

5. GERMERSHAUSEN, R., u. H. LUTHER: Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **67**, 205 (1963).
6. HERZBERG, G.: Molecular spectra and molecular structure II, p. 274. New York: 1966.
7. KORTÜM, G.: Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, 4. Aufl., S. 47 ff. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1962.
8. LORENTZ, H. A.: Verhdl. Amsterd. Acad. **I, II**, 14, 518 (1905).
9. LUCK, W.: Dissertation, Tübingen 1951.
10. LUTHER, H., u. R. GERMERSHAUSEN: Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **67**, 571 (1963).
11. NIELSEN, I. R.: Rev. Mod. Phys. **16**, 307 (1944).
12. PENNER, S.: J. Chem. Physics **19**, 1351 (1951).
13. — Quantitative molecular spectroscopy. London: Pergamon Press 1959.
14. PLANCK, M.: Sitz. Königl. Akad. Wiss. **1**, 370 (1903).

Prof. Dr. H.-H. PERKAMPUS
Abt. f. Molekülspektroskopie,
Institut f. Organische Chemie der Techn. Hochschule
33 Braunschweig, Schleinitzstraße

Inversvoltammetrische Bestimmung kleiner Goldmengen über die Messung der Peakpotentiale

H. MONIEN

Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie Dortmund

Eingegangen am 15. Januar 1968

Summary. The inverse voltammetric determination of 25 to 500 ng Au/ml can be performed with a relative standard deviation of 5% by taking the peak potential as the measuring value proportional to concentration. The determination is carried out with a carbon-paste electrode in 0.2 M solution of potassium bromide in 0.1 M hydrochloric acid at -0.50 V vs. saturated Ag/AgCl electrode after 5 min time of pre-electrolysis. The range of determination can be enlarged to 1 ng Au/ml by extending the time of deposition to at least 20 min. The reproducibility of the results is higher by measuring the peak potential than by measuring the peak height or the integrated dissolution current. It is demonstrated, that the dependence with respect to the connection of the peak potential and the concentration-depending value H , discussed by NICHOLSON, is also valid for the anodic dissolution of small amounts of gold.

Gemäß der Randles-Ševčíkschen Gleichung [6, 8] ist die Höhe des Strommaximums der Konzentration des Depolarisators proportional. Im allgemeinen erfolgt auch bei der inversen Voltammetrie an festen Elektroden die Konzentrationsbestimmung über die Messung der Peakhöhe. Im Bereich sehr kleiner Konzentrationen ist diese Proportionalität nicht

mehr streng gewahrt, so daß die Integration über den gesamten Auflösungsstrom der Höhenmessung vorgezogen wird. Die Abweichungen bei den Höhenmessungen beruhen auf dem nicht eindeutig zu definierenden Bedeckungszustand der Elektrode und der Aktivitätsänderung des abgeschiedenen Metalls während der Wiederauflösung. Wird die zeitliche Änderung der Aktivität der festen Phase berücksichtigt, so läßt sich, wie NICHOLSON [4] gezeigt hat, der Verlauf der Stromspannungskurve auch unter diesen Bedingungen berechnen. Die Ableitung führt zu einer Gleichung, die die dimensionslose Größe H enthält. Der Logarithmus dieser von der Depolarisatorkonzentration abhängigen Größe H ist in bestimmten Grenzen dem Peakpotential proportional. Infolgedessen sollte eine Konzentrationsbestimmung auch über die Messung der Peakpotentiale möglich sein.

Die Nicholsonschen Ableitungen gelten für die Auflösung von monoatomaren und „submonoatomaren“ Metallschichten. Derartige Bedeckungszustände der Elektrodenoberfläche werden bei inversvoltammetrischen Spurenbestimmungen immer vorliegen, und deshalb sind die von NICHOLSON diskutierte Zusammenhänge von großem Interesse.

JACOBS [2] beobachtet bei der Bestimmung von Silber und Gold aus sehr verdünnten Lösungen eine geringe Verschiebung der Peakpotentiale. Die Goldbestimmung wird aus 0,1 M Kaliumchloridlösung vorgenommen und die Stromspannungskurven durch Planimetrieren ausgewertet. Bei Vorelektrolysezeiten von 15 min ist die Goldbestimmung noch aus einer $5 \cdot 10^{-9}$ M Lösung möglich. YOSHIMORI, ARAKAWA u. TAKEUCHI [10] untersuchen den Anioneneinfluß bei der inversvoltammetrischen Goldbestimmung an einer Elektrode aus glasartigem Kohlenstoff. Sie finden, daß ein Elektrolyt aus 0,5 M Perchlorsäure in 0,01 M Salzsäure die flächengrößten Auflösungskurven ergibt. Bei Vorelektrolysezeiten von 2 h kann eine Eichgerade zwischen 1 und 10 μg Gold aufgenommen werden. Über Beobachtungen eines Zusammenhanges von Peakpotential und dem Goldgehalt der Lösung wird nicht berichtet.

Wir haben versucht festzustellen, inwieweit die Peakpotentialmessung zur Konzentrationsbestimmung herangezogen werden kann und ob bei Lösungen mit Goldgehalten im Nanogrammbereich die von NICHOLSON diskutierte Abhängigkeit besteht.

Meßergebnisse

Es ist bekannt, daß zur anodischen Voltammetrie von Gold eine halogenidhaltige Lösung vorliegen muß, damit ein anodischer Peak entsteht. Voltammetriert man eine 100 ng Au/ml enthaltende 0,1 M Salzsäure, die außerdem 0,1 M an Kaliumchlorid ist, so erhält man zwei oder manchmal auch drei Auflösungspeaks, deren Peakpotentiale gemessen gegen die gesättigte Ag/AgCl-Elektrode bei etwa 300, 450 und 950 mV liegen.

Sowohl die Peakhöhen als auch die Lage der Peakpotentiale ändern sich wesentlich, wenn die Versuchsparameter geändert werden. Zum Beispiel verschwindet der Peak bei 450 mV ganz, wenn bei einem anderen Potential vorelektrolysiert wird. Die Änderung der Kaliumchloridkonzentration zwischen 0,1 und 1,0 M verbessert die Reproduzierbarkeit der Voltammogramme nicht. Setzt man der salzsauren Goldlösung jedoch Kaliumbromid hinzu, so erhält man nur einen Peak. Offensichtlich wird durch den Bromidzusatz ein anderer d.h. einheitlicherer Auflösungszustand geschaffen als in einer nur Chloridionen enthaltenden Lösung.

Die Höhe des Peaks aus der bromidhaltigen Lösung ist ebenso wie das Peakpotential von der zugesetzten Bromidmenge abhängig. Ein Maximum der Peakhöhe wird in einer 0,2 M Kaliumbromidlösung erreicht. Darüber liegende Bromidkonzentrationen verändern die Peakhöhe nicht mehr, verschieben das Peakpotential aber weiter zu positiveren Werten. Die Verschiebung beträgt im Bereich von 0,1–1,0 M Bromidlösungen 110 mV.

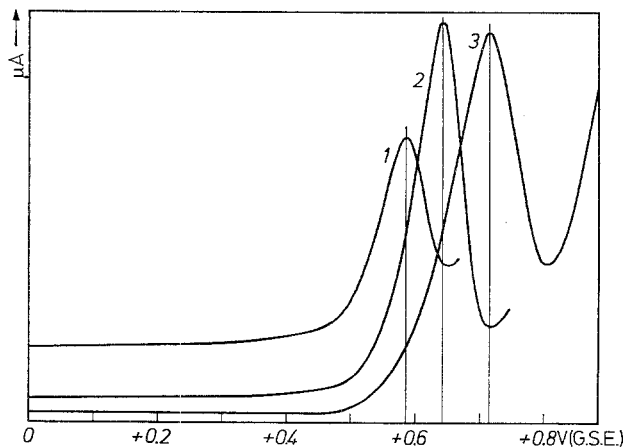


Abb. 1. Peakpotentialverschiebung bei Voltammogrammen von 25 (1), 100 (2) und 500 (3) ng Au/ml. Vorelektrolyse: 5 min bei $-0,5$ V (G.S.E.)

Aufgrund der Ergebnisse dieser Voruntersuchungen wurde für alle Messungen eine 0,2 M Kaliumbromidlösung in 0,1 M Salzsäure als Leitelektrolyt benutzt. Abb. 1 gibt die Voltammogramme aus Lösungen mit 25, 100 und 500 ng Au/ml wieder. Man sieht, daß sich mit zunehmender Konzentration das Peakpotential nach positiveren Werten verschiebt. Die Verschiebung beträgt zwischen der Kurve mit 25 ng/ml und der Kurve mit 500 ng/ml 135 mV. Der Unterschied der Peakhöhen liegt für diese beiden Kurven jedoch bei $15 \mu\text{A}$. Da sich, bedingt durch die experimentelle Anordnung, kleine Stromänderungen besser als kleine Spannungsänderungen messen lassen, sollten Konzentrationsunterschiede über eine

Höhenmessung wesentlich genauer bestimmbar sein als über die Messung der Peakpotentiale.

Zur Überprüfung dieser beiden Möglichkeiten zur Konzentrationsbestimmung wurden Eichkurven zwischen 25 und 1000 ng Au/ml auf-

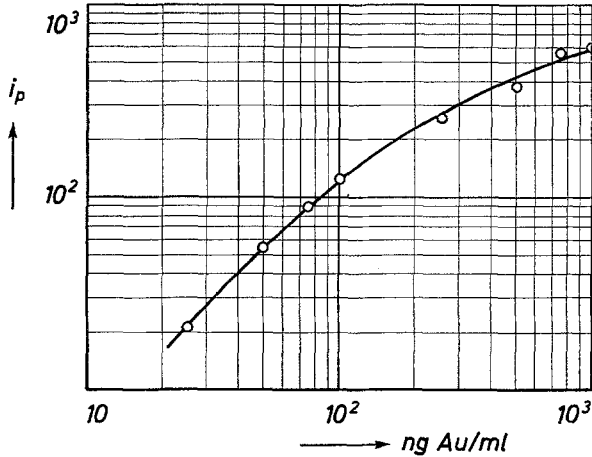


Abb. 2. Abhängigkeit der Peakhöhe von der Konzentration bei der inversvoltammetrischen Goldbestimmung

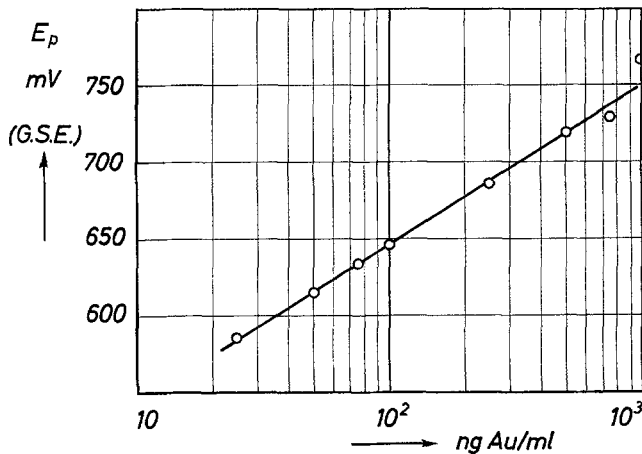


Abb. 3. Abhängigkeit des Peakpotentials von dem Logarithmus der Konzentration bei der inversvoltammetrischen Goldbestimmung

genommen. Der Verlauf der Peakhöhen von der Konzentration des Depolarisators (Abb. 2) ist bis 100 ng Au/ml linear. Die Meßpunkte von 25 bis 500 ng/ml sind Mittelwerte von je 12 Einzelmessungen. Die Werte für 750 und 1000 ng Au/ml wurden aus nur zwei Messungen ermittelt, da

von 750 ng/ml an eine plötzliche Abflachung des Peaks verbunden mit einer Ausbildung von Doppelpeaks auftritt. Die Höhe des Strommaximums ist dann ebenso wie das Peakpotential nicht mehr genau angebar.

Auch im Verlauf der Abhängigkeit des Peakpotentials von der Goldkonzentration (Abb.3) macht sich die ab 750 ng Au/ml auftretende unregelmäßige Kurvenform bemerkbar. Im Bereich zwischen 25 und 500 ng Au/ml besteht jedoch Proportionalität zwischen dem Peakpotential und dem Logarithmus der Konzentration.

Der Vergleich von Abb.2 und 3 läßt beide Meßmethoden annähernd gleichwertig erscheinen. Dieser Eindruck ist jedoch nicht zutreffend, da die Meßpunkte Mittelwerte von 12 Einzelmessungen sind.

Die Größe der Meßwertschwankungen zeigt Abb.4, in der die relativen Standardabweichungen in Abhängigkeit von der jeweiligen Konzentra-

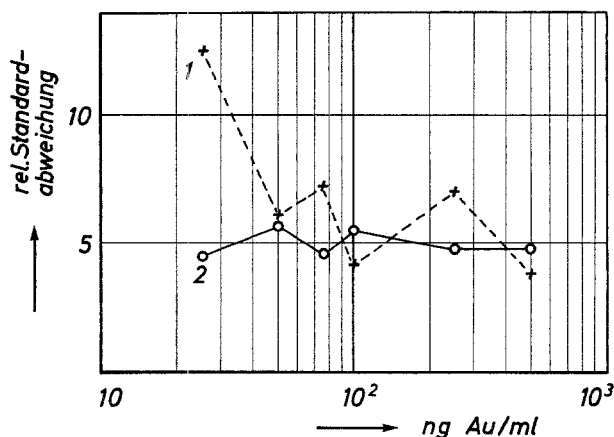


Abb. 4. Änderung der relativen Standardabweichung bei 12 Wiederholungsmessungen in Lösungen zwischen 25 und 500 ng Au/ml (1) Höhenmessungen, (2) Peakpotentialmessungen

tion wiedergegeben sind. Die für die Peakpotentiale gültigen Standardabweichungen (durchgezogene Linie) liegen zwischen 4 und 5% und sind weit weniger Schwankungen unterworfen als die Standardabweichungen bei den Höhenmessungen. Diese liegen zwischen 4 und 12%. Aufgrund dieser Vergleichsmessungen ist es vorteilhafter, die Bestimmung kleiner Goldmengen über die Messung der Peakpotentiale vorzunehmen.

Anstatt die Höhen der Strommaxima auszumessen, wird, besonders bei der Bestimmung sehr kleiner Lösungsgehalte, die von der Stromspannungskurve eingeschlossene Fläche planimetriert. Diese Art der Auswertung ist zeitraubend, besonders dann, wenn der Verlauf der Leerkurve mitberücksichtigt wird. — Wir haben die Auswertung bei den

Voltammogrammen aus der Lösung mit 25 ng Au/ml auch auf diese Weise vorgenommen und bei der Berechnung der Elektrizitätsmengen einen Einelektronenübergang vorausgesetzt. Die berechneten Elektrizitätsmengen sind mit den Höhen- und den Peakpotentialmeßwerten in der Tabelle zusammengestellt.

Tabelle. *Mehrfachbestimmungen aus einer Lösung mit 25 ng Au/ml (Peakhöhen h , Elektrizitätsmengen Q , Peakpotentiale E_p)*

Nr.	h mm	Q μCoul	E_p mV
1.	61	9,81	586
2.	50	8,78	583
3.	56	9,60	585
4.	63	10,25	588
5.	50	8,78	583
6.	56	9,41	585
7.	50	9,25	590
8.	51	9,32	587
9.	51	9,28	585
10.	45	8,58	586
11.	54	9,41	587
12.	42	8,19	587
Mittelwert	50,5	9,22	586
Standardabweichung absolut	6,3	0,56	1,8
relativ	12,5 ^o / _o	6,1 ^o / _o	4,5 ^o / _o

Wegen der Abhängigkeit des Peakpotentials nach der Gleichung

$$E_p = E' + \text{const.} \log c$$

müssen zur Berechnung der relativen Standardabweichung die gemessenen Potentialwerte in die Konzentrationen umgerechnet oder der Eichgeraden entnommen werden.

Aus der Gegenüberstellung geht hervor, daß die Abweichung der Ergebnisse bei der Messung der Elektrizitätsmengen etwa eine Mittelstellung zwischen den Höhen- und den Peakpotentialmessungen einnimmt.

Diskussion

1. Grenzen des Bestimmungsbereiches

In den Abbildungen der Eichfunktionen liegt der erste Meßwert bei einem Lösungsgehalt von 25 ng Au/ml. Kleinere Mengen ließen sich zunächst

nicht bestimmen. Elektrolysiert man unter sonst gleichen Bedingungen eine Lösung mit 10 ng Au/ml, so wird entweder gar kein Signal registriert, oder man erhält einen kleinen deformierten Peak, dessen Höhe im Vergleich zu einem Peak aus einer Lösung mit 25 ng/ml auch nicht annähernd im Verhältnis 25:10 steht. Es scheint, daß bei einer Vorelektrolysedauer von 5 min bei $-0,50$ V und einem Lösungsgehalt von ungefähr 25 ng Au/ml eine untere Bestimmungsgrenze vorliegt, die durch den Bedeckungszustand der Elektrodenoberfläche bestimmt ist. Zur Analyse von Lösungen unter 25 ng Au/ml muß die Vorelektrolysedauer verlängert werden. Dann gilt aber nicht mehr — und das ist hier das wesentliche — die gleiche Potential-Konzentrationsabhängigkeit in Abb. 3, sondern eine ebenfalls linear verlaufende aber gegenüber der in Abb. 3 etwas verschobene Abhängigkeit.

Enthält die Goldlösung 10 ng/ml, so muß 10 min vorelektrolysiert werden, um einen Peak mit einer $0,5 \mu\text{A}$ entsprechenden Höhe zu erhalten. Kür-

zere Elektrolysezeiten lassen keinen Peak erscheinen. Bei Lösungen mit nur 1 ng Au/ml ist die Mindestelektrolysezeit 20 min. Nach einer Vorelektrolysezeit von 1 h erreicht das Strommaximum eine Höhe von ungefähr 0,1 μ A.

Vorelektrolysezeiten von 1 h oder mehr sind für den praktisch arbeitenden Analytiker kaum von Interesse. Vertretbar ist jedoch eine Vorelektrolysezeit von 5 min und für diese Zeit liegt die untere Bestimmungsgrenze bei etwa 25 ng Au/ml.

Von Interesse ist ferner, daß es nicht nur eine untere Bestimmungsgrenze, sondern auch eine Grenze für höher konzentrierte Lösungen gibt. Sie liegt bei einer Vorelektrolysedauer von 5 min bei etwa 750 ng Au/ml. Bei dieser und bei höheren Konzentrationen tritt eine starke Verbreiterung und Abflachung der anodischen Stromspannungskurve auf. Außerdem entstehen Doppelpeaks. Zur Analyse von Lösungen mit etwa 1000 ng Au/ml muß deshalb die Vorelektrolysedauer auf ungefähr 2 min verkürzt oder die Lösung verdünnt werden, um einen anodischen Peak der üblichen Form zu erhalten.

2. Bedeckungszustand der Elektrode und Potentialabhängigkeit

Die Tatsache, daß man nur in einem begrenzten Konzentrationsbereich analytisch gut auswertbare Auflösungskurven erhält, weist auf einen Zusammenhang von Lösungskonzentration und dem Bedeckungszustand der Elektrodenoberfläche hin. Die Ansichten über den Bedeckungszustand einer Elektrode bei inversvoltammetrischen Messungen gehen noch auseinander. Wahrscheinlich geworden ist jedoch durch die Untersuchungen von NICHOLSON [4] und PERONE [5], daß sich auf der Elektrode eine Schichtung mit verschiedenen Auflösungsseigenschaften ausbildet. VASSOS u. MARK jr. [9] bestätigen diese Annahme durch Versuche bei der Abscheidung und Wiederauflösung von Kupfer auf einer Elektrode aus pyrolytischem Graphit. Die zu Beginn der Vorelektrolyse abgeschiedene Kupferschicht ist, wie sich aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen ergibt, gleichmäßig in kleinen etwa gleich großen Partikelchen über die ganze Elektrodenoberfläche verteilt. Für die darauffolgende Schicht trifft das nicht mehr zu. Sie ist auf ihrer Unterlage, der „monatomaren“ Schicht, auf Aktivzentren verteilt und besitzt ein leichteres Auflösungsvermögen. Als Folge des verschiedenen Bindungszustandes der beiden Schichten treten mehrere Auflösungspeaks bei verschiedenen Potentialen auf.

Der tatsächliche Bedeckungszustand ist deshalb kaum einheitlich zu beschreiben. ROGERS u. STEINBY [7] geben die Nernstsche Gleichung in einer modifizierten Form an, die den unvollständigen Bedeckungszustand bei der Abscheidung aus sehr verdünnten Lösungen berücksichtigt. NICHOLSON [4] hat den anodischen Auflösungsverlauf bei linearer

Spannungssteigerung diskutiert unter der Voraussetzung, daß Monoschichten oder noch kleinere Metallmengen gelöst werden. Das Peakpotential kann dabei durch das Produkt βt_{\max} beschrieben werden, wenn $\beta = \alpha nF/RT$ und t_{\max} die Zeit ist, die ausgehend vom Startpotential E_i für i annähernd gleich Null bis zum Erreichen des Strommaximums verstrichen ist. Zwischen β und dem an der Elektrode herrschenden Konzentrationsverhältnis von abgeschiedener Metallmenge und der Lösungskonzentration und der dimensionslosen Größe H besteht die Beziehung:

$$H = \frac{m^0}{A c^0} \left(\frac{\alpha nF/RT}{\pi D} \right)^{1/2}$$

Hierin ist mit der von NICHOLSON benutzten Nomenklatur:

- m^0 = die abgeschiedene Metallmenge in Grammatom;
- c^0 = die korrigierte Konzentration der Analysenlösung in Mol/ml;
- A = die Elektrodenoberfläche in cm^2 ;
- D = der Diffusionskoeffizient in cm^2/sec ;
- α = die Spannungssteigerungsgeschwindigkeit in V/sec.

Die Bedeutung der übrigen Größen aus dem Nernstschen Faktor ist bekannt.

Trägt man βt_{\max} gegen den Logarithmus von H auf, so resultiert eine geradlinige Abhängigkeit, solange H nicht kleiner als eins wird. Bei der

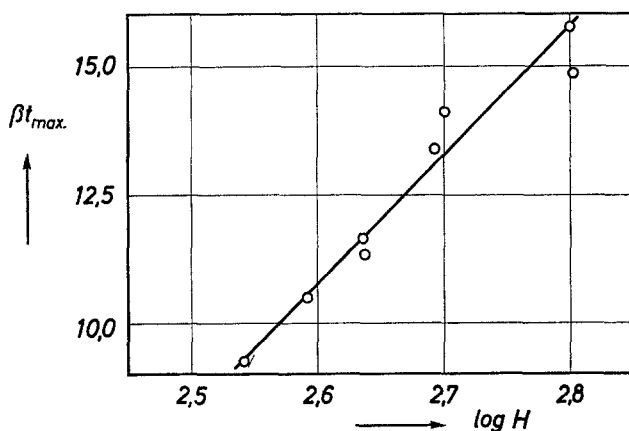


Abb. 5. Abhängigkeit des mit dem Peakpotential vergleichbaren βt_{\max} vom Logarithmus der konzentrationsproportionalen Größe H (Erläuterung im Text)

Bestimmung von Silber aus 10^{-6} bis 10^{-4} M Lösungen ist die Abhängigkeit gut erfüllt, wie NICHOLSON gezeigt hat. Bei den Meßergebnissen von Kupfer und Blei ist die Übereinstimmung weniger gut.

Abb. 5. gibt den Zusammenhang von βt_{\max} und dem Logarithmus von H für die Goldbestimmung wieder. Die Zeit t_{\max} bis zum Peakpotential

wurde vom Startpotential $+0,35\text{ V}$ ($t = 0$) aus gemessen. Für den Diffusionskoeffizienten von Gold(I)-ionen wurde $1 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{sec}$ angenommen.

Die Linearität der Abhängigkeit ist im großen und ganzen gewahrt. Stärkere Abweichungen treten von etwa 250 ng/ml auf. Für diese und höher konzentrierte Lösungen treffen aber die Voraussetzungen für die Gültigkeit einer linearen Proportionalität von βt_{max} und dem Logarithmus von H nicht mehr zu, wie sich aus einer Überschlagsrechnung anhand einer Modellbetrachtung für die Elektrodenbedeckung ergibt. Die Auswertung eines Voltammogrammes aus einer Lösung mit 250 ng Au/ml zeigt, daß $127\text{ }\mu\text{Coul}$ für den Auflösungsvorgang verbraucht werden. Dabei ist nach den Untersuchungen von GRUBE u. Mitarb. [1] angenommen, daß bei der Auflösung von Gold in einer bromidhaltigen Lösung nur Gold(I)-ionen entstehen. Die Elektrizitätsmenge von $127\text{ }\mu\text{Coul}$ ist aber schon doppelt so groß wie sie zur Auflösung einer monoatomaren Goldschicht auf einer geometrischen Oberfläche von $0,338\text{ cm}^2$ erforderlich wäre. Diese beträgt $61,5\text{ }\mu\text{Coul}$ entsprechend einer Goldmenge von 126 ng . Nimmt man für den Rauigkeitsfaktor der Elektrodenoberfläche gleich zwei an, so sind ungefähr 250 ng für eine monoatomare Bedeckung notwendig. Dieser Wert entspricht etwa dem experimentellen Ergebnis.

Es ist klar, daß Überschlagsrechnungen aufgrund von Modellvorstellungen nur in begrenztem Maße zutreffende Ergebnisse liefern können. Sie erlauben jedoch eine Teilinterpretation eines im einzelnen nicht überschaubaren Vorganges. Der Auflösungsvorgang bei der inversen Voltammetrie sehr kleiner Substanzmengen wird nicht nur durch den sich zeitlich ändernden Bedeckungszustand der Elektrodenoberfläche kompliziert, sondern natürlich auch durch die Vielzahl der möglichen nachgelagerten Reaktionen. Von diesen werden besonders die Adsorptionseffekte zu berücksichtigen sein, wenn mit Kohleelektroden voltammetriert wird.

Experimenteller Teil

Gerät und Elektroden. Die Messungen wurden in der üblichen voltammetrischen Anordnung mit einem Polarographen der Fa. Metrohm, Typ E 261, ausgeführt. Arbeitselektrode war eine Kohlepaste-Elektrode in der von MONIEN, SPECKER u. ZINKE [3] beschriebenen Bauweise. Im Unterschied zu früheren Messungen wurde die Kohlepaste nicht mit Nujol, sondern mit Paraffinöl (Paraffin flüssig für Spektroskopie, Merck) hergestellt. Dabei wurden $5\text{ g RW B-Spektralkohlepulver}$ mit 1 ml Paraffinöl gründlich vermenget. Versuche mit Mischungen aus 5 g Kohlepulver und $1\text{--}3\text{ ml Paraffinöl}$ zeigten, daß 1 ml Paraffinöl ausreicht, um eine fast trocken erscheinende Masse zu erhalten, die sich vorzüglich pressen und glattstreichen läßt. Mehr als 1 ml Paraffinöl vermindert oder erhöht die Höhe eines Strommaximums nicht wesentlich, läßt aber die Paste zu plastisch werden, so daß beim Glattstreichen gewölbte Oberflächen entstehen. Es sei hier empfohlen, zum Glatt-

streichen der Elektrodenoberfläche einen Hornspatel zu benutzen, dessen abgerundete Kante sich zum Glätten der Oberfläche besser bewährt hat als die scharfe Kante eines Metallspatels.

Bezugsselektrode war eine Ag/AgCl-Elektrode (G.S.E.) der Fa. Metrohm, Typ EA 420 in gesätt. Kaliumchloridlösung. Die Bezugsselektrode befand sich in dem Heber EA 676, dessen bis zum Schliff reichender unterer Teil mit einer Agar-Agar-Kaliumnitratmischung ausgefüllt war. Die Agarmischung wurde durch Lösen von 1,5 g Agar-Agar in 50 ml siedendem Wasser und Eintragen von 5 g Kaliumnitrat hergestellt und noch im flüssigen Zustand in den unteren Teil des Hebers eingegossen.

Lösungen und Entlüftung. Die Goldstammlösung mit einem Goldgehalt von 1,0 mg/ml in 0,1 M Salzlösung wurde durch Lösen von Tetrachlorogoldsäure in Salzsäure, Abdampfen der Lösung und Aufnahme des Rückstandes in 0,1 M Salzsäure hergestellt. Alle Lösungen mit einem Goldgehalt unter 10 $\mu\text{g/ml}$ wurden unmittelbar vor den Messungen angesetzt. Als Leitelektrolyt diente eine 0,2 M Kaliumbromidlösung in 0,1 M Salzsäure. — Der Einfluß des im Elektrolyten gelösten Sauerstoffs ist gering. Eine Entlüftungszeit von 5 min ist ausreichend.

Potential und Dauer der Vorelektrolyse. Die Abhängigkeit der Höhe und der Lage des Strommaximums von dem Potential und der Dauer der Vorelektrolyse wurde mit einer 100 ng Au/ml enthaltenden Lösung im Potentialbereich zwischen $-0,1$ und $-0,6$ V (G.S.E.) und zwischen 2 und 30 min geprüft. Ein Maximum der Peakhöhen wird bei $-0,4$ bis $-0,5$ V erreicht. Die Peakhöhen sind der Dauer der Vorelektrolyse bis zu etwa 10 min linear proportional. Bei Elektrolysezeiten größer als 10 min tritt eine Abflachung der Höhen-Zeitkurve ein. Das Peakpotential ist im Zeitintervall zwischen 2 und 30 min dem Logarithmus der Vorelektrolysedauer proportional.

Ausführung. Die schwach salzsaure Goldlösung wird mit dem Leitelektrolyten aufgenommen und auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Bei Lösungsgehalten zwischen 25 und 500 ng Au/ml werden 10 ml dieser Lösung 5 min mit Stickstoff entlüftet und 5 min bei $-0,50$ V (G.S.E.) in gerührter Lösung vorelektrolysiert. Nach dem Abschalten des Rührers wird das Elektrodenpotential auf $+0,350$ V eingestellt und nach einer Wartezeit von 30 sec die Stromspannungskurve aufgenommen. Nachdem die Kurve geschrieben worden ist, wird der Spannungsablauf an einer passenden Stelle unterbrochen und der waagerechte Abstand von dieser Stelle bis zum Peakpotential ausgemessen. Durch Umrechnung erhält man einen Wert für das Peakpotential. Die Abstandsmessung vom Startpotential aus vorzunehmen ist weniger zweckmäßig, da infolge einer manchmal auftretenden Verzögerung des Papiervorschubs der geschriebene Kurvenanfang mit $t = 0$ nicht übereinstimmt.

Zusammenfassung

Die inversvoltammetrische Bestimmung von 25–500 ng Au/ml kann mit einer relativen Standardabweichung von 5% ausgeführt werden, wenn als konzentrationsproportionale Größe das Peakpotential gemessen wird. Die Bestimmungen werden mit einer Kohlepaste-Elektrode in einer 0,2 M Lösung von Kaliumbromid in 0,1 M Salzsäure nach einer Vorelektrolysedauer von 5 min bei $-0,50$ V (G.S.E.) ausgeführt. Der Bestimmungsbereich läßt sich auf 1 ng/ml erweitern, wenn mindestens 20 min vorelektrolysiert wird. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist bei den Peakpotentialmessungen größer als bei der Messung der Peakhöhen oder des integrierten Auflösungsstromes. Es wird gezeigt, daß die

von NICHOLSON diskutierte Abhängigkeit hinsichtlich des Zusammenhanges von Peakpotential und der konzentrationsabhängigen Größe H auch für die anodische Auflösung kleiner Goldmengen gilt.

Ich danke Fräulein ELVIRA STEINBISS und Herrn Chem. Ing. K. ZINKE für ihre Mitarbeit.

Literatur

1. GRUBE, G., T. MORITA, J. HELFER u. H. BÄRMANN: Z. Elektrochem. **38**, 117 (1952).
2. JACOBS, E. S.: Anal. Chem. **35**, 2112 (1963); vgl. diese Z. **210**, 58 (1965).
3. MONIEN, H., E. SPECKER u. K. ZINKE: diese Z. **225**, 342 (1967).
4. NICHOLSON, M. M.: J. Am. Chem. Soc. **79**, 7 (1957); vgl. diese Z. **172**, 52 (1960).
5. PERONE, S. P.: Anal. Chem. **35**, 2091 (1963); vgl. diese Z. **210**, 58 (1965).
6. RANGLES, J. E. B.: Trans. Faraday Soc. **44**, 327 (1947).
7. ROGERS, L. B., and A. F. STEHNEY: J. Electrochem. Soc. **95**, 25 (1949).
8. ŠEVČIK, A.: Collection Czech. Chem. Commun. **13**, 349 (1948); vgl. diese Z. **135**, 40 (1952).
9. VASSOS, B. H., and H. B. MARK jr.: J. Electroanal. Chem. **13**, 1 (1967).
10. YOSHIMORI, T., M. ARAKAWA, and T. TAKEUCHI: Talanta **12**, 147 (1965).

Dr. H. MONIEN

Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie
4600 Dortmund, Bunsen-Kirchhoff-Straße 11

On the Unusual Fluorescence X-Ray Intensity Variation in Some Aluminium and Magnesium Alloys

K. HIROKAWA and A. SAITO

The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai, Japan

Received March 25, 1967

Summary. The unusual fluorescence X-ray intensity variation in some aluminium and magnesium alloys was investigated. It was confirmed that the phenomenon occurred when the primary crystals having differences in mass absorption coefficients for the fluorescence X-ray of the elements to be analyzed precipitate on both sides of the eutectic point. A simple model of an eutectic alloy was employed for the calculation. The phenomenon should be considered in the fluorescence X-ray analysis of alloys such as silicon in silmine, aluminium in alnico and others.

Introduction

In the fluorescence X-ray analysis of aluminium-silicon alloys, the intensity of the Si $K\alpha$ line varies unusually at the eutectic point of 11.7% of silicon [4,5]. As the reason of this phenomenon the effect of an oxide film [4] and that of grain size [5] were reported. The former reason, however, has already been denied. Moreover, the latter reason is not perfectly conclusive because of previous researches, especially the study