

Vorwort

zur 1. Auflage

Im Laufe der vergangenen Jahre sind auf galvanischem Wege mehr als 200 verschiedene Legierungssysteme abgeschieden worden (1). Daß ein großer Teil von ihnen bis heute noch keine breitere Anwendung gefunden hat, dürfte hauptsächlich darin begründet sein, daß die Badführung bisweilen Schwierigkeiten bereitet und daß sich Legierungselektrolyte normalerweise analytisch weit schwerer überwachen lassen als herkömmliche Bäder für Reinformetalle. Ähnliches gilt für die analytische Untersuchung der abgeschiedenen Schichten, die oftmals nur aus geringsten Substanzmengen bestehen.

Als analytische Kontroll- und Untersuchungsmethoden sind inzwischen eine ganze Reihe teilweise komplizierter und auch extrem genau arbeitender Nachweis- und Bestimmungsverfahren bekannt und in die Praxis eingeführt worden. So lassen sich abgeschiedene Schichten nicht nur mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde oder der Röntgenfluoreszenzanalyse sondern auch mit Elektronenspektrometern und anderen aufwendigen Geräten untersuchen. Ähnliches gilt für die Prüfung der Bäder. Auch weniger aufwendige Verfahren, wie z.B. die Emissionsspektroskopie, die Atom-Absorptions-Spektroskopie oder die Spektralfotometrie bedingen immer noch einen erhöhten apparativen und experimentellen Aufwand, der nicht jedem Kleinunternehmen möglich ist.

Um diesem Mangel abzuhelpfen, haben wir uns die Aufgabe gestellt, für alle wesentlichen galvanisch oder stromlos abscheidbaren Legierungssysteme geeignete analytische Bestimmungsverfahren anzugeben. Besonderes Gewicht wurde dabei auf Verfahren gelegt, die mit relativ einfachen Mitteln durchführbar und so auch dem Kleinbetrieb zugänglich sind. Außerdem sollten sie möglichst exakte und zuverlässige Ergebnisse liefern und keinen allzu großen Zeitaufwand erfordern, was besonders für laufende Badkontrollen von Bedeutung ist. Aus der Vielzahl der möglichen und gängigen Verfahren wurde unter diesen Aspekten eine Auswahl getroffen. Die in den einzelnen Kapiteln behandelten Methoden sind in unseren Laboratorien erprobt oder teilweise auch ausgearbeitet worden. Letzteres trifft besonders auf die instrumentellen Verfahren zu. Bei den naßchemischen Methoden wurden chelatometrische Titrationen bevorzugt. Verfahren dieser Art haben sich in den letzten Jahren immer mehr in der Alltagspraxis der analytischen Laboratorien eingebürgert. Jedem behandelten Legierungssystem wurde ein zusammenfassender Überblick über die Eigenschaften und Einsatzgebiete der Überzüge sowie über die wichtigsten Badzusammensetzungen vorangestellt.

Die Anwendung zerstörungsfrei arbeitender Verfahren bei der Schichtanalyse wird in speziellen Kapiteln behandelt. Die jeweils zu beachtenden Besonderheiten dieser Methoden und ihr bevorzugtes Einsatzgebiet werden eingehend erläutert. Die Spurenanalyse und die Ermittlung und Bestimmung von Badzusätzen mittels instrumenteller Analysenmethoden wird an typischen Beispielen besprochen. Im Tabellenanhang sind schließlich die wichtigsten benötigten Konstanten, Meßgrößen und Umrechnungsfaktoren sowie eine Zusammenstellung gebräuchlicher Ätzlösungen, Indikatoren und organischer Badzusätze aufgeführt.

Da unseres Erachtens auf dem beschriebenen Sektor bisher noch keine zusammenfassende Darstellung vorliegt, hoffen wir, mit dem vorliegenden Band nicht nur dem hauptberuflichen Analytiker in Labor und Betrieb, sondern vor allem auch den zahlreichen Technikern in der

Galvanoindustrie und den anwendungstechnischen Bereichen einen Leitfaden an die Hand zu geben, nach dem sich die jeweils erforderlichen Analysen schnell und genau durchführen lassen.

Daß bei der Zusammenfassung dieses relativ neuen und bisher noch unbearbeiteten Gebietes sicherlich noch manche Lücken offengeblieben sind und auch Verbesserungen erforderlich werden dürften, ergibt sich aus der Natur der Sache. Die Autoren sind deshalb für jede Anregung in diesem Sinne dankbar.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Beschreibung von Verfahren und Erzeugnissen ohne Rücksicht darauf erfolgte, ob Patentschutz besteht bzw. beantragt wurde.

Ulm, 1975

Die Autoren

Vorwort zur 2. Auflage

Die Neuauflage eines Buches liefert normalerweise Autor und Verleger den nachträglichen Berechtigungsnachweis für die Erstauflage. Im vorliegenden Fall bietet sie jedoch vor allem die Möglichkeit, erforderliche Klarstellungen, Erweiterungen und vor allem auch Aktualisierungen vorzunehmen. Dies ist immer dann von Nutzen, wenn sich das Buch mit der inhaltlichen Gliederung und Erstellung einer bis dahin noch nicht bearbeiteten und in Entwicklung befindlichen technischen Materie befaßt.

Daß die galvanische Legierungsabscheidung und damit auch die Badüberwachung und die Schichtanalyse in den letzten Jahren im Zeichen der zunehmenden Rohstoffverknappung und der Suche nach Ersatzwerkstoffen weiter an Bedeutung gewonnen hat, war ein Grund mehr, die vorliegende Neuauflage zu komplettieren. Unter diesem Gesichtspunkt wurden auch weitere Goldlegierungen und dekoratives Nickel-Eisen sowie Nickel-Kupfer-Phosphor, Nickel-Zink, Zinn-Wismut oder auch Nickel-Dispersionsschichten, um nur einige zu nennen, zusätzlich aufgenommen. Auch neuere Untersuchungsverfahren, wie die in der Galvanotechnik immer mehr zum Durchbruch gelangende Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie oder modernisierte Gerätetypen für Instrumental-Verfahren, die die bisher eingesetzten Anlagen ablösen, wurden berücksichtigt.

Gleichlaufend dazu wurde die Literaturübersicht mit jetzt mehr als 1000 Zitaten vervollständigt und dem letzten Stand angepaßt. Daß diese Komplettierung und Aktualisierung zu einer wesentlichen Erweiterung des Buchumfangs geführt hat, war allerdings unvermeidlich. Die Autoren hoffen aber, mit dieser 2. Auflage, die auch in den anwendungstechnischen Teilen merkliche Ergänzungen erfahren hat, dem Benutzer nun eine abgerundete und lückenlose Darstellung dieses technischen Wissensbereichs vorlegen zu können.

In der jetzigen Form sollte das Werk nicht nur dem Analytiker in Labor und Betrieb, sondern auch all denen, die an Legierungen und deren Abscheidung ganz allgemein interessiert sind, Information und Arbeitshilfe sein.

Allen Fachkollegen, die durch Kritiken, Anregungen oder Diskussionen zum Gelingen des Vorhabens beigetragen haben, sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Ulm, 1982

Die Autoren

III. Cadmium-Legierungen

1. Cadmium-Zink-Legierungen

Überzüge aus Cadmium-Zink-Legierungen, die mehr als 80% Cadmium enthalten, ergeben für Eisen und Stahl einen guten Korrosionsschutz, der besser ist als der des reinen Cadmiums. Durch ihre hohe Salzwasserbeständigkeit sind sie besonders für solche Geräteteile geeignet, die einer maritimen Atmosphäre ausgesetzt sind (5).

Zur Erzielung gleichmäßig dicker und einheitlich zusammengesetzter Überzüge werden alkalische Cyanidelektrolyte bevorzugt. Sulfat- und Sulfamatbäder haben bisher nur geringere Bedeutung erlangt. Für die Abscheidung dichter Niederschläge haben sich Elektrolyte bewährt, deren relatives Metallkonzentrationsverhältnis im Bad, ausgedrückt in Gramm-äquivalenten Cadmium : Zink = 3 : 1 beträgt. Typische Basiselektrolyte haben folgende Zusammensetzung:

Elektrolyte zur Abscheidung von Cadmium-Zink-Legierungen

Kaliumtetracyanocadmat	$K_2[Cd(CN)_4]$	94 - 369 g/l
Kaliumtetracyanozincat	$K_2[Zn(CN)_4]$	19 - 32 g/l
Kaliumcyanid	KCN	49 - 98 g/l
Kaliumhydroxid	KOH	17 - 28 g/l

1.1 Badanalyse

Für die Überwachung von Cadmium-Zink-Elektrolyten ist vor allem die Kontrolle der Schwermetallgehalte wichtig, da diese naturgemäß die Zusammensetzung der resultierenden Schichten beeinflussen. Da jedoch auch eine Erhöhung der Hydroxidkonzentration im Bad zu Schichten höheren Zinkgehalts und eine Erhöhung des Gehaltes an freiem Cyanid zu größeren Cadmiumgehalten im Überzug führen, kommt einer regelmäßigen Analyse dieser Bestandteile ebenfalls große Bedeutung zu. Außerdem muß von Zeit zu Zeit eine Kontrolle des Carbonatgehaltes durchgeführt werden, da sich, wie alle cyanidischen Bäder, auch Cadmium-Zink-Elektrolyte durch Aufnahme von Kohlendioxid aus der Luft im Laufe der Zeit mit Carbonat anreichern, wodurch Alkalität und Leitfähigkeit des Bades verändert werden.

Die Ermittlung der Gehalte an Cadmium und Zink erfolgt am besten durch eine komplexometrische Titration. Weitere Möglichkeiten zu einer direkten Cadmiumbestimmung in Gegenwart von Zink, auf die hier aber nur hingewiesen werden soll, bestehen in einer Ausfällung mit β -Naphthochinolin (6) bzw. in einer Elektrolyse aus essigsaurer acetatgepufferter Lösung (7).

Die Bestimmung von Cyanid, Hydroxid und Carbonat wird wie bei den Bronze- bzw. Messingbädern vorgenommen, so daß hier auf detaillierte Arbeitsvorschriften für diese Bestandteile verzichtet werden kann.

1.1.1 Bestimmung von Cadmium und Zink

Grundlage:

Nach Zerstörung der Cyanide durch Erhitzen mit Salpetersäure wird die Summe von Cadmium und Zink in schwach alkalischer Lösung komplexometrisch gegen Eriochromschwarz T als Indikator bestimmt. Anschließend wird Cadmium durch Fällung mit Natriumdiäthylthiocarbaminat maskiert und die dadurch freigesetzte, dem Cadmium äquivalente Titriplex-Menge mit 0,1 M Magnesiumsulfatlösung titriert (8) - (10), (737).

Reagenzien:

- 1) Salpetersäure 65%, z.A.
- 2) Natronlauge: 5 g Natriumhydroxid-Plättchen z.A. werden zu 100 ml gelöst.
- 3) Pufferlösung pH 10: 54 g Ammoniumchlorid z.A. werden in 200 ml Wasser gelöst. Danach fügt man 350 ml Ammoniaklösung 25% z.A. zu und verdünnt zu einem Liter.
- 4) Eriochromschwarz T: 10 mg Eriochromschwarz T werden in einer Reibschale mit 1 g Natriumchlorid krist. z.A. staubfein zerrieben.
- 5) 0,1 M Titriplex III-Lösung (Merck)
- 6) Natriumdiäthylthiocarbaminatlösung: 50 g Natriumdiäthylthiocarbaminat z.A. werden zu einem Liter gelöst.
- 7) 0,1 M Magnesiumsulfatlösung: 24,648 g Magnesiumsulfat z.A. werden zu einem Liter gelöst.

Ausführung:

Je nach den zu erwartenden Cadmium- und Zinkmengen werden 1,0 oder 2,0 ml des Elektrolyten in einem 300 ml-Erlenmeyerkolben mit 5 ml Salpetersäure 1) versetzt und unter einem gut ziehenden Abzug zur Zerstörung der Cyanide einige Minuten lang gekocht. Danach werden 100 ml Wasser zugefügt und die Lösung durch tropfenweise Zugabe von Natronlauge 2) annähernd neutralisiert. Nach Zugabe von 10 ml Pufferlösung pH 10 3) und einer Spatelspitze Eriochromschwarz T 4) wird dann mit 0,1 M Titriplex III-Lösung auf den Farbumschlag von Rot nach Blau titriert. Der Verbrauch sei A ml; er entspricht der Summe von Cadmium und Zink. Danach werden 50 ml Natriumdiäthylthiocarbaminatlösung 6) zugegeben, wobei der entsprechende Cadmiumkomplex gebildet wird. Das dadurch freigesetzte Titriplex wird daraufhin mit 0,1 M Magnesiumsulfatlösung 7) bis zum Farbumschlag von Blau nach Rot titriert. Der Verbrauch hierfür sei B ml, er entspricht dem Cadmiumgehalt der Probe.

Berechnung:

$$\begin{aligned}
 & 1 \text{ ml } 0,1 \text{ M Titriplex III-Lösung} = \\
 & 1 \text{ ml } 0,1 \text{ M Magnesiumsulfatlösung} \\
 & = 11,240 \text{ mg Cd} = 6,537 \text{ mg Zn}
 \end{aligned}$$

Bei einer 1,0 ml-Probe:

$$\begin{aligned}
 B \cdot 11,240 & = \text{g/l Cd} \\
 (A-B) \cdot 6,537 & = \text{g/l Zn}
 \end{aligned}$$

Bei einer 2,0 ml-Probe:

$$\begin{aligned}
 B \cdot 5,620 & = \text{g/l Cd} \\
 (A-B) \cdot 3,2685 & = \text{g/l Zn}
 \end{aligned}$$

XI. Instrumentelle Analysenverfahren

In den vorangegangenen Kapiteln wurden ausschließlich titrimetrische und gravimetrische Analysenverfahren beschrieben, die ohne großen apparativen Aufwand in jedem analytischen oder galvanotechnischen Laboratorium ausgeführt werden können. Das Streben nach Rationalisierung durch schnellere Durchführung qualitativer und quantitativer Analysen bei gleichzeitiger Steigerung der Genauigkeit und die immer mehr in den Vordergrund rückende Notwendigkeit, auch Nebenbestandteile und Spurengehalte genau zu analysieren, haben dazu geführt, daß auch physikalisch-chemische und physikalische Verfahren in zunehmendem Maße Eingang in die chemische Analytik gefunden haben (411). Voraussetzung für ihre Anwendung ist naturgemäß das Vorhandensein der dazu notwendigen apparativen Ausrüstungen, die von einfachen Anordnungen wie z.B. zur potentiometrischen Analyse im Wert von einigen Hundert DM bis zum vollautomatisierten elektronischen Analysenautomaten z.B. dem Röntgenfluoreszenz-Quantometer im Wert von einigen Hunderttausend DM reichen kann.

Während eine ganze Anzahl physikalischer Instrumentalmethoden, wie Potentiometrie, Fotometrie, Atom-Absorptions-Spektroskopie heute bereits zur Standardausrüstung vieler galvanotechnischer Betriebe gehören, sind die wirtschaftlich und technisch sehr aufwendigen Verfahren, die speziell zur Untersuchung dünner Schichten und extrem geringer Spurenbestandteile eingesetzt werden, meist nur in Großbetrieben oder Forschungsinstituten zu finden. Trotzdem werden auch solche Analysenmethoden im Rahmen dieses Buches beschrieben, um auf diese Weise dem Leser als Entscheidungshilfe die notwendigen Informationen zu vermitteln, wann solche Untersuchungsverfahren zweckmäßig und nutzbringend sein können. Je nach vorliegendem Problem kann auch der Einsatz mehrerer instrumenteller Verfahren erforderlich werden. Wenn die hier beschriebenen aufwendigen apparativen Verfahren im Einzelfall nicht zugänglich sind, kann durch Inanspruchnahme der anwendungstechnischen Abteilungen der Gerätehersteller oder spezieller Institute (z.B. *Battelle-Institut*) meist auch von kleineren galvanischen Betrieben und Abteilungen im Lohnauftragsverfahren die gewünschte Information für vergleichsweise niedrige Kosten beschafft werden.

Bis auf die Potentiometrie, die in erster Linie zur Endpunktindikation titrimetrischer Analysen und zur pH-Messung eingesetzt wird, sind fast alle anderen im folgenden beschriebenen Methoden spezielle Mikroverfahren zur Bestimmung kleiner und kleinster Gehalte an Nebenbestandteilen und von Spuren oder geringsten Substanzmengen, beispielsweise extrem dünner Legierungsschichten. Ihre Anwendung zur Bestimmung der Hauptbestandteile in Legierungsbädern und -schichten ist meist nur dann sinnvoll, wenn größere Analysenserien vorliegen oder ein weitgehend automatisierter Arbeitsablauf gewünscht wird. Dann kann beispielsweise auch die Atom-Absorptions-Spektroskopie zur Ermittlung der Hauptbestandteile oder die Fotometrie zur kontinuierlichen Überwachung weitgehend selbständig verlaufender Abscheidungsprozesse mit Vorteil eingesetzt werden.

Es existiert kaum ein anderer analytischer Teilbereich, der sich durch ständige Verbesserungen und Neuentwicklungen der apparativen Ausrüstungen und der Methodik so schnell weiterentwickelt wie gerade die instrumentellen Analysenverfahren. So können Nachweisgrenzen oft schon nach wenigen Jahren um Größenordnungen überholt sein. Auch Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Verfahren werden laufend verbessert. Aus diesem Grunde wurde bei der Beschreibung der verschiedenen Instrumentalverfahren auch mehr Wert auf das Verfahrensprinzip als auf die Ausstattung und Handhabung der verschiedenen

im Handel erhältlichen Geräte gelegt. Über Detailfragen informieren ausführliche Prospekte der Gerätehersteller. Alle hier aufgeführten Apparaturen sind außerdem nur beispielhaft vorgestellt. Selbstverständlich lassen sich für alle Untersuchungen auch gleichwertige Geräte anderer Herstellerfirmen einsetzen.

1. Potentiometrie

1.1 Grundlagen und Verfahrensprinzip

Als Potentiometrie bezeichnet man praktisch alle Potential- oder Spannungsmessungen im Gebiet von Niederspannungen bis etwa zu der Größenordnung von Ionisationsspannungen, also bis etwa 20 V. Hierzu gehören die Bestimmungen von galvanischen Potentialen, von Einzelpotentialen der in wäßrige Lösungen eintauchenden Metallelektroden, von Ionenaktivitäten, zu denen als die bekannteste die pH-Messung zählt und vieles andere mehr. In der analytischen Chemie wird als potentiometrisches Verfahren vor allem aber die Titration einer Lösung unbekannter Konzentrationen bezeichnet, wobei das mit Hilfe geeigneter Instrumente ermittelte Potential die Indikation für den Endpunkt einer Titration darstellt. Durch Potentialänderungen an geeigneten Elektrodensystemen lassen sich auf diese Weise viele Reaktionsendpunkte indizieren, die bei titrimetrischen Bestimmungen auf andere Weise, z.B. mittels Indikatoren nur schwer oder überhaupt nicht möglich wären. Zugleich bietet diese Titrationsart auch günstige Voraussetzungen für einen weitgehend automatisierten Arbeitsablauf, der für die Belange vieler analytischer Laboratorien, nicht zuletzt auch im galvanotechnischen Bereich in steigendem Maße notwendig wird (412), (923) - (926).

Die Möglichkeit, quantitative Analysen mit Hilfe von Potentialmessungen durchzuführen, beruht auf der Erscheinung, daß ein Element, vor allem ein Metall, welches in die Lösung eines seiner Salze eintaucht, dieser Lösung gegenüber ein Potential einnimmt, dessen Größe in gesetzmäßiger Beziehung zu seiner Ionenkonzentration steht. Die Abhängigkeit der gemessenen Spannung E in Volt von der Ionenkonzentration c ist nach *Nernst* durch die Beziehung

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log c$$

gegeben, wobei E_0 das Normalpotential und n die Ladung des Ions bedeuten. Der Wert 0,059 ist auf 25°C bezogen. Die Normalpotentiale von Ionen und Molekülen werden gegen die Normalwasserstoffelektrode gemessen, deren Potential gleich Null gesetzt wurde. Diese Bezugslektrode ist eine mit Platinschwarz bedeckte Platinelektrode, die bei einem atmosphärischen Druck von 760 mm bei 25°C mit Wasserstoff gesättigt ist und die in eine Lösung eintaucht, deren Wasserstoffionenkonzentration $c = 1$ ist. Tabelle 2 zeigt eine Zusammenstellung wichtiger Normalpotentiale (413).

Da Einzelpotentiale als solche nicht direkt bestimmt werden können, ist es notwendig, zwei Systeme Elektrode/Lösung zu einem galvanischen Element zu kombinieren und die dabei auftretende Potentialdifferenz zu messen. Wegen des experimentell schwierigen Arbeitens mit der Normalwasserstoffelektrode werden als Bezugssysteme einfachere Elektroden wie beispielsweise eine Kalomel- oder Silber-Silberchloridelektrode eingesetzt. Letztere besitzt außerdem den Vorteil, daß sie reproduzierbare Potentialmessungen auch bei höheren Arbeitstemperaturen gestattet.

2. Polarographie

2.1 Grundlagen und Verfahrensprinzip

Die Polarographie wird in der chemischen Analyse zur Bestimmung gelöster Stoffe eingesetzt, wobei sich aus der Gestalt von Stromspannungskurven Art und Menge vorwiegend reduzierbarer, in einzelnen Fällen jedoch auch oxidierbarer Bestandteile ermitteln lassen. In der Galvanotechnik findet sie zur qualitativen und vor allem zur quantitativen Analyse von metallischen Badbestandteilen, bestimmten Anionen, organischen Zusätzen und Schichtzusammensetzungen in ständig zunehmendem Maße Verwendung. Besonders auch für die Serienbestimmung von Neben- und Spurenbestandteilen kann sie ausgezeichnete Dienste leisten. Dabei ist unter anderem vorteilhaft, daß in vielen Anwendungsfällen durch eine einzige Bestimmung zugleich mehrere in einer Lösung vorliegende Stoffe simultan ermittelt werden können.

Die heute überwiegend eingesetzten polarographischen Analysenverfahren beruhen auf der inzwischen schon klassischen Gleichspannungsmethode nach *Heyrovsky* (454). Bei diesem Verfahren reagieren die zu untersuchenden gelösten Substanzen elektrochemisch an einer tropfenden Quecksilberkathode durch Elektronenaustausch. Durch stetige Änderung der an die Tropfelektrode angelegten Spannung und durch Registrierung der zugeordneten Ströme ergeben sich dabei Stromspannungsdiagramme, denen die gewünschten analytischen Informationen entnommen werden können. Abb. 15 zeigt ein typisches zweistufiges Polarogramm.

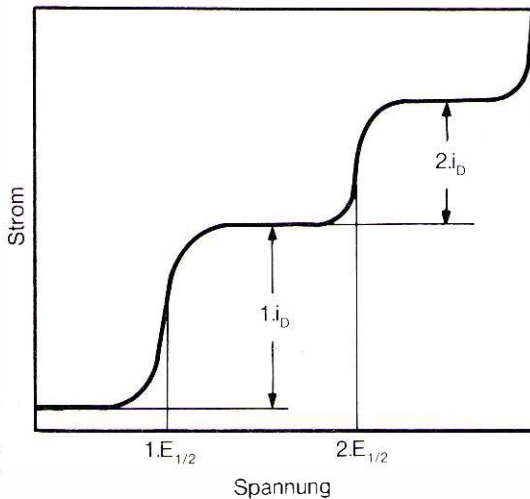


Abb.15: Zweistufige Strom-Spannungskurve nach Aufnahme mit einem Gleichspannungs-Polarographen

$E_{1/2}$ = Halbstufenpotential

i_D = Diffusionsstrom

Darin ist das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ die Spannung, die auf halber Höhe einer Stufe gemessen wird. Sie ist eine für jeden Stoff charakteristische Größe und gestattet nach vorangegangener Eichung qualitative Aussagen. Die gesamte Stufenhöhe wird durch die Stoffkonzentration bestimmt und kann zur quantitativen Auswertung herangezogen werden. Bei der Untersuchung von Mehrstoffsystemen, wie sie z.B. in Legierungsbädern oder in gelösten

Legierungsschichten vorliegen, treten entsprechend der Anzahl der zu bestimmenden Komponenten meist auch mehrere Halbstufenpotentiale auf, die sich überlagern können. Eine solche Kurve erlaubt nur dann eine eindeutige Aussage, wenn sich die Halbstufenpotentiale genügend voneinander unterscheiden. Der Potentialunterschied sollte für qualitative Analysen mindestens 80 bis 100 mV betragen (455).

Für eine quantitative Bestimmung mehrerer Stoffe nebeneinander sollten sich die Halbstufenpotentiale sogar noch deutlicher voneinander unterscheiden, damit ein hinreichendes Auflösungsvermögen gegeben ist. Je nach verwendetem Gerätetyp muß dieser Abstand ≥ 100 mV sein (456).

Eine Unterscheidung kann jedoch auch dann erschwert werden, wenn die Verhältniszahlen der Konzentrationen der Einzelkomponenten relativ groß sind. Als Maß dafür dient der Begriff „Trennvermögen“, unter dem das Konzentrationsverhältnis zweier oder mehrerer Substanzen zu verstehen ist, bei dem eine Stufentrennung gerade noch möglich ist. Bei einem Konzentrationsverhältnis von 10 : 1 ist das Trennvermögen bereits ungenügend und bei 50 : 1 und darüber ist der zweite Stoff selbst qualitativ kaum noch mit Sicherheit erkennbar. Durch diese Begrenzungen ist die Leistungsfähigkeit der klassischen Gleichspannungspolarographie im wesentlichen festgelegt. Ohne Zuhilfenahme komplizierterer Zusatzgeräte und modifizierter Verfahren können auf diese Weise Probelösungen mit Konzentrationen bis zu einigen ppm untersucht werden. Die Genauigkeit der analytischen Bestimmung erreicht in den besten Fällen etwa 1 - 3%.

Für höher entwickelte Verfahren sind Bestimmungen im Bereich zwischen 1 und 0,1 ppm möglich. Für die leistungsfähigsten Techniken, zu denen beispielsweise die Inverspolarographie zählt, werden in Einzelfällen Bestimmungsgrenzen bis herab zu 10^{-5} (vorzugsweise um 10^{-3}) ppm erreicht. Außerdem können bei Spurenbestimmungen unter Anwendung geeigneter Verfahren teilweise auch sehr hohe Überschüsse anderer polarographisch aktiver Substanzen neben dem interessierenden Bestandteil zugelassen werden. Entsprechend der Methode sind, sofern die Überschußkomponente bei positiveren Werten reduziert wird, Überschußverhältnisse bis zu $5 \cdot 10^4$: 1 tragbar und falls die zu bestimmende Spur das positivere Halbstufenpotential aufweist, sogar bis zu 10^7 : 1 (457).

Das Zustandekommen der Stromspannungskurve erklärt sich auf einfache Weise. Die im Polarographiergefäß vorliegenden gelösten Stoffe treten bei verschiedenen, für sie typischen Spannungen an der Quecksilbertropfelektrode in eine elektrochemische Reaktion, indem sie diese durch Elektronenaustausch depolarisieren. Aus dieser Erscheinung ergibt sich dann die qualitative Unterscheidung der in Ionen- oder Molekülform vorliegenden Stoffe. Die zu polarographierende Lösung wird normalerweise immer mit einem Grundelektrolyten relativ hoher Konzentration versetzt, um so das elektrische Feld im Elektrolyten derart stark zu schwächen, daß der fließende Polarographierstrom praktisch nur noch durch die elektrische Umladung derjenigen Ionen oder Moleküle entsteht, die durch Diffusion an die Quecksilberoberfläche der Tropfelektrode gelangen. Tabelle 4 liefert eine größere Anzahl geeigneter Grundelektrolyte, wie sie zur polarographischen Bestimmung galvanischer Bäder und Schichten Verwendung finden können. Sie enthält außerdem Angaben der jeweiligen Halbstufenpotentiale der in der Galvanotechnik üblichen Komponenten für Legierungsbäder und Schichten.

Im einzelnen kann der Vorgang der *Gleichspannungspolarographie* nach dem Prinzipschaltbild in Abb. 16 (457) wie folgt erklärt werden: Die Quecksilbertropfelektrode Tr ist in der Polarographierzelle Z gegenüber einer meist großen unpolarisierbaren Gegenelektrode G_E untergebracht. Die Lösung L enthält neben einem im Überschuß vorhandenen inerten Leitelektrolyten den reduzierbaren (oder in manchen Fällen auch oxidierbaren) Stoff (Depolarisator), z.B. die Metallionen des zu prüfenden galvanischen Bades. Während das Potential der Gegenelektrode bei den in der Polarographie üblichen niedrigen Strömen von meist $< 50 \mu A$ nahezu konstant bleibt, wird von einem geeigneten Generator eine langsam in negativer Richtung zunehmende Gleichspannung an die Tropfelektrode gelegt. Nach Erreichen des