

den mit einer Apparatur hoher Auflösung gemessen. Eine befriedigende Zuordnung der Spektren zu bestimmten Protonen in den Molekülen ist möglich. Die Verschiebungen in den nichtalternierenden Verbindungen sind viel größer als in den alternierenden. Die beobachtete Spinkopplungskonstante ist am größten für den 7-gliedrigen Ring und am kleinsten für den 5-gliedrigen, so daß der 6-gliedrige dazwischen liegt. Das „Ringstrommodell“ von Pople, das eine ziemlich befriedigende Deutung der Protonenspektren der alternierenden Kohlenwasserstoffe erlaubt, zeigt sich unbrauchbar für die nichtalternierenden Kohlenwasserstoffe. Erstaunlicherweise werden starke „Verdünnungsverschiebungen“ der Protonenresonanz in verschiedenen Lösungsmitteln beobachtet; diese sind unnormal für die nichtalternierenden Kohlenwasserstoffe, bei denen die Protonen des 7-gliedrigen Kohlenstoff-Ringes Anlaß geben zu einer viel größeren Verdünnungsverschiebung als die am 5-gliedrigen Ring derselben Moleköl.

*E. D. BECKER*, Bethesda, Md.: *Kernresonanzmagnetische Untersuchungen der Wasserstoffbrücken-Bindung in Äthanol.*

Die magnetische Protonenresonanz von Äthanol in  $\text{CCl}_4$ -Lösung wurde untersucht als Funktion der Konzentration, von reinem Äthanol (17 M) bis zu 0,03 m-Lösungen. Bei allen Konzentrationen wird nur eine dem OH-Proton zuschreibbare Linie beobachtet, was einen raschen Wechsel zwischen den verschiedenen wasserstoffbrücken-gebundenen Einheiten anzeigt. Spin-spin-Aufspaltung, die in reinem Äthanol und konzentrierten Lösungen beobachtet wird, ist in verdünnten Lösungen unterdrückt. Die OH-Resonanz des Äthanol-Monomeren findet sich ein wenig auf der höherfrequenten Seite (bei höherem Feld) als die  $\text{CH}_3$ -Resonanz. Die Neigung der Kurve der OH-Resonanz gegen Konzentration, zusammen mit einer geschätzten charakteristischen Resonanzfrequenz des Dimeren gibt eine Gleichgewichtskonstante für die Dimerenbildung  $K_x = X_D/X_M^2$  ( $X_D, X_M$  sind die Molenbrüche des Dimeren und Monomeren) von  $5 \pm 2$ , in schöner Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus IR-Messungen,  $8 \pm 2$ .

Aus den Ergebnissen der magnetischen Kernresonanzmessungen, zusammen mit IR-spektroskopischen Daten, die die Menge an Monomeren bei jeder Alkohol-Konzentration angeben, wurde ein Mittelwert für die Resonanzfrequenz der an der Brückenbindung beteiligten Protonen ausgerechnet. Die Veränderung dieser mittleren Frequenz mit der Konzentration zeigt an, daß alle durch Brückenbindung verbundenen Einheiten, die größer als Dimere sind, im wesentlichen dieselbe Resonanzfrequenz für die Brückenbindungs-Protonen besitzen, daß aber die charakteristische Frequenz des Dimeren davon verschieden ist. Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß das Dimeren eine von den höheren Polymeren verschiedene Struktur besitzt. Es wird angenommen, daß eine cyclische Form mit zwei nicht linearen Wasserstoffbrücken die wahrscheinlichste Dimerenstruktur darstellt.

*A. LÖSCHÉ*, Leipzig: *Kerninduktionsuntersuchungen an Hochpolymeren.*

Es werden die Absorptionssignale der Protonen von Epoxid-Harzen während des Polymerisationsprozesses beobachtet. Aus dem zweiten Moment der Linien können Rückschlüsse auf die Beweglichkeit der Moleküle und der einzelnen Moleköl-Gruppen gezogen werden. Es zeigt sich, daß zuerst die Ketten der Benzol-Ringe starr werden; die Verfestigung der Methyl-Gruppen setzt später ein. Zeitpunkt und Grad dieser Verfestigung werden durch Art und Konzentration des verwendeten Härters verändert. Einflüsse von  $\gamma$ -Strahlen lassen sich nach derselben Methode feststellen. [VB 969]

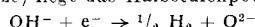
## IUPAC-Symposium für moderne elektrochemische Analysenmethoden

23. bis 24. Juli 1957 in Paris

Aus den Vorträgen:

*H. A. LAITINEN* und *H. C. GAUR*, Urbana: *Anwendung elektroanalytischer Methoden in geschmolzenen Salzen* (vorgetr. von *H. A. Laitinen*).

Bereits die Herstellung wasserfreier Schmelzen von Alkalichloriden bedarf einer besonderen Arbeitstechnik. Die Ätzwirkung des gebildeten Hydroxyds gegenüber Glas und Quarz verlangt u. U. Zirkontiegel. Kleine Restwassermengen in Alkalichlorid-Schmelzen lassen sich über das gebildete Hydroxyd polarographisch bestimmen. Unter Verwendung einer Arbeitselektrode aus Platin und einer Platin-Bezugselektrode (System Pt/Pt (II)/ $\text{LiCl}$ ,  $\text{KCl}$ /Fritte/Schmelze) liegt das Halbstufenpotential der Reaktion



etwa bei  $-1,0$  Volt. Zunächst wurden die Standardpotentiale zahlreicher Metalle zu einer Spannungsreihe zusammengestellt. Gegen-

über den in Lösungen ermittelten Werten ergeben sich verschiedentlich erhebliche Abweichungen.

Schwermetall-Ionen in Salzsämlen wurden nach der „Chronopotentiometrie“ bestimmt. Bei konstant gehaltenem Strom wird die Form der Potential-Zeit-Kurve stark je nach Form der Elektroden durch unterschiedliche Diffusionsprozesse beeinflußt. Unter Berücksichtigung dieser Zusammenhänge kann die Chronopotentiometrie sowohl zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten als auch zur analytischen Konzentrationsbestimmung von Schwermetall-Ionen in Salzsämlen herangezogen werden.

*P. S. TUTUNDZIC*, Belgrad: *Über Coulometrie und das Coulomb als Urtitersubstanz.*

Es wurde vorgeschlagen, die zahlreichen verschiedenen Definitionen der Wasserhärte durch eine coulometrische Rücktitration zugesetzter Säure zu vereinheitlichen und die Härteangabe durch die verbrauchten Coulombs anzugeben. Die coulometrische Arbeitstechnik läßt sich mit Gewinn für wenig titerbeständige Lösungen einsetzen.

Die „coulometrische Metallometrie“ wird durch die anodische Auflösung von Metallen gekennzeichnet. Sie ermöglicht die elegante „plumbometrische“ Bestimmung von Molybdän und Phosphat-Anionen sowie die anodische Auflösung von Quecksilber zu  $\text{Hg}^{(1)}$ -Ionen, und weiter auch komplex-chemische und reaktions-kinetische Untersuchungen. Wesentlich ist weiter, daß coulometrisch für die verschiedenen Arbeitsgebiete der Analytik die Definition eines Urtiters möglich wird. Unbeschadet der Abhängigkeit dieses Titers vom Äquivalentgewicht des Silbers kann die analytische Chemie Gewinn aus dieser Arbeitstechnik schöpfen, zumal sich durch die Fülle verschiedener vorgeschlagener Urtiter ein reichlich uneinheitliches Bild ergibt.

*G. MAMANTOV*, *P. PAPOFF* und *P. DELAHAY*, Baton Rouge: „*Anodic stripping*“ Voltammetric mit Quecksilber-Elektroden. „*Potential-step*“ und „*Current-step*“ Methoden (vorgetr. von *P. Delahay*).

Die von *Delahay* beschriebene Technik des „anodic-stripping“ wurde für die Spurenanalyse von Metallen entwickelt. Sie läßt die Untersuchung  $10^{-8}$  bis  $10^{-10}$  m Lösungen zu. Kennzeichnend ist, daß durch eine Vorelektrolyse mit negativ gepolter Arbeitselektrode sich das zu bestimmende Metall an der Elektrodenoberfläche anreichert. Die Elektrode kann dabei starr sein (Platin, Gold) oder im Falle von Amalgam-bildenden Metallen durch Quecksilber gebildet werden. Die von *Delahay* und Mitarbeitern benutzten Elektroden bestanden aus einem an einem vergoldeten Platindraht hängenden Quecksilbertropfen.

Nach einer Vorelektrolyse von einigen min wird die Arbeitselektrode anodisch gepolt. Die niedergeschlagene Metallmenge kann dann entweder coulometrisch oder voltammetrisch bestimmt werden. Je nach Auswertetechnik der beim „stripping-Prozeß“ an der Arbeitselektrode auftretenden Konzentrationsänderungen des interessierenden Metalls unter Vergleich der Aussage mit einer konstant gehaltenen Bezugselektrode werden „potential-step“- oder „current-step“-Diagramme aufgenommen.

*F. OEHME*, Jena: *Anwendungsmöglichkeiten der Hochfrequenzmethode in der analytischen Chemie.*

Dielektrizitätskonstanten, dielektrische Verluste und Leitfähigkeiten wurden mit einem Quarzoszillator bestimmt, der im Anodenkreis einen Schwingungskreis mit parallel geschalteter Meßzelle trägt. Diese Resonanzschaltung kann neben manueller Abstimmung des Gerätes (Kompensationsmethode) auch für direkt anzeigennde Messungen und Registrierungen durch Bestimmung des Gitterstromes der Oszillatorenöhre (Ausschlagsmethode) benutzt werden. Als Meßzellen wurden sowohl solche mit Elektrodenkontakt, als auch elektrodenlose Zellen verwendet.

Die Möglichkeiten der Wasserbestimmung in organischen Lösungsmitteln und Festkörpern konnten durch Messung von Dielektrizitätskonstanten und dielektrischen Verlusten erweitert werden. Die Reinheitskontrolle von Diäthylaminoäthanol im Zusammenhang mit der technischen Darstellung sowie von Essigsäureanhydrid und von Cyclohexanon wurde beschrieben. Die bei der Autoxydation verschiedener ätherischer Öle auftretenden DK-Änderungen lassen Rückschlüsse auf den Mechanismus der Reaktion zu.

Neu ist die Messung von Leitfähigkeiten in Ampullen und mikrobiologischen Kulturläsgern unter Verwendung neuer elektrodenloser Meßzellen aus Condensa F. Mit einer speziellen Immersionstechnik wurden an größeren Probenserien oder nach einem neuen Registrierverfahren gemessen. So lassen sich mikrobiologische Stoffwechselvorgänge und Enzymreaktionen völlig steril untersuchen. [VB 963]