

Journal of

ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY

*International Journal Dealing with all Aspects
of Electroanalytical Chemistry,
Including Fundamental Electrochemistry*

EDITORIAL BOARD:

J. O'M. BOCKRIS (Philadelphia, Pa.)
B. BREYER (Sydney)
G. CHARLOT (Paris)
B. E. CONWAY (Ottawa)
P. DELAHAY (Baton Rouge, La.)
A. N. FRUMKIN (Moscow)
L. GIERST (Brussels)
M. ISHIBASHI (Kyoto)
W. KEMULA (Warsaw)
H. L. KIES (Delft)
J. J. LINGANE (Cambridge, Mass.)
G. W. C. MILNER (Harwell)
J. E. PAGE (London)
R. PARSONS (Bristol)
C. N. REILLEY (Chapel Hill, N.C.)
G. SEMERANO (Padua)
M. VON STACKELBERG (Bonn)
I. TACHI (Kyoto)
P. ZUMAN (Prague)

E L S E V I E R

GENERAL INFORMATION

Types of contributions

- (a) Original research work not previously published in other periodicals.
- (b) Reviews on recent developments in various fields.
- (c) Short communications.
- (d) Bibliographical notes and book reviews.

Languages

Papers will be published in English, French or German.

Submission of papers

Papers should be sent to one of the following Editors:

Professor J. O'M. BOCKRIS, John Harrison Laboratory of Chemistry,
University of Pennsylvania, Philadelphia 4, Pa., U.S.A.

Dr. R. PARSONS, Department of Chemistry,
The University, Bristol 8, England.

Professor C. N. REILLEY, Department of Chemistry,
University of North Carolina, Chapel Hill, N.C., U.S.A.

Authors should preferably submit two copies in double-spaced typing on pages of uniform size. Legends for figures should be typed on a separate page. The figures should be in a form suitable for reproduction, drawn in Indian ink on drawing paper or tracing paper, with lettering etc. in thin pencil. The sheets of drawing or tracing paper should preferably be of the same dimensions as those on which the article is typed. Photographs should be submitted as clear black and white prints on glossy paper.

All references should be given at the end of the paper. They should be numbered and the numbers should appear in the text at the appropriate places.

A summary of 50 to 200 words should be included.

Reprints

Twenty-five reprints will be supplied free of charge. Additional reprints can be ordered at quoted prices. They must be ordered on order forms which are sent together with the proofs.

Publication

The *Journal of Electroanalytical Chemistry* appears monthly and has six issues per volume and two volumes per year, each of approx. 500 pages.

Subscription price (post free): £ 10.15.0 or \$ 30.00 or Dfl. 108.00 per year; £ 5.7.6 or \$ 15.00 or Dfl. 54.00 per volume.

Additional cost for copies by air mail available on request.

For advertising rates apply to the publishers.

Subscriptions

Subscriptions should be sent to:

ELSEVIER PUBLISHING COMPANY, P.O. Box 211, Spaistraat 110-112, Amsterdam-C.,
The Netherlands.

Rapid-Polarographie

mit Polarecord E 261
schneller und doch genauer
ungedämpft und doch kleinere
Stromamplitude

Metrohm AG Herisau

Schweiz
Telefon 071.51884

582

AN ELSEVIER MONOGRAPH

...expert knowledge in compact form...

Gas Chromatography

E. BAYER

Institute of Organic Chemistry, Technical University, Karlsruhe (Germany)

xii + 240 pages 28 tables 88 illus. 420 refs. 1961 26s.

Although compact, this monograph contains sufficient detail to be valuable both as a general laboratory manual and as a work to which reference may be made when specific problems arise. Particular attention has been paid to a comprehensive account of applications while the apparatus used is described in detail.

There are over 400 literature references and the appendix contains tables of retention volumes (over 2000) and selectivity coefficients.

CONTENTS:

1. Introduction. 2. Theoretical Treatment. 3. Separatory Columns for Gas Chromatography. 4. Apparatus for Gas Chromatography. 5. Practical Applications of Gas Chromatography. 6. Design and Mode of Action of Detectors.



ELSEVIER PUBLISHING COMPANY

AMSTERDAM

LONDON

NEW YORK

mass spectrometry

and its use in organic chemistry

by

J. H. BEYNON

Research Physicist, Imperial Chemical Industries, Manchester (England)

The author has in this book summarized his experiences in applying mass spectrometry in the chemical industry. The application of the techniques to the identification of unknown organic substances and to related chemical problems forms the central theme. Instrument design, experimental techniques, as well as applications of wider relevance are also discussed. An important section appended to the text consists of a long compilation of mass and abundance values for various atomic combinations, which will be of great value in identificational work.

viii + 638 pages 185 illustrations 2213 refs. 1960 £ 6.6.0

CONTENTS

Introduction. 1. Instruments. 2. The Measurement of Mass. 3. The Measurement of Ionic Abundance. 4. Sources of Positive Ions. 5. Sample Handling. 6. The Recording of Positive Ion Beams. 7. Types of Ions in Mass Spectra. 8. Qualitative Analysis by Mass Spectrometer. 9. Correlations of Molecular Structure and Mass Spectra. 10. Other Applications of Mass Spectrometry.

Appendix:

1. Masses and isotopic abundance ratios for various combinations of carbon, hydrogen, nitrogen and oxygen. 2. Nomograms for determination of the origin of metastable ions. 3. Table of the masses and abundances of the naturally-occurring isotopes. 4. International atomic weights (1955). 5. Possible peaks in the mass spectra of fluorocarbons and their composition. 6. The mass spectrum of Fluorolube residues (above mass 69). 7. Some common mass doublets.



ELSEVIER PUBLISHING COMPANY

AMSTERDAM

LONDON

NEW YORK

ÜBERSICHT

QUANTITATIVE ANALYSEN DURCH LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN

FRIEDRICH OEHME

Polymetron AG, Zürich (Schweiz)

(Eingegangen am 20. Dezember 1962)

Eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit gehört in messtechnischer Hinsicht zu den einfachsten physikalischen Methoden. Aus diesem Grunde hat sie bereits seit vielen Jahrzehnten Eingang in die analytische Praxis gefunden. Mit der Entwicklung robuster Geräte mit einfachster Bedienung haben sich die Einsatzmöglichkeiten von Leitfähigkeitsmessungen vervielfacht. Über die dabei erzielten Fortschritte soll hier berichtet werden.

I. ALLGEMEINE BETRACHTUNGEN

Die Bestimmung *einer* Messgröße lässt im allgemeinen nur die quantitative Untersuchung eines *binären Systems* zu, während ein aus n Komponenten bestehendes *Mehrstoffsystem* eine Messung von $(n - 1)$ verschiedenen Messgrößen verlangt. Werden diese allgemein gültigen Regeln auf Leitfähigkeitsmessungen übertragen, so bietet sich als zunächst methodisch einfachster Fall die *Analyse von Lösungen* an. Die beiden Komponenten des binären Systems werden hier durch Lösungsmittel und Gelöstes gebildet. Derartige *Konzentrationsbestimmungen* beschränken sich jedoch zunächst auf Lösungen von Elektrolyten in Wasser oder wasserähnlichen Lösungsmitteln hoher Dielektrizitätskonstanten.

Die klassische Theorie der Leitfähigkeit lässt eine Aussage über die zu erwartende Konzentrationsabhängigkeit zu:

Die spezifische Leitfähigkeit κ eines Elektrolyten der elektrochemischen Wertigkeit n_e kann in Abhängigkeit von seiner molaren Konzentration c dann angegeben werden, wenn die Beweglichkeiten l^+ und l^- von Anion bzw. Kation bekannt sind. Dabei gilt

$$\kappa = \frac{c \cdot n_e}{1000} (l^+ + l^-) \quad [\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}] \quad (1)$$

Die Summe der Beweglichkeiten der Einzelionen wird als Äquivalentleitfähigkeit A bezeichnet:

$$A = (l^+ + l^-) \quad (2)$$

Da diese Summe stets die Leitfähigkeit eines Elektrolyten bestimmt und die Einzelbeweglichkeiten erst auf indirektem Wege zugänglich werden (z.B. unter Auswertung von Überführungsmessungen), gelten theoretische Betrachtungen meist für die Äquivalentleitfähigkeit.

Die elektrochemische Wertigkeit n_e für ein Molekül, das in ν^+ Anionen und ν^- Kationen von der Zahl der Ladungen z^+ bzw. z^- zerfällt, ergibt sich zu

$$n_e = \nu^+ \cdot z^+ = \nu^- \cdot z^- \quad (3)$$

n_e bewegt sich zwischen den Werten 1 und 6 (Salztypus MeX und MeX_6). Die Ionenbeweglichkeiten l^+ und l^- können mit grosser Genauigkeit einschlägigen Tabellenwerken entnommen werden, sodass zu erwarten ist, dass Gleichung (1) zur Konzentrationsbestimmung — ohne die Einschaltung einer empirischen Eichung — herangezogen werden kann. Eine experimentelle Überprüfung ergibt nun, dass diese Überlegungen nur bei schwer löslichen Salzen richtige Resultate liefern¹. Bei gut löslichen Elektrolyten wird nicht nur eine Abweichung von der aus Gleichung (1) zu folgernden Linearitätsbeziehung von κ und c beobachtet, sondern häufig tritt noch ein Leitfähigkeitsmaximum auf, wie Abb. 1 erkennen lässt.

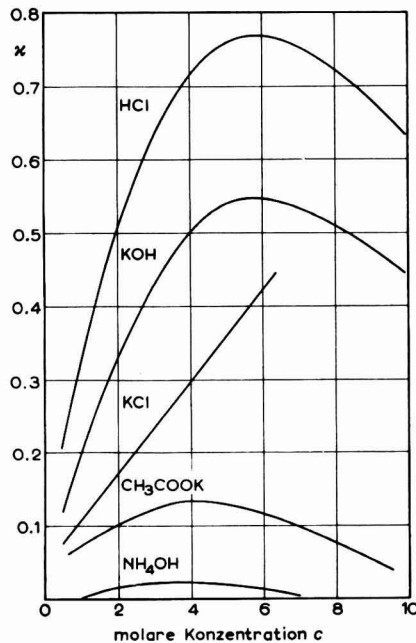


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit κ verschiedener starker und schwacher Elektrolyte.

Diese unerwartete Konzentrationsabhängigkeit von κ kann zweierlei verschiedene Ursachen haben:

1. Die *Dissoziation* des gelösten Elektrolyten ist unvollständig,
2. Die Ionenbeweglichkeit l^{\pm} ändert sich mit der Konzentration durch bestimmte *interionische Wechselwirkungen*.

Ein eingehendes Studium dieser Zusammenhänge führte empirisch zu zwei wichtigen klassischen elektrochemischen Gesetzen. Mit der Äquivalentleitfähigkeit A_c lässt sich das *Ostwaldsche Verdünnungsgesetz für schwache Elektrolyte* in die hier speziell interessierende Form

$$A_c = \alpha \cdot A_0 \quad (4)$$

bringen, wobei der Dissoziationsgrad α die Verknüpfung mit dem Massenwirkungsgesetz herstellt.

Das *Kohlrausch'sche Quadratwurzelgesetz für starke Elektrolyte* ist dagegen von der Form

$$A_c = A_0 - A\sqrt{c} \quad (5)$$

A_0 stellt die Äquivalentleitfähigkeit bei $c = 0$ dar.

In Erweiterung von Gleichung (2) ist also festzustellen, dass A und damit auch die Ionenbeweglichkeit l^{\pm} konzentrationsabhängig ist.

Es muss stets mit dem Auftreten beider, sich überlagernder Effekte gerechnet werden, sodass Konzentrationsbestimmungen durch Leitfähigkeitsmessungen nur in einigen wenigen Spezialfällen rechnerisch erfolgen können.

Damit wird es praktisch aber möglich, für homogene Gemische verschiedener Elektrolyte allgemein gültige *Mischungsregeln* anzugeben.

Auch das *Lösungsmittel* selbst kann einen bestimmten Einfluss auf die Leitfähigkeit ausüben. Das ist z.B. dann der Fall, wenn das Lösungsmittel neben dem Elektrolyten zugleich noch Nichtelektrolyte gelöst enthält, wie Tabelle I zeigt:

TABELLE I

EINFLUSS EINES ZUSATZES VON NICHELEKTROLYTEN AUF DIE RELATIVE BEWEGLICHKEIT l^{\pm}_{rel} ZWEIER KATIONEN IN WÄSSRIGER LÖSUNG BEI 25°C²

Ion	zugesetzte Menge (Gew.%)	Saccharose		Glycerin	
		10%	20%	10%	20%
Li ⁺	l^{\pm}_{rel}	0.802	0.610	—	—
K ⁺		0.812	0.627	0.817	0.648

Da im genannten Fall durch den Nichtelektrolyt-Zusatz sowohl die Viskosität als auch die Dielektrizitätskonstante (DK) des Lösungsmittels beeinflusst wird, gilt die *Waldensche Regel* in einer modifizierten Form:

$$[(l^+ + l^-) \eta]^p = \text{konst.} \quad (6)$$

Der Einfluss der Dielektrizitätskonstanten auf die Leitfähigkeit ist so ausgeprägt, dass in Lösungsmitteln kleiner DK die Ansprechempfindlichkeit der Leitfähigkeit gegenüber Konzentrationsänderungen stark sinkt. Häufig nehmen starke Elektrolyte sogar den Charakter schwacher Elektrolyte an.

ONLAGER³ gibt in Erweiterung der Debye-Hückel-Theorie für 1-1-wertige starke Elektrolyte folgende Beziehung an:

$$\Lambda_c = \Lambda_o - \left[\frac{0.082}{(\epsilon T)^{1/2} \cdot \eta} + \frac{0.818 \cdot 10^6 \cdot \Lambda_o}{(\epsilon T)^{3/2}} \right] \sqrt{c} \quad (7)$$

Das Versagen dieser Beziehung mit fallender DK (ϵ) des Lösungsmittels geht aus Abb. 2 hervor.

Abb. 2 lässt jedoch auch die gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Werten von Λ_c für Wasser ($\epsilon = 80$) und anderen Lösungsmitteln hoher DK erkennen.

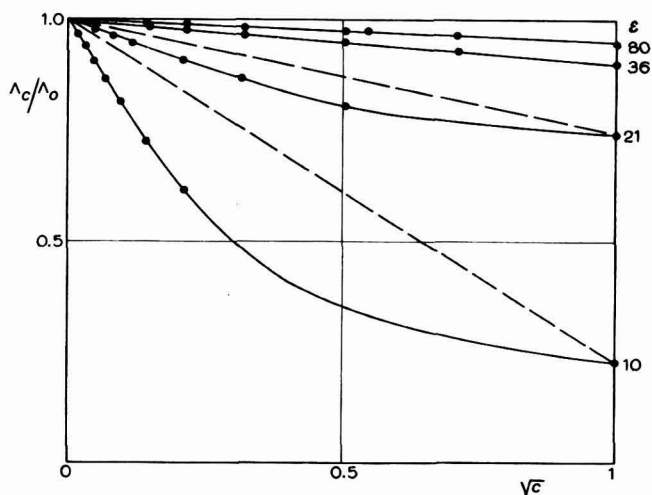


Abb. 2. Konzentrationsabhängigkeit der relativen Äquivalentleitfähigkeit Λ_o/Λ_c von Tetraäthylammoniumpikrat in Lösungsmitteln verschiedener DK (als Parameter rechts angegeben).

Die Abweichungen zwischen Theorie und Messung werden in diesen Fällen hauptsächlich durch eine *interionische Wechselwirkung* bedingt. Es können jedoch auch *intermolekulare Wechselwirkungen* zu ungewöhnlichen Leitfähigkeitseffekten führen. LOTTERMOSER UND PÜSCHEL⁴ konnten so z.B. an Seifenlösungen beobachten, dass die Äquivalentleitfähigkeit zunächst dem Kohlrausch'schen Quadratwurzelgesetz gehorcht, jedoch bei Erreichen einer „kritischen Konzentration“ recht erhebliche Abweichungen auftreten, was die Autoren auf eine *Mizell-Bildung* der Kohlenwasserstoffketten infolge auftretender *Dispersionskräfte* zurückführten. Abb. 3 veranschaulicht eine solche in der Leitfähigkeit ihren Ausdruck findende Mizell-Bildung.

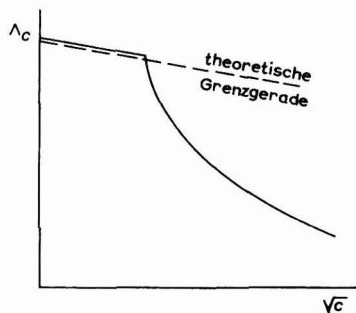


Abb. 3. Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit Λ_c eines Fettalkoholsulfonates.

Unmöglich werden rechnerische Voraussagen schliesslich, wenn *heterogene Mischungen* vorliegen. Hier können nur bestimmte empirische Beziehungen zur Konzentrationsbestimmung herangezogen werden. Das gilt etwa für den von ROBINSON UND STOKES⁵ untersuchten Fall einer Dispersion von nichtleitenden Kugeln in einem Dispersionsmittel der spezifischen Leitfähigkeit κ_1 . Mit dem Volumenanteil v_2 der Kugeln am Gesamtvolumen des Systems errechnet sich die resultierende Leitfähigkeit κ_{12} der Mischung zu

$$\kappa_{12}/\kappa_1 = 1 - 1.5 \cdot v_2 \quad (8)$$

Die Grenzen dieser Formel sind bereits daran zu erkennen, dass bei $v_2 > 0,667$ negative Leitfähigkeiten auftreten. Immerhin wurde sie von den genannten Autoren zur Berechnung des Leitfähigkeitseinflusses kugelförmiger Nichtelektrolyt-Moleküle (vergl. Tabelle I) mit Erfolg herangezogen.

Es gibt jedoch auch Fälle von praktischem Interesse, in denen die suspendierten Teilchen eine endliche Leitfähigkeit aufweisen. So errechnen JENKEL UND JACOBS⁶ die Leitfähigkeit von Harzaustauschern, welche mit verschiedenen Ionen beladen wurden, aus der Leitfähigkeit κ_{12} der Mischung unter Zugrundelegen der Mischungsformel von SON FREY⁷.

Noch komplizierter wird die Problematik, wenn die suspendierten und leitenden Teilchen nicht homogen sind, sondern geschichtete Zonen unterschiedlicher Leitfähigkeit aufweisen. Das gilt zum Beispiel für die im Serum suspendierten roten Blutkörperchen. Hier tritt eine ausgeprägte *Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit* auf.

Diese allgemeinen Betrachtungen lassen bereits erkennen, wie vielseitig die Einflüsse auf die Leitfähigkeit eines Systems sind. Es ist somit aber nicht mehr zu erwarten, dass Konzentrationsbestimmungen an Hand von Leitfähigkeitsmessungen rechnerisch vorgenommen werden können. Zwar gibt es eine Reihe empirischer Formeln, welche für Spezialfälle brauchbar das Leitfähigkeitsverhalten beschreiben. Als Regel einer analytischen Auswertung ist jedoch die Aufstellung von Eich-Diagrammen oder Tabellen anzusehen, sodass sich zunächst Messungen an Systemen bekannter Konzentration bzw. Zusammensetzung erforderlich machen. Diese theoretischen Einschränkungen haben einer ständigen Ausweitung des praktischen Einsatzes von Leitfähigkeitsmessungen keinen Abbruch getan, wie noch zu zeigen sein wird.

2. MESSTECHNIK UND METHODIK

Hier soll nicht über die verschiedenen schaltungstechnischen Seiten von Geräten zur Leitfähigkeitsmessung gesprochen werden, zumal in jüngerer Zeit eine Reihe von apparativen Übersichten gegeben wurden^{8,9,10}.

In methodischer Hinsicht sei hier speziell noch auf die anwendungstechnisch interessante *Differenzmesstechnik* kurz eingegangen, welche bei den meisten Brückenschaltungen grundsätzlich angewandt werden kann.

Abb. 4 zeigt die Prinzipschaltung einer Wheatstone-Brücke.

Bei Einzelmessungen wird der Widerstand R_X der mit der Probe gefüllten Messzelle durch einen Abgleich des Brückenpotentiometers R_N kompensiert, sodass im Indikatorzweig der Brücke keine Spannung mehr auftritt. Bei sehr kleinen Änderungen des Zellenwiderstandes R_X muss zum Erreichen einer trotzdem grossen Ansprechempfindlichkeit das Potentiometer R_N sehr fein unterteilt werden (in Frage kommt z.B. ein „Helipot“ der Firma Beckman Instruments). Dann wird andererseits der

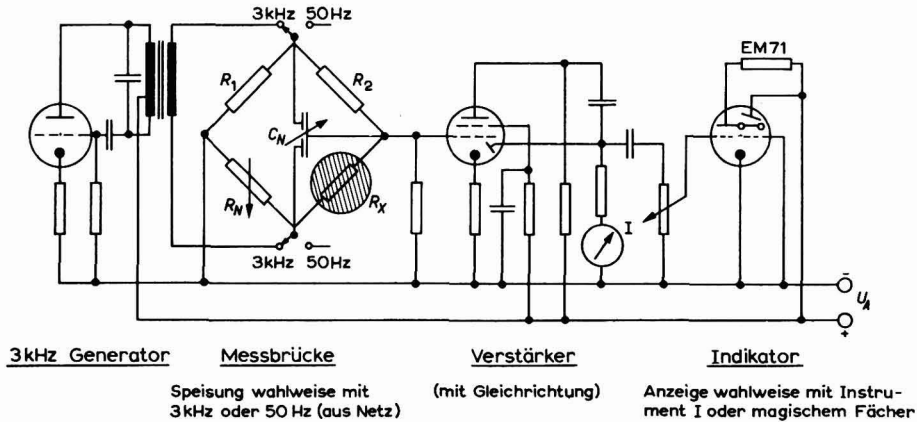


Abb. 4. Typische Schaltung einer Wheatstone-Brücke. (Leitfähigkeitsmesser LBR der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten GmbH, Weilheim/Obb.)

Nullabgleich schwieriger, wie überhaupt die Notwendigkeit einer Handabstimmung bei Serienmessungen als nachteilig empfunden wird.

Werden jedoch Lösungen ähnlicher und nur wenig voneinander verschiedener Leitfähigkeit untersucht, kann das Potentiometer R_N durch eine zweite Messzelle ersetzt werden. Voraussetzung ist dabei allerdings, dass beide Messzellen (an R_X und R_N) dieselbe Zellenkonstante aufweisen¹¹. Deshalb ist es zu begrüßen, dass nunmehr Messzellen mit veränderlicher Zellenkonstante im Handel sind. Zwei verschiedene technische Lösungswege veranschaulichen die Abbildungen 5 und 6.

Die Messzelle LTA 100 (Abb. 5) wird in der Zellenkonstanten variabel, indem ein sich verjüngendes Glasrohr mit enger Passung über die Messelektroden geschoben werden kann. Dadurch erfährt das Randfeld der Messstrecke eine mehr oder weniger starke Beschneidung und ein Abgleich der Zellenkonstanten lässt sich erreichen.

Die Messzelle Typ 518 (Abb. 6) kann dagegen durch eine Veränderung der wirksamen Fläche zweier gegeneinander verdrehbarer Elektrodenpakete auf eine bestimmte Zellenkonstante abgeglichen werden.

Wird die in Abb. 4 gezeigte Brückenschaltung mit zwei Messzellen betrieben, ergeben sich noch zwei weitere Vorteile der Methode:

- (1) Die Notwendigkeit einer Handabstimmung entfällt,
- (2) Die Abstimm-Charakteristik der Brücke wird linear und geht mit voller Empfindlichkeit durch den Nullpunkt (Abgleich bei $R_x = R_N$)

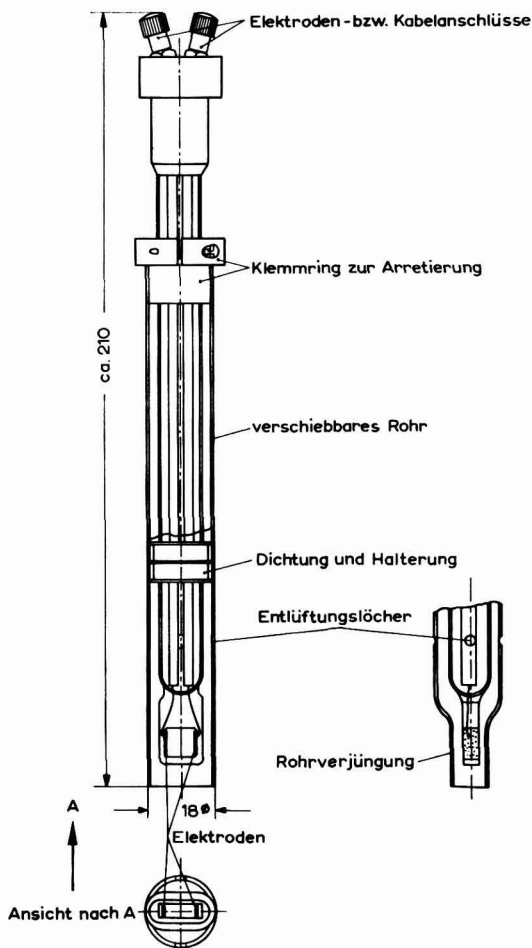


Abb. 5. Messzelle LTA 100 (Wissenschaftlich-technische Werkstätten GmbH, Weilheim/Obb.). Veränderung der Zellenkonstanten durch variierbare Beschneidung des Randfeldes in der Rohrverjüngung.

Zu 2. bringt Abb. 7 ergänzend die *Abstimm-Charakteristik* einer üblichen Wheatstone-Brücke und einer Differenz-Brücke. Im ersten Fall ist die Anzeigeempfindlichkeit in der Nähe des Abgleich-Minimums nur noch klein, im zweiten dagegen bleibt auch bei Angleich beider (die Messzellen tragenden Brückenarme) die Ansprechempfindlichkeit voll erhalten.

Eine streng symmetrische Differenz-Brücke¹² zeigt Abb. 8. In vereinfachter Form arbeiteten bereits FISHER UND FISHER¹³ mit einer ähnlichen Schaltung.

Grosse Bedeutung kommt der Differenz-Messtechnik auch bei einer *Eluatkontrolle chromatographischer Säulen* zu. Abb. 9 bringt eine auf einer Wheatstone-Brücke auf-

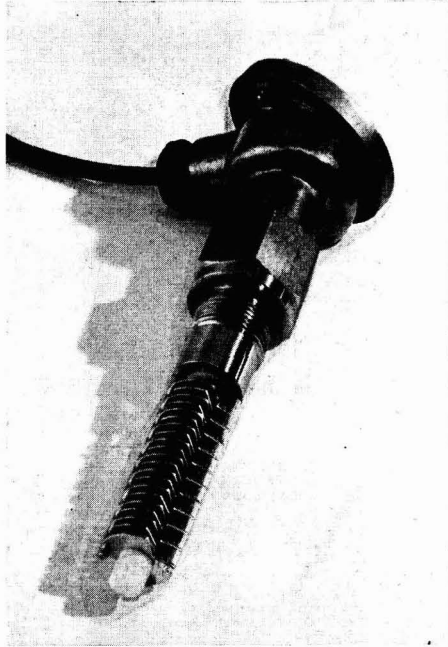


Abb. 6. Messzelle, Typ 518 (Polymetron AG, Zürich). Veränderung der Zellenkonstanten durch Wahl der Elektrodenfläche.

gebaute Differenzschaltung mit den beiden Messtrecken der Leitfähigkeitsmessung vor und hinter der chromatographischen Säule^{9,14,15,68}.

Für Betriebsmessungen ist eine automatische *Temperaturkompensation* sehr wertvoll. Hier stehen neben Platin-Thermometern sogenannte NTC-Widerstände auf Halbleiterbasis zur Verfügung, welche einen hohen negativen Temperaturkoeffizienten aufweisen. Durch geeignete Schaltungsmassnahmen kann der Temperaturkoeffizient des NTC's dem der Probe angeglichen werden.

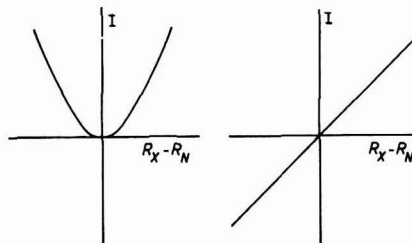


Abb. 7. Vergleich der Abstimm-Charakteristik einer Wheatstone-Brücke (links) und einer Differenz-Brücke (rechts). (Zur Bedeutung von R_X und R_N vergleiche Abb. 4.)

In einer modifizierten Wheatstone-Brücke liegt dann in dem einen Brückenweig die Messzelle (R_x), in dem anderen der NTC (an Stelle von R_N) und es wird unter den oben genannten Bedingungen unabhängig vom Temperaturgang der Leitfähigkeit der Probe nur eine Konzentrationsänderung angezeigt. Die NTC-Widerstände

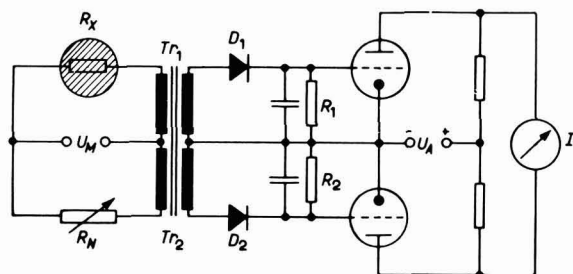


Abb. 8. Typische Schaltung einer Differenz-Brücke.

haben dabei noch den Vorteil, dass sie sehr klein gebaut und in einer der Elektroden der Messzelle untergebracht werden können¹⁶.

Bei Labormessungen ist es allgemein üblich, die Platinelektroden der Messzelle schwarz zu platinieren. Durch die dabei zustande kommende erhebliche Oberflächenvergrößerung der Elektrodenbleche wird die Gefahr einer *Elektrodenpolarisation* (welche eine Funktion der Stromdichte, d.h. des Quotienten von Strom und Fläche

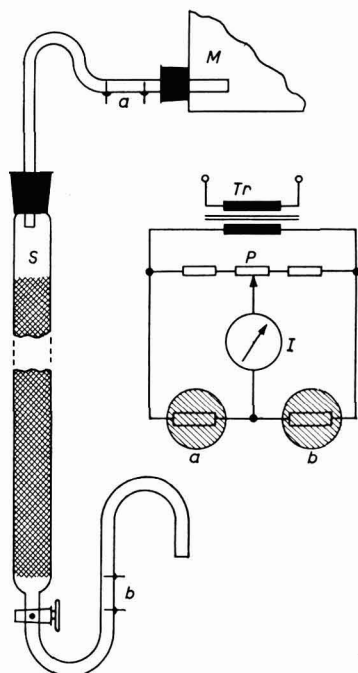


Abb. 9. Anordnung zur Eluatkontrolle einer chromatographischen Säule (bzw. auch einer Austauscher-Säule) unter Verwendung des Differenz-Prinzips zweier Leitfähigkeitsmesstrecken (a und b).

แผนกห้องสมุด กรมวิทยาศาสตร์
กระทรวงอุตสาหกรรม

ist) ausgeschaltet. Für technische Zwecke bewährt sich eine Schwarzplatinierung jedoch nicht, da die Gefahr einer „Vergiftung“ — entweder durch mechanische Verunreinigung oder durch Adsorption — besteht. Hier ist durch schwaches Glühen der Platinierung entweder für eine „Grauplatinierung“ mit einer verringerten und weniger empfindlichen Oberfläche zu sorgen, oder aber die ursprünglich blanken und glatten Platinelektroden werden durch Ätzen mit Königswasser unter Oberflächenvergrößerung aufgeraut. Nach unseren Beobachtungen¹⁷ eignen sich auch Elektroden aus Retortengraphit recht gut für technische Zwecke.

Wenn aus Gründen einer Korrosionssicherheit die Elektroden aus V₂A-Stahl hergestellt werden, besteht zunächst erhöhte Polarisationsgefahr. Die Stromdichte kann jedoch auch durch eine stark erniedrigte *Mess-Wechselspannung* (0.5 V und weniger) klein gehalten werden. Eine Ausschaltung einer Polarisationsmöglichkeit durch Erhöhung der *Messfrequenz* ist durch das Auftreten eines sogenannten Parker-Effektes (= Shuntung der Zuleitungen zur eigentlichen Messstrecke durch R-C-Glieder (Lit. 9), Seite 21 f.) meist nicht möglich. Hohe Messfrequenzen lösen ausserdem bei schlecht leitenden Lösungen noch andere methodische Fehler aus¹⁸.

Messtechnische Ergänzungen finden sich in den folgenden Abschnitten im Zusammenhang mit der Beschreibung analytischer Aufgaben.

3. ANALYTISCHE ANWENDUNGEN

Konzentrationsbestimmungen von Lösungen

Nach den im Abschnitt 1 angestellten Überlegungen bieten sich Leitfähigkeitsmessungen an Flüssigkeiten trotz aller theoretischen Komplikationen geradezu zur Konzentrationsbestimmung an. Dabei kann interessanterweise festgestellt werden, dass diese Anwendungen keineswegs auf reine Elektrolytsysteme beschränkt bleiben müssen.

Anorganische Verbindungen

Bestimmungen des Salzgehaltes von Wasser. — Hochreines Wasser (sogenanntes Leitfähigkeitswasser) nähert sich in seiner Eigenleitfähigkeit (theoretischer Wert bei 20°C $\kappa = 3.82 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bereits den Nichtelektrolyten. Es wird dadurch verständlich, dass bereits kleinste gelöste Elektrolytmengen einen sehr ausgeprägten Leitfähigkeitsanstieg auslösen. (So bewirkt eine Sättigung mit Luft durch deren Kohlensäuregehalt einen Anstieg der Leitfähigkeit auf $\kappa = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (20°C)). Alle natürlichen Wasser enthalten in Abhängigkeit vom geologischen Untergrund mehr oder weniger grosse Mengen von Bodensalzen gelöst. Da sowohl Anionen als auch Kationen wechseln können, war auf Grund der unterschiedlichen Beweglichkeit von Alkali-, Erdalkali-, Chlorid-, Sulfat- und Carbonat-Ionen zunächst nicht zu erwarten, dass eine Bestimmung der Salzkonzentration mit befriedigender Genauigkeit möglich gewesen wäre. Die im allgemeinen nur kleine Salzkonzentration bewirkt jedoch, dass die Steigung der $\kappa = f(c)$ -Funktion in erster Näherung als konstant angesehen werden kann. Zum Teil recht umfangreiche praktische Versuche wurden mit dem Ziel, eine empirische Formel zur Konzentrationsbestimmung zu finden, vorgenommen¹⁹⁻²¹.

Bei allen Untersuchungen zeigte es sich, dass die Beziehung

$$c = 7.0 \cdot 10^5 \cdot \kappa \quad [\text{mg/l}] \quad (9)$$

sehr gut zur *Salzbestimmung von Quell- und Flusswasser* herangezogen werden kann.

Diese einfache Methode hat ganz besonders bei Feldarbeiten unter Verwendung tragbarer, netzunabhängiger Messgeräte ihre Überlegenheit gegenüber der Glührückstandsbestimmung zeigen können.

In der Betriebspraxis wird sie zum Beispiel bei der *Entsalzungskontrolle von Speisewasser* für Hochleistungs-Dampfkessel erfolgreich angewandt, zumal von der Geräteindustrie verschiedene direkt anzeigende Leitfähigkeitsmessgeräte, welche auch direkt in Salzgehalt geeicht werden können, zur Verfügung stehen (z.B. das „Salinometer“, Typ 157, der Firma Polymetron AG, Zürich).

Unter Heranziehen von Gleichung (10) kann ein jedes Messgerät, welches den Leitwert G (d.h. reziproke Ohm) anzeigt, in Salzkonzentration c (in mg/l) geeicht werden. Der zu einer bestimmten Konzentration c gehörende Leitwert G berechnet sich im obigen Fall zu

$$G = c/7 \cdot 10^5 \cdot k, \quad (10)$$

wobei k die Zellenkonstante der Messzelle ist. Diese Eichung wird dann wieder besonders einfach, wenn die Zellenkonstante auf $k = 1$ eingestellt wird.

Salzgehaltsbestimmungen spielen besonders in der *Meerwasser-Analytik* eine Rolle, wenn es gilt, im Mündungsgebiet von Flüssen den Einfluss und die Ausdehnung der Süßwasserschüttung zu untersuchen. Der Salzgehalt wird als „Salinität“ S , d.h. als Gewichtsteile gelöstes Salz in 1000 Gewichtsteilen Meerwasser angegeben. Häufig wird auch noch die „Chlorinität“ Cl (ebenfalls in parts per thousand, = p.p.t.) errechnet:

$$Cl = (S - 0.03)/1.805 \quad (11)$$

Die verlangte Messgenauigkeit ist sehr hoch. So weist ein von HAMON²² beschriebenes tragbares Batteriegerät neben einem Bereich von 0–16 S noch einen eingeeigten von 16–20 S auf. Die Temperatur wird von 0–30°C automatisch kompensiert.

Auch in der Pharmazie interessieren Salzgehaltsbestimmungen, wenn es darum geht,

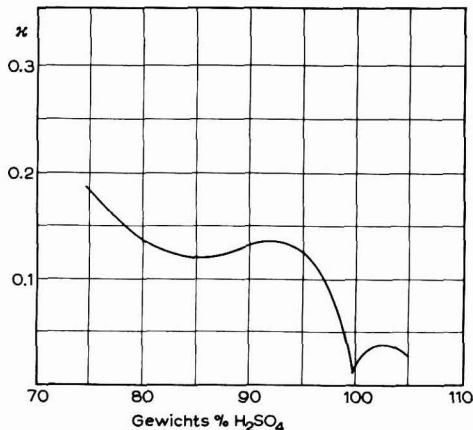


Abb. 10. Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit κ von Schwefelsäure (Werte für 25°C).

bei der Fraktionierung von Proteinen durch Salzlösungen anschliessend durch eine Dialyse das fällende Salz zu entfernen^{23,9}.

Die Bestimmung der Konzentration von technisch wichtigen Säuren, Basen und Salzen. Schwefelsäure wurde in ihrem Leitfähigkeitsverhalten über den gesamten Konzentrationsbereich besonders eingehend untersucht. Technische Bedeutung haben die Konzentrationsbereiche 75–80 Gew.-% (Kammersäure) und 86–90 Gew.-% (Kontakt-säure). Abb. 10 lässt erkennen, dass ausgesprochene Leitfähigkeitsanomalien auftreten.

Im Bereich von 75–80 Gew.-% fällt die Leitfähigkeit mit steigender Konzentration, während bei 86–90 Gew.-% die Leitfähigkeit wieder flach ansteigt. Auch im Konzentrationsbereich über 100 Gew.-% (Bildung von „Oleum“ unter Lösen von SO_3) treten Leitfähigkeitsanomalien auf.

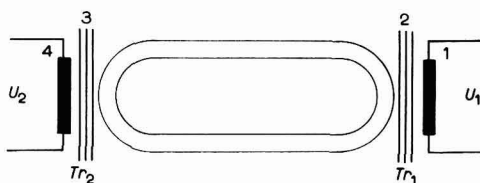


Abb. 11. Prinzip der kontaktlosen Leitfähigkeitsmessung mit einer Transformatorbrücke. Die zu messende Probe befindet sich in der nichtmetallischen Rohrschleife, welche die Kopplung zwischen den Transformatoren Tr_1 und Tr_2 herstellt.

Eine exakte Auswertung von Leitfähigkeitsmessungen mit dem Ziel einer Konzentrationsbestimmung erfolgt am sichersten mit einer Differenzmesstechnik²⁴. Die hohe Aggressivität von Schwefelsäure gegenüber platinieren Elektroden führt weiterhin zur Entwicklung kontaktloser Messmethoden auf der Grundlage einer Transformatorbrücke²⁵. Dieses interessante Messprinzip wird durch Abb. 11 veranschaulicht.

Die Primärwicklung (1) eines Transformators (Tr_1) wird an eine Wechselspannung (U_1) gelegt. Der Eisenkern (2) dieses Transformators umfasst ein mit dem zu messenden Elektrolyten gefülltes Rohr aus einem nichtmetallischen, isolierenden Material. Das Rohr stellt eine Koppelschleife zum Eisenkern (3) eines zweiten Transformators (Tr_2) dar, in dessen Wicklung (4) eine Sekundärspannung (U_2) induziert wird. Die Spannung U_2 ist dabei der spezifischen Leitfähigkeit des Elektrolyten proportional, sodass auf diesem kontaktlosen Messprinzip aufbauende Geräte besonders dann vorteilhaft eingesetzt werden können, wenn erhöhte Korrosionsgefahr gegenüber den Elektroden einer klassischen Leitfähigkeitsmesszelle besteht.

Neben dem beschriebenen Transformatorprinzip besteht eine weitere Möglichkeit zur kontaktlosen Messung von Leitfähigkeiten in der Verwendung kapazitiver Messstrecken, welche die Elektroden *aussen* auf der Wandung eines Zellenkörpers aus nichtleitendem Material tragen. KLUTKE²⁶ weist in diesem Zusammenhang darauf hin, dass das „Dephimeter“ (Draeger-Werke, Lübeck) zur Konzentrationsbestimmung von Schwefelsäure herangezogen werden kann. Aus methodischen Gründen eignen sich jedoch diese kapazitiven kontaktlosen Messzellen für eine Messung hoher Leitfähigkeiten nur noch schlecht. Wesentlich grössere Ansprechempfindlichkeiten lassen sich bei Konzentrationsänderungen gut leitender Lösungen durch Verwen-

dung induktiver kontaktloser Messzellen erzielen²⁷⁻²⁹. CRUSE *et al.* haben sich zunächst hauptsächlich der Untersuchung von Salz- und Metallschmelzen zugewandt. Die Methode lässt sich jedoch zweifellos auch auf eine Konzentrationsbestimmung von Schwefelsäure übertragen.

Salpetersäure wurde ebenfalls über weite Konzentrationsbereiche untersucht, wobei es sich aber überwiegend um ältere Arbeiten handelt³⁰⁻³².

Reine Salpetersäure zeigt bei 25°C eine etwa 5-fach so grosse Leitfähigkeit wie

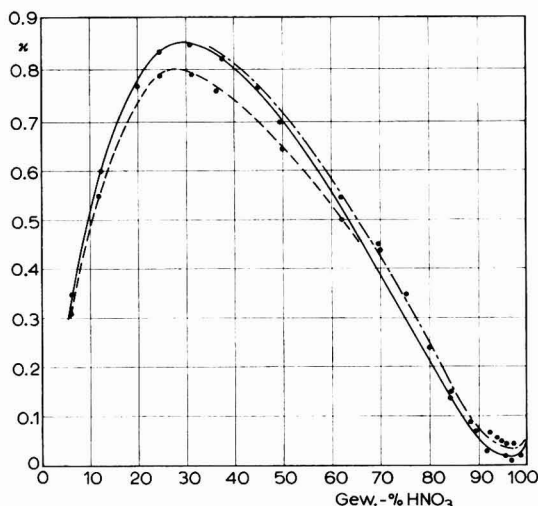
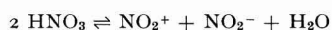
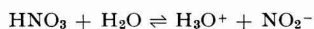


Abb. 12. Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit κ von Salpetersäure. -.-.- Werte von KOHLRAUSCH UND GROTRIAN³⁰ für 25°C; ---- Werte aus NIKOLSKI (Handbuch³⁷) für 20°C; — zur Zeit beste Mittelwerte für 20°C unter Einbezug der neuen Messungen von SAUERMAN³².

Schwefelsäure. Nach GILLESPIE³⁴ ist das auf eine starke Eigendissoziation zurückzuführen:



Bei Zusatz von Wasser zu reiner Säure fällt die Leitfähigkeit unter Ausbildung eines breiten Minimums. Der schliesslich wieder zustande kommende Leitfähigkeitsanstieg ist auf eine Verkleinerung der Viskosität und auf eine Dissoziation nach



zurückzuführen³².

Technische Anwendung fanden Konzentrationsbestimmungen an Hand von Leitfähigkeitsmessungen vorerst nur für *rauchende Salpetersäure*, d.h. für das ternäre System Salpetersäure/Stickstoffdioxid/Wasser³³. Da nach den einleitenden Betrachtungen (vergl. Abschnitt 1) zur Analyse eines ternären Systems (mit $n = 3$ Komponenten) zwei verschiedene Messungen vorgenommen werden müssen, gehen die Autoren so vor, dass sie einmal die Leitfähigkeit von der Original-Probe, und ein zweites Mal die Leitfähigkeit nach Sättigen mit Kaliumnitrat messen. Die analytische Auswertung wird durch Diagramme sehr einfach. Die erreichbare Genauigkeit beträgt ± 0.3 Gewichtsprozent Salpetersäure.

Sowohl die Diagramme für Schwefelsäure (Abb. 10) als auch von Salpetersäure (Abb. 12) zeigen ein Maximum der Leitfähigkeit. Derartige Maxima treten bei allen starken Elektrolyten auf, vorausgesetzt, dass die Löslichkeit gross genug ist. Abb. 13 veranschaulicht die Verschiebung dieser Maxima in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene starke Säuren.

Das stark voneinander abweichende Verhalten von Schwefelsäure und Salpetersäure lässt bereits vermuten, dass hier unterschiedliche molekulare Ursachen auslösend wirken. Mit diesen Zusammenhängen befassen sich speziell BRUN UND SAUERMAN^{32,35}.

Technisch orientierte Untersuchungen über die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit von *Salzsäure* liegen noch nicht vor. Das ist an sich verwunderlich, da die technisch interessierenden Konzentrationen um etwa 35 Gew.-% HCl durch keine Leitfähigkeitsanomalien gestört werden und sich folglich Leitfähigkeitsmessungen geradezu für eine betriebliche Konzentrationsbestimmung anbieten.

Konzentrationsbestimmungen von *Essigsäure* lassen sich vor allem für Eisessig anwenden. Abb. 14 bringt die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration in Mol.-%. Leitfähigkeitsmessungen eignen sich ganz ausgezeichnet zur Bestimmung von Wasserspuren in höchstkonzentrierter *Essigsäure*.

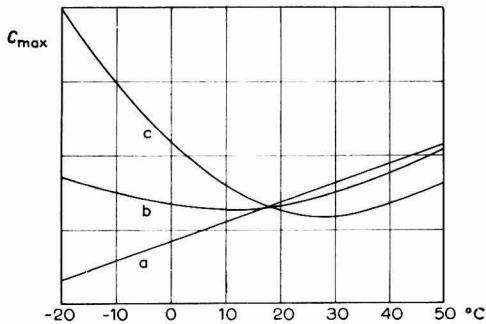


Abb. 13. Verschiebung des Leitfähigkeitsmaximums verschiedener starker Säuren mit der Temperatur³². (a) Schwefelsäure; (b) Salpetersäure; (c) Salzsäure.

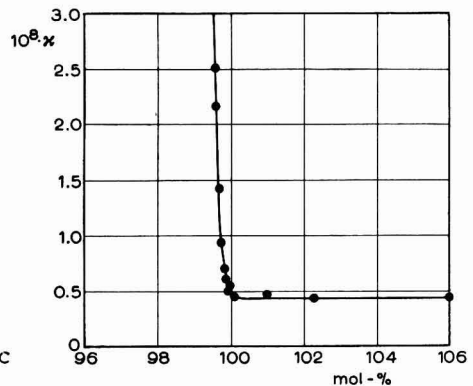


Abb. 14. Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit κ von Eisessig unter Zusatz von Essigsäureanhydrid³⁵.

Da in wissenschaftlich orientierten Arbeiten das Konzentrationsmass Mol.-% sehr häufig verwendet wird, soll hier noch auf die einfache Umrechnung von Mol.-% (γ) in Gew.-% (β) hingewiesen werden. Est gilt

$$p_1 = \frac{100}{1 + \frac{100 - \tilde{\gamma}_1}{\tilde{\gamma}_1} \cdot \frac{M_2}{M_1}} \quad (12)$$

M_1 und M_2 stellen dabei die Molgewichte des aus den Komponenten 1 und 2 aufgebauten binären Systems dar.

Im Vergleich zu Lösungen von Säuren wurden technisch interessierende Basen auffallenderweise nur selten untersucht. Für *Ammoniak-Lösungen* zeigten Untersuchungen von Thomson und Mitarbeitern³⁶, dass besonders die Konzentrations-

bereiche zwischen 0–3,5 sowie 10–30 Gew.-% an Hand von Leitfähigkeitsmessungen analysiert werden können (BARENDRECHT).

Zur Frage der Konzentrationsabhängigkeit der übrigen Basen, wie z.B. Lösungen von *Kalium- und Natriumhydroxyd*, kann zur Zeit nur auf tabellarische Zusammenstellungen in verschiedenen Handbüchern hingewiesen werden³⁷. Die meisten Angaben sind jedoch recht lückenhaft und bedürfen häufig noch einer methodischen Überprüfung.

Lösungen von *Natriumchlorid* wurden in ihrer Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit in jüngerer Zeit sehr eingehend untersucht³⁸. Die Tabellen bestreichen ein Konzentrationsgebiet von 0–26 Gew.-% und erlauben Temperaturkorrekturen zwischen 0 und 140°C (!).

Auf eine Möglichkeit zur *Konzentrationsbestimmung von Masslösungen*, d.h. einer *Titereinstellung oder Titerkontrolle* soll ihrer besonderen Bedeutung wegen noch etwas näher eingegangen werden.

Es handelt sich in all diesen Fällen um wässrige Lösungen von Substanzen hoher Reinheit. Die Forderung nach Vorliegen eines binären Systems ist also als streng erfüllt anzusehen. Ausserdem interessiert bei den einzelnen Lösungen stets nur ein sehr enges Konzentrationsgebiet, wobei allerdings die geforderte hohe Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung nach sehr präzisen Leitfähigkeitsmessungen verlangen. Auf diese analytischen Möglichkeiten wiesen zuerst LACKNER UND DITZ³⁹ hin. In eigenen Arbeiten⁴⁰ konnten wir uns von der Leistungsfähigkeit einer Titerbestimmung

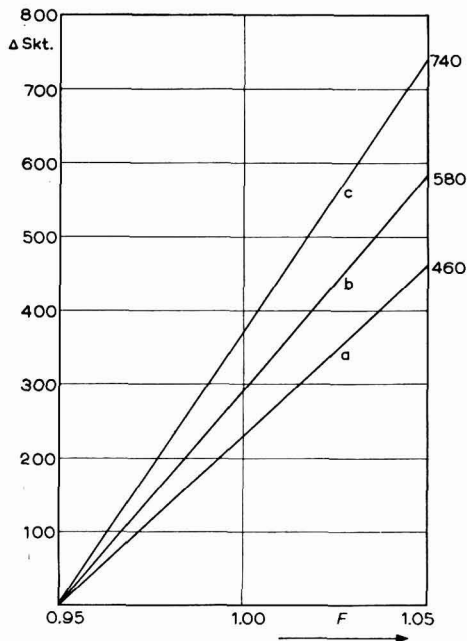


Abb. 15. Konduktometrische Titerbestimmung durch Leitfähigkeitsmessung, ausgedrückt als Ansprechempfindlichkeit (bezogen auf Masslösungen vom Faktor $F = 0.95$) der Walzenmessbrücke WBR und des Anzeigeverstärkers TAV (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim/Obb.).

(a) 0.1 N Oxalsäure; (b) 0.1 N Natriumthiosulfat; (c) 0.1 N Schwefelsäure.

an Hand von Leitfähigkeitsmessungen überzeugen. Unsere Untersuchungen führten wir mit einer Walzenmessbrücke WBR in Verbindung mit einem logarithmischen Anzeigeverstärker TAV (Hersteller beider Geräte: Wissenschaftlich Technische Werkstätten Weilheim/Obb.) durch. Das Gerät weist ein Helipot hoher Ganglinearität in Verbindung mit einer gespreizten Präzisionsskala von 4500 Skalenteilen, unterteilt in 0.5 Skalenteile, schätzbar 0.1 Skalenteile, auf. Der abgewinkelte Skalenweg beträgt etwa 10 Meter.

Die erreichbare Ansprechempfindlichkeit für Schwefelsäure, Oxalsäure und Natriumthiosulfat geht aus Abb. 15 hervor.

Organische Verbindungen (Nichtelektrolyte)

Die ersten Versuche zur *Analyse binärer Nichtelektrolytsysteme* wurden durch KOLTHOFF vorgenommen⁴¹. Er beschreibt die Analyse der Systeme Äthanol/Wasser, Äthanol/Benzin und Methanol/Pentan unter Sättigung der fraglichen Probe mit einem geeigneten Elektrolyten und anschließender Leitfähigkeitsmessung. Dabei ist sowohl die Löslichkeit als auch die sich einstellende Leitfähigkeit eine Funktion der Zusammensetzung des Systems. Abb. 16 vermittelt einen Eindruck des auftretenden Leitfähigkeitseffektes von Mischungen aus Methanol und Pentan.

Leitfähigkeitsmessungen haben sich allerdings in diesen Fällen nicht bewährt.

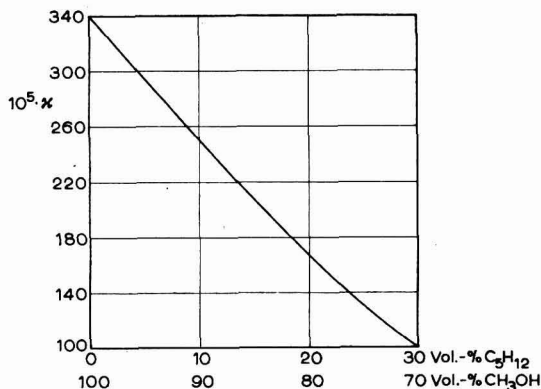


Abb. 16. Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit κ von der Zusammensetzung des binären Systems Methanol/*n*-Pentan bei Sättigung mit Kaliumchlorid⁴¹.

Das liegt einerseits daran, dass bis zur Sättigung des Systems mit Elektrolyt eine erhebliche Zeit verstreichen kann, andererseits der auftretende Leitfähigkeitseffekt entweder nur verhältnismässig klein oder aber auf bestimmte Konzentrationsbereiche beschränkt ist.

Nichtelektrolytsysteme der genannten Art werden besser durch eine *Messung der Dielektrizitätskonstanten* analysiert⁴².

Im Gegensatz zu den bisherigen Betrachtungen lassen sich Leitfähigkeitsmessungen an Nichtelektrolytsystemen mit recht gutem Erfolg für quantitative analytische Auswertungen vornehmen, wenn durch eine geeignete Umsetzung die Reaktion



durchgeführt werden kann.

Zwei gut untersuchte Beispiele aus dieser Reaktionsgruppe stellen die Überführung von Kohlenhydraten in organische Säuren und die Umwandlung von Harnstoff in Ammoniumcarbonat dar.

So beschreiben DRACHOVSKA UND ŠANDERA⁴³ eine *Zuckerbestimmung in Melasse*. Unter dem Einfluss von Hefefermenten tritt eine dem Zuckergehalt proportionale Leitfähigkeitsänderung auf, welche bereits nach etwa 10 Minuten einem Grenzwert zustrebt und somit ein schnelleres Arbeiten als die üblichen Vergärungsmethode gestattet. Unsere Untersuchungen mit Bakterienfermenten^{44,9} zeigten jedoch, dass hierbei die gegenüber bestimmten Kohlenhydraten bekannte Fermentspezifität zu berücksichtigen ist.

Wir haben uns weiterhin eingehend mit einer *Überführung von Harnstoff in Ammoniumcarbonat* unter dem Einfluss von Urease befasst⁴⁵. Ziel unserer Arbeiten war hauptsächlich eine Bestimmung des Fermentes, wobei wir speziell durch die Verwendung einer kontaktlosen registrierenden Messmethode unter strenger Sterilität arbeiten konnten⁴⁶.

Nach Untersuchungen von WEI-TSUNG CHI UND KROONTJE⁴⁷ eignet sich diese Fermentreaktion auch zur quantitativen *Harnstoffbestimmung in Körperflüssigkeiten*. Da stets eine Eigenleitfähigkeit der harnstoffhaltigen Probe als gegeben betrachtet werden muss, wenden die Autoren eine Differenzauswertung an und können dabei 100 verschiedene Proben mit einem Harnstoffgehalt zwischen 0.1 und 2000 p.p.m. in etwa 4–5 Stunden bestimmen. Die Methode soll auch zur *Harnstoffbestimmung in Düngesalzen* einzusetzen sein.

Quantitative *Trypsinbestimmungen* nach einer registrierenden Methode konnten wir indirekt unter Ausnutzung der Gelatineverflüssigung vornehmen. Die fermenthaltige Lösung wird dabei in eine Messzelle nach Abb. 17 gebracht, welche zwischen den beiden Platindrahtelektroden eine erstarrte Gelatineschicht hat. An der Grenz-

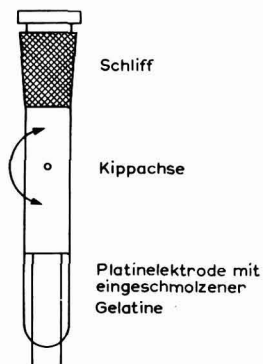


Abb. 17. Messzelle zur konduktometrischen Trypsinbestimmung auf der Grundlage einer Gelatineverflüssigung.

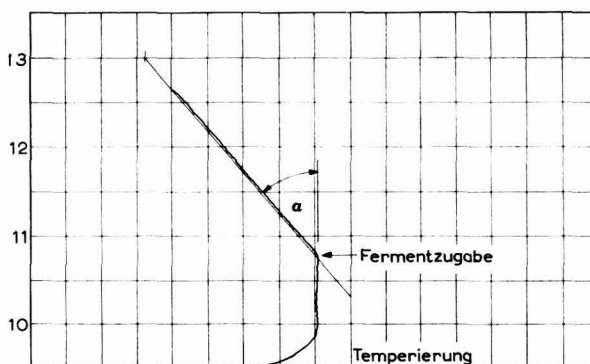


Abb. 18. Registrier-Diagramm einer konduktometrischen Trypsinbestimmung unter Verwendung einer Messzelle nach Abb. 17 (nach¹²).

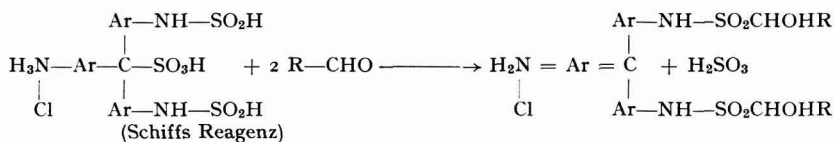
fläche Gelatine/Fermentlösung setzt eine Gelatineverflüssigung ein, welche sich darin bemerkbar macht, dass bei Messung des Widerstandes zwischen den beiden Drähten im gekippten Zustand mit der Zeit eine immer kleiner werdende Gelatineschicht verbleibt und somit der Übergangswiderstand zunimmt.

Abb. 18 lässt erkennen, wie schnell nach der Fermentzugabe diese Widerstandsänderung erfolgt.

Der Winkel α ist dabei ein Mass für den Trypsingehalt der Lösung.

Die Methode wurde von uns nur an mehr oder weniger reinen Fermentlösungen relativ hoher Konzentration vorgenommen, welche dabei speziell noch arm an Elektrolyten waren. Das aufzustellende Eich-Diagramm ist an eine bestimmte Gelatineart gebunden. Bei Verwendung andersartiger Gelatine oder bei höheren Elektrolytgehalten der Probe machen sich Korrekturen erforderlich.

Recht interessant sind weiterhin im Zusammenhang mit einer Analyse von Nicht-elektrolyten die Untersuchungen von CAPUANO⁴⁸ über eine *kontinuierliche Bestimmung von Acetaldehyd* in einem Gemisch von Aceton, Butanon und Estern. Die Grundlage der Reaktion beruht in einer Umsetzung des Aldehyds mit Schiffs Reagenz, welche unter der bekannten Rotfärbung und unter Freisetzen von schwefliger Säure verläuft:



Die erreichbare Ansprechempfindlichkeit liegt infolge der Verwendung einer Differenzmesstechnik hoch, wie Abb. 19 erkennen lässt.

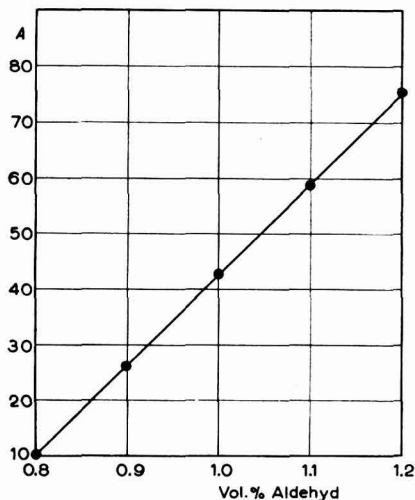


Abb. 19. Ansprechempfindlichkeit einer konduktometrischen Aldehydbestimmung durch Reaktion der Probe mit Schiffs Reagenz⁴⁸. A = Ausschlag des bei der Betriebskontrolle eingesetzten Schreibers.

Die grundsätzlich für alle wasserlöslichen Aldehyde übertragbare Reaktion kann auch noch dann verwendet werden, wenn bei der ebenfalls brauchbaren kolorimetrischen Bestimmung das Beersche Gesetz nicht mehr gilt.

Sie sollte in ähnlicher Weise bei anderen funktionellen Gruppen möglich sein, so zum Beispiel zur Bestimmung von Ketonen durch Umsetzung mit Salzen des

Hydroxylamins oder Semicarbazids. Derartige Untersuchungen stehen jedoch noch aus.

Konzentrationsbestimmungen von Gasen

Quantitative Bestimmungen gewisser Anteile in Gasgemischen haben besondere Bedeutung erst im Zusammenhang mit der Entwicklung robuster und betriebssicherer Messgeräte erlangt. Diese Untersuchungen bleiben auf Gase beschränkt, welche entweder schon beim Lösen in Wasser direkt Ionen bilden (z.B. Chlorwasserstoff, Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd, Ammoniak) oder aber so schwach ionogenen Charakter haben, dass erst über eine Sekundärreaktion hinweg eine Ionenreaktion zustande kommt. Im ersten Fall wird Wasser als Absorptionsmittel, im zweiten eine geeignete Elektrolytlösung verwendet. Da letztere stets eine erhebliche Ausgangsleitfähigkeit aufweisen wird, muss oft eine Differenz-Messtechnik zur Leitfähigkeitsmessung herangezogen werden. Auf die Notwendigkeit, durch eine geeignete Absorptionstechnik eine vollständige Gleichgewichtseinstellung zwischen Gas und Lösung zu erreichen, braucht wohl kaum besonders hingewiesen werden.

Überragende Bedeutung haben Leitfähigkeitsmessungen zur quantitativen Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl und Eisen, sowie in organischen Substanzen erlangt. Deshalb sollen diese Methoden hier zuerst besprochen werden, obwohl sie an sich zur Gruppe der Sekundärreaktionen gehören.

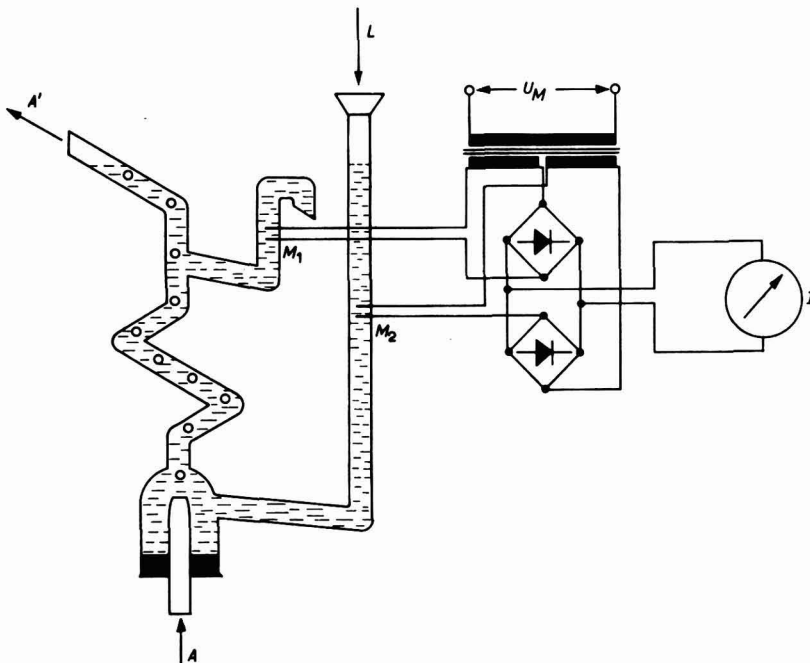


Abb. 20. Prinzipaufbau eines konduktometrischen Gasanalysators (Gerät „Ionoflux“ der Fa. Hartmann & Braun AG, Frankfurt/Main). M_1 , M_2 = Leitfähigkeitsmessstrecken; A = zu analysierende Probe; A' = Abgas; L = Zufluss von Natronlauge; U_M = Speisespannung für Messbrücke; J = Indikatorstrom der Messbrücke als Konzentrationsmass der gefragten Gaskomponente.

Die meisten Geräte zur Bestimmung von Kohlendioxyd auf der Grundlage einer Leitfähigkeitsmessung entsprechen in ihrem Aufbau dem in Abb. 20 schematisierten Prinzip.

Als Absorptionsmittel wird entweder Natronlauge von 0.002–0.05 N^{49} oder Barytwasser 0,02–0,05 $N^{46,50}$ verwendet.

Quantitative Kohlendioxydbestimmungen setzen eine *Eichung der Apparatur* mit Proben bekannten Gehaltes voraus. Das kann z.B. durch die Reaktion von Salzsäure mit einer genau gewogenen Menge reinsten Kalkspates geschehen. Bei direkt anzeigenden Geräten lässt sich der Ausschlag des Brückenstrom-Indikators (vergl. Fig. 20) direkt in Vol.-% oder mg CO_2 eichen. Dasselbe gilt bei schreibenden Geräten für die Auslenkung des Schreibers aus der Ruhelage (vergl. Abb. 21).

Auch aus dem gemessenen Widerstand kann der CO_2 -Gehalt nach vorangegangener Eichung bestimmt werden. IVEKOVIC UND POLAK⁵⁰ ermitteln für die benutzte Apparatur eine Konstante K , indem sie den Widerstand R_0 des frischen Barytwassers und den Widerstand R des mit a mg Kohlendioxyd beladenen Barytwassers messen. Es gilt dann

$$K = \frac{a \cdot R_0 \cdot R}{R_0 - R} \quad (13)$$

Gleichung (11) wird nach Messung von K umgekehrt auch zur CO_2 -Bestimmung herangezogen.

Trotz der Differenzmessung ist eine gute Temperierung beider Messstrecken und des Absorptionsgefäßes erforderlich. Der Wirksamkeit wegen geschieht das so gut wie immer durch Flüssigkeitsbäder.

Die grundlegenden Arbeiten über die Kohlendioxydbestimmung an Hand von Leitfähigkeitsmessungen wurden von MALISSA⁴⁹ im Zusammenhang mit *Kohlenstoffbestimmungen in Eisen und Eisenlegierungen* vorgenommen. Die Probe wird dabei im Sauerstoffstrom verbrannt.

Von besonderer Bedeutung war in diesem Zusammenhang die Beobachtung, dass bei registrierenden Leitfähigkeitsmessungen die Art des erhaltenen Diagrammes unmittelbar Rückschlüsse auf den Verbrennungsvorgang selbst zulässt (Abb. 21)⁵¹.

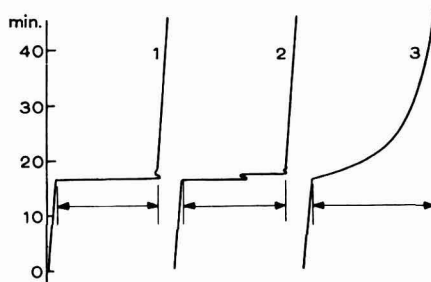


Abb. 21. Registrierdiagramm einer Kohlenstoffbestimmung in Stahl durch Verbrennen der Probe im Sauerstoffstrom. Die sich einstellende Endauslenkung ist bei konstanten Versuchsbedingungen dem Kohlenstoffgehalt proportional. 1 = gut verbrennende Probe; 2 und 3 = schwer verbrennende Proben.

Da die Methode als ausgesprochenes Mikroverfahren gestaltet werden kann, lässt

sie sich auch zur Kohlenstoffbestimmung in isolierten Gefügebestandteilen von Eisenlegierungen einsetzen⁵².

Durch SCHNEIDER⁵³ und STUCK⁵⁴ wurden die Möglichkeiten einer *Kohlenstoffbestimmung in organischen Substanzen* untersucht. Auch hier stellte es sich heraus, dass nach Verbrennen im Sauerstoffstrom und Bestimmen des gebildeten Kohlendioxydes durch Leitfähigkeitsmessung eine sehr verlässliche Mikromethode geschaffen werden konnte. Von ganz besonderem Vorteil ist dabei der erzielte Zeitgewinn im Vergleich zu den aufwendigen Wägungen von Mikro-Absorptionsgefässen.

Besondere Bedeutung haben *Kohlendioxydbestimmungen in der Physiologie und Mikrobiologie*. So beschreibt CHAPON ein modifiziertes Warburg-Kölbchen, welches neben dem Manometer zugleich noch eine eingebaute Leitfähigkeitsmesstrecke enthält⁵⁵. Da aus methodischen Gründen keine Differenz-Messtechnik angewandt werden kann, wird des grösseren Leitfähigkeitseffektes wegen bei der CO₂-Absorption Barytwasser benutzt. Durch Rühren des (beweglichen) Absorptionsgefässes mit einem Magnetrührer wird für das Aufreissen der sich oberflächlich bildenden Haut von Bariumcarbonat gesorgt.

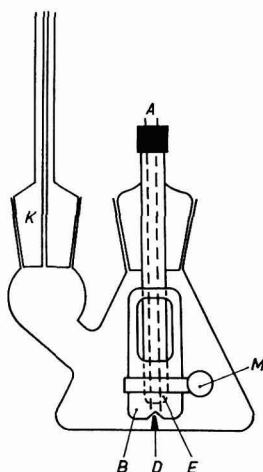


Abb. 22. Aufbau eines Chapon-Kölbchens zur Untersuchung der Atmung von Mikroorganismen durch registrierende Leitfähigkeitsmessung⁵⁵. *E* = Messelektroden; *D* = Drehpunkt des Bechers; *B*; *M* = Ferritmagnet als Anker eines Magnetrührers (unter dem Boden des Kölbchens); *K* = Schlift mit Kapillare des Warburg-Manometers.

Bei unseren Arbeiten⁴⁶ verfolgten wir die *Atmung von Submerskulturen* im Grosstank. Als Absorptionslösung wurde ebenfalls Barytwasser eingesetzt. Die im längeren Versuch störende Verkrustung von Leitfähigkeitselektroden liess sich durch Anwendung einer „kontaktlosen“ Messtechnik umgehen.

Die Messprinzipien bei der Kohlendioxydbestimmung lassen sich auch auf die quantitative Analyse zahlreicher anderer Gase übertragen, wie bereits erwähnt wurde. *Schwefeldioxyd*, *Fluorwasserstoff* und *Ammoniak* sind dabei so stark ionogene Verbindungen, dass sie ohne Zuhilfenahme einer Sekundärreaktion bereits mit Wasser

als Absorptionsmittel nachgewiesen werden können. BUCK⁵⁶ vergleicht die verschiedenen Möglichkeiten einer „chemischen Luftanalyse“ unter Einbezug von Leitfähigkeitsmessungen. THOENES dagegen widmet sich speziell Schwefeldioxydbestimmungen in der Atmosphäre⁵⁷. Für diese Zwecke gibt es handelsübliche geeichte Messgeräte (Gerät „Ionoflux“ der Firma Hartmann & Braun AG, Frankfurt/Main; Gerät „Ultragas 3“ der Firma Wösthoff, Bochum).

Neben diesen reinen Betriebsmethoden können Leitfähigkeitsmessungen häufig auch im Labormasstab elegant zu Gasanalysen herangezogen werden. Eine solche Methode stellt z.B. die Untersuchung der thermischen *Chlorwasserstoffabsplaltung von Polyvinylchlorid* in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Zusatz bestimmter Stabilisatoren dar.

Die *Dehydrierungsgeschwindigkeit aromatischer Systeme* unter dem Einfluss von Schwefel oder Selen lässt sich ebenfalls studieren⁵⁸. Der gebildete Schwefel- bzw. Selenwasserstoff wird in einer Blei- oder Cadmiumacetat-Lösung absorbiert und wiederum durch eine Differenzmessung der Leitfähigkeit quantitativ bestimmt. Diese beiden Beispiele lassen erkennen, dass auch *kinetische Untersuchungen* an Hand von indirekten Leitfähigkeitsmessungen vorgenommen werden können.

Wasserbestimmungen

Die im Abschnitt für Konzentrationsbestimmung von Säuren angestellten Betrachtungen können in Umkehrung der Fragestellung bereits zu den direkten Methoden der Wasserbestimmung gezählt werden. Das lässt sich durch das Beispiel einer Wasserbestimmung in Eisessig belegen³⁵.

TABELLE II

ABHÄNGIGKEIT DER LEITFÄHIGKEIT HOCHKONZENTRIERTER ESSIGSÄURE VOM WASSERGEHALT
(vergl. Abb. 14)

<i>Gew.-% Wasser</i>	9.8	7.7	5.7	3.9	1.88
$\times 10^8 \cdot [\text{Ohm.cm}^{-1}]$	1333	655	276	96.3	24.8
<i>Gew.-% Wasser</i>	1.54	0.82	0.31	0.26	0.07
$\times 10^8 \cdot [\text{Ohm.cm}^{-1}]$	18.7	9.10	4.23	2.91	2.24

Ganz allgemein zeigt sich, dass die Eigenleitfähigkeit von flüssigen Nichtelektrolyten häufig sehr stark durch kleinste Wassermengen beeinflusst wird⁵⁹. Dabei berührt sich die quantitative Analytik mit den Methoden der Reinheitskontrolle.

Es soll jedoch nicht auf Messungen an Flüssigkeiten speziell eingegangen werden, für welche sich im allgemeinen keine besonderen methodischen Komplikationen ergeben. Viel schwieriger gestalten sich jedoch Leitfähigkeitsmessungen mit dem Ziel einer Wasserbestimmung in Festkörpern (in Form von Platten, Geweben, Fasern, Körnern und Pulvern).

Am relativ einfachsten ist es noch, wenn es gelingt, das Wasser nach einer *Extraktionsmethode* mit einem geeigneten Extraktionsmittel aus der Probe zu entfernen. Wesentlich ist dabei, dass das Wasser vollständig oder zumindest in konstanter Verteilung in nicht zu langer Zeit aufgenommen und die Leitfähigkeit des Extraktionsmittels allein durch das Wasser bestimmt wird.

An das Extraktionsmittel sind dabei folgende Forderungen zu stellen:

- (1) dass es das Wasser vollständig aufnimmt,
- (2) die für eine vollständige Wasserextraktion erforderliche Zeit möglichst kurz ist und
- (3) bereits kleine aufgenommene Wassermengen einen möglichst grossen Einfluss auf die Leitfähigkeit des Extraktionsmittels ausüben.

Die erste und zweite Forderung wird dabei nur von hydrophilen Lösungsmitteln von der Art niederer aliphatischer Alkohole, von Dioxan und Aceton erfüllt. Eine Wasseraufnahme dieser Lösungsmittel zeigt aber so relativ kleine Leitfähigkeitsänderungen, dass sie nicht analytisch ausgenutzt werden können. Deshalb wird die dritte Forderung allgemein durch Anwendung einer Arbeitstechnik erfüllt, die von ŠANDERA⁶⁰ und KOLTHOFF⁴¹ auch zur Wasserbestimmung in organischen Flüssigkeiten selbst herangezogen wurde: Dem Wasser enthaltenden System wird ein geeigneter Elektrolyt in Überschuss (als Bodenkörper) zugesetzt. Mit steigendem Wassergehalt nimmt die Löslichkeit dieses Bodenkörpers in der flüssigen Phase zu, sodass infolge Überlagerung eines Effektes der zunehmenden Dielektrizitätskonstanten im Sinne einer steigenden Dissoziation ein sehr ausgeprägter Leitfähigkeitseinfluss zu beobachten ist.

Dieses Prinzip wird von HANCOCK UND HUDGINS⁶¹ zur *Wasserbestimmung in Bodenproben* benutzt. Einer eingewogenen Bodenmenge wird dazu ein Überschuss an Natriumchlorid zugegeben. Als Extraktionsmittel dient ein Gemisch von Äthanol und Aceton, das in bestimmter Menge zur Extraktion der Einwaage eingesetzt wird. Das Äthanol-Aceton-Verhältnis beeinflusst sowohl die erzielbare Ansprechempfindlichkeit, als auch die Linearität einer aufzustellenden Eichkurve.

Der Kochsalzzusatz wirkt sich noch insofern günstig aus, als dadurch die Leitfähigkeitsbeträge unterschiedlicher Bodenelektrolyte von untergeordneter Bedeutung werden.

Ganz ähnlich geht BURTON bei der *Wasserbestimmung in Kochsalz und Ammoniumnitrat* vor⁶². Zur Extraktion benutzt er Gemische von Dioxan und Methanol. Ein Elektrolytzusatz erübrigt sich.

Gegenüber dieser *indirekten Methode* führen häufig auch Messungen nach einer direkten *Methode* am ursprünglich vorliegenden Festkörper zum Ziel. Bei den hier interessierenden Substanzen müssen bereits im Hinblick auf die *Gestaltung der Leitfähigkeitsmesstrecke* besondere Vorkehrungen getroffen werden. Die den Erfordernissen angepasste Geometrie der Messtrecke (z.B. einer Einstichelektrode) gestattet nicht mehr die Errechnung einer Zellenkonstanten k und somit die Angabe der spezifischen Leitfähigkeit κ selbst. Es macht sich in diesen Fällen vielmehr erforderlich, die Abhängigkeit des Widerstandes der Messtrecke vom Wassergehalt aufzunehmen. Da ohnehin die Messtechnik keine absolute ist und derartige Eich-Diagramme unter Anschluss an bestimmte konventionelle Wasserbestimmungsmethoden aufgestellt werden, ist dieses Vorgehen durchaus zulässig. Einfache Verhältnisse liegen vor, wenn z.B. bei Messungen an Platten eine Messzelle nach Abb. 23 oder eine Einstichelektrode nach Abb. 24 verwendet wird.

Die Probe füllt die Messtrecke wiederum vollständig aus und die Messungen sind gut reproduzierbar.

Bei Untersuchungen an Granulaten und Pulvern ähnlich günstige Ergebnisse zu erhalten, ist weit schwieriger. Der Füllfaktor der Probe ist hier stets kleiner als 100%

und die Packungsdichte unter Einbezug des Pressdruckes bestimmt ganz wesentlich den Widerstandswert der Messzelle. Wird eine grössere Genauigkeit angestrebt, macht sich ein Schrotten oder Mahlen der Probe auf eine definierte Korngrösse und die Einhaltung eines bestimmten Pressdruckes der Messelektroden auf das Messgut notwendig. Das lässt sich auch durch Dosieren der Probe nach Gewicht und Einpressen in einen Messraum bestimmter Abmessung erreichen, wie das für die in Abb. 25 gezeigten Messzelle zutrifft.



Abb. 23. Einspannelektrode zur Leitfähigkeitsmessung von Platten. (K. P. Mundinger, Renningen/Württ.)

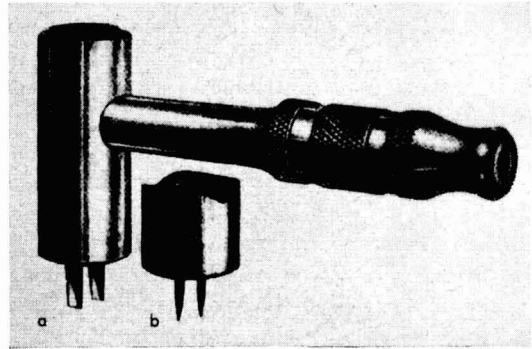


Abb. 24. Einschlagelektrode für Wasserbestimmungen in Holz auf der Grundlage von Leitfähigkeitsmessungen. (K. P. Mundinger, Renningen(Württ.)

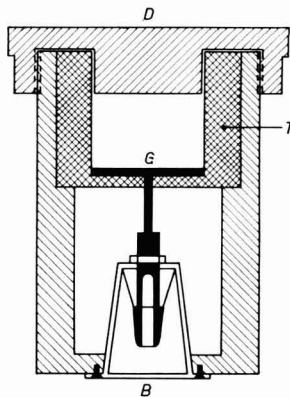


Abb. 25. Topfmesszelle zur konduktometrischen Wasserbestimmung in Pulvern (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim/Obb.). *B* = Koaxialbuchse zum Messgerät; *T* = Tritulisololation; *D* = aufschraubbarer Deckel (1. Elektrode); *G* = isolierte Gegenelektrode (2. Elektrode der Messstrecke).

Unabhängig von diesen Fragen, welche die reproduzierbare Beschickung der Messstrecke mit dem Pulver betreffen, ist bei allen Wasserbestimmungen auf konduktometrischer Grundlage zu berücksichtigen, dass die Messwerte ganz erheblich durch die Art der *Wasserbindung*, der *Wasserverteilung* und einen wechselnden *Gehalt an Fremdelektrolyten* beeinflusst werden.

So lässt Abb. 26 erkennen, dass bei einer kochsalzhaltigen Gelatine erst ein Wassergehalt über etwa 5% die Leitfähigkeit erhöht. Kleinere Wassermengen sind konduktometrisch nicht bestimmbar.

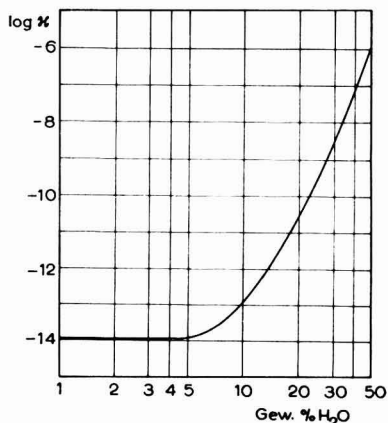


Abb. 26. Änderung der spezifischen Leitfähigkeit κ schwach kochsalzhaltiger Gelatine mit dem Wassergehalt.

Dass eine unterschiedliche Wasserverteilung, wie sie in Abb. 27 schematisiert dargestellt wurde, die Leitfähigkeit, die bei den relativ niederen Messfrequenzen ja hauptsächlich nur einen Effekt der Kornoberfläche erfasst, ausserordentlich stark beeinflussen wird, leuchtet ein.

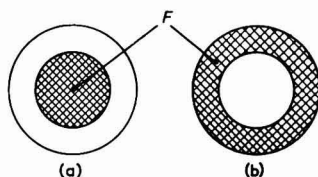


Abb. 27. Wasserverteilung in hydrophilen Körnern. (a) Verteilung nach teilweiser Trocknung; (b) zusätzliche Anfeuchtung. F = Zone erhöhten Wassergehaltes.

Dieser Umstand ist insofern bedeutsam, als bei der Aufnahme von Eich-Diagrammen häufig die Anfeuchtung eines trockenen Materials notwendig wird. Dabei muss sich zwangsläufig zunächst eine Wasserverteilung nach Abb. 27b ergeben. Vor Beginn der Messreihen ist abzuwarten bis sich das Wasser gleichmässig über den ganzen Kornquerschnitt verteilt hat. Für die dazu erforderliche ständige Durchmischung der angefeuchteten Proben haben sich einfache Kugelmühlen bewährt.

Bei leicht verderblichen Proben (z.B. feuchtes Getreide) muss diese Durchfeuchtung im Kühlschrank vorgenommen werden, da die Zeit zur Einstellung einer gleichmässigen Verteilung oft mehrere Tage beträgt.

In Fällen einer sehr festen Wasserbindung wird das zur Befeuchtung aufgebrachte Wasser sofort lokalisiert festgehalten und es stellt sich keine Verteilung ein. Hier müssen die Eichungen mit einem Material ausgeführt werden, welches im „naturfeuchten“ Zustand den interessierenden Wassergehaltsbereich überdeckt.

Ein Beispiel für die *Messwertverfälschung durch Fremdelektrolyte* zeigt sich bei Leitfähigkeitsmessungen an gedüngten Böden. Während bei einem im biologischen Gleichgewicht befindlichen Boden ein echter Zusammenhang zwischen Wassergehalt und Leitfähigkeit bzw. dem Widerstand einer Messstrecke besteht und nach entsprechender Eichung Einstichelektroden zur Bodenfeuchtemessung herangezogen werden können⁶³, versagt die Methode sofort nach einer Düngung durch die erheblichen, dem Boden zugeführten Elektrolytmengen. Da ein Teil der Elektrolyte biologisch umgewandelt wird, liegt in einem gedüngten Boden ein dynamisches System vor, dessen Wassergehalt auch nicht an Hand eines neu aufgestellten Eich-Diagrammes sicher erfasst wird. Dasselbe gilt für die Messung der Bodenfeuchte mittels Widerstandsmessungen an Gipselektroden verschiedener Bauart. Allen diesen Elektroden ist eigen, dass sie auf Grund ihrer Porenstruktur einen kapillaren Sog auf den Boden ausüben und sich dabei eine Wasserverteilung einstellt, die zu einer mehr oder minder weitgehenden Auffüllung der Poren der „Gipselektrode“ mit einer gesättigten Kalziumsulfatlösung führt. Der konstruktive Aufbau dieser beschriebenen Gipselektrode geht aus Abb. 28 hervor⁶⁴.

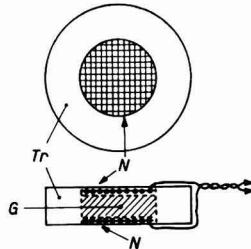


Abb. 28. Schematisierter Aufbau einer scheibenförmigen Gipselektrode zur Bodenwasserbestimmung durch Widerstandsmessung (oben: Grundriss; unten: Seitenriss) (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim/Obb.) *Tr* = Trolitkörper; *N* = vernickelte Messingdrahtnetze (mit Geräteleitungen); *G* = Gipskörper.

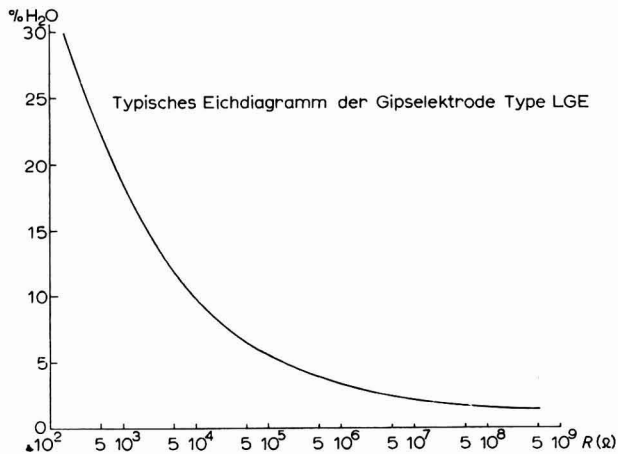


Abb. 29. Eichdiagramm einer Gipselektrode nach Abb. 28. Änderung des Widerstandes R mit dem Wassergehalt des Bodens.

Der Widerstand einer solchen Elektrode ändert sich bei Wassergehalten von 0 bis 30% um etwa 7 Zehnerpotenzen.

Eingehende Untersuchungen über erreichbare Messgenauigkeiten und Fehlereinflüsse stellte HÖSCHELE an⁶⁵. Nach eigenen Arbeiten⁶⁶ lässt sich der Fehlereinfluss eines wechselnden Bodenelektrolytgehaltes durch die Anordnung von Ionenaustauschermembranen so gut wie völlig ausschalten.

Diese kurzen Betrachtungen lassen erkennen, dass bei Wassergehaltsbestimmungen auf der Grundlage von Leitfähigkeitsmessungen nur dann brauchbare Ergebnisse erwartet werden können, wenn das fragliche System eingehend studiert und die Messtechnik der Aufgabenstellung optimal angepasst wird. Unter diesen Voraussetzungen ergeben sich vielseitige Anwendungsmöglichkeiten von grossem praktischen Wert^{9,67}.

LITERATUR

- ¹ A. EUCKEN UND R. SUHRMANN, *Physikal.-chem. Praktikumsaufgaben*, 4. Aufl., Seite 200, Leipzig 1954.
- ² B. J. STEEL, J. M. STOKES UND R. H. STOKES, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 1514.
- ³ L. ONSAGER, *Phys. Z.*, 28 (1927) 277.
- ⁴ A. LOTTERMOSER UND F. PÜSCHEL, *Kolloid-Z.*, 63 (1933) 175.
- ⁵ R. A. ROBINSON UND R. H. STOKES, *Electrolyte Solutions*, London, 1959.
- ⁶ E. JENCKEL UND H. JACOBS, *Chem. Tech. (Berlin)*, 10 (1958) 464.
- ⁷ G. S. SON FREY, *Z. Elektroch.*, 38 (1932) 260.
- ⁸ E. BEYER, *Physik.-chem. Untersuchungsmethoden*, Bd. I, Leipzig 1956.
- ⁹ F. OEHME, *Angewandte Konduktometrie*, Heidelberg 1961.
- ¹⁰ J. BERČIK, *Dielektrische Messungen in der chemischen Analyse*, Bratislava 1962.
- ¹¹ E. SEELOS, *Mitteilung aus dem Institut zur Entwicklung chem.-phys. Analysemethoden*, Weihen/Obb., 1/1961, 5-8.
- ¹² F. OEHME, *Diplomarbeit*, Jena 1957.
- ¹³ R. B. FISHER UND D. J. FISHER, *Anal. Chem.*, 24 (1952) 1459.
- ¹⁴ V. ŠIMANEK UND J. JANÁK, *Svazek*, 48 (1954) 1623.
- ¹⁵ C. H. DE VERDIER UND C. J. SJÖBERG, *Acta Chem. Scand.*, 8 (1954) 1161.
- ¹⁶ Datenblatt NTC-Widerstände GN 011, Valvo GmbH, Hamburg.
- ¹⁷ F. OEHME, *Chem. Tech. (Berlin)*, 9 (1957) 292.
- ¹⁸ F. OEHME, *Glas-Instr.-Tech.*, 4 (1960) 387, 439.
- ¹⁹ C. S. HOWARD, *Ind. Engn. Chem. Analyt. Ed.* 5 (1933) 4.
- ²⁰ W. BÖTTGER, *Physikalische Methoden der analytischen Chemie*, 2. Teil, Leipzig 1949, S. 82 f.
- ²¹ H. GUSTAFSON UND A. S. BEHRMANN, *Ind. Engn. Chem. Analyt. Ed.* 11 (1939) 355.
- ²² B. V. HAMON, *J. Sci. Instr.*, 33 (1956) 329.
- ²³ F. OEHME, W. GEBLER UND G. ZIMMERMANN, *Pharmazie*, 10 (1955) 532.
- ²⁴ J. HENGSTENBERG, B. STURM UND O. WINKLER, *Messen und Regeln in der Chemischen Technik*, Berlin 1957.
- ²⁵ M. SALOMON, *Chem. Tech. (Berlin)*, 10 (1958) 207.
- ²⁶ F. KLUTKE, *Dechema-Monographien*, 17 (1951) 108.
- ²⁷ F. OEHME, *Chemische Analysen durch Messung von Dielektrizitätskonstanten*, Apolda 1953.
- ²⁸ K. CRUSE, *Chem. Rundschau*, 11 (18) (1958) 1.
- ²⁹ TH. WEBER UND K. CRUSE, *Z. Anal. Chem.*, 166 (1959) 333.
- ³⁰ F. KOHLRAUSCH UND W. GROTRIAN, *Abegg's Handbuch der anorganischen Chemie*, Vol. III/3, S. 162.
- ³¹ N. VELEY UND P. MANLEY, *Abegg's Handbuch der anorganischen Chemie*, Vol. III/3.
- ³² P. F. SAUERMAN, *Dissertation*, Aachen 1960.
- ³³ D. M. MASON, L. L. TAYLOR UND S. P. VANGO, *Anal. Chemistry*, 27 (1955) 1135.
- ³⁴ R. J. GILLESPIE *et al.*, *Journ. Chem. Soc.*, 2473 (1950) 2997.
- ³⁵ T. S. BRUN, *On the Electrical Conductivity of Hydrogen Bonded Binary Liquid Systems*, Arbok 1952.
- ³⁶ M. THOMSON, DE KAY UND R. B. ATKINSON, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 56 (1954) 12.
- ³⁷ B. P. NIKOLSKI, *Handbuch des Chemikers*, Bd. III, S. 378-384, Berlin 1959.
- ³⁸ G. F. HEWITT, *At. Energy Res. Estab. (G. Brit.), Rept. - R 3497*.
- ³⁹ L. LACKNER UND H. DITZ, *Wochbl. Papierfabrik.*, 82 (1954) 251.

- ⁴⁰ F. OEHME UND CH. SEITZ, unveröff. Arbeiten im Institut zur Entwicklung chem. phys.-Analysemethoden, Weilheim/Obb.
- ⁴¹ J. M. KOLTHOFF, *Rec. Trav. Chim.*, 39 (1920) 126.
- ⁴² F. OEHME, *Dielektrische Messmethoden*. Weinheim/Bergstr. 1962.
- ⁴³ M. DRACHOVSKÁ UND K. ŠANDERA, *Listy Cukr.*, 72 (1956) 173.
- ⁴⁴ F. OEHME, *Chemiker Zeitung*, 85 (1961) 257.
- ⁴⁵ F. OEHME, *Naturwiss.*, 44 (1957) 620.
- ⁴⁶ F. OEHME, *Chemie-Ing.-Technik*, 29 (1957) 258.
- ⁴⁷ WEIT-SUNG CHIN UND W. KROONTJE, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 1757.
- ⁴⁸ I. A. CAPUANO, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1052.
- ⁴⁹ H. MALISSA, *Mikrochim. Acta*, (1957) 553; (1959) 127.
- ⁵⁰ H. IVEKOVIČ UND V. POLAK, *Monatsh. Chem.*, 86 (1955) 485.
- ⁵¹ W. KOCH UND H. MALISSA, *Arch. Eisenhüttenw.*, 27 (1956) 695.
- ⁵² H. MALISSA, M. STOREK UND R. GATTRINGER, *Arch. Eigenhüttenw.*, 32 (1961) 525.
- ⁵³ W. SCHNEIDER, *Landwirtsch. Forsch.*, 12 (1959) 214.
- ⁵⁴ W. STUCK, *Mikrochim. Acta*, (1960) 421.
- ⁵⁵ L. CHAPON, *Brasserie*, 10 (1955) 43.
- ⁵⁶ M. BUCK, *Berichte Landesanstalt Bodennutzungsschutz*, Bochum (1960) 99–118.
- ⁵⁷ H. W. THOENES, *Tech. Überwach.*, 2 (1962) 167.
- ⁵⁸ P. A. PLATTNER, in W. FOERST, *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Teil I*, Weinheim 1944.
- ⁵⁹ F. OEHME, *J. Electroanal. Chem.*, 4 (1962) 129.
- ⁶⁰ K. ŠANDERA, *Chem. Obzor*, 7 (1933) 268; *Chim. Ind. (Paris)*, 29 (1933) 231.
- ⁶¹ C. K. HANCOCK UND CH. M. HUDGINS, *Anal. Chem.*, 26 (1954) 1738.
- ⁶² M. B. BURTON, *Dissertation*, College of Texas 1953.
- ⁶³ H. BUSCHMANN, *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenk.*, 72 (1956) 193.
- ⁶⁴ M. KÖHN UND H. PERSON, *Abh. Bad. Landeswetterd.* (1950) 77.
- ⁶⁵ K. HÖSCHELE, *Dissertation*, Stuttgart-Hohenheim 1957.
- ⁶⁶ F. OEHME UND K. RÖDER, unveröff. Arbeiten im Institut zur Entwicklung chem. phys. Analysemethoden, Weilheim/Obb.
- ⁶⁷ W. LÜCK, *Z. Messen, Steuern, Regeln*, 3 (1960) 443.
- ⁶⁸ Ein handelsübliches Gerät stellt der "Conductolyzer" der LKB-Produkter, Stockholm, Schweden, dar.

POLAROGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN BEI REGULIERUNG DER TROPFZEIT DURCH ABSCHLAGEN DES TROPFENS

II*. DIE TROPFZEITABHÄNGIGKEIT VON KAPAZITÄTSSTRÖMEN

H. SCHMIDT UND R. VON SCHORLEMER

Institut für Physikalische Chemie der Universität, Bonn (Deutschland)

(Eingegangen am 27. November 1962)

Ein polarographischer Strom (i) setzt sich im allgemeinen aus zwei Anteilen zusammen, dem Faradayschen (i_F) und dem Kapazitätsstrom (i_C), also

$$i = i_F + i_C \quad (1)$$

Um diese beiden Anteile getrennt betrachten zu können, muss man jeweils den einen so gross machen, dass man ihm gegenüber den zweiten vernachlässigen kann. Das ist recht einfach im Falle des Faradaystromes, der bei einer Depolarisatorkonzentration von etwa $10^{-3} M$ mehr als 3 Zehnerpotenzen grösser als der Kapazitätsstrom ist. Der umgekehrte Fall ist aber praktisch recht schwierig zu verwirklichen, da alle Verunreinigungen des Leitsalzes und des Lösungsmittels, vor allem der quantitativ nur unvollkommen zu entfernende Sauerstoff einen Faradayschen Strom fliessen lassen, der in der Grössenordnung des an sich recht kleinen Kapazitätsstromes liegt. Wenn also in der vorliegenden Arbeit die Tropfzeitabhängigkeit des Kapazitätsstromes untersucht werden soll, so ist von vorneherein mit einer gewissen Störung durch restliche Faradaysche Ströme zu rechnen.

Bei der klassischen Polarographie ist der Kapazitätsstrom lediglich durch die Aufladung der sich beim Abtropfen des Quecksilbers stets neu bildenden Elektrodenoberfläche bedingt, nämlich:

$$i_C = (dC_t/dt)E_n, \quad (2)$$

wobei C_t die statische (oder integrale) Doppelschichtkapazität und E_n das auf den elektrokapillaren Nullpunkt bezogene Elektrodenpotential ist. Da C_t eine Funktion der Elektrodenspannung ist, besteht keine lineare Abhängigkeit zwischen i_C und E_n , sondern der Stromverlauf ist gekrümmt (s. Abb. 1). Für die Kapazität gilt ganz allgemein:

$$C = \varepsilon q/4\pi\delta = qC_1 \quad (3)$$

(mit ε = Dielektrizitätskonstante,
 δ = Abstand und
 q = Fläche der Kondensatorbelege,
 C_1 = Kapazität der Flächeneinheit)

* I. Teil: D. WOLF¹.

Für q gilt bei der Tropfelektrode als Funktion der Zeit t :

$$q = (6/\pi\bar{m}t/\varrho)^{2/3} = 0.85 (mt)^{2/3}, \quad (4)$$

wobei m die Menge des pro Sekunde ausfliessenden Quecksilbers und ϱ dessen Dichte sind. Nach Einsetzen von Gl. (4) in (3) erhält man beim Differenzieren nach t gemäss Gl. (2) für den Kapazitätsstrom:

$$i_c = C_1(2/3) 0.85m^{2/3}t^{-1/3}E_n = A_C t^{-1/3}E_n, \quad (5)$$

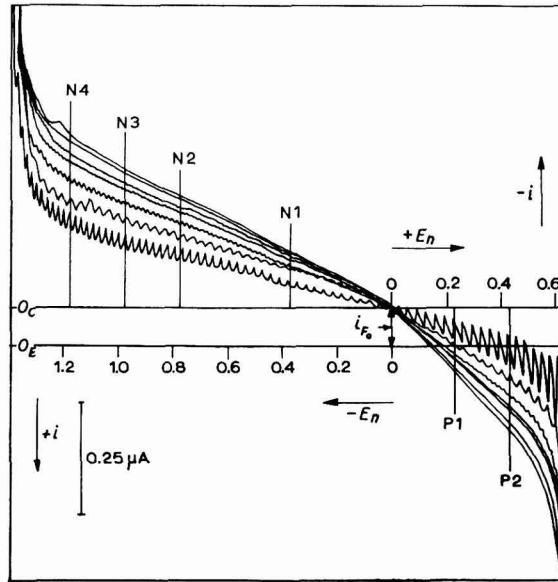


Abb. 1. Kapazitätsströme einer 0.5 M KCl-Lösung bei verschiedenen Tropfzeiten. Einzelheiten im Text. (Die Aufnahme richtung der Polarogramme ist von rechts nach links.)

wenn man alle konstanten Grössen in A_C zusammenfasst. Der über die Tropfzeit ϑ gemittelte Strom \bar{i}_c ergibt sich durch Mittelwertbildung zu:

$$\bar{i}_c = \frac{I}{\vartheta} \int_0^{\vartheta} A_C t^{-1/3} E_n = \frac{3}{2} A_C \vartheta^{-1/3} E_n \quad (6)$$

Wenn man also bei konstanter Spannung und verschiedenen Tropfzeiten \bar{i}_c misst und im doppelt logarithmischen Massstab gegen ϑ aufträgt, sollte man eine Gerade mit der Neigung $-1/3$ erhalten. Das gilt aber nur dann, wenn man die Änderung der Tropfzeit durch Abschlagen des Quecksilbers bewirkt. Variiert man dagegen die Tropfzeit durch Änderung der Niveauhöhe des Quecksilbers, so ändert sich der m -Wert, der in diesem Falle also nicht mit in die Konstante A_C einbezogen werden kann. Man kann dann Gl. (6) auch in folgender Form schreiben:

$$\bar{i}_c = 0.85 C_1 (m\vartheta)^{2/3} \vartheta^{-1} E_n \quad (7)$$

Das Produkt $m\vartheta$ ist gleich dem Tropfengewicht, das unabhängig vom Quecksilberdruck ist. Bei Änderung der Niveauhöhe ist also \bar{i}_c proportional ϑ^{-1} .

EXPERIMENTELLES

Die Versuche wurden unter den gleichen Bedingungen und mit der gleichen Apparatur ausgeführt, wie sie in der ersten Mitteilung besprochen wurden.

Abb. 1 zeigt die Kapazitätsströme einer 0.5 M KCl-Lösung bei verschiedenen Tropfzeiten, aber konstanter Niveauhöhe. Der Schnittpunkt der Kurven wurde in erster Näherung als elektrokapillare Nullpunkt angenommen. Die durch diesen Punkt laufende Spannungsgerade (O_C) wurde als Bezugslinie zur Vermessung der Stromstärken benutzt. Nach Gl. (2) sollte am elektrokapillaren Nullpunkt kein Kapazitätsstrom fließen, da E_n dort gleich Null ist. Wie Abb. 1 zeigt, ist das nicht der Fall: Bezogen auf die elektrische Nulllinie des Schreibers (O_E) fließt auch dort ein Strom (i_{F0}) der also nur ein Faraday'scher sein kann. Dieser ist aber keineswegs konstant, sondern wächst mit negativer werdender Spannung, da damit immer mehr Verunreinigungen zur Abscheidung gelangen und da insbesondere der Sauerstoff zwei Reduktionsstufen hat, von denen sich ausserdem die zweite über mehrere Hundert Millivolt erstreckt. Eine quantitative Berechnung dieses Stromes ist also nicht möglich.

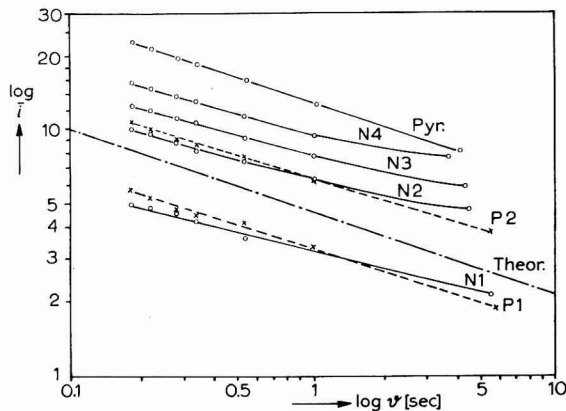


Abb. 2. Tropfzeitabhängigkeit der Kapazitätsströme nach Abb. 1. Ordinate in willkürlichen Einheiten. Die Stromstärken in μA sind aus Abb. 1 ersichtlich.

In Abb. 2 ist $\log \bar{i}$ gegen $\log \vartheta$ für verschiedene Spannungen aufgetragen. Man erkennt, dass die theoretische Neigung von $-1/3$, die zum Vergleich mit eingezeichnet wurde, nur in erster Näherung erreicht wird. Ausserdem fällt auf, dass ein Teil der Kurven nach längeren Tropfzeiten hin leicht durchgebogen ist. Mit Gl. (6) und unter Berücksichtigung der Tatsache, dass auch ein Faradayscher Strom fließt, der proportional $\vartheta^{1/6}$ verläuft*, lässt sich Gl. (1) schreiben:

$$\bar{i} = A\vartheta^{-1/3}E_n + B\vartheta^{1/6} \quad (8)$$

oder bei konstantem Potential:

$$\bar{i} = a\vartheta^{-1/3} + b\vartheta^{1/6} \quad (9)$$

Die logarithmische Darstellung dieser Gleichung zeigt Abb. 3 für verschiedene Verhältnisse von a zu b . Zum Vergleich ist wieder die theoretische Neigung des reinen

* Der Exponent kann auch grösser als $1/6$ sein, wenn der Strom auch kinetisch begrenzt ist.

Kapazitätsstromes von $\vartheta^{-1/3}$ ($b = 0$) eingezeichnet. Man erkennt, dass die experimentellen Kurven nach Abb. 2 etwa dem Fall entsprechen, dass rund 5-10% des Gesamtstromes Faraday'sche Anteile sind. Dieses Verhältnis hängt natürlich vom jeweiligen Potential ab. Da aber einerseits mit negativer werdender Spannung die Faraday'schen Anteile zunehmen, andererseits aber der Absolutwert des Kapazitätsstromes ebenfalls zunimmt, ändert sich am Verhältnis beider relativ wenig. Lediglich in der Nähe des elektrokapillaren Nullpunktes selbst sollte dieses Verhältnis einen Extremwert annehmen. Wegen der kleinen Kapazitätsstromstärken ist dort aber ein Vermessen nur sehr ungenau möglich.

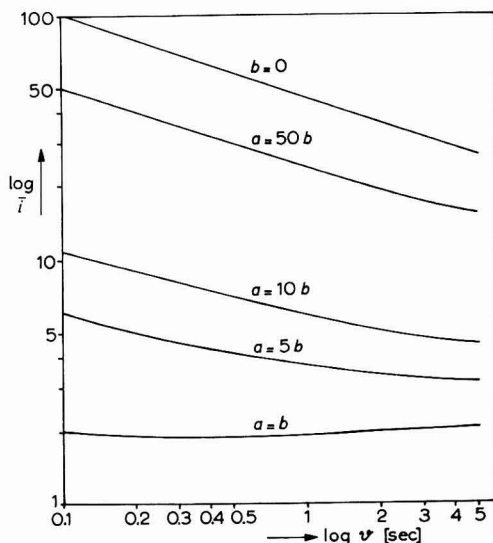


Abb. 3. Die Funktion $i = a \vartheta^{-1/3} + b \vartheta^{1/6}$ für verschiedene Verhältnisse a zu b . (Ordinate willkürliche Höhe.)

Die Potentiale, bei denen gemessen wurde, sind in Abb. 1 eingezeichnet. Betrachten wir zunächst die Messwerte bei negativem Potential (N_1 bis N_4) (Abb. 2). Sie streuen umso weniger, je weiter man sich vom elektrokapillaren Nullpunkt entfernt. Die Neigung der Geraden nimmt, wenn man von der recht ungenauen Geraden N_1 abieht, nur unwesentlich zu. Auf der positiven Seite dagegen (P_1 und P_2) ist die Steigung wegen des geringen Faraday'schen Anteils merklich grösser. Auch hier ist die relative Messgenauigkeit kleiner als beispielsweise bei den hohen Absolutstromstärken N_3 und N_4 .

Dass der Kapazitätsstrom proportional $\vartheta^{-1/3}$ verläuft und die experimentell gefundenen Abweichungen tatsächlich auf den Anteil des Faraday'schen Stromes zurückzuführen sind, ergibt sich schliesslich bei der Untersuchung von Adsorptionsstufen. In Abb. 2 ist noch die Tropfzeitabhängigkeit der Höhe der Adsorptionsstufe des Pyridins² (bei -1.43 V gegen NKE) eingetragen, die diesmal linear und zwar mit der theoretischen Neigung von $-1/3$ verläuft. Dieses Ergebnis ist keineswegs überraschend, denn wir haben in diesem Falle nicht einen Kapazitätsstrom, dem ein

Faraday'scher überlagert ist, sondern die Differenz zweier Kapazitätsströme mit zwei verschiedenen Werten für die Doppelschichtkapazität. Jeder dieser Ströme hat zwar einen Faraday'schen Anteil, aber diese sind für beide gleich, so dass sie sich bei der Differenz herausheben.

Auf eine Anwendungsmöglichkeit der in Abb. 2 aufgetragenen Geraden sei noch hingewiesen: Wenn man Gl. (6) logarithmiert, erhält man:

$$\log \bar{i}_c = \log (C_1 \cdot 0.85 m^{2/3} E_n) - \frac{1}{3} \log \vartheta = \log(KC_1) - \frac{1}{3} \log \vartheta,$$

wenn man die konstanten Grössen in K zusammenfasst. Für $\vartheta = 1$ wird $\bar{i}_c = K C_1$, das heisst, der Wert von i_c an der Stelle $\vartheta = 1$ erlaubt die Bestimmung der integralen Doppelschichtkapazität. Diese ist aber auf anderem Wege recht schwierig zu gewinnen, da man sich sonst meist nichtstationärer Methoden (oszillographische Polarographie, Wechselstrompolarographie, Impedanzmessverfahren usw.) bedient, bei denen man stets die *Differentialkapazität* erhält. Die Genauigkeit der geschilderten Methode hängt wieder von der Grösse des störenden Faraday'schen Stromes ab.

Für das Arbeiten mit der Abklopfvorrichtung ergeben sich aus der vorliegenden Arbeit und der ersten Mitteilung dazu folgende Schlussfolgerungen: Weder für Diffusions- noch für reaktionsbedingte noch für Kapazitätsströme werden Abweichungen vom Verhalten mit normalen Tropfzeiten beobachtet, wenn man durch geeignete Wahl der Arbeitsbedingungen den Spül- und Rückdruckeffekt ausschaltet. Da mit steigender Tropfgeschwindigkeit der Durchtrittsstrom kleiner, der Kapazitätsstrom dagegen grösser wird, ist die für analytische Zwecke erreichbare Empfindlichkeit etwas geringer. Dieser Umstand dürfte sich aber kaum nachteilig auswirken, da man bei geringen Depolarisatorkonzentrationen ohne weiteres auch mit gewöhnlichen Tropfzeiten arbeiten kann und ausserdem der Verlust an Empfindlichkeit in etwa dadurch kompensiert wird, dass bei kleinen Tropfzeiten die Auswertung wegen der kleinen Amplituden der Tropfenzacken genauer wird.

Die Höhe von Adsorptionsstufen steigt mit wachsender Tropfgeschwindigkeit, die Auswertung solcher Stufen wird also empfindlicher und genauer. Allerdings wird man sich hier im allgemeinen lieber der wesentlich empfindlicheren nicht stationären Methoden bedienen, bei denen die Änderung der Differentialkapazität registriert wird.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Untersuchung von Kapazitätsströmen bei durch Abklopfen gesteuerten Tropfzeiten ergibt keine Abweichungen vom Verhalten bei normalen Tropfzeiten. Die $\log \bar{i} / \log \vartheta$ -Kurve zeigt die theoretisch zu erwartende Neigung von $-1/3$. Abweichungen werden durch Überlagerung eines Faraday'schen Stromanteils gedeutet, der durch Verunreinigungen bedingt ist. Die Auswertung von Stromstärke-Tropfzeit-Kurven wird bei gesteuerten Tropfzeiten genauer, da die Variationsbreite wesentlich grösser ist, als dies durch Änderung des Quecksilberdruckes möglich ist.

LITERATUR

- ¹ D. WOLF, *J. Electroanal. Chem.*, 5 (1963) 186.
- ² R. v. SCHORLEMER, Diplomarbeit Bonn, 1962; Veröffentlichung in Vorbereitung.

MIGRATION IN THE DIFFUSE LAYER
STUDIES ON THE STEADY STATE

S. K. RANGARAJAN

Central Electrochemical Research Institute, Karaikudi (India)

The precise formulation and interpretation of the kinetics of electrode reactions is possible only with a fairly accurate knowledge of the two factors, *viz.*, (1), the concentration of the reacting species at the "pre-electrode layer", and (2), the electrical energy used for accelerating or retarding the electrochemical reaction.

It is usually assumed that:

- (a) no potential drop occurs between the "pre-electrode layer" and the bulk of the solution;
- (b) there is no concentration distribution at equilibrium, *i.e.*, the concentration at the "pre-electrode layer" is the same as that of the bulk at $E = E_e$ (equilibrium potential);
- (c) the only mode of mass transfer, when the equilibrium state is disturbed is by diffusion and the flux is given by $-D \partial C_i / \partial x$

In many cases, good agreement has been found between experiment and the theory based on these assumptions.

The need to consider the double layer structure in interpreting the kinetics of hydrogen evolution was first pointed out by FRUMKIN¹ in 1933. Later, his ideas were successfully applied to other electrode processes. The effect of the diffuse layer is mainly two-fold² in that (i), it affects the effective concentration of the reactants in the "pre-electrode layer" (making them different from that of the bulk even at equilibrium) and (ii), it alters the effective difference of the potential which favours or hinders the reaction. Detailed investigations of the corrections that must be applied to account for the effects of the diffuse layer have been made by various authors³⁻¹².

Therefore, for a more rigorous discussion the assumptions (a) to (c) outlined above will have to be modified as:

- (a') the potential in the pre-electrode layer is different from that of the bulk and is equal to ϕ_0 with reference to the latter;
- (b') the concentration distribution at equilibrium is expressed by the Boltzman distribution law

$$C_i = C_i^\circ \exp(-Z_i F \phi / RT)$$

where C_i° is the concentration at the bulk and $\phi(x)$ is the potential distribution in the pre-electrode layer-bulk region;

(c') if the sole mode of mass transfer is by diffusion, the flux is given by

$$-\left(D\frac{\partial C_i}{\partial x} + uC_i\frac{d\phi}{dx}\right)$$

where u is the mobility of the ion.

In evaluating C_i , the interfacial concentrations, the approximate relationship

$$(c'') \quad C_i = C_i^* \exp(-Z_i F\phi_0/RT)$$

can be used, where C_i^* is the concentration obtained in the region nearest to the electrode, where the influence of the double layer structure on the mass transfer phenomena can be assumed to be negligible. In such a case, the rate equation takes the form

$$i = (I_0)_{\text{app}} \left\{ \frac{C_{O^*}}{C_{O^{\circ}}} \exp[-\alpha n F(E - E_e)/RT] - \frac{C_{R^*}}{C_{R^{\circ}}} \exp[(1 - \alpha) n F(E - E_e)/RT] \right\} \quad (1)$$

The assumption (c''), in effect, implies that it is enough if one accounts for the diffuse double layer structure by altering the expression for (I_0) which now becomes,

$$(I_0)_{\text{app}} = I_0 \exp[(\alpha n - Z_0) F\phi_0/RT]$$

Such a simple modification implies essentially that the usual Boltzman correcting factor for the "real" surface concentrations is sufficient to account for the effects of the diffuse double layer. But it has been pointed out by LEVICH⁴ that the diffuse double layer potential can itself cause a limiting rate for the reaction. (This phenomenon, called the "dynamic ψ effect" can occur only in the case of repulsion of the reacting species.) Thus, the effects of the diffuse double layer are seen to be quite complicated, and cannot always be accounted for by a simple "Frumkin" correction.

A rigorous solution of the problem of mass transfer, when the migration in the double layer is not neglected, will throw some light on the validity of the "Frumkin correction" (cf. Fig. 1). It will also explain why the effects of the diffuse layer as given by FRUMKIN¹, and LEVICH⁴ are apparently inconsistent. Besides obtaining the expression for the interfacial concentration more accurately this can also help in understanding the conception of the steady state.

In this paper we are primarily concerned with comparing the general solution of the diffusion equation governing the mass transfer of the reactive particles with that obtained for the steady state. Assuming the Einstein's relation $u = (Z_i F/RT)D$, the flux at any place at a distance from the electrode and parallel to it is

$$Q_i = -D\left(\frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{Z_i F}{RT} C_i \frac{d\phi}{dx}\right) \quad (2)$$

For the electrode reaction $O^{z_0} + n e = R^{z_R}$ the concentration field for Z_i ($i = O$ or R) is given by the solution of

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial Q_i}{\partial x} \quad (3)$$

with the initial condition

$$C_i(x, 0) = C_i^{\circ} \exp[-(Z_i F\phi_0/RT)x] \quad (4)$$

and the boundary condition

$$Q_i)_{x=0} = \mp i(t)/nF \quad (5)$$

(where the negative sign represents $i = O$ and the positive sign represents $i = R$, the cathodic current being taken as positive) and

$$C_i(x,t)_{x \rightarrow \infty} = C_i^\circ \quad (6)$$

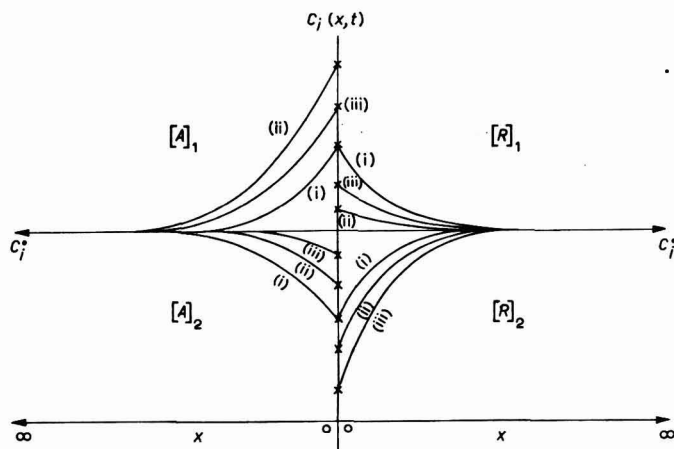


Fig. 1. Schematic diagram showing the effects of the diffuse double layer on the concentration field at any particular time $t = \tau$ and for $I = \text{constant}$. The regions $[A]_1$, $[A]_2$ and $[R]_1$, $[R]_2$ correspond to the cases of attraction ($Z_i\phi_0 < 0$) and the repulsion ($Z_i\phi_0 > 0$) respectively. The suffixes 1 and 2 denote whether the species i is formed or consumed at that instant. The line $C_i = C_i^\circ$ corresponds to the case of uniform concentration distribution. (i) corresponds to the field when diffuse layer is neglected; (ii) when Frumkin correction alone is applied; (iii) the effects of the migration also are taken into account*.

STEADY STATE SOLUTION

Several authors have obtained the solution of eqn. (3) using eqns (4), (5), and (6) for the steady state ($t \rightarrow \infty$). As is usual in such cases, eqn. (3) can be written as

$$\frac{d}{dx} \left[\frac{dC_i}{dx} + \frac{Z_i F}{RT} \frac{d\phi}{dx} C_i \right] = 0 \quad (7)$$

i.e.

$$\frac{d}{dx} \left\{ \exp(-Z_i F\phi/RT) \frac{d}{dx} [C_i \exp(Z_i F\phi/RT)] \right\} = 0$$

* For example

$$(i) \quad \bar{C}_i(x, \rho) = C_i^\circ \pm \frac{I}{nF\sqrt{D\rho}} \exp(-\sqrt{\rho/D} x)$$

$$(ii) \quad \bar{C}_i(x, \rho) = \left[C_i^\circ \pm \frac{I}{nF\sqrt{D\rho}} \exp(-\sqrt{\rho/D} x) \right] \exp(-Z_i F\phi/RT)$$

$$(iii) \quad \bar{C}_i(x, \rho) = \left[C_i^\circ \pm \frac{I}{nF\sqrt{D\rho}} \exp(-\sqrt{\rho/D} x) \left\{ \frac{(\xi + 1)/\xi}{(\xi_0/\xi_0 + 1)} \right\}^{2k} \right. \\ \left. \times \xi_0^{2(l+1)} \frac{F(k, k+l+1; 2k+1; 1-1/\xi^2)}{F(k+1, k+l+1; 2k+1; 1-1/\xi_0^2)} \right] \exp(-Z_i F\phi/RT)$$

(positive sign corresponds to $[A]_1$ and $[R]_1$ and negative sign to $[A]_2$ and $[R]_2$. It may be noted that for the cases of $[A]_1$ and $[R]_1$ the relative position of the curves (i) and (iii) depends on the magnitude of ξ_0 .

Therefore,

$$C_i = \exp(-Z_i F\phi/RT) \left[A' - A \int_x^\delta \exp(Z_i F\phi/RT) dx \right]$$

where A and A' are arbitrary constants. The use of eqn. (5) gives $A = \pm I/nFD$.

Denoting the concentration and the diffuse layer potential outside $x = \delta$, by C_{is} and ϕ_s , A' becomes

$$C_{is} \exp(Z_i F\phi_s/RT) = A'$$

and

$$C_i(x) = C_{is} \left\{ 1 \mp \frac{I}{nFDC_{is}} [f(x) + \delta - x] \right\} \exp\left(\frac{-Z_i F\phi - \phi_s}{RT}\right) \quad (8)$$

where

$$f(x) = \int_x^\delta \left\{ \exp\left[\frac{Z_i F(\phi - \phi_s)}{RT}\right] - 1 \right\} dx$$

This result has been expressed by MATSUDA AND DELAHAY⁶, GIERST⁸, LEVICH⁴ and DRACKA⁹ in almost the same form.

GENERAL SOLUTION

It will be of interest to investigate how the steady state solution (eqn. (8)) can be deduced from a general solution of eqn. (3) *i.e.*, what conditions are implicit* in the use of the solution expressed by eqn. (8). We derive here an iterative solution for eqn. (3), to facilitate comparison. (A rigorous solution is given in Appendix I.)

We write

$$u_i = C_i \exp(Z_i F\phi/RT) - C_i^\circ$$

and

$$A_i = \frac{1}{\delta} \int_x^\delta \exp\left(\frac{Z_i F\phi}{RT}\right) dx$$

and

$$A_i^\circ = \frac{1}{\delta} \int_0^\delta \exp\left(\frac{Z_i F\phi}{RT}\right) dx$$

so that

$$\frac{du_i}{dA_i} = -\delta \frac{d}{dx} [C_i \exp(Z_i F\phi/RT)] \cdot \exp(-Z_i F\phi/RT)$$

Thus eqn. (3) is transformed into

$$\frac{D}{\delta^2} \frac{\partial^2 u_i}{\partial A_i^2} = \frac{\partial u_i}{\partial t} \cdot \exp(-2Z_i F\phi/RT) \quad (9)$$

If \bar{u}_i is the Laplace transform of u_i and equal to

$$p \int_0^\infty \exp(-pt) u_i(x,t) dt,$$

* A "steady state" solution of

$$D \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = \frac{\partial C_i}{\partial t}$$

is usually given by that of $d^2C_i/dx^2 = 0$; its validity is restricted by the condition $x \ll \delta_i$. Recalling the above statement, one is intuitively led to the conclusions that the region of validity of the solution given in eqn. (8) for eqn. (3) is $x < 1/\kappa$ and $(1/\kappa\delta_i)^2 \ll 1$. It is shown in this paper that the necessary conditions are different and not so obvious.

eqn. (9) can be written as

$$\frac{d^2 \bar{u}_i}{dA_i^2} - \frac{\rho \delta^2}{D} \exp(-2Z_i F \phi / RT) \bar{u}_i = 0 \quad (10)$$

Denoting $\delta \sqrt{\rho/D}$ by k_0 and $\exp(-2Z_i F \phi / RT)$ by J , the solution of eqn. (10) can be given as

$$\bar{u}_i = \sum_{n=0}^{\infty} v_n(Z)$$

with

$$v_0(A_i) = a_0 + a_1(A_i - A_i^\circ)$$

and

$$v_n(A_i) = k_0^2 \int_{A_i^\circ}^{A_i} (\zeta - A_i) J(\zeta) v_{n-1}(\zeta) d\zeta \quad (11)$$

where $n = 1, 2, 3, \dots$, and a_0 and a_1 are arbitrary constants.

Also,

$$\frac{dv_n}{dA_i} = +k_0^2 \int_{A_i^\circ}^{A_i} J(\zeta) v_{n-1}(\zeta) d\zeta \quad (12)$$

The boundary condition, eqn. (5), becomes

$$\left. \frac{d\bar{u}_i}{dA_i} \right|_{A_i=A_i^\circ} = \mp \frac{I\delta}{nFD} \quad (13)$$

by virtue of the definition of \bar{u}_i (upper sign for $i = O$ and lower for $i = R$). Therefore $\bar{u}_i(x=0) = a_0$ and

$$\left. \frac{d\bar{u}_i}{dA_i} \right|_{A_i=A_i^\circ} = \mp \frac{I\delta}{nFD} = a_1 \quad (13')$$

It is thus seen that eqn. (10) can be formally solved by the iterative procedure expressed by eqns. (11) and (12). If the Frumkin type correction had been sufficient, u_i , as defined by the relation $(\bar{u}_i - C_i^\circ) \exp(-Z_i F \phi / RT) = C_i$, should be "free" from the influences of the migration in the diffuse layer. Consequently, one expects \bar{u}_i to satisfy the equation

$$\frac{d^2 \bar{u}_i}{dx^2} - \frac{\rho}{D} \bar{u}_i = 0 \quad (10')$$

The solution of (10') is not identical with that of (10) and there may be appreciable difference between the two. Noting that A_i behaves as $-x/\delta$ as $x \rightarrow \infty$, we can conclude that the solution of (10') approaches that of (10) only asymptotically (as is expected since the effects of the double layer vanish at $x = \infty$). In deriving eqn. (8) one assumes that (10) and (10') are practically identical beyond $x = \delta$, so that (10') can be safely used for evaluating C_{is} .

A LINEAR APPROXIMATION

It is not difficult to find out the conditions subject to which a linear approximation in A_i , viz., $\bar{u}_i = a_0 + a_1(A_i - A_i^\circ) = v_0$ can be made for \bar{u}_i . Denoting the value for

\bar{u}_i at $x = \delta$ as \bar{u}_{is} ,

$$\bar{u}_i(x=0) - \bar{u}_i(x=\delta) = v_0(A_i^\circ) - v_0(0) = +a_1(A_i^\circ) = \mp \frac{I}{nFD} \int_0^\delta \exp\left(\frac{Z_i F \phi}{RT}\right) dx$$

Hence

$$\begin{aligned} \bar{u}_i(x=0) - \bar{u}_i(x=\delta) &= C_{is}(x=0) \cdot \exp\left(\frac{Z_i F \phi}{RT}\right) - C_{is} \exp\left(\frac{Z_i F \phi}{RT}\right) \\ &= \mp \frac{I}{nFD} \int_0^\delta \exp\left(\frac{Z_i F \phi}{RT}\right) dx \end{aligned}$$

Or

$$C_{i(x=0)} = C_{is} \exp\left[-Z_i F \left(\frac{\phi_0 - \phi_s}{RT}\right)\right] \times \left[1 \mp \frac{I}{nFDC_{is}} \int_0^\delta \exp\left[\left(\frac{Z_i F(\phi - \phi_s)}{RT}\right) dx\right]\right]$$

which is the same as eqn. (8). Hence the solution (8) can be obtained by omitting terms like $v_n(A_i)$ and $dv_n/dA_i|_{A_i}$, where $n = 1, 2, 3 \dots$ as compared to $v_0(A_i)$ and a_1 , respectively. Or from eqns. 22 and 22', we have

$$(\delta\sqrt{p/D})^2 \int_0^\delta \exp\left(\frac{Z_i F \phi}{RT}\right) dx \ll 1$$

and

$$(\delta\sqrt{p/D}) \int_0^\delta \exp\left(\frac{-Z_i F \phi}{RT}\right) dx \ll 1$$

For the case of *repulsion* $Z_i \phi > 0$ and hence if $\delta/\delta_i = (1/\kappa\sqrt{p/D}) \ll 1$, a sufficient condition for eqn. (8) to be the solution is

$$(\delta\sqrt{p/D})^2 \int_0^\delta \exp\left(\frac{Z_i F \phi}{RT}\right) dx \ll 1 \quad (14)$$

When there is *attraction* in the diffuse layer, $Z_i \phi < 0$, and hence the condition is

$$(\delta\sqrt{p/D}) \int_0^\delta \exp\left(\frac{|Z_i F \phi|}{RT}\right) dx \ll 1 \quad (15)$$

which is stricter than eqn. (14). Hence under these conditions, *viz.*, (14) and (15)

$$C_{i(x=0)} = C_{is} \exp\left(\frac{-Z_i F(\phi_0 - \phi_s)}{RT}\right) \times \left\{1 - \frac{I}{nFDC_{is}} \int_0^\delta \exp\left(\frac{Z_i F(\phi_0 - \phi_s)}{RT}\right) dx\right\}$$

A heuristic proof for finding an expression for C_{is} is given below. Assuming the diffusion equation

$$D \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = \frac{\partial C_i}{\partial t}$$

to hold beyond $x = \delta$, \bar{C}_{is} can be evaluated¹³

$$\exp\left(\frac{-Z_i F \phi_s}{RT}\right) \left\{ C_i^\circ \mp \frac{I}{nF\sqrt{Dp}} \exp(-\sqrt{p/D}\delta) \right\} \approx \left(C_i^\circ \pm \frac{I\delta}{nFD} \mp \frac{I}{nF\sqrt{p}} \right) \exp\left(\frac{-Z_i F \phi_s}{RT}\right) \quad (16)$$

Thus

$$\bar{C}_i(x=0) = C_i^\circ \exp\left(\frac{-Z_i F \phi_0}{RT}\right) \left\{ 1 \mp \frac{I}{nF\sqrt{Dp}C_i^\circ} \left[1 + \sqrt{p/D} \int_0^\delta \left\{ \exp\left(\frac{Z_i F \phi}{RT}\right) - 1 \right\} dx \right] \right\} \quad (17)$$

The inequality that $(\delta/\sqrt{p/D})^2 \ll 1$ has been assumed* (cf. eqn. (16)).

COMPARISON WITH THE GENERAL SOLUTION

The general solution for eqn. (3) with the appropriate conditions stated in the Appendix is the inverse transform of \bar{C}_i with

$$\bar{C}_i = \exp\left(\frac{-Z_i F \phi_0}{RT}\right) \left\{ C_i^\circ - \frac{I}{nF\sqrt{Dp}} \xi_0^{2(l+1)} \frac{F(k, k+l+1; 2k+1; 1-1/\xi_0^2)}{F(k+1, k+l+1; 2k+1; 1-1/\xi_0^2)} \right\} \quad (18)$$

where

$$l = \pm |Z_i| - \frac{1}{2}; \quad \xi_0 = \exp\left(\frac{|Z_i F \phi_0|}{2RT}\right)$$

An approximation may be made

$$\bar{C}_i = \exp\left(\frac{-Z_i F \phi_0}{RT}\right) \left\{ C_i^\circ - \frac{I}{nF\sqrt{Dp}} \frac{(1 + (1/\kappa)\sqrt{p/D}S_1)}{(1 + (1/\kappa)\sqrt{p/D}\phi_1)} \right\} \quad (19)$$

where

$$S_1 = \int_0^{\xi_0} \frac{(1-\zeta)^{-(l+1)} - 1}{\zeta} d\zeta$$

$$\phi_1 = \int_0^{\xi_0} \frac{(1-\zeta)^l - 1}{\zeta} d\zeta$$

and

$$\zeta_0 = 1 - 1/\xi_0^2$$

It can easily be seen that the asymptotic behaviour of S_1 and ϕ_1 as regards ξ_0 is given by $+\kappa \int \exp(Z_i F \phi/RT) dx$ and $(1/\kappa\delta_i)$ (for repulsion) when $Z_i \phi > 0$, and $(1/\kappa\delta_i)$ and $-\kappa \int \exp(-Z_i F \phi/RT) dx$ when $Z_i \phi < 0$ (for attraction). Thus, it is of interest to compare the result obtained from eqn. (17) with eqn. (19). Whereas the behaviour for repulsion as ξ_0 becomes larger has been predicted, no predictions exist for the case of attraction. An explanation for the result, which depends markedly on the state in the double layer, can be found by analysing the procedure adopted in linearising \bar{u}_i for A_i . The relation $\bar{u}_i = v_0 = a_0 + a_1(A_i - A_i^\circ)$ implicitly asserts that $d\bar{u}_i/dA_i = a_1$, for all A_i in the region $(0, \delta)$. But $d\bar{u}_i/dA_i$ is exactly equal to

$$a_1 + k_0^2 \int_{A_i^\circ}^{A_i} J(A_i) v_0(A_i) dA_i + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{dv_n}{dA_i} = a_1 - k_0^2 \int_{A_i^\circ}^{A_i} \exp\left(\frac{-Z_i F \phi}{RT}\right) \left(\frac{I}{nFD}\right) \frac{\delta}{k_0} dx + \dots$$

$$\approx \mp \frac{I\delta}{nFD} \left[1 + k_0 \int_0^\delta \exp\left(\frac{-Z_i F \phi}{RT}\right) dx \right]$$

* The approximations made in deriving $C_i(x,t)$ are twofold. (i) δ is chosen so that $\phi = 0$ beyond $x = \delta$ and (ii) δ is small enough so that time variations in $x \leq \delta$ can be neglected. Actually, $\phi = 0$ only when $x \rightarrow \infty$ so that the larger the δ is the smaller 'the vague error' involved in assuming (i). But the restriction (ii) prohibits the limit $\delta \rightarrow \infty$. Obviously it is best to assume δ to be of the order $1/\kappa$ and express the conditions in terms of $1/\kappa$ and δ_i .

(assuming k_0 to be sufficiently small to allow all other terms except those given here to be neglected). Thus, unless k_0 is so small that $|k_0 \int_0^\delta \exp(-Z_i F\phi/RT) dx|$ can be neglected as compared to 1, the general solution *does not fit in* with the linear approximation, eqn. (9), $\bar{u}_i = a_0 + a_1(A_i - A_i^\circ)$ even for the region $(0, \delta)$. Hence the conditions under which the steady state, as given by eqn. (8), are valid are,

$$(1) (\delta\sqrt{p/D})^2 \int_0^\delta \exp(Z_i F\phi/RT) dx \ll 1 \quad (20)$$

and

$$(2) (\delta\sqrt{p/D}) \int_0^\delta \exp(-Z_i F\phi/RT) dx \ll 1 \quad (21)$$

For the case of repulsion, eqns. (20) and (21) give

$$(\delta\sqrt{p/D}) \ll 1$$

and

$$(\delta\sqrt{p/D})^2 \int_0^\delta \exp(|Z_i|F|\phi|/RT) dx \ll 1 \quad (22)$$

as a set of sufficient conditions for the validity of eqn. (17) and

$$(\delta\sqrt{p/D}) \int_0^\delta \exp(|Z_i|F|\phi|/RT) dx \ll 1 \quad (22')$$

as a condition for the case of attraction. Thus the differences which arise on comparison of eqn. (17) with the linearised form of the general solution, *viz.*, eqn. (19) can easily be explained by the extra conditions (eqns. (22) and (22')) imposed. Equation (19) is obtained by less stringent conditions. A knowledge of this region of validity is especially useful in understanding what "one means by a steady state".

In the study of response due to the alternating fields that may be applied across the electrode-solution interface, the conditions involve the frequency. Hence is of interest to know what frequency range is implied in an approximate solution for the steady state given by eqn. (17).

The author has shown¹² that for sufficiently large values of ϕ_0 , the asymptotic behaviour of \bar{C}_i differs according to whether there is attraction or repulsion. In the case of repulsion, for large ξ_0 and if $\delta = 1/\kappa$,

$$C_{i(0,t)} \rightarrow \left(C_i^\circ - \frac{I(t)}{nFD_i\kappa} \frac{\xi_0^{2l}}{l} \right) \exp\left(\frac{-Z_i F\phi_0}{RT}\right) \quad (23)$$

when $|Z_i|Z| > \frac{1}{2}$, and

$$C_{i(0,t)} \rightarrow \left(C_i^\circ - \frac{I(t)}{nFD_i\kappa} \ln \xi_0^2 \right) \exp\left(\frac{-Z_i F\phi_0}{RT}\right) \quad (24)$$

when $|Z_i|Z| = \frac{1}{2}$. In both these cases, it is *possible* that a limiting velocity for the reac-

tion can result*. This is given by

$$V \approx D\kappa l \xi_0^{-2l}; \quad |Z_i/Z| > \frac{1}{2}; \quad (25)$$

$$V \approx \frac{D\kappa}{\ln \xi_0^2} \quad |Z_i/Z| = \frac{1}{2}, \quad (26)$$

(For the dynamic ψ -effect, refer to LEVICH⁴ and GIERST⁸). When $|Z_i/Z| \ll \frac{1}{2}$, no limiting velocity can be associated with the case of repulsion. In the case of attraction, such limiting values of the velocity are not attained, and one has

$$C_i(0|t) = \left\{ C_i^\circ - \frac{n_i(t)}{nF} \kappa \xi_0^{-2(l+1)} |l+1| \right\} \exp\left(\frac{-Z_i F \phi_0}{RT}\right) \quad (27)$$

where $|Z_i/Z| > \frac{1}{2}$, and

$$C_i(0|t) = \left(C_i^\circ - \frac{n_i(t)}{nF \ln \xi_0^2} \kappa \right) \exp\left(\frac{-Z_i F \phi_0}{RT}\right) \quad (28)$$

where $|Z_i/Z| = \frac{1}{2}$ and

$$\int_0^t I(t) dt = n_i(t). \quad (29)$$

It may be of interest to compare the asymptotic behaviour $\xi_0 \gg 1$ of $C_i(0,t)$ with that derived for the surface concentration for a different model by Laitinen and Randles^{14,15} under the assumption that the source of the current is the loss or gain of an electron by the ions of the reaction *which remain adsorbed* on the electrode surface and not the adsorption and desorption of the ions.

$$\Gamma[x_0(0,t)] = \Gamma(x_0) - \frac{n_i(t)}{nF} \quad (30)$$

where $n_i(t)$ is as given in eqn. (29). Relating $C_i(0,t)v_0$ to $\Gamma[x_0(0,t)]$ and $C_i^\circ \exp(-Z_i F \phi_0/RT)v_0$ to $\Gamma(x_0)$ we find from eqn. (28) that

$$C_i(0,t)v_0 = C_i^\circ \exp\left(\frac{-Z_i F \phi_0}{RT}\right) v_0 - \frac{n_i(t)}{nF}$$

if v_0 is chosen to be equal to $1/\kappa \xi_0(|l+1|)$. Hence this suggests that the phenomenon (in the case of attraction) for very large values of ξ_0 is akin to the 'trapped in' model of Laitinen and Randles).

Thus the behaviour of the system when the reacting species are attracted in the diffuse layer will be very much different from its behaviour in the case of repulsion.

ACKNOWLEDGEMENT

The author is grateful to Professor K. S. G. DOSS, Director, Central Electrochemical Research Institute, Karaikudi, for his kind encouragement and valuable discussions.

* Dynamic ψ -effect or the limiting behaviour described by eqn. (23) follows¹² from the asymptotic behaviour of the general solution under the conditions $(1/\kappa \delta_i) (\xi_0^{2l} - 1)/l \gg 1$ for repulsion. But effect has been derived from this steady state solution (8) as well because the dominant term has not been 'rejected' in the approximation. But in the case of attraction the behaviour of the general solution for $(1/\kappa \delta_i) [\exp(|Z_i| - |Z|/2)(F \phi_0/RT) - 1]/l \gg 1$ cannot be predicted from the steady state solution. Hence it is not correct to say that under the same conditions (i.e., ξ_0 so large that $(1/\kappa \delta_i) [\exp(|Z_i| - |Z|/2)(F \phi_0/RT) - 1]/l \gg 1$ one obtains a dynamic ψ -effect for the case of repulsion and just a "static effect" for attraction⁶. The correct behaviour is as given by eqn. (27) or (28).

SUMMARY

Several authors have derived the steady-state solution for the concentration field, taking into account migration in the diffuse layer. The conditions under which these solutions are valid are discussed. In the light of a rigorous solution obtained for this problem, the "passage" to the steady state is investigated in detail. The "trapping in effect", the dynamic ψ effect, and the behaviour of the interfacial concentrations for large ϕ_0 are outlined for the cases of attraction and repulsion.

REFERENCES

- ¹ A. N. FRUMKIN, *Z. Physik. Chem.*, 164 (1933) 121.
- ² M. BREITER, M. KLEINERMAN AND P. DELAHAY, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5111.
R. PARSONS, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. I, P. DELAHAY AND C. W. TOBIAS, Interscience Publishing Co., Inc., N.Y., 1961.
- ³ S. G. MAIRANOVSKII, *J. Electroanal. Chem.*, 4 (1962) 166.
- ⁴ M. J. SPARNAY, *Trans. Faraday Soc.*, 53 (1957) 306.
- ⁵ V. G. LEVICH, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 67 (1949) 309; 124 (1959) 869.
- ⁶ L. GIERST AND H. HURWITZ, *Z. Elektrochem.*, 66 (1960) 36.
- ⁷ H. MATSUDA AND P. DELAHAY, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 332.
- ⁸ H. MATSUDA, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 336.
- ⁹ L. GIERST, *Transactions of the Symposium on Electrode Processes*, edited by YEAGER, John Wiley and Sons, London, 1961.
- ¹⁰ O. DRACKA, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 26 (1961) 1999.
- ¹¹ H. HURWITZ, *Z. Elektrochem.*, 65 (1961) 178.
- ¹² M. SENDA AND P. DELAHAY, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 1580.
- ¹³ S. K. RANGARAJAN, *Can. J. Chem.*, (in press).
- ¹⁴ S. K. RANGARAJAN, *J. Electroanal. Chem.*, 1 (1960) 396.
- ¹⁵ H. A. LAITINEN AND J. E. B. RANGLES, *Trans. Faraday Soc.*, 51 (1955) 54.
- ¹⁶ S. K. RANGARAJAN, *J. Electroanal. Chem.*, 5 (1963) 249.

APPENDIX I

The solution of eqn. (3) using conditions (4) to (6) is given by

$$\bar{C}_i(x, p) = \exp\left(\frac{-Z_i F \phi_0}{RT}\right) \{C_i^\circ - [v_i(p)]\} \quad (\text{A.1})$$

where

$$[v_i(p)] = \pm \frac{I(p)}{nF\sqrt{D}i\bar{p}} \xi_0^{2i+1} \left(\frac{1 - 1/\xi^2}{1 - 1/\xi_0^2}\right)^k \left[\frac{F(k, k + l + 1; 2k + 1; 1 - 1/\xi^2)}{F(k + 1, k + l + 1; 2k + 1; 1 - 1/\xi_0^2)}\right]$$

The variable x is not explicitly present here but it is easily seen that ξ is a function of x from the relation

$$\exp(|Z|F|\phi|/2RT) = \xi(x) = \coth \frac{1}{2}(x\kappa - a) \quad (\text{A.3})$$

where

$$a = + \ln (\xi_0 - 1)/(\xi_0 + 1) \quad (\text{A.4})$$

and

$$\xi_0 = \exp(|Z|F|\phi_0|/2RT)$$

(assuming the Gouy-Chapman equation for a Z-Z electrolyte). Equation (A.1) gives the solution $C_i(x, t)$ through its Laplace transform $\bar{C}_i(x, p)$. Here

$$\begin{aligned} I(p) &= L\{I(t)\} \\ k &= (1/\kappa)\sqrt{\bar{p}/D} \\ l &= \pm |Z_i/Z| - \frac{1}{2} \end{aligned}$$

(using a positive sign for repulsion, $Z_i\phi > 0$, and a negative sign for attraction, $Z_i\phi < 0$).

The transform of the interfacial concentrations,

$$\bar{C}_{i(0,p)} = \exp(-Z_i F\phi_0/RT) \{C_i^\circ - [v_i(p)]_0\} \text{ where} \quad (\text{A.5})$$

$$[v_i(p)]_0 = \pm \frac{I(p)}{nF\sqrt{D_i p}} \xi_0^{2l+1} \cdot \frac{F(k, k+l+1; 2k+1; 1-1/\xi_0^2)}{F(k+1, k+l+1; 2k+1; 1-1/\xi_0^2)} \quad (\text{A.6})$$

As an illustration one may consider the particular case, $I = \text{constant}$ and $|Z_i| = |Z|$. The exact solution, $C_i(x,t)$, of eqn. (3) is

$$L^{-1}(\bar{C}_{i(x,p)}) = \exp(\mp |Z_i| F|\phi|/RT) \left[C_i^\circ - \frac{I}{nF\sqrt{D_i p}} \exp(-\sqrt{p/D_i} x) \left(\frac{1+2k\xi_0^{2l+1}}{1+2k\xi_0^{2l+1}} \right) \right]$$

(The upper sign to be taken when there is repulsion and the lower for attraction.)

$$\begin{aligned} C_i(x,t) &= \exp(+|Z|F|\phi_0|/RT) \left[C_i' + \frac{2I}{nFD_i} (\xi_0 - 1/\xi) \left\{ \operatorname{erfc}(x/2\sqrt{Dt}) - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \exp(-x^2/4Dt) \exp(v_1^2) \operatorname{erfc}(v_1) \right\} \right] Z_i\phi_0 < 0 \\ &= \exp(-|Z|F|\phi_0|/RT) \left[C_i' - \frac{2I}{nFD_i} (\xi - 1/\xi_0) \left\{ \operatorname{erfc}(x/2\sqrt{Dt}) - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \exp(-x^2/4Dt) \exp(v_2^2) \operatorname{erfc}(v_2) \right\} \right] \end{aligned}$$

for $Z_i\phi_0 > 0$, where

$$C_i' = C_i^\circ - \frac{I}{nFD_i} [2\sqrt{t/\pi} \exp(-x^2/4Dt) - x \operatorname{erfc}(x/2\sqrt{Dt})]$$

$$v_1 = (x/2\sqrt{Dt}) + (\sqrt{Dt}/2\xi_0)$$

and

$$v_2 = (x/2\sqrt{Dt}) + (\sqrt{Dt}/2)\xi_0$$

(note that in the absence of diffuse double layer effects, one would obtain $C_i(x,t) = C_i'$).

LIST OF SYMBOLS USED

$C_i(x,t)$	Instantaneous concentration of the species i , (O for oxidant, R for reductant) at a distance x from the electrode surface.
$C_{i(0,t)}$	Instantaneous interfacial concentration of the species i .
C_i°	Bulk concentration of the species i .
D_i	Diffusion coefficient of the species i .
Z_i	Valency (with sign) of the species i .
Z	Valency of the supporting electrolyte.
$\phi(x)$	Potential distribution in the diffuse (Gouy) layer, <i>viz.</i> , $\phi_0 - \phi_\infty$.
$I(t)$	Faradaic current.
κ	Debye parameter for the reciprocal thickness of the double layer.
δ	A parameter characterising the "effective thickness" of the diffuse layer.
δ_i	Instantaneous thickness of the diffusion layer.

ϕ	Laplace transform variable.
$\bar{C}_i(x, \phi)$	Laplace transform of $C_i(x, t)$.
$\bar{I}(\phi)$	Laplace transform of $I(t)$.
$F(a, b, c, Z)$	Gaussian hypergeometric function of Z .
l	$\pm Z_i/Z - \frac{1}{2}$ (positive sign for repulsion; negative for attraction.)
$(v_i)_0 = [v_i(\phi)]_0$	$= C_i^\circ - \bar{C}_i(0, \phi) \exp(Z_i F \phi / RT)$.
$[v_i(x, \phi)] = [v_i(\phi)]$	$= C_i^\circ - \bar{C}_i(x, \phi) \exp(Z_i F \phi / RT)$.
ξ	$\exp Z F \phi / 2RT$.
ξ_0	$\exp Z F \phi_0 / 2RT$.
k	$1/x\sqrt{\phi/D_i}$.
k_0	$\delta\sqrt{\phi/D_i}$.

TRACE ANALYSIS BY ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY

I. TRACE METALS IN DEAD SEA BRINE. 1. ZINC AND CADMIUM

M. ARIEL AND U. EISNER*

Laboratory of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Technion, Israel Institute of Technology, Haifa (Israel)

(Received December 14th, 1962)

INTRODUCTION

A steadily increasing part of analytical work is being devoted to the improvement and development of trace analytical methods; varied and often ingenious approaches are used. For the determination of amalgam-forming metals, the electro-analytical method of anodic stripping polarography offers a combination of efficiency, sensitivity and freedom from the risks of contamination, together with a relatively simple method.

Some examples of trace analysis problems solved by this method include the determination of tin in steel¹, of lead and cadmium in spectrographically pure zinc², and the determination of trace amounts of metals in pure salts³ and in acids⁴.

A careful survey of existing literature, both of that dealing with practical applications of anodic stripping²⁻⁷ and of papers concerned with its theoretical aspects and limitations⁸⁻¹², showed that the method merited a thorough investigation, aimed at defining and widening its scope and extracting from it the highest sensitivity and precision obtainable.

The determination of trace amounts of metals in natural waters has been widely investigated; some recent publications include a review of their estimation in seawater¹³ and a paper suggesting the exploitation of cathode-ray polarography¹⁴.

Most of the methods currently employed are time consuming; many involve preliminary concentration steps¹⁵ and the introduction of extraneous reagents¹⁶, with all the risk of contamination usually inherent in such procedures. KUBLIK¹⁷ has employed anodic stripping procedures to estimate lead and cadmium in water.

The determination of trace amounts of metals present in Dead Sea brine offered a challenging analytical problem. It was, therefore, resolved to attempt to achieve the desired analytical results and, at the same time, evaluate the numerous experimental variables involved. This would demonstrate the effectiveness and elegance of the method of anodic stripping voltammetry**.

Natural Dead Sea brine is an extremely concentrated salt solution (—30% w/v), containing macro amounts of sodium, potassium, calcium, magnesium, chloride,

* Part of a D.Sc. thesis which will be presented by U. EISNER to the Senate of the Technion.

** For some of the trace metals present, stripping from a platinum electrode is to be preferred; the term "anodic stripping voltammetry" is meant to include both mercury drop and inert metal electrodes.

bromide, sulphate and bicarbonate ions, and trace amounts of zinc, nickel, cobalt, manganese, lead, cadmium, copper, caesium, rubidium, lithium and others^{18,19}. (A representative analysis¹⁸ is included in the experimental part of this paper; some of the metals have not been previously determined.) In this communication an exact and rapid method for the quantitative determination of zinc and cadmium and a new technique for the positive identification of amalgam forming metals are described; subsequent papers will deal with lead, copper, etc., and will demonstrate how the identification technique may be effectively employed for the quantitative analysis of complicated metal mixtures.

SOLUTIONS, REAGENTS AND APPARATUS

Dead Sea brine.

A recent analysis¹⁸ of the brine reports the presence of the following macro constituents (g per litre): Na^+ 39.0, K^+ 6.5, Ca^{2+} 13.5, Mg^{2+} 38.4, Cl^- 200.7, Br^- 4.6, SO_4^{2-} 0.85, HCO_3^- 0.25, and, in trace amounts, Zn^{2+} (0.5 p.p.m. approx.), and Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} (in undetermined concentrations). The pH of the brine is 6.2. For the purposes of this investigation, samples of brine were taken directly from the Dead Sea in polyethylene containers and kept in these for the duration of the research.

Standard stock solutions

Standard solutions of lead and cadmium (0.01 *M*) and of zinc (0.1 *M*) were prepared by weighing out exactly the appropriate amounts of the pure metals, dissolving in nitric acid or in hydrochloric acid, evaporating excess acid and making up to volume with doubly-distilled water or water which had been passed through a mixed bed ion-exchanger. The dilute standard solutions required for the purposes of "standard addition" were prepared daily by dilution of the above stock solutions with doubly-distilled water.

Mercuric nitrate

A concentrated solution of mercuric nitrate was prepared by dissolving some mercury in nitric acid, evaporating to a small volume (yet avoiding crystallization), diluting with a little doubly-distilled water and adding some mercury to reduce the acidity. All stock solutions were stored in polyethylene bottles. The mercury employed was of polarographic quality; the nitrogen gas, used for oxygen removal, was scrubbed by passage through a vanadous salt solution²⁰, followed by bubbling through doubly-distilled water.

The cell and its components

The electrolysis cell (volume 60 ml) was constructed from two parts, taken from a set of amperometric titration cells furnished by Metrohm A.G., and fitted together with a ground joint (see Fig. 1). The cover of the cell has five openings, each fitted with a ground joint, for the introduction of appropriate component parts. The hanging mercury drop electrode (HMDE) is introduced into the central opening and the saturated calomel electrode (SCE) and the nitrogen gas bubbler fitted on two sides of the HMDE. The fourth opening can be used for introducing a third electrode, whenever potential control is desired; the fifth acts as a vent for the nitrogen gas and for the introduction of solutions. The cell is constructed with a water jacket to facilitate temperature control.

The bubbler consists of two concentric glass tubes. The longer, inner tube ending in a sintered glass plate is used for deaerating the solution prior to electrolysis; during the determination the gas passes through the shorter, outer tube over the solution surface.

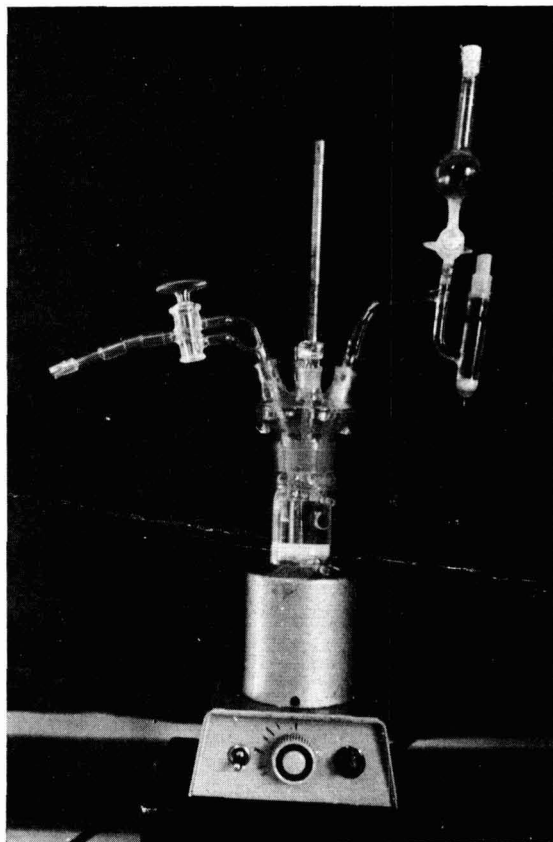


Fig. 1. The electrolysis cell and its components.

The saturated calomel electrode (SCE) was constructed and prepared as recommended by LINGANE²¹ and BATES²². The end of the salt bridge dipping into the sample solution was plugged with some glass wool and a small piece of paper tissue; in this way good contact was achieved, while any appreciable interdiffusion of salt bridge electrolyte and sample solution was avoided. The electrical resistance of electrodes constructed as described was of the order of 500–2000 Ω .

The working electrode (HMDE)

Stationary mercury drop electrodes (to the exclusion of pool electrodes) may be roughly classified into three types: electrodes supported from below, as described by NIKELLY and COOKE² and later refined by NEEB^{5,6}; hanging drop electrodes, produced by controlled extrusion of mercury from a capillary, as advocated by KE-

MULA³ and others^{4,17}; hanging drop electrodes, suspended from mercury plated platinum wires, as employed by SHAIN²³, NEEB^{5,6} and also STROMBERG⁷ have critically reviewed all three types. In the course of this investigation, the first two types were found to present difficulties due to imperfect tightness and the insufficient reproducibility of the drops resulting from them; moreover, in spite of all possible precautions—such as treating the capillaries with silicone preparations²⁴, the drops would frequently become detached from the capillary during a determination. No such difficulties were encountered with the third type, provided the platinum surface from which the drops were suspended had been perfectly coated with mercury. This electrode has the additional advantage of the absence of losses resulting from diffusion into the mercury thread and reservoir. Such diffusion is always present in the first two types, and becomes especially significant where long electrolysis periods are necessary. No erratic effects due to the dissolution of platinum in mercury, as reported by KEMULA²⁵, could be observed.

Platinum wires of 0.2–0.5 mm diameter were tested for their suitability for constructing the electrodes. 0.2 mm wires provide a rather small surface for the suspension of the drops; 0.5 mm wires tend to be imperfectly coated with mercury (mercury tends to concentrate near the centre of the wire, leaving the rim uncoated); 0.3 or 0.4 mm wires were found to be best suited for this purpose.

Electrolysis, scanning and recording apparatus

A schematic circuit of the equipment employed is shown in Fig. 2. It consists of a polarizing unit (Leeds and Northrup Electrochemograph Type E, or the electronic

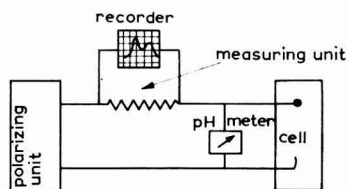


Fig. 2. Block diagram of apparatus employed.

set up for providing voltage scans shown in Figs. 3 and 4 and described in detail below); an appropriate recorder, such as the Speedomax pen recorder of the Type E Electrochemograph for slow voltage scans, or one of the following: (a) Sanborn Model 670 A X-Y Recorder; (b) Du Mont Low-Frequency Oscilloscope, Type 403; (c) Textronix Type 502 Dual-Beam Oscilloscope, for rapid scans. For obtaining permanent records with (b) or (c), a suitable camera must be employed. A Beckman Type G pH meter was used for adjusting the initial and final scan potentials exactly.

Electronic set-up

Figure 3 shows the exact circuit for providing the required voltage scan. Figure 4 may be referred to as illustrating the main construction principles involved. In Fig. 4, V_1 is a pentode whose anode current is independent of the anode potential (as referred to the cathode); this current, determined by the setting of P_1 , charges (when the switch S is open) the capacitor C; the charging current being constant,

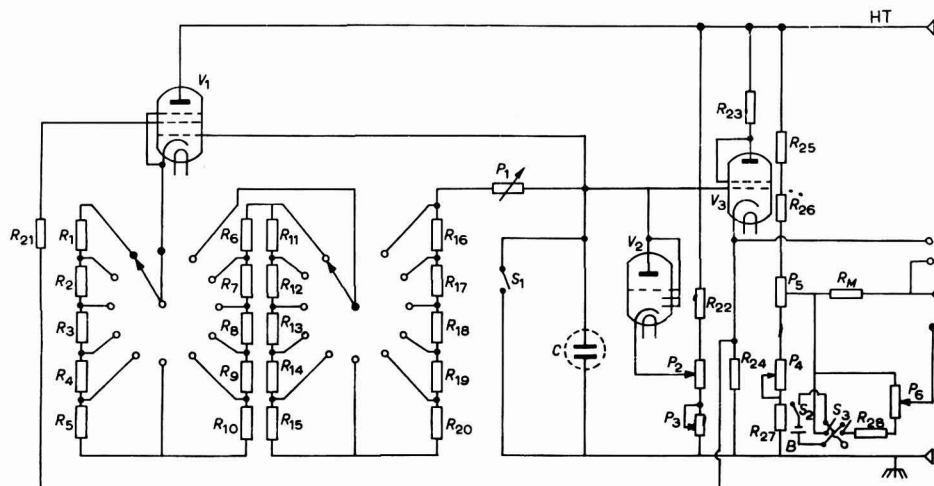


Fig. 3. Circuit diagram of polarizing unit for rapid voltage scans.

R_1-R_{20}	$20 \times 100 \text{ K}\Omega$ 5%	R_{26}	2200Ω 1 W	P_1	$100 \text{ K}\Omega$	V_1	6AU6
R_{21}	$220 \text{ K}\Omega$	R_{27}	$1 \text{ K}\Omega$	P_2	$5 \text{ K}\Omega$	V_2	6AV6
R_{22}	$82 \text{ K}\Omega$ 1%	R_{28}	$47 \text{ K}\Omega$	P_3	200Ω	V_3	6AQ5
R_{23}	$3.3 \text{ K}\Omega$	R_M	$10 \text{ K}\Omega$ 1%	P_4	500Ω	C	4MFD
R_{24}	$5.6 \text{ K}\Omega$			P_5	100Ω	B	1.5 V dry cell
R_{25}	$10 \text{ K}\Omega$ 5 W			P_6	$1 \text{ K}\Omega$		

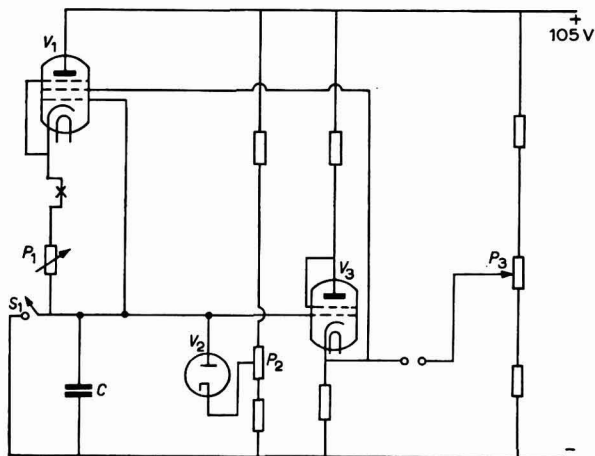


Fig. 4. Schematic circuit diagram of polarizing unit for rapid voltage scans.

the potential across C rises linearly. This potential is sensed by the grid of V_3 , a cathode follower whose cathode follows the variation of the grid potential. Its potential therefore rises linearly and at the same rate as the grid. This is the output voltage which is referred to the potential of a potential divider, controlled by P_3 , to set the initial potential. The diode V_2 clamps the voltage of capacitor C at a value

preset by P_2 , when this value is reached by the rising potential; this allows the maximum output voltage to be preset. The screen grid voltage of V_1 rises together with that of its cathode to hold this potential at a constant value, as referred to the cathode. The heaters of V_1 and V_3 are supplied with power regulated to $\pm 0.1\%$; the 105 V supply has a constancy better than $\pm 0.01\%$; these are essential requirements for the stability desired.

In Fig. 3, P_6 , S_2 and S_3 form an "off zero" device, required to bring the trace within the scope of the screen when operating at high sensitivities. The rates of voltage scans obtainable with this instrument range from 40 mV/sec to 20 V/sec.

Further improvements planned are the addition of a potential control system to ensure the independence of the potential (HMDE vs. SCE) even when large currents (up to 10 mA) are passed, and the tenfold increase of the measuring resistor (while taking advantage of the input impedance of the recording instrument) for increased sensitivity.

Experimental procedure

A complete determination consists of the following steps. The electrolysis cell is rinsed with 1 : 1 nitric acid, followed by distilled water, and finally by doubly-distilled water. The sample solution is introduced into the cell and deaerated for 20 min., during which time the solution is stirred magnetically. The electronic apparatus is allowed to warm up, the desired rate of voltage scan is chosen, and the initial and final scan potentials are adjusted (coarse adjustment first) directly at the output of the instrument. The stream of nitrogen gas is now directed over the solution surface. The working electrode, which has previously been mercury plated by electrodeposition of mercury from mercuric nitrate solution for 1-3 min. using a 1.5 V dry cell as current source, is washed with doubly-distilled water and its plated face gently wiped with paper tissue. It is now ready to take up 1-3 drops of mercury, taken from a regular polarographic capillary²³. (The number of drops used is determined by the concentration of the sample; the drops used in the experiments reported here weighed 6.56 mg each.) The HMDE is now introduced in the central aperture of the cell and, together with the SCE, connected to the instruments as shown in Fig. 2. The initial and final span potentials are now readjusted finely (to within 10 mV), the recorder is set for measurement, and the pre-electrolysis step is carried out at the potential chosen and for a predetermined time interval, with a reproducible rate of magnetic stirring. At the end of this interval the stirring is interrupted, the solution is allowed to come to rest during a fixed period of time (30 to 60 sec) and the anodic scan is carried out. The resulting voltogram is recorded simultaneously. The working drop is now kept at the final potential for a period at least equal in length to that of the pre-electrolysis step and the solution is stirred continuously; the HMDE is removed from the cell, the mercury drop is detached, and the remaining mercury adhering to it is dissolved by dipping the electrode into 1 : 1 nitric acid. The electrode is replated as described above and the determination is repeated with the same sample solution. It is advisable to do this four to six times, carry out a standard addition and again repeat the determination four to six times.

In cases where the sample concentration is below $10^{-7} M$ it is sufficient to detach the mercury drop, then wipe the electrode gently with some paper tissue and take up a fresh mercury drop; the dissolution of the coating and the re-coating (designed to

prevent the contamination of fresh drops by metal residues resulting from diffusion into the inner layers of mercury during the preceding cycle) may be omitted.

The constancy of the initial and final scan potentials must be checked before each determination.

Evaluation of results

Each of the peaks obtained is measured as illustrated in Fig. 5 and the arithmetic mean, both for the sample and for the sample plus standard addition, is calculated. These two values obtained are employed for the calculation of the sample concentration in the usual way.

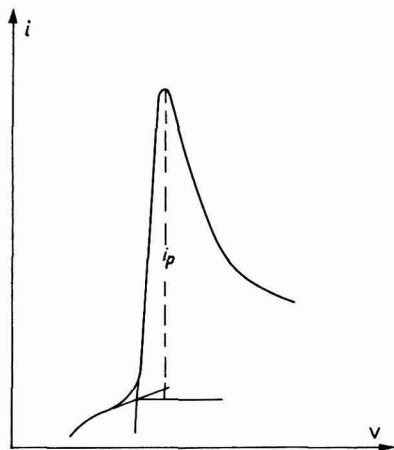


Fig. 5. Method employed for measuring current peak heights.

RESULTS AND DISCUSSION

The determination of trace amounts of amalgam forming metals present in Dead Sea brine by the proposed method exploits the presence of a natural high salt concentration in the brine as supporting electrolyte. The fact that no external supporting electrolyte need be introduced is most advantageous, since even the best analytical reagents, such as KCl or KNO_3 , contain amounts of heavy metals that would result in concentrations of impurities of the order of 10^{-6} – 10^{-7} *M* in 0.1 *M* salt solutions. These impurities would, obviously, greatly interfere in the determination of trace amounts of metals in the 10^{-6} – 10^{-8} *M* concentration range; various extraction²⁶ and electrolytic²⁷ methods of purification have been suggested.

In this investigation, based on anodic stripping polarography, only amalgam forming metals could be determined. Before attempting the quantitative determination, a qualitative estimation of those metals present in Dead Sea brine was made; this was particularly important in view of the incomplete information available in this field^{18,19}. The method employed was prolonged electrolysis into a mercury drop, followed by an anodic potential scan (details of the apparatus, settings, etc., employed and of the results obtained are given in Fig. 6). The peaks appearing on the voltogram may be tentatively assigned to appropriate metals, on the basis of oxidation

potentials obtained as follows: A standard stock solution of the metal investigated is added to a sample of Dead Sea brine in amounts sufficient to bring the concentration of the metal in the brine to about $5 \cdot 10^{-7} M$. The sample is then electrolyzed as described, scanned anodically and the peak obtained used for the exact determination of the ion in question²; the values obtained (shown in Table I) were employed to identify the peaks in the qualitative test. This identification is tentative, since it does

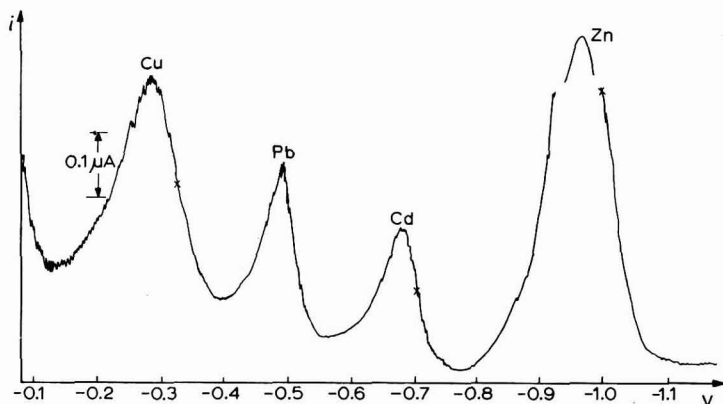


Fig. 6. Amalgam forming trace metals present in Dead Sea brine. Scanning and recording instrument Type E Electrochemograph; initial and final potentials, -1.3 and -0.1 V vs. SCE respectively; pre-electrolysis period, 80 min.

TABLE I

VALUES OF HALF-PEAK POTENTIALS OBTAINED FROM DEAD SEA BRINE (V vs. SCE)

Zinc	Cadmium	Lead	Copper
-1.00	-0.70	-0.51	-0.32

not preclude the possibility of two metals having nearly equal oxidation potentials in this complicated medium. To achieve complete confidence that the peaks were assigned correctly, the following technique was used: After the usual electrodeposition into the HMDE, the stripping process was carried out into a *different* medium, chosen so that the oxidation potentials of the metals investigated were different from those in Dead Sea brine. Any metals giving superimposed peaks in the brine will be resolved in the new medium. Table II shows the results of these experiments and compares them with polarographic data.

This technique, so effective in the qualitative field, is under investigation to determine its usefulness for the resolution and quantitative analysis of metal ion mixtures and for the determination of metal ions in inconvenient substrata.

In cases where the qualitative composition of the sample is known, some preliminary information may be based on half-wave potentials culled from the wide polarographic literature. However, exact values are necessary for the intelligent choice of electrolysis potential settings (these may differ appreciably from values suggested by classical polarography). It would therefore be desirable to determine and tabulate

TABLE II
 COMPARISON OF HALF-PEAK POTENTIALS OBTAINED DIRECTLY FROM DIFFERENT MEDIA, HALF-PEAK POTENTIALS OBTAINED BY ELECTRODEPOSITION FROM DEAD SEA BRINE FOLLOWED BY STRIPPING INTO DIFFERENT MEDIA, AND POLAROGRAPHIC HALF-WAVE POTENTIALS²⁰ (V vs. SCE)

Medium	Electrodeposition from Dead Sea brine: Stripping into chosen medium			Electrodeposition and stripping with chosen medium (no medium transfer)			Polarographic half-wave potentials		
	Cadmium	Lead	Copper	Cadmium	Lead	Copper	Cadmium	Lead	Copper
0.5 M trisodium citrate pH 7	-0.71	-0.56	—	-0.70	-0.56	-0.19	-0.71	—	—
1.0 M potassium oxalate	-0.71	-0.58	-0.27	-0.72	-0.58	-0.27	—	-0.58	-0.27
1.0 M potassium nitrate	-0.62	-0.42	—	-0.60	-0.42	+0.04	-0.59	-0.40	+0.01
1.0 M ammonium thiocyanate*	—	-0.43	—	-0.66	-0.43	-0.53	-0.66	-0.39	-0.62
2.0 M ammonium acetate-2.0 M acetic acid	-0.66	-0.51	-0.09	-0.67	-0.52	-0.08	-0.65	-0.50	-0.07

* The half-wave potential data given in the literature²⁰ were obtained in potassium thiocyanate (0.1 M for Pb, 2 M for Cd and 1 M for Cu).

"stripping" oxidation potentials for various metals and media; some work in this direction is in progress in this laboratory. A good pen recording polarograph is well suited for this purpose, allowing, as it does, the exact and convenient determination, of oxidation potentials.

Since the peak current is proportional to the square root of the rate of voltage scan^{2,11}, higher sensitivity may be attained, and, consequently, shorter pre-electrolysis periods can be used, by employing rapid voltage scan rates combined with more sensitive recording instruments.

Voltage scan rates of 200–800 mV/sec, and pre-electrolysis periods of 3–8 min were used with the equipment, described in Figs. 3 and 4 as contrasted with the 200 mV/min and 30–90 min used with the pen recording instrument. (With even higher rates of voltage scan the adverse effect of the charging current affects the precision of the determination. Experiments under way in this laboratory may contribute to a partial removal of this limitation).

Within the time and scan rate limits mentioned above, the peak currents obtained were found to increase linearly with electrolysis time (Fig. 7).

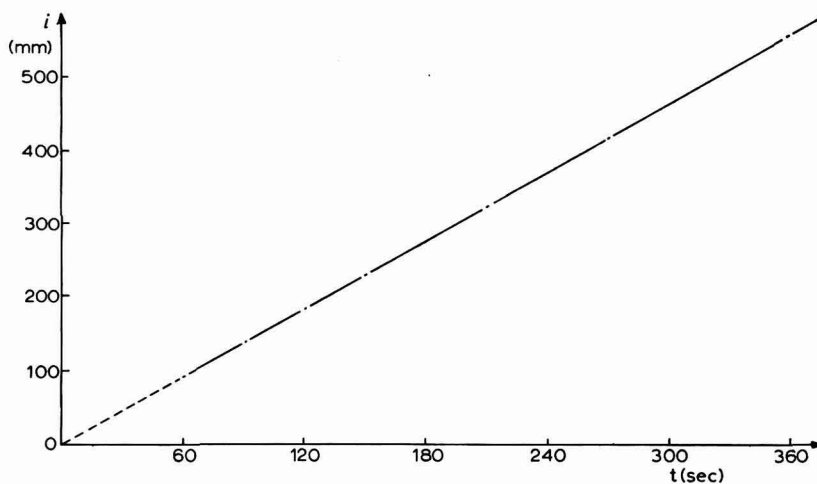


Fig. 7. Currents as function of pre-electrolysis period. Sample employed, Dead Sea brine containing $5 \cdot 10^{-7} M$ Cd^{2+} ; scanning instrument, rapid voltage scan apparatus; scan rate, 220 mV/sec; initial and final potentials, -0.95 and -0.5 V vs. SCE, respectively; recording instrument, Sanborn X-Y Recorder; sensitivity, $0.01 \mu A/mm$.

This confirms results reported by others^{2,28} for short electrolysis periods; for longer periods, peak currents no longer increase linearly with electrolysis time, but tend towards lower values.

The reproducibility attainable with the proposed method was determined by carrying out 15 successive determinations of zinc present in Dead Sea brine. The standard deviation obtained was 3%. Varying amounts of cadmium and lead stock solutions were added to Dead Sea brine and the resulting samples analyzed. Figure 8 shows the results obtained from simultaneous cadmium and lead determinations carried out

with brine samples containing $2.5 \cdot 10^{-6} M$ to $5 \cdot 10^{-7} M$ concentrations of each metal; the linear relation of peak currents *vs.* metal concentration holds well in this range.

The half-peak potentials of cadmium and lead in Dead Sea brine differ by 0.19 V only; at the rate of voltage scan employed in the above experiments (400 mV/sec), resolution was still satisfactory.

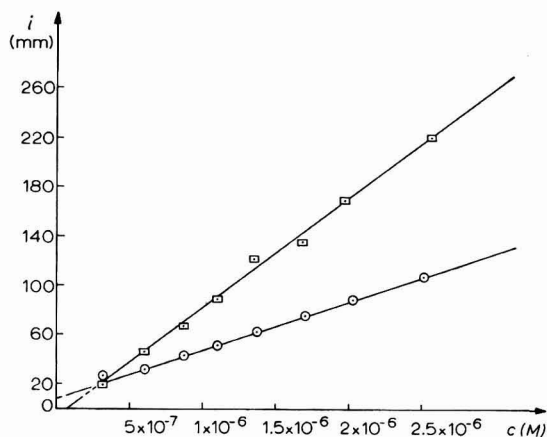


Fig. 8. Peak currents as function of metal ion concentration. Samples employed: Dead Sea brine containing $2.5 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-7} M$ Cd^{2+} and Pb^{2+} ; scanning instrument; rapid voltage scan apparatus; scan rate, 380 mV/sec; initial and final potentials, -0.95 and -0.35 V *vs.* SCE, respectively; recording instrument, Du Mont Oscilloscope Type 403; sensitivity, $0.005 \mu A/mm$.

The quantitative determination of zinc

The half-peak potential of zinc in Dead Sea brine (Table I) is -1.00 V *vs.* SCE, which is the most negative among the half-peak potentials of the trace metals shown in Fig. 6; its concentration is the highest. Table III presents a summary of the results obtained.

TABLE III

DETERMINATION OF ZINC IN DEAD SEA BRINE

Recorder, Sanborn X-Y; sensitivity 1st determination and 1st standard addition $0.01 \mu A/mm$; 2nd standard addition $0.025 \mu A/mm$; initial potential -1.28 – -1.30 V *vs.* SCE; final potential -0.75 V *vs.* SCE; rate of voltage scan, 220 mV/sec; area of mercury drop, 2.83 mm^2 ; pre-electrolysis period, 3.00 min. Volume of Dead Sea brine sample employed, 50 ml.

$0.987 \cdot 10^{-3} M$ Zn^{2+} solution added (ml)	Number of repeated determinations	Average height of current peak (mm)	Standard deviation (%)	Zn^{2+} found ($10^{-7} M$)*	Zn^{2+} found (mean value) ($10^{-7} M$)
—	6	67.5	2.5		5.7
0.02	6	113.0	3.0	5.9	
0.06	15	215.0	3.0	5.5	

* The results given in this column are the concentrations of zinc in the original brine sample, calculated on the basis of average peak currents obtained after the first and second standard additions respectively; the last column shows their (arithmetical) mean.

The quantitative determination of cadmium

The half-peak potential of cadmium in Dead Sea brine is -0.70 V vs. SCE. Table IV shows the details of its determination.

TABLE IV
DETERMINATION OF CADMIUM IN DEAD SEA BRINE

Recorder, Du Mont Oscilloscope Type 403, sensitivity, $0.005 \mu\text{A}/\text{mm}$; initial potential, -0.95 V vs. SCE; final potential, -0.50 V vs. SCE; rate of voltage scan, 380 mV/sec; area of mercury drop, 4.51 mm²; pre-electrolysis period, 8 min. Volume of Dead Sea brine sample employed, 50 ml.

$5.35 \cdot 10^{-5}$ M Cd^{2+} solution added (ml)	Number of repeated determinations	Average height of current peak (mm)	Standard deviation (%)	Cd^{2+} found (10^{-8} M)*	Cd^{2+} found (mean value) (10^{-8} M)
—	4	19.0	0.8	—	4.4
0.05	5	42.5	2.0	4.4	—
0.13	5	79.5	3.5	4.4	—

* The results given in the last two columns of this table were calculated as explained for zinc in Table III.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to express their sincere thanks to Mr. J. LEIBOVITZ for his assistance in constructing the electronic apparatus described in this work.

SUMMARY

Trace amounts of zinc and cadmium present in Dead Sea Brine were determined, with a high degree of accuracy, by anodic stripping voltammetry. The method proposed was based on considerations resulting from a systematic evaluation of the theoretical factors and the experimental variables inherent in this technique.

REFERENCES

- 1 S. L. PHILLIPS AND I. SHAIN, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 262.
- 2 J. G. NIKELLY AND W. D. COOKE, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 933.
- 3 W. KEMULA, E. RAKOWSKA AND Z. KUBLIK, *J. Electroanal. Chem.*, 1 (1959/60) 205.
- 4 H. SPECKER AND H. TRUB, *Z. Anal. Chem.*, 186 (1962) 1.
- 5 R. NEEB, *Z. Anal. Chem.*, 171 (1959) 321.
- 6 R. NEEB, *Z. Anal. Chem.*, 180 (1961) 161.
- 7 A. G. STROMBERG AND E. A. STROMBERG, *Zavodskaya Lab.*, 27 (1961) 3.
- 8 G. MAMANTOV, P. PAPOFF AND P. DELAHAY, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 4034.
- 9 I. SHAIN AND J. LEWINSON, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 187.
- 10 W. H. REINMUTH, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 185.
- 11 W. H. REINMUTH, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 6358.
- 12 R. D. MARS AND I. SHAIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 2654.
- 13 H. BARKER, *Analyst*, 80 (1955) 573.
- 14 G. C. WHITNACK, *J. Electroanal. Chem.*, 2 (1961) 110.
- 15 R. R. BROOKS, *Analyst*, 85 (1960) 745.
- 16 F. A. POHL, *Z. Anal. Chem.*, 139 (1953) 241.
- 17 Z. KUBLIK, *Acta Chim. Hung.*, 271 (1961) 79.
- 18 I. SCHNERB, private communication.
- 19 B. BERNAS, private communication.
- 20 L. MEITES, *Polarographic Techniques*, Interscience Publishers Inc., New York, 1955.
- 21 J. J. LINGANE, *Electroanalytical Chemistry*, 2nd edition, Interscience Publishers Inc., New York, 1958, p. 362.

- ²² R. G. BATES, *Treatise on Analytical Chemistry*, Part I, Vol. 1, The Interscience Encyclopedia Inc., New York, 1959, p. 334.
- ²³ I. SHAIN, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 1966.
- ²⁴ W. KEMULA, *Proceedings of the International Symposium on Microchemistry, Birmingham, 1958*, Pergamon Press, Oxford, 1960, p. 281.
- ²⁵ W. KEMULA, *Advances in Polarography*, edited by I. S. LONGMUIR, Vol. 1, Pergamon Press, New York, 1960, p. 105.
- ²⁶ G. IWANTSCHIEFF, *Das Dithizon und seine Anwendung in der Spurenanalyse*, Verlag Chemie GmbH., Weinheim-Bergstr., 1958.
- ²⁷ L. MEITES, *Anal. Chem.*, 27 (1955) 416.
- ²⁸ A. P. MEAD, A. PARKER AND E. A. TERRY, R3763, June 1961. *At. Energy Res. Estab. (G. Brit.) Rept.*

J. Electroanal. Chem., 5 (1963) 362-374

ESTIMATION OF ZIRCONIUM BY ELECTROMETRIC METHODS

V. K. SHARMA AND J. N. GAUR

Department of Chemistry, University of Rajasthan, Jaipur (India)

BERZELIUS obtained precipitates on adding sodium tellurite to solutions of zirconium salts, but was unable to characterize the products which he obtained¹. Much later MONTIGNIE reported briefly on a precipitate having the approximate composition $ZrOTeO_4 \cdot 7H_2O$, which was formed by adding a tellurate to a solution of zirconium nitrate containing excess nitric acid. A precipitate having the composition $3ZrO_2 \cdot TeO_3 \cdot 5H_2O$ was formed correspondingly from an alkaline solution².

The formation of zirconium tellurites has been studied. Results of conductometric, potentiometric, and amperometric measurements are given.

EXPERIMENTAL

Zirconyl chloride and potassium tellurite solutions were prepared from B.D.H. grade reagents and were standardised using gravimetric methods^{3,4}.

Conductometric titrations

Solutions prepared in conductivity water were used. Both the direct and reverse titrations showed a sharp break at a Zr : Te ratio of 1 : 1 at all dilutions. The amount of zirconium present was the amount equivalent to the volume of standard tellurite solution required for neutralization. Results of estimations by direct and reverse titrations are given in Table I and typical curves are given in Fig. 1.

TABLE I
AMOUNT OF ZIRCONIUM IN SOLUTION AS ZIRCONYL CHLORIDE

	<i>Taken</i>	<i>Found</i>	<i>Error</i>
	(g)	<i>Direct titrations</i> (g)	(mg)
1	0.01825	0.018245	0.005
2	0.00915	0.009122	0.028
3	0.00455	0.004561	0.011
	(g)	<i>Reverse titrations</i> (g)	(mg)
4	0.01825	0.018245	0.005
5	0.00915	0.009122	0.028
6	0.00455	0.004561	0.011

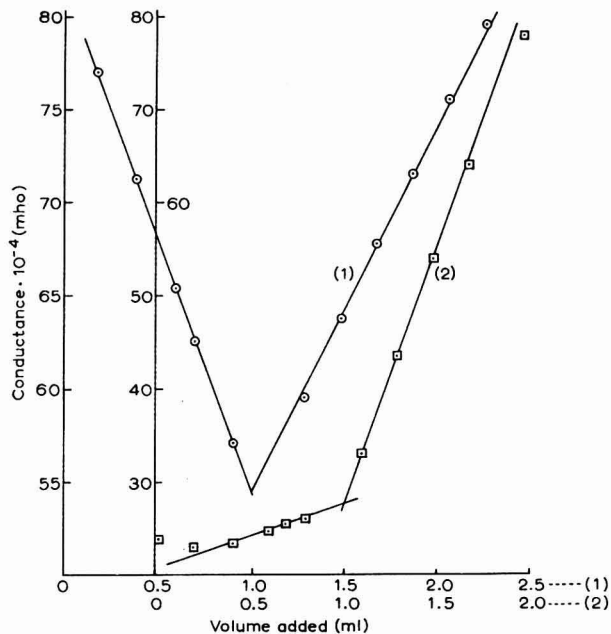


Fig. 1. Titrations of (1), 20 ml 0.0025 M $ZrOCl_2$ with 0.05 M K_2TeO_3 ; (2), 20 ml 0.0025 M K_2TeO_3 with 0.05 M $ZrOCl_2$.

Potentiometric titrations

All measurements were made using a Cambridge, bench pattern, battery operated pH meter. A sharp break at a Zr : Te ratio of 1 : 1 was observed in direct and reverse titrations at all dilutions. Results are given in Table II and typical curves are given in Fig. 2.

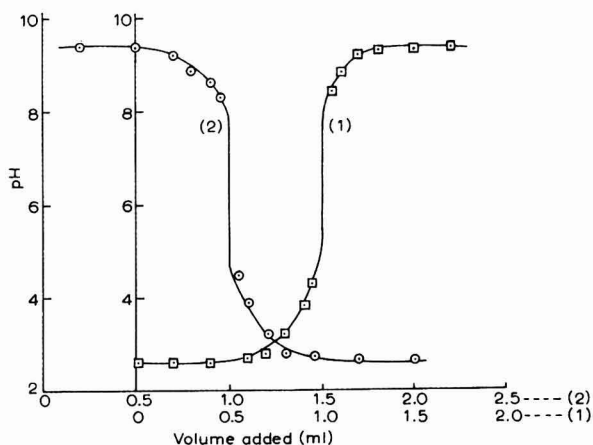


Fig. 2. Titrations of (1), 10 ml 0.01 M $ZrOCl_2$ with 0.1 M K_2TeO_3 ; (2), 10 ml 0.01 M K_2TeO_3 with 0.01 M $ZrOCl_2$.

TABLE II
AMOUNT OF ZIRCONIUM IN SOLUTION AS ZIRCONYL CHLORIDE

	<i>Taken</i>	<i>Found</i>	<i>Error</i>
	(g)	<i>Direct titrations</i> (g)	(mg)
1	0.03650	0.03649	0.010
2	0.01825	0.018245	0.005
3	0.00910	0.009122	0.022
	(g)	<i>Reverse titrations</i> (g)	(mg)
4	0.03650	0.03649	0.010
5	0.01825	0.018245	0.005
6	0.00910	0.009122	0.022

Amperometric titrations

A manual polarograph was used for the amperometric titrations. A number of polarograms of zirconium were registered using 0.1 *M* KCl as the supporting electrolyte and 0.05% gelatin as the maximum suppressor.

All titrations were carried out at $E_{de} = -1.74$ V vs. S.C.E. Nitrogen was passed after every addition. Galvanometer deflections were corrected for dilution effect. Both direct and reverse titrations gave a sharp break at a Zr:Te ratio of 1:1. Results are given in Table III and typical curves are given in Fig. 3.

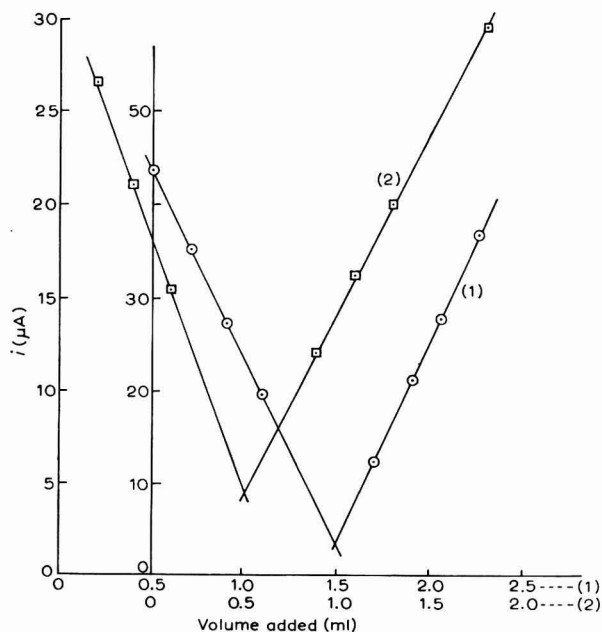


Fig. 3. Titration of (1), 10 ml 0.0025 *M* ZrOCl_2 with 0.025 *M* K_2TeO_3 ; (2), 10 ml 0.0025 *M* K_2TeO_3 with 0.025 *M* ZrOCl_2 .

TABLE III
AMOUNT OF ZIRCONIUM IN SOLUTION AS ZIRCONYL CHLORIDE

	<i>Taken</i>	<i>Found</i>	<i>Error</i>
		<i>Direct titrations</i>	
	(mg)	(mg)	(mg)
1	4.55	4.561	0.011
2	3.65	3.648	0.002
3	1.80	1.824	0.024
		<i>Reverse titrations</i>	
	(mg)	(mg)	(mg)
4	4.55	4.561	0.011
5	3.65	3.648	0.002
6	1.80	1.824	0.024

DISCUSSION

The titration graphs always show a sharp break at a Zr:Te ratio of 1:1. These indicate formation of zirconyl tellurite ($ZrO \cdot TeO_3$) and are so well defined that potassium tellurite can be used to estimate zirconium in zirconyl chloride solutions by conductometric, potentiometric and amperometric methods. For dilute solutions of zirconyl chloride, direct titration using a strong solution of potassium tellurite is suggested, whereas for strong solutions a reverse titration using a dilute solution of potassium tellurite and adding a strong solution of zirconyl chloride is recommended.

SUMMARY

Potassium tellurite can be used to estimate zirconium in zirconyl chloride solutions by conductometric, potentiometric and amperometric methods.

REFERENCES

- ¹ J. J. BERZELIUS, *Schweigger's, J.*, 6 (1812) 311, 34 (1823) 78; *Pogg. Ann.*, 28 (1833) 392.
- ² E. MONTIGNIE, *Bull. Soc. Chim.*, 6 (1939) 672; 13 (1946) 176.
- ³ A. I. VOGEL, *Text Book of Quantitative Inorganic Analysis*, Longmans, Green & Co., 1960, p. 477.
- ⁴ A. I. VOGEL, *Text Book of Quantitative Inorganic Analysis*, Longmans, Green & Co., 1960, p. 442.

CONDUCTOMETRY IN LIQUID AMMONIA

I. DISSOCIATION CONSTANTS OF SODIUM ACETYLIDE AND SODIUM METHYLBUTYNOLATE

GIUSEPPE BOMBARA AND MENOTTI TROYLI

Laboratori Riuniti Studi e Ricerche - SNAM, S. Donato Milanese (Italy)

(Received December 7th, 1962)

INTRODUCTION

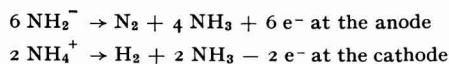
Liquid ammonia is of interest in electrochemistry because of its excellent solvent power, its relatively high dielectric constant and low viscosity and the extraordinary properties of metal-ammonia solutions. The many different types of reactions which can be carried out in liquid ammonia account for the tremendous amount of experimental work¹ which has been done in order to gain information, mostly qualitative, about its potentialities both as a reaction medium (especially for organic and organo-metallic compounds) and as an analytical medium.

From the acidimetric point of view, liquid ammonia is an amphiprotic solvent, in which the ultimate acidity of any substance of potential acidic character, depends both on the self-ionization of ammonia, and on the relationship of that substance between the protogenic and the protophilic powers of ammonia. Liquid ammonia is basic in character, because its protophilic power is higher than its protogenic power. However, on a strictly relative scale one can define a conventional, merely electric neutrality corresponding to pure liquid ammonia, in which

$$a_{\text{NH}_4^+} = a_{\text{NH}_2^-} = \sqrt{K_s}$$

where $a_{\text{NH}_4^+}$ and $a_{\text{NH}_2^-}$ are ionic activities and K_s is the ionic product. An acid in liquid ammonia is therefore any substance that produces an increase in concentration of the solvated proton NH_4^+ , while a base is any substance that produces an increase in concentration of the anion NH_2^- .

From the redoxmetric point of view, consideration must be given to the products of the electrolytic decomposition of liquid ammonia, which are nitrogen at the anode and hydrogen at the cathode, with a very low theoretical decomposition voltage (0.076 V at -34°)². This means that the range of thermodynamic stability of liquid ammonia is very narrow and that little potentiality for oxidations and reductions should be expected between the two limiting reactions:



Fortunately, the overvoltage connected with these processes are so high that on smooth platinum electrodes the actual decomposition voltage is of the order of 3 V at

—34°². There are, therefore, many possibilities for chemical and electrochemical oxidations and reductions outside the field of thermodynamic stability. It is known that gold and platinum undergo anodic dissolution in liquid ammonia, while light metals can be deposited cathodically and solvated electrons can be formed in alkali metal solutions.

However, the condition for redox neutrality, as a function of the activities of N₂ and H₂, can be derived from the value of the dissociation constant of NH₃ vapour into N₂ and H₂ (roughly calculable as 10^{-5.39} at -40°). The pressure of NH₃ vapour at -40° in the presence of pure liquid ammonia, or of a very dilute solution, is 0.711 atm, and assuming that at neutrality the pressure of H₂ is three times the pressure of N₂ (*i.e.* the elements into which the ammonia splits up have pressure values stoichiometrically corresponding to the decomposition of NH₃), the condition for neutrality at -40° is:

$$p\text{H}_2 = 3 p\text{N}_2 \simeq 5 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$$

Where conductometry is concerned, it can be shown that for very dilute solutions, which are those most concerned in determinations of dissociation constants, the conductometric differentiation of electrolytes is higher in liquid ammonia than in water, although it is more difficult to determine limiting conductances in ammonia by extrapolating to infinite dilution. Another factor that increases the conductometric selectivity of liquid ammonia is the low viscosity which results in much higher ionic mobilities than in water³. In syntheses, a greater conductometric differentiation of electrolytes can be attained in liquid ammonia, although a lower accuracy must be expected in determining degrees of ionization.

EXPERIMENTAL

Purification of solvent and reactants

HNIDZA AND KRAUS⁴ have been able to obtain liquid ammonia having a specific conductance of the order of about 1 · 10⁻¹¹ Ω⁻¹cm⁻¹ at -34°. Conductivity values as low as this are very difficult to reproduce, because there are many sources of contamination. The above workers, under ordinary conditions, obtained ammonia for conductance measurements having a conductance of the order of about 1 · 10⁻⁷ Ω⁻¹cm⁻¹. They noted that even the passing of the solvent through a lubricated stopcock introduced sufficient contamination to make it impossible to obtain conductance below 1 · 10⁻⁸ Ω⁻¹cm⁻¹.

Other sources of contamination during the preparation and collection of highly purified ammonia may be: (1) the transfer into the conductance cell of minute particles of sodium used in the purification process; (2) the incidental contact with the atmosphere, and (3) the difficulty and slowness of desorption of impurities from the walls of the cell and from the electrodes, especially if the latter have been previously platinized in order to reduce their polarization.

Under ordinary conditions therefore, it is not advisable to try for a solvent having too low a conductance. It is sufficient to use a medium having a conductance less sensitive to contamination especially if the dilution method is to be employed. Moreover this work does not deal with pure salts, but with products prepared in the conductance cell itself, there is also the possibility of contamination by the atmosphere and for

this reason the whole of the preparation of pure liquid ammonia has been carried out under a low pressure of dry nitrogen.

Figure 1 shows the apparatus consisting of an assembly for the purification of nitrogen, an assembly for the purification of ammonia, and the conductance cell.

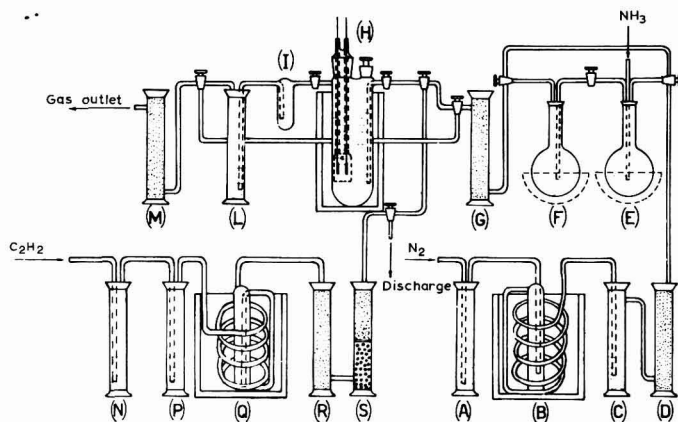


Figure 1.

Commercial high purity nitrogen, bubbled through a mercury trap (A), is passed into a cooling coil immersed in a liquid air bath (B) in order to condense the traces of moisture contained in the gas. A second mercury trap (C) is introduced to control the outlet gas pressure and to prevent ammonia vapour from being piped into the coil B. An activated alumina column (D) completes the removal of moisture. The apparatus is degassed by vacuum, the purified nitrogen is then circulated for four hours in order to remove every trace of adsorbed moisture from every part.

Purification of ammonia is then carried out by a double distillation over metallic sodium, under a continuous stream of purified nitrogen as follows:

Liquid commercial ammonia is poured into the flask (E), which contains metallic sodium. The ammonia is distilled and condensed, again over sodium, in a second flask (F) in a bath at -70° . Flask (F) is slowly heated and the twice-distilled ammonia is finally condensed into the conductance cell (H). A cylinder filled with glass wool (G) is inserted between the conductance cell (H) and flask (F) to prevent sodium particles from reaching the cell. The cell is separated from the atmosphere by a soda lime column (M) and a mercury trap (L) and the trap (I), between the cell and the mercury valve, prevents mercury from being piped into the cell. Two by-passes allow the nitrogen stream to be diverted from either the distillation flasks or the cell. Such an arrangement enables a new distillation to be carried out without interfering with the solution in the cell. When using the dilution method, it is sufficient to withdraw from the cell a known amount of solution (by siphon) and replace it by a known amount of freshly condensed solvent. Using this apparatus, liquid ammonia having a specific conductance of the order of $1 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ at -40° has been consistently obtained.

Figure 1 shows also the apparatus for the purification of acetylene used for prepar-

ing sodium acetylide. Commercially pure acetylene is bubbled through two cylinders (N,P) each containing an aqueous solution of the following composition:

z - Anthraquinonesulfonic acid, sodium salt 0.05%

Sodium hydrosulfite 7.5%

Potassium hydroxide 20%.

The moist gas is then dried in a coil (Q) cooled in a bath at -50° and the last traces of humidity are completely removed by passing the gas through a cylinder (R) filled with activated alumina. Finally, other possible impurities are removed by passing the acetylene through a mass of animal charcoal and soda lime contained in the column (S).

Electrical measurements

Solvent resistances are measured either by the d.c. method of KRAUS AND FUOSS⁵ with lightly platinized electrodes or with a Kohlrausch bridge adapted by means of a precision shuntage to measure high resistances. Good agreement between the two methods has been obtained. The specific conductance of the solvent has always been negligible in comparison with that of the most dilute solution measured.

Smooth platinum electrodes, in the form of rectangular plates 1.77 cm² in area, are used for solution measurements which are made by means of a Kohlrausch bridge operated at a frequency of 1000 Hz.

TABLE I
EXPERIMENTAL AND CALCULATED VALUES FOR SODIUM ACETYLIDE

<i>c</i> (moles/l)	<i>A</i> ($\Omega^{-1}\text{cm}^2$)	<i>A'</i> (3 trials) ($\Omega^{-1}\text{cm}^2$)	<i>A'</i> (4 trials) ($\Omega^{-1}\text{cm}^2$)	<i>K_T</i> (moles/l)
2.80 · 10 ⁻⁵	246.2	257	—	5.385 · 10 ⁻⁴
1.032 · 10 ⁻⁴	214.5	251.6	—	3.915 · 10 ⁻⁴
1.810 · 10 ⁻⁴	212.7	249.9	—	6.49 · 10 ⁻⁴
3.27 · 10 ⁻⁴	173.5	247.3	—	3.717 · 10 ⁻⁴
3.52 · 10 ⁻⁴	181.8	246.35	—	4.92 · 10 ⁻⁴
3.79 · 10 ⁻⁴	162.3	246.74	—	3.255 · 10 ⁻⁴
4.587 · 10 ⁻⁴	154.3	245.5	—	3.21 · 10 ⁻⁴
6.65 · 10 ⁻⁴	141.2	242.9	—	3.307 · 10 ⁻⁴
6.95 · 10 ⁻⁴	144.5	242.25	—	3.705 · 10 ⁻⁴
6.50 · 10 ⁻⁴	143.5	243.0	—	3.428 · 10 ⁻⁴
1.147 · 10 ⁻³	120.0	238.7	—	3.235 · 10 ⁻⁴
1.658 · 10 ⁻³	109.5	237.95	—	3.31 · 10 ⁻⁴
1.650 · 10 ⁻³	114.8	234.4	—	3.86 · 10 ⁻⁴
1.750 · 10 ⁻³	116.8	233.3	—	4.242 · 10 ⁻⁴
1.740 · 10 ⁻³	110.0	234.3	—	3.582 · 10 ⁻⁴
3.160 · 10 ⁻³	90.0	227.7	—	3.428 · 10 ⁻⁴
4.50 · 10 ⁻³	77.3	228.0	—	3.00 · 10 ⁻⁴
4.87 · 10 ⁻³	75.5	222.5	—	3.13 · 10 ⁻⁴
8.64 · 10 ⁻³	63.7	212.7	—	3.174 · 10 ⁻⁴
1.095 · 10 ⁻²	62.0	206.3	—	2.435 · 10 ⁻⁴
1.760 · 10 ⁻²	48.0	198.8	—	2.74 · 10 ⁻⁴
1.800 · 10 ⁻²	51.0	195.7	—	3.07 · 10 ⁻⁴
1.983 · 10 ⁻²	47.3	194.8	—	2.87 · 10 ⁻⁴
4.510 · 10 ⁻²	34.0	170.9	170.0	2.19 · 10 ⁻⁴
5.478 · 10 ⁻²	33.0	160.4	159.0	2.17 · 10 ⁻⁴
6.508 · 10 ⁻²	32.0	150.0	148.1	2.11 · 10 ⁻⁴
7.073 · 10 ⁻²	32.5	141.6	138.3	2.13 · 10 ⁻⁴
1.040 · 10 ⁻¹	31.8	100.0	85.5	negative

The calibration of the conductance cell has been verified by measuring the specific conductances at -34° for several concentrations of potassium chloride and comparing the values so obtained with those of HNIZDA AND KRAUS⁶. In the range 10^{-4} – 10^{-2} M a maximum deviation of -1.3% has been found for the more concentrated KCl solutions.

The experimental results are given in Tables I and II.

TABLE II
EXPERIMENTAL VALUES FOR SODIUM METHYLBUTYNOLATE

c (moles/l)	Λ ($\Omega^{-1}cm^2$)	c (moles/l)	Λ ($\Omega^{-1}cm^2$)
$2.414 \cdot 10^{-5}$	172.2	$2.114 \cdot 10^{-4}$	68.7
$6.38 \cdot 10^{-5}$	120.9	$2.88 \cdot 10^{-4}$	54.65
$6.845 \cdot 10^{-5}$	102.6	$3.19 \cdot 10^{-4}$	66.1
$9.75 \cdot 10^{-5}$	96.5	$3.248 \cdot 10^{-4}$	62.75
$9.77 \cdot 10^{-5}$	82.0	$3.34 \cdot 10^{-4}$	65.35
$1.207 \cdot 10^{-4}$	73.25	$3.972 \cdot 10^{-4}$	55.9
$1.754 \cdot 10^{-4}$	80.15	$9.295 \cdot 10^{-4}$	46.9
$1.859 \cdot 10^{-4}$	72.6	$2.12 \cdot 10^{-2}$	6.02

Determination of dissociation constants

In general, for weak electrolytes, the value of the limiting equivalent conductance Λ_0 , should not be determined by extrapolating to infinite dilution the conductance values obtained for experimental concentrations. The values of the limiting conduc-

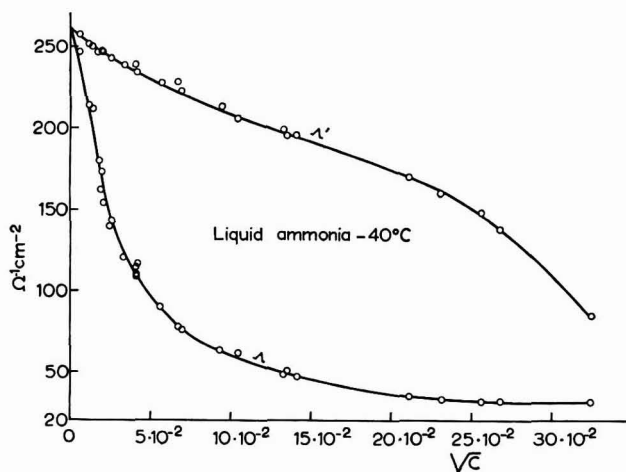


Figure 2.

tances of the single ions, determined separately by measurements on a series of their salts, should be used, but owing to the lack of conductometric data on acetylides and their derivatives in the particular medium under study, this cannot be done.

Therefore, in order to obtain at least an approximate for the dissociation constants,

we have employed the graphical method of KRAUS AND BRAY⁷, which is well suited for studying non aqueous solvents, particularly liquid ammonia. In effect the general dilution law for very dilute solutions becomes the simple Ostwald law of mass-action and may be expressed as follows:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{1}{K\Lambda_0^2} (c\Lambda) \quad (1)$$

where K ($= c\alpha^2/(1 - \alpha)$ for uni-univalent electrolytes) is the dissociation constant, c the molar concentration, Λ the measured equivalent conductance and α the degree of ionization defined as conductance ratio Λ/Λ_0 . Therefore, plotting the values of $1/\Lambda$ vs. $c\Lambda$, the experimental curve approaches to a straight line for the most dilute

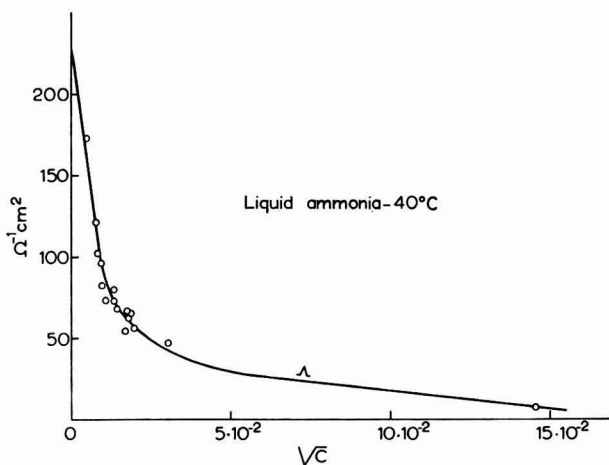


Figure 3.

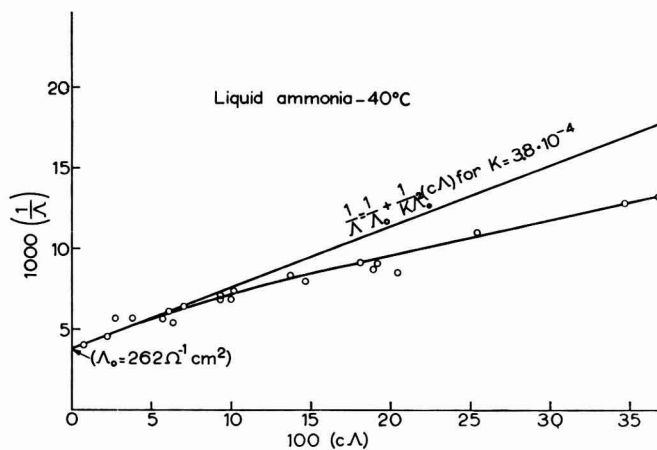


Figure 4.

solutions and its intersection with the ordinate axis gives the value of τ/Λ_0 its geometrical slope gives the value of $\tau/K\Lambda_0^2$.

Figures 2 and 3 show the classical diagrams Λ vs. \sqrt{c} obtained experimentally by the dilution method, for sodium acetylide and sodium methylbutynolate, both the

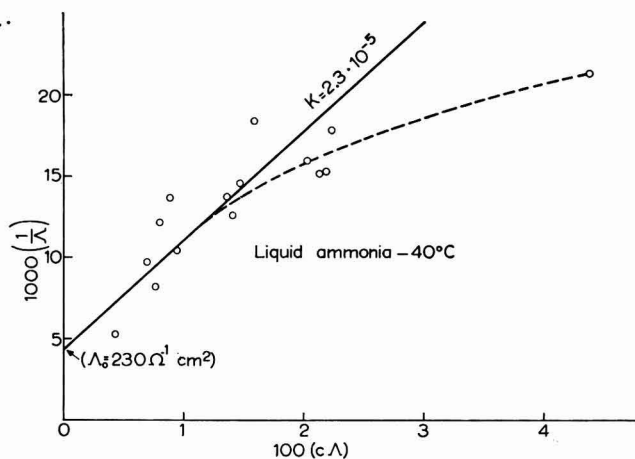


Figure 5.

salts being prepared in the solution itself. Figures 4 and 5 show the curves τ/Λ vs. $c\Lambda$ for the two salts. In spite of the dispersion of experimental values, especially for sodium methylbutynolate, these curves for both salts show that the law of constancy of the mass-ratio is valid only within a narrow range of high dilutions.

In this range the following values have been determined: $K \simeq 3.8 \cdot 10^{-4}$ moles/l, $\Lambda_0 = 262 \Omega^{-1} \text{cm}^2$ for sodium acetylide and $K \simeq 2.3 \cdot 10^{-5}$ moles/l, $\Lambda_0 = 230 \Omega^{-1} \text{cm}^2$ for sodium methylbutynolate.

DISCUSSION

Debye-Hückel corrections in liquid ammonia

The fact that the simple Ostwald law, with the degree of ionization (α) expressed as the ratio Λ/Λ_0 , is valid only for extreme dilutions, does not mean that the validity of the mass-action law is also limited to the range of extreme dilutions. It is advisable to consider, for this particular solvent, the validity of the Debye-Hückel theory, *i.e.* to introduce for the more concentrated solutions the Debye-Hückel corrections, regarding (1) the effect of interionic forces which reduce ionic velocities and (2) the departure of ionic activity coefficients from the ideal behavior of very dilute solutions.

To account for the first effect, in the conductometric expression for the degree of ionization, the value of Λ_0 must be corrected for interionic forces by the well known Onsager⁸ equation for uni-univalent electrolytes:

$$\Lambda' = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0) \sqrt{\frac{\Lambda}{\Lambda'} c} \quad (2)$$

A' is the corrected value of the limiting conductance, and the constants A and B , calculated by means of the Debye-Hückel theory, are given by the expressions:

$$A = \frac{82.4}{(DT)^{\frac{1}{2}}\eta} \quad \text{and} \quad B = \frac{8.2 \cdot 10^5}{(DT)^{\frac{1}{2}}}$$

where D is the dielectric constant, T the absolute temperature and η the viscosity of the solvent.

Solving eqn. (2) by trial and error methods, the value of A' for each concentration c may be determined. Figure 2 shows the values of A' calculated for sodium acetylide, assuming that for liquid ammonia at -40° , $D \simeq 23$ and $\eta = 0.00276$ P. Corrected values for degrees of ionization ($\alpha_c = A/A'$) and for mass ratios ($K_c = c\alpha_c^2/(1 - \alpha_c)$) are thus obtained.

The second correction, for activity coefficients, can be calculated by using the well known Debye-Hückel equation as applied to weak electrolytes, which takes account of partial dissociation in the expression of ionic strength:

$$\log K_T = \log K_c - 2 A^* \sqrt{\alpha_c c}$$

where K_T is the thermodynamic dissociation constant and the value of the constant A^* given by:

$$A^* = \frac{\sqrt{2}}{(DTR)^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{N^2 \epsilon^3 \sqrt{\pi/1000}}{2.3026}$$

N is the Avogadro number and ϵ is the electronic charge.

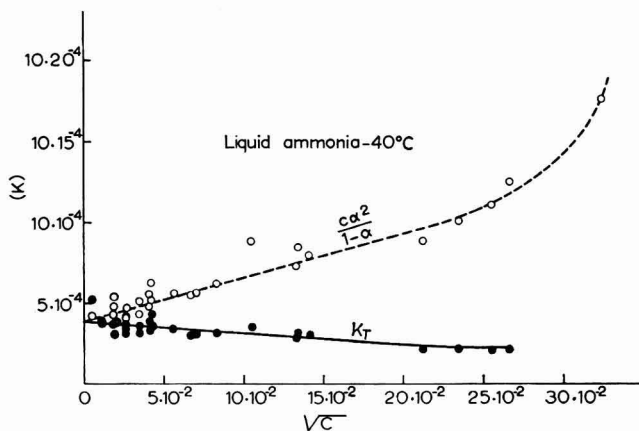


Figure 6.

Figure 6 shows, for sodium acetylide, the values calculated for K_T together with the mass-ratios calculated by the simple conductance ratios A/A_0 . There is evidently a sufficiently close constancy of K_T over a relatively large concentration range.

Solvolysis

The fact that sodium acetylide and sodium methylbutynolate are formed by direct reaction of sodium amide with acetylene and methylbutynol respectively, and the fact that the values of the dissociation constants of the two salts ($3.8 \cdot 10^{-4}$ and $2.3 \cdot 10^{-5}$) are appreciably greater than that of sodium amide ($5.6 \cdot 10^{-6}$ at -34°)⁹ imply that both acetylene and methylbutynol have a definite acid character in liquid ammonia. The quantitative evaluation of this acidity is not easy, because of the very low conductance of acetylene and methylbutynol. In our experiments, the effects of saturation with acetylene and addition of methylbutynol, on the conductance of the solvent, have roughly indicated that the two acids should have dissociation constants, K_a , not higher than about $1 \cdot 10^{-10}$ moles/l.

However, conductometric measurements made by MASDUPUY¹⁰ on liquid ammonia saturated with acetylene at -42° , have given a value of $0.00073 \Omega^{-1}\text{cm}^2$ for the molar conductance of this solution.

Using the limiting conductance ($131 \Omega^{-1}\text{cm}^2$)⁹ of the solvated proton, NH_4^+ , and deducting from the determined value of Λ_0 for sodium acetylide, the limiting conductance of sodium ion ($130 \Omega^{-1}\text{cm}^2$)⁹, the conductance of the ion C_2H^- can be calculated as $132 \Omega^{-1}\text{cm}^2$. A value of $263 \Omega^{-1}\text{cm}^2$ may then be assumed for the Λ_0 of acetylene and dissociation constant $K_a = 0.2 \cdot 10^{-10} \simeq 10^{-11}$ may be derived. It seems reasonable, therefore, to assume an order of about $1 \cdot 10^{-11}$ for the dissociation constants of both acetylene and methylbutynol. A better quantitative definition of the acidity of these two compounds could be obtained, presumably, by potentiometric methods.

However, since it is evident that sodium acetylide and sodium methylbutynolate are salts of a weak base and weaker acids, it seems appropriate to consider the phenomenon of solvolysis. An exact theoretical treatment of the problem is impractical because it gives rise to a non linear system of seven equations with seven unknowns resulting in expressions containing powers greater than four. Useful approximations may be derived from the usual formulas for aqueous solvolysis. These, unfortunately, are based on the assumptions that the salts are completely dissociated (which is not the case in liquid ammonia), and that for salts of weak bases and weak acids, the base and the acid are equally solvolyzed (as for $K_a = K_b$). However, the value for the quantitative determination of solvolysis is given by $\sqrt{K_s/K_a K_b}$, where K_s is the ionic product of the solvent. The dissociation constants in liquid ammonia are much lower than in water, but the ionic product K_s is also much lower ($\simeq 10^{-22}$ moles²/l²) than that of water. For the two salts under study the ratios $K_s/K_a K_b$ are of the order of 10^{-5} and the degrees of solvolysis are then of the order of $10^{-2.5}$ and relatively independent of the concentration. Solvolysis should not therefore have an appreciable influence on the numerical equivalence of oppositely charged ions produced by the two salts.

CONCLUSION

Conductometry, using liquid ammonia as solvent, because of its higher selectivity in comparison with water, has shown that sodium acetylide and sodium methylbutynolate are fairly strong electrolytes in liquid ammonia.

Because of the low value of the ionic product of NH_3 , solvolysis should not invalidate the conclusions drawn from conductometric determinations on the two salts.

SUMMARY

Conductometric measurements have been made on sodium acetylide and sodium methylbutynolate in liquid ammonia. By employing the graphical method of Kraus, the conductometric data give, with a reasonable accuracy, the values $3.8 \cdot 10^{-4}$ and $2.3 \cdot 10^{-5}$ for the dissociation constants of the two salts.

The exemplification of the law of mass-action and the effects of solvolysis are critically reviewed.

REFERENCES

- ¹ L. F. AUDRIETH AND J. KLEINBERG, *Non-aqueous Solvents*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1953, p. 40-115.
- ² S. MAKISHIMA, *J. Fac. Eng., Univ. Tokyo*, 21 (1938) 115-168.
- ³ C. A. KRAUS AND W. C. BRAY, *J. Am. Chem. Soc.*, 35 (1913) 1368.
- ⁴ V. F. HNIZDA AND C. A. KRAUS, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 1566.
- ⁵ C. A. KRAUS AND R. M. FUOSS, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 21.
- ⁶ V. F. HNIZDA AND C. A. KRAUS, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 1572.
- ⁷ C. A. KRAUS AND W. C. BRAY, *J. Am. Chem. Soc.*, 35 (1913) 1315-1434.
- ⁸ S. GLASSTONE, *Introduction to Electrochemistry*, Van Nostrand, New York, 1942, p. 89.
- ⁹ S. GLASSTONE, *ibid.*, p. 1337.
- ¹⁰ E. MASDUPUY, *Ann. Chim. (Paris)*, 13^e série (1957) 549.

J. Electroanal. Chem., 5 (1963) 379-388

Short Communications

The reduction waves of cobalt ion in some supporting electrolytes

In non-complexing supporting electrolytes, the half-wave potential of hexaquo-cobaltous ion is about -1.4 V vs. S.C.E. The diffusion current is well defined when a trace of gelatine is present as a maxima suppressor.

BRDICKA¹ has found that pink solutions of cobaltous chloride, without any supporting electrolyte, are reduced irreversibly. Cobalt is chiefly present in solutions as the pink $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ion and the reduction potential is several tenths of a volt more negative than the reversible potential of the Co^{2+} -Co system. PRAZLER² has pointed out that the cobaltous wave is fairly well defined in a barium chloride supporting electrolyte. This paper shows that the reduction waves of cobalt ion in sodium sulphate, potassium bromide and potassium iodide depend upon the concentration of the supporting electrolyte and that in each case only one wave is obtained.

APPARATUS

A manual d.c. polarograph having a vernier potentiometer (W.G. PYE) was used. The current was measured by a reflecting galvanometer with a current constant of $6.7 \cdot 10^{-10}$ A/mm. Purified hydrogen was used for removing oxygen. The dropping mercury electrode had the following characteristics: $m = 2.07$ mg/sec⁻¹, $t = 3.8$ sec (at -1.0 V vs. S.C.E. in 0.1 M sodium sulphate solution), and temp. = 24.5° .

SODIUM SULPHATE AS SUPPORTING ELECTROLYTE

The reduction of cobalt(ous) in 0.1 M sodium sulphate solution has only one well

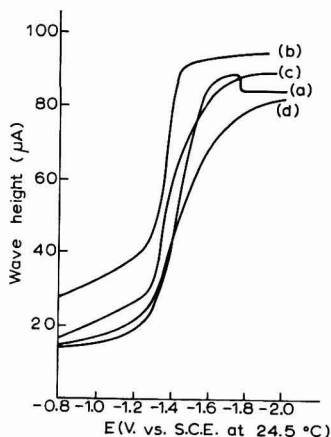


Fig. 1. D. C. Polarogram of 1 mM of Co^{2+} in Na_2SO_4 at various concentrations: (a), 0.1 M Na_2SO_4 without gelatine; (b), 0.1 M Na_2SO_4 with 0.005% gelatine; (c), 0.5 M Na_2SO_4 with 0.005% gelatine; (d), 1 M Na_2SO_4 with 0.005% gelatine.

defined wave, having a half-wave potential at -1.39 V vs. S.C.E. at 24.5° . Figure 1 shows the d.c. polarograms of 1 mM cobalt ion in sodium sulphate at various concentrations. The wave height decreases with increasing sodium sulphate concentration and the shape of the wave changes with the concentration of sodium sulphate; as the concentration of the supporting electrolyte is increased the wave becomes stretched and is not well defined. The half-wave potential shifts to a more negative value (from -1.39 to -1.5 V vs. S.C.E. at 24.5°). The wave height is also dependent on the presence of gelatine. A maximum appears at $(-1.76$ V) in the absence of gelatine, (Fig. 1, curve (a)). On adding 0.005% of gelatine the maximum completely disappears and a well defined wave is obtained.

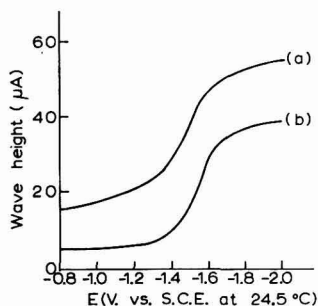


Fig. 2. (a), 1 mM Co^{2+} in 0.5 M Na_2SO_4 with oxygen; (b), 1 mM Co^{2+} in 0.5 M Na_2SO_4 without oxygen.

As the concentration of cobalt ion is increased from 2 mM to 4 mM, the wave height is increased proportionately (Fig. 3, curves (a) and (b)). Although the reduction is irreversible the Ilkovič equation is obeyed, which makes the observation useful for the analytical estimation of cobalt. The presence of oxygen shows a larger residual current which almost subsides on deaeration (Fig. 2, curves (a) and (b)).

POTASSIUM BROMIDE AS SUPPORTING ELECTROLYTE

The shape of the reduction wave of Co^{2+} changes with the concentration of potassium bromide. A maximum occurs at a concentration of 0.1 M KBr at -1.65 V vs. S.C.E., in the absence of gelatine (Fig. 4, curve (a)). On adding 0.005% gelatine a single wave

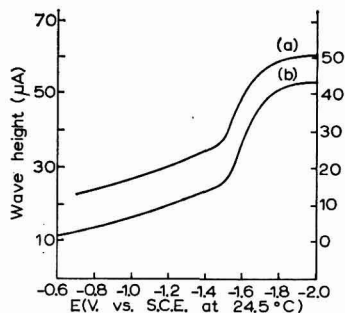


Fig. 3. (a), 2 mM Co^{2+} in 0.1 M Na_2SO_4 with 0.005% gelatine; (b), 4 mM Co^{2+} in 1 M Na_2SO_4 with 0.005% gelatine.

appears ($E_{\frac{1}{2}} = 1.49 \text{ V vs. S.C.E. at } 24.5^\circ$). On increasing the concentration of the supporting electrolyte the half-wave potential shifts to $-1.51 \text{ V vs. S.C.E.}$ (Fig. 5, curve (c)). The maximum still appears in the absence of gelatine (Fig. 5, curve (b)), but disappears on adding 0.005% of gelatine. In the presence of oxygen the wave is ill defined (Fig. 5, curve (a)).

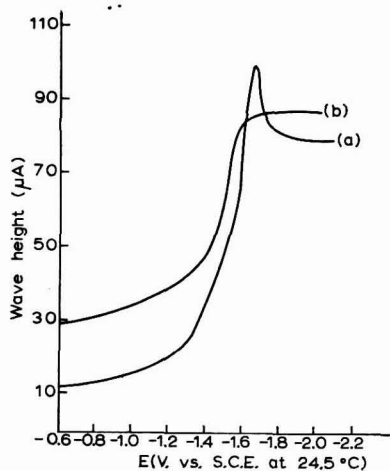


Fig. 4. D.C. Polarogram of 1 mM of Co^{2+} in KBr: (a), 0.1 M KBr without gelatine; (b), 0.1 M KBr with 0.005% gelatine.

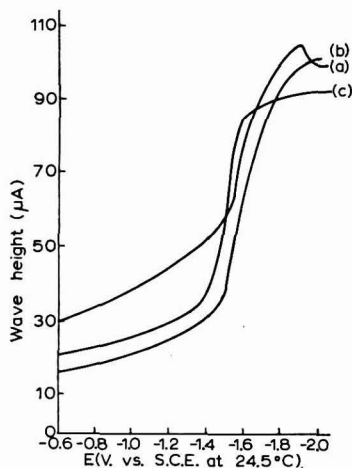


Fig. 5. Polarogram of 1 mM of Co^+ in KBr: (a), 1 M KBr with oxygen and without gelatine; (b), 1 M KBr without oxygen and no gelatine; (c), 1 M KBr without oxygen and 0.005% gelatine.

POTASSIUM IODIDE AS SUPPORTING ELECTROLYTE

At a concentration of 0.1 M potassium iodide, in the presence of oxygen, two waves and a maximum appear (Fig. 6, curve (a)). This two wave polarogram changes to a one wave polarogram when oxygen is removed (Fig. 6, curve (b)). On adding 0.005%

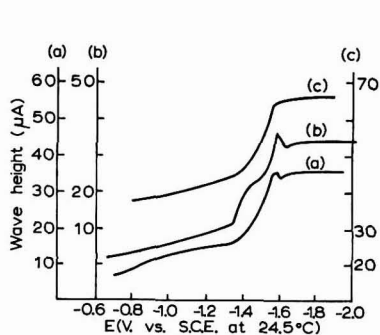


Fig. 6. D.C. Polarogram of 1 mM Co^{2+} in KI: (a), 0.1 M KI with oxygen and without gelatine; (b), 0.1 M KI without oxygen and no gelatine; (c), 0.1 M KI without oxygen and with 0.005% gelatine.

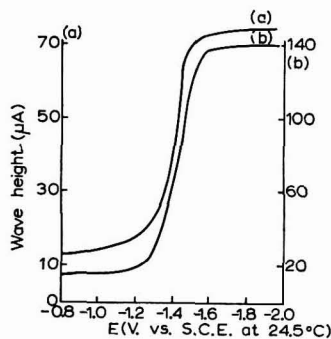


Fig. 7. D.C. Polarogram of 1 mM Co^{2+} in KI: (a), 0.5 M KI without oxygen and 0.005% gelatine; (b), 1 M KI without oxygen and 0.005% gelatine.

gelatine the maximum also disappears, (Fig. 6, curve (c)). The half-wave potential at this concentration is -1.5 V *vs.* S.C.E., at 24.5° . The disappearance of the second wave on deaeration may be due to the reduction of Co(OH)^+ or Co(OH)_2 formed by the reaction with $(\text{OH})^-$ which is produced by the dissolved oxygen on the surface of the electrode. As the concentration of the supporting electrolyte is increased the half-wave potential shifts to a negative value (in 0.5 M KI $E_{\frac{1}{2}}$ is -1.58 V *vs.* S.C.E., Fig. 7, curve (a)). The shape of the polarograms also changes with increasing concentration of the supporting electrolyte.

DISCUSSION

Cobalt(ous) ion gives only one wave when either sodium sulphate or potassium bromide is used as supporting electrolyte. With potassium iodide two waves appear, but the second wave, disappears on deaeration. This indicates that the second wave is due to the reduction of Co(OH)^+ or Co(OH)_2 formed between cobalt ion and $(\text{OH})^-$ which is produced by the dissolved oxygen. In 0.1 M sodium sulphate as supporting electrolyte, the wave height is directly proportional to the concentration of Co^{2+} (2 mM– 4 mM), which clearly obeys the Ilkovič equation and the current is therefore diffusion-controlled. This provides a means for determining the concentration of Co^{2+} in a given solution.

The half wave potential shifts to a negative value as the concentration of sodium sulphate is increased. This may be due to the formation of a co-ordination compound between SO_4^{2-} and Co^{2+} .

When potassium bromide is used as supporting electrolyte the shift of half-wave potential is very small as the concentration is increased from 0.1 M – 1 M. This indicates that Br^- is not appreciably co-ordinated with Co^{2+} and that the current is not diffusion-controlled.

When potassium iodide is used as supporting electrolyte, the half-wave potential shifts to a more negative value (from -1.5 V to -1.62 V) as the concentration of the supporting electrolyte is increased (from 0.1 M – 0.5 M – 1 M). This indicates the co-ordination of I^- with Co^{2+} .

SUMMARY

The reduction wave of cobalt ion in sodium sulphate, potassium bromide and potassium iodide solutions shows only one wave. The reduction is irreversible in all cases. In 0.1 M sodium sulphate the current is diffusion controlled and a well defined wave is obtained. The shift in half-wave potential to a more negative value, with increasing concentration of the supporting electrolyte, is presumed to be due to the formation of a co-ordination compound between Co^{2+} and the anion of the supporting electrolyte.

*Department of Chemistry,
University of Rajasthan,
Jaipur (India)*

D. S. JAIN
K. ZUTSHI

¹ R. BRDICKA, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 2 (1930) 489, 545; 3 (1931) 396.

² J. PRAZLER, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 3 (1931) 406.

Received December 12th, 1962

An upscale and downscale compensator for the alternating current modification of the Sargent Model XXI Polarograph

In a study of alternating current polarography as a possible method of analysis for several Δ^4 -3-ketosteroids, a Sargent Model XXI Polarograph (E. H. Sargent and Co., Chicago, Ill.) modified according to Miller¹, was used to record the a.c. polarograms. In order to detect small amounts of steroid it was necessary to use high polarograph sensitivity settings. As a result, the a.c. wave ran off scale at the high end of the chart paper. In other words, the peak of the a.c. wave occurred at a high point on the recorder scale and could not be made to correspond with the chart paper. In the circuit presented by Miller there is no provision for shifting the recorder scale with respect to the chart paper.

In d.c. operation, positioning of the polarographic wave on the chart paper is accomplished by upscale and downscale compensators. These controls are potentiometers in the polarographic circuit which add or subtract a d.c. potential to the d.c. potential developed across the measuring resistor and thereby shift the recorder scale upscale or downscale with respect to the chart paper. When the polarograph is in a.c. operation the recorder amplifier is insensitive to changes in d.c. voltage and these compensator controls are inoperative.

In order to accomplish upscale and downscale compensation during a.c. operation an addition to the circuit is necessary. This addition can be carried out quickly and easily and it increases considerably the analytical usefulness of the instrument.

Figure 1 shows the scale compensator circuit used by the authors.

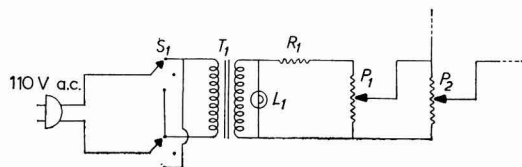


Fig. 1. Schematic of an upscale and downscale compensator for the alternating current modification of the Sargent Model XXI Polarograph.

$P_1 = 10,000 \Omega$; $P_2 = 25 \Omega$; $R_1 = 27,000 \Omega$; $S_1 =$ DPDT, center off; $T_1 =$ filament transformer, primary 110 V; secondary 2.5 V at 3 A; $L_1 =$ pilot light, 2.5 V.

Potentiometer P_2 is the potentiometer which provides downscale compensation in the d.c. operation of the polarograph. This control is mounted in the case of the Model XXI by the manufacturer. The remaining components of the compensator circuit are housed in an aluminum chassis which is external to the polarograph case. The compensator circuit is introduced into the polarographic circuit by connecting the two leads from P_1 to the fixed arms of P_2 . P_1 provides coarse adjustment and P_2 fine adjustment of the scale movement. Either upscale or downscale compensation is provided by the two extreme positions of switch S_1 . This switch reverses the phase

of the alternating voltage across P_2 and thereby determines whether the voltage is added or subtracted to the voltage across the polarograph measuring resistor.

This arrangement increased the lower limit of detection of the steroids under investigation because it allowed the use of sensitivity settings not possible without it.

*Research Laboratories,
School of Pharmacy,
Purdue University,
Lafayette, Indiana (U.S.A.)*

JAMES L. SPAHR
ADELBERT M. KNEVEL

¹ D. M. MILLER, *Can. J. Chem.*, 34 (1956) 942.

Received December 1st, 1962

J. Electroanal. Chem., 5 (1963) 393-394

Book Reviews

The Photosynthesis of Carbon Compounds, by M. CALVIN AND J. A. BASSHAM, W. A. Benjamin, New York, 1962, xii + 127 pages, \$5.50.

Professor CALVIN's work in the field of photosynthesis of carbon compounds must be considered as a classical example of the approach to fundamental research. This book by CALVIN AND BASSHAM is divided into two parts. The first part contains a critical discussion of the results obtained, mainly by the authors and by their group at the Radiation Laboratory of the University of California, in the field of photosynthesis of carbon compounds. The second part includes reprints of the work of CALVIN AND BASSHAM on this subject.

The biochemical and energy aspects of the formation of carbohydrates, acids and amino acids, pigments, and fats are dealt with. These are followed by a discussion on the relation between photosynthesis and biosynthesis.

This book should be read by all biochemists as it is a standard text for a new branch of biochemistry, the photosynthetic biological processes.

G. B. MARINI BETTOLÒ, Istituto Superiore di Sanità, Rome

J. Electroanal. Chem., 5 (1963) 395

Chromatographic Reviews, Vol. 4, Edited by M. LEDERER, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1962, v + 184 pages, Dfl. 25.

The fourth volume of this series contains four hitherto unpublished reviews in addition to those already published in the *Journal of Chromatography*. These are the two monographs by C. S. KNIGHT on chromatographic media (the first on the use of conventional paper chromatography and the second on the use of cation-exchange papers for amino acid separation), which constitute an excellent, up-to-date discussion on the most relevant features and methods in this field. R. W. BAILEY AND J. B. PRIDHAM review the separation and identification of oligosaccharides, and include paper and column chromatographic methods, as well as paper electrophoretic methods. C. V. VISWANATHAN, B. MEERA BAI AND U. SITARAMA ACHARYA deal with paper chromatography of higher fatty acids.

The present status of quantitative radio-paper chromatography is summarized by F. POCCHIARI AND C. ROSSI and that of gas chromatographic techniques in separating radioactive substances by J. P. ADLOFF. Application of chromatographic methods to porphyrins is summarized by J. E. FALK, whilst the interesting review on the more recent developments of thin-layer chromatography has been authoritatively written by E. DEMOLE.

C. CASINOVÌ, Istituto Superiore di Sanità, Rome

J. Electroanal. Chem., 5 (1963) 395

Microanalyse Organique Élémentaire Qualitative et Quantitative. Détermination des Masses Moléculaires et des Degrés de Polymérisation, by R. LEVY, P. FIGANIOL, H. JEAN, G. VALLET AND C. WIPPLER, Masson et Cie., Paris, 1961, 428 pages, 124 figures, N.F. 82.

This book forms part of the *Collection des Monographies de Chimie Organique* and consists of two different parts.

The first, by R. LEVY, is devoted to elementary microanalysis. The arguments given are not always exhaustive, because this volume is complementary to *Traité de Chimie Organique* by GRIGNARD. For this reason, only those techniques which have changed substantially since 1955 are discussed. All microanalytical methods, however, are thoroughly described except those referring to the determination of functional groups.

The second part, by P. FIGANIOL, H. JEAN, G. VALLET AND C. WIPPLER, is devoted to the determination of the molecular weights of high polymers and the shape and size of molecules. Recent data and techniques of interest to the chemist in the industrial (high polymer) and biochemical (biological colloids) fields receive thorough treatment.

G. B. MARINI-BETTOLO, Istituto Superiore di Sanità, Rome

J. Electroanal. Chem., 5 (1963) 395

Analysis of Gases in Metals, by Z. M. TUROVTSEVA AND L. L. KUNIN (authorised translation from the Russian by J. THOMPSON), Consultants Bureau Enterprises Inc., New York, 1961, ix + 390 pages, \$21.50.

The knowledge that the physical and mechanical properties of a metal are affected by the amount of gas it contains has led to the increasing study of all problems concerning the determination

J. Electroanal. Chem., 5 (1963) 395-396

of the gas content. During the last ten or twenty years this determination has been influenced by the preparation of pure materials and the development of new alloys.

This book, which appeared in the original Russian in 1959, has been extended in the English translation by a number of communications and monographs.

The book is divided into three basic parts, the first of which deals with fundamental theory. Individual chapters of this section include descriptions of various gas-metal systems and the basis of the methods used for the determination of the gases.

In the second part, the most important and most common analytical methods are reviewed, *e.g.* vacuum fusion techniques, methods based on the extraction of oxygen into the gaseous phase, methods based on the evolution of oxygen present as inclusions, and spectral methods. Physico-chemical methods, *e.g.* the use of X-rays, radioactivation methods and methods based on the use of isotopes, are also referred to in this part. One chapter is devoted to chemical methods suitable, mainly, for N_2 .

The third part of the book deals with recent methods for the analysis of gases in metals and is divided into chapters according to the periodic system of the elements. A list of the methods used introduces this section. A critical evaluation completes the short survey of these methods, together with a large table (about 40 pages) of constants of the compounds of metals with H_2 , O_2 , and N_2 , as well as data from recent communications.

The book does not include the newer methods, already generally used in gas analysis, *e.g.* chromatographic, polarographic, thermal conductivity methods, etc., and only two Russian books published in 1954 are mentioned. A larger number of references would be desirable.

The book is well laid out and the instrumental details and analytical review are most useful, as are the listed data and details of procedure to which the authors themselves have contributed by their own research.

E. SMOLKOVÁ AND J. ZÝKA, University of Prague

J. Electroanal. Chem., 5 (1963) 395-396

Komplexometrie, Band II, *Analyse von Legierungen*, par R. PŘIBIL, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1962, 112 pages, D.M. 11.80.

Dans ce deuxième volume l'auteur donne les méthodes de dosage des principaux métaux (Pb, Ag, W, Th, Pb, Pd, Bi, Cu, Cd, Hg, As, Sb, Zn, Mo, Fe, Al, Cr, Ti, Tl, Hf, Be, Pu, Nb, Ta, Zr, Ni, Zn, Ca, Mg, U et Mn) dans divers alliages (bronzes, diverses monnaies, aciers, etc.) et dans des métaux purs.

Le seul réactif utilisé est l'EDTA. Les méthodes proposées sont des méthodes volumétriques, titrimétriques, gravimétriques, la spectrophotométrie et parfois la polarographie.

L'auteur se limite à des considérations pratiques; les méthodes sont bien décrites, la bibliographie qui va jusqu'en 1961 est bien présentée. C'est en somme un très bon ouvrage. On pourrait tout au plus reprocher au Professeur PŘIBIL de ne pas insister suffisamment sur la sensibilité et la précision des méthodes qu'il propose; mais je pense qu'on doit plutôt s'en prendre aux auteurs eux-mêmes qui souvent et bien à tort ne donnent que peu de renseignements à ce sujet.

D. MONNIER, Université de Genève

J. Electroanal. Chem., 5 (1963) 396

Announcement

THE THIRD INTERNATIONAL CONGRESS OF POLAROGRAPHY

– Preliminary Notice –

The Polarographic Society will be holding a six-day Congress of Polarography from July 19-25, 1964 at Southampton University.

The Congress will be concerned with all aspects of polarography and will be open to members and non-members of the Society.

Details concerning applications, accommodation, submission and presentation of papers, exhibitions, excursions and other social activities will be published shortly in the International Scientific Press. Further information can be obtained from the Organising Secretary, Dr. D. A. Pantony, Department of Metallurgy, Royal School of Mines, Prince Consort Road, London, S.W.7.

J. Electroanal. Chem., 5 (1963) 396

CONTENTS

Review

- Quantitative Analysen Durch Leitfähigkeitsmessungen
von FRIEDRICH OEHME (Zürich) 317

Original articles

- Polarographische Untersuchungen bei Regulierung der Tropfzeit durch Abschlagen des Tropfens
I. Die Tropfzeitabhängigkeit von Kapazitätsströmen
von H. SCHMIDT UND R. VON SCHORLEMER (Bonn) 345
- Migration in the diffuse layer. Studies on the steady state
by S. K. RANGARAJAN (Karaikudi, India) 350
- Trace analysis by anodic stripping voltammetry.
I. Trace metals in Dead Sea brine.
i. Zinc and cadmium
by M. ARIEL AND U. EISNER (Haifa, Israel) 362
- Estimation of zirconium by electrometric methods
by V. K. SHARMA AND J. N. GAUR (Jaipur, India) 375
- Conductometry in liquid ammonia.
I. Dissociation constants of sodium acetylide and sodium methylbutynolate
by G. BOMBARA AND M. TROYLI (S. Donato Milanese, Italy) 379
- Short communications*
- The reduction waves of cobalt ion in some supporting electrolytes
by D. S. JAIN AND K. ZUTSHI (Jaipur, India) 389
- An upscale and downscale compensator for the alternating current modification of the Sargent Model XXI Polarograph
by J. L. SPAHR AND A. M. KNEVEL (Lafayette, Indiana) 393
- Book reviews* 396
- Announcement* 395

All rights reserved

ELSEVIER PUBLISHING COMPANY, AMSTERDAM

Printed in The Netherlands by

NEDERLANDSE BOEKDRUK INRICHTING N.V., 's-HERTOGENBOSCH

TOXIC AGENTS

a
series
of
monographs

edited by Ethel Browning

volumes appeared

TOXICITY OF ARSENIC COMPOUNDS

by W. D. Buchanan

viii + 155 pages 4 tables 6 illustrations 1962 25s.

TOXICOLOGY AND BIOCHEMISTRY OF AROMATIC HYDROCARBONS

by H. W. Gerarde

xiv + 329 pages 63 tables 89 illustrations 1961 32s.

TOXIC ALIPHATIC FLUORINE COMPOUNDS

by F. L. M. Pattison

xii + 227 pages 31 tables 6 illustrations 1959 19s.

CARCINOGENIC AND CHRONIC TOXIC HAZARDS OF AROMATIC AMINES

by T. S. Scott

xiv + 208 pages 20 tables 50 illustrations 1962 30s.

TOXICITY OF BERYLLIUM COMPOUNDS

by L. B. Tepper, H. L. Hardy and R. I. Chamberlin

viii + 192 pages 12 tables 10 illustrations 1961 20s.



ELSEVIER PUBLISHING COMPANY
AMSTERDAM LONDON NEW YORK