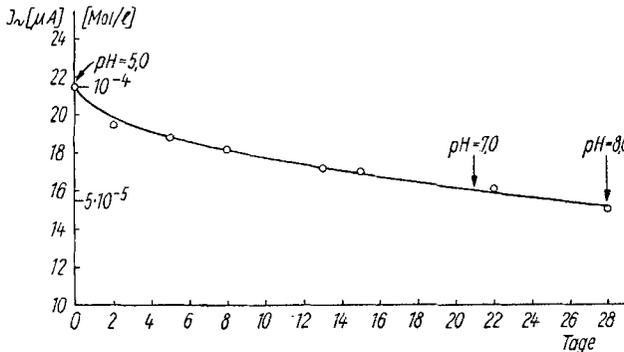


Abb. 10. Haltbarkeit einer Kalium-n-Butylxanthogenatlösung

Die Zersetzung geht zuerst recht rasch vor sich, um dann immer langsamer zu werden. Diese Ergebnisse stimmen mit denen von SCHAAFF⁸⁾ überein, der für $\text{pH} = 5$ eine Halbwertszeit von 460 min für $\text{pH} = 6$ 10 Tage und für $\text{pH} = 7$ 27 Tage fand. Gleichzeitig stellte auch er fest, daß der pH-Wert einer wäßrigen Kaliumxanthogenatlösung ständig steigt und Werte bis 9,5 erreichen kann.

Das von uns gefundene Absinken der Konzentration auf die Hälfte in 25 Tagen bei inkonstantem pH fügt sich gut in diese Ergebnisse ein.

Freiberg, Forschungs-Institut für Aufbereitung,
Dresden, Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie
der Technischen Universität Dresden.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. November 1961.