

reagiert — was auf die Bruttoreaktion (5) keinen Einfluß haben würde —, soll durch ein eingehendes Studium der Reaktion entschieden werden.

Falls sich die Reaktionsfolge (7), (8), (9) bestätigt, hat die  $\text{NO}_3\text{Cl}$ -Bildung aus  $\text{Cl}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  nach (5) im Reaktionsmechanismus große Ähnlichkeit mit der  $\text{NO}_3\text{Cl}$ -Bildung aus  $\text{ClO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  nach (4), für die ein vollständiges Reaktionsschema — jedenfalls für die Gasreaktion — schon früher aufgestellt und mitgeteilt werden konnte<sup>2)</sup>. Anzeichen dafür, daß  $\text{ClO}_2$  mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  in der Lösung oder Schmelze anders als in der Gasphase reagiert, haben sich bisher nicht ergeben.

Der zur Bildung der  $\text{NO}_3\text{Cl}$ -Moleköl führende Einzelschritt der Bruttoreaktion scheint in allen Fällen, ausgenommen die Kondensatreaktionen (3) und (6) des Dichlormonoxyds, für welche man einen ionischen Mechanismus vermuten könnte, der Vorgang (9) zu sein (s. a. Tabelle 1).

### Einige physikalische Eigenschaften des Nitrooxychlorids

Größere Mengen reinen Nitrooxychlorids wurden nach (1) durch Zusammenkondensieren von  $\text{ClO}_2$  mit überschüssigem  $\text{NO}_2$  (etwas mehr als 3 mol  $\text{NO}_2$  auf 1 mol  $\text{ClO}_2$ ), 1–2-stündiges Stehenlassen der Schmelze bei 0 °C und Fraktionieren des neben  $\text{NO}_3\text{Cl}$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  überschüssiges  $\text{NO}_2$  und Spuren  $\text{Cl}_2$  aber kein  $\text{ClO}_2$  enthaltenden Reaktionsgemisches im Hochvakuum dargestellt<sup>7)</sup>.  $\text{N}_2\text{O}_5$  und  $\text{NO}_2$  lassen sich leicht durch mehrmaliges Verdampfen des  $\text{NO}_3\text{Cl}$  bei

–80 °C abtrennen, durch weiteres fraktioniertes Destillieren von –50 auf –60 °C gelingt auch die Abtrennung des leichter als  $\text{NO}_3\text{Cl}$  flüchtigen Chlors. Um Zersetzung zu vermeiden, wurden Gefäße und Rohrleitungen aus Quarz verwendet.

So dargestelltes  $\text{NO}_3\text{Cl}$  sieht im festen Zustand schneeweiß, im flüssigen farblos oder (in Schichtdicken über 5 mm) schwach gelb aus; gasförmig zeigt es in dicken Schichten<sup>11)</sup> schwache lilabräunliche Tönung. Die Werte<sup>2)</sup> für Schmelzpunkt (–107 °C im Vakuum) und Siedepunkt (18 °C, extrapoliert) wurden durch neue Messungen<sup>7)</sup> bestätigt. Im Gebiet –70 bis –25 °C gilt für den Dampfdruck  $p$  (in Torr)  $\log p = 8,38 - 1,60 \cdot 10^3/T$ , woraus für die Verdampfungswärme in diesem Gebiet 7300 cal/mol, für die Troutonsche Konstante der Wert 25,1 Cl folgt. Dampfdichtemessungen, ausgeführt bei 0 °C und 200 Torr, ergaben für das Molekulargewicht 96,8 und 97,2 (Formelgewicht 97,465). Das Hydrolysat, gewonnen durch Schütteln einer Lösung von  $\text{NO}_3\text{Cl}$  in  $\text{CCl}_4$  mit verdünnter Natronlauge, enthielt  $\text{OCl}^-$ - und  $\text{NO}_3^-$ -Ionen im Verhältnis 1:1, während  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  und  $\text{NO}_2^-$  nicht nachweisbar waren.

Ein Teil der Arbeiten wurde aus Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemie unterstützt.

Eingegangen am 11. November 1957 [A 856]

<sup>11)</sup> Lichtabsorptionskurve des Gases und der Lösung (in  $\text{CFCl}_3$  und  $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}_3$ ) im UV s. Fußnote<sup>4)</sup>.

### Analytisch-technische Untersuchungen

## Die Polarographie in nichtwässrigen Lösungen

Von Prof. Dr. Dr. V. GUTMANN und G. SCHÖBER

Institut für anorganische und allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

In den letzten Jahren wurden zahlreiche polarographische Untersuchungen in nichtwässrigen Systemen ausgeführt, wobei sich einerseits verschiedene Schwierigkeiten, andererseits aber neuartige Ausblicke ergeben. Da über die Polarographie nichtwässriger Lösungen keine vollständige Zusammenfassung vorliegt<sup>1)</sup>, wird versucht, diese Lücke zu füllen; Salzschrmelzen werden wegen der besonderen elektrochemischen Verhältnisse nicht behandelt.

### Allgemeines

Die Polarographie gestattet die rasche, einfache und exakte Analyse zahlloser Stoffe. Besonders bei Serienanalysen haben sich die polarographischen Bestimmungsmethoden immer mehr in den Vordergrund geschoben; durch die hohe Empfindlichkeit, mit der auch geringe Konzentrationen eines Stoffes bestimmt werden können, ist die Polarographie in manchen Fällen neben die quantitative Spektralanalyse und die Colorimetrie getreten.

Eine Reihe von Stoffen kann nicht in Wasser, wohl aber in nicht-wässrigen Lösungsmitteln polarographiert werden. So werden im Gegensatz zu den Verhältnissen in Wasser beim Calcium und Magnesium in Acetonitril<sup>2)</sup>, beim Calcium, Magnesium und Niob in Äthylendiamin<sup>3)</sup> brauchbare Kurven erhalten. Dies ist teilweise durch die spezifischen Eigenschaften der betreffenden Lösungsmittel, teilweise dadurch bedingt, daß in Solventien ohne aktiven Wasserstoff die vielfach störende Wasserstoff-Welle wegfällt.

Für die allgemeine Elektrochemie liegt die Bedeutung der Polarographie vor allem darin, daß aus Polarogrammen neben Diffusionskoeffizienten in gewissen Fällen auch Viscositäten, Grenzleitfähigkeiten (bei unendlicher Verdünnung), Aktivitätskoeffizienten, Normalpotentiale und kinetische Konstanten berechnet werden können. Ferner können Aufschlüsse über die Reversibilität oder Irreversibilität von Elektrodenvorgängen sowie über Komplexeigengewichte erhalten werden. Häufig dient die Aufnahme von Polarogrammen auch zur Bestimmung der Anzahl der am Elektrodenvorgang beteiligten Elektronen<sup>4, 5, 6, 7)</sup>.

Bei der Polarographie nichtwässriger Lösungen arbeitet man in sorgfältig verschlossenen Zellen, um den Zutritt von Sauerstoff, Feuchtigkeit und Kohlendioxid auszuschließen. Ein geeignetes Leitsalz ist nicht immer leicht zu finden, da die Anzahl der Elektrolyte, die gute Löslichkeit mit guter Leitfähigkeit sowie einem möglichst negativen Abscheidungspotential vereinen, in den meisten nichtwässrigen Lösungsmitteln bedeutend geringer ist als in Wasser.

<sup>1)</sup> Auch moderne und umfassende Bücher der Polarographie, wie z. B. von G. W. C. Milner („The Principles and Applications of Polarography and other Electroanalytical Processes“, Longmans, Green and Co. 1957) streifen dieses Gebiet nur flüchtig.

<sup>2)</sup> I. M. Kolthoff u. J. F. Goetze, J. Amer. chem. Soc. 79, 1852 [1957].

<sup>3)</sup> V. Gutmann u. G. Schöber, Mh. Chem. 88, 206 [1957].

<sup>4)</sup> M. v. Stackelberg: Polarographische Arbeitsmethoden, Walter de Gruyter u. Co., Berlin 1950.

<sup>5)</sup> I. M. Kolthoff u. J. J. Lingane: Polarography, Interscience Publishers, New York, London.

<sup>6)</sup> M. v. Stackelberg, Z. Elektrochem. 45, 466 [1939].

<sup>7)</sup> J. Koryta, Chem. Techn. 8, 464 [1955].

Von besonderer Bedeutung ist die Wahl des Potentialbezugspunktes. Wegen der einfachen experimentellen Ausführung wird vielfach gegen Boden-Quecksilber gemessen, obwohl dieses einen von der Zusammensetzung der Lösung abhängigen Eigenpotentialwert besitzt. Zur Messung gegen eine Bezugselektrode wird in wäßriger Lösung ein Stromschlüssel verwendet. Da die beiden in ihm enthaltenen Ionen etwa dieselben Ionenbeweglichkeiten besitzen, werden die Diffusionspotentiale an den Phasengrenzflächen beachtlich vermindert. Die Ionenbeweglichkeiten sind aber in jedem Solvens anders, so daß für jedes Lösungsmittel ein bestimmter Stromschlüssel gesucht werden müßte. Solche Stromschlüsse sind bisher noch nicht beschrieben worden und dürften auch nur schwierig zu finden sein, da außer der gleichen Ionenbeweglichkeit auch gute Löslichkeit und hohe Leitfähigkeit notwendig sind.

Man hat verschiedentlich versucht, nichtwässrige Bezugselektroden aufzubauen, welche eine reversible und definierte Elektrodenreaktion aufweisen müssen. Ein Zusammenhang der numerischen Werte der Halbwellenpotentiale in Wasser und anderen Lösungsmitteln ist aber in diesem Falle nicht mehr gegeben. Daher ist diese Methode für analytische Untersuchungen, bei denen es auf den Potentialwert nicht ankommt, wohl geeignet, nicht aber zur Feststellung elektrochemischer Zusammenhänge. Hier erscheint die Einführung einer wäßrigen Bezugselektrode als Universalelektrode günstig. Allerdings muß dann mit beträchtlichen Diffusionspotentialen gerechnet werden, die jedoch für alle in einem bestimmten Lösungsmittel zu untersuchenden Ionen denselben Wert haben, da die Diffusionspotentiale in erster Linie durch die hohe Ionenkonzentration des Leitsalzes und nicht durch die äußerst geringen Mengen des Depolarisators bestimmt werden. Bewährt hat sich eine Anordnung, bei der die Flüssigkeitsschichten wohl aneinandergrenzen, jedoch durch eine Membran getrennt sind, die einerseits dem Strom keinen wesentlichen Widerstand bietet, andererseits die Diffusion der Solvensmolekülen in die Gegenelektrode längere Zeit verhindert<sup>3)</sup>.

### Grenzen der Anwendbarkeit der Hg-Tropfelektrode

Drei Einflüsse können die Untersuchung eines Solvens an der Quecksilber-Tropfelektrode stören bzw. verhindern:

a) Es treten Maxima auf, die durch die bekannten Dämpfer (z. B. in Acetonitril<sup>8)</sup> und Morpholin<sup>9)</sup>) nicht zu eliminieren sind und welche eine exakte Ausmessung der Polarogramme verhindern. In diesen Fällen müßten neue Substanzen auf ihre Brauchbarkeit als Dämpfer untersucht werden und auch die Kombination von zwei oder mehreren Dämpfern in Betracht gezogen werden<sup>3)</sup>. Eine weitere Möglichkeit wäre die Verwendung einer rotierenden Platin-Elektrode, bei der es meist nicht zur Ausbildung von Maxima kommt.

b) Es findet Reaktion des Quecksilbers mit dem Lösungsmittel statt, z. B. bei Phosphoroxychlorid, Arsen (III)-chlorid, Benzoylchlorid u. a. In diesen Fällen scheint die Verwendung eines Polaroskops erfolgversprechend, wobei bekanntlich Polarogramme innerhalb von 0,01 bis 0,02 sec aufgenommen werden. Während dieser Zeitspanne wird das Quecksilber meist nur unwesentlich verändert werden, vor allem bei einer strömenden Elektrode. Stürmisich mit Quecksilber reagierende Stoffe wie Dischwefeldichlorid können wahrscheinlich auch mit dem Polariscope nicht untersucht werden, vielleicht aber mit einer rotierenden Platin-Elektrode.

<sup>8)</sup> S. Wawzonek, E. W. Blaha, R. Berkey u. M. E. Runner, J. electrochem. Soc. 103, 456 [1956].

<sup>9)</sup> V. Gutmann u. E. Nedbalek, Mh. Chem. 88, 320 [1957].

c) Es sind nur geringfügig leitende Lösungen bekannt, z. B. in Benzol oder Toluol. Hier scheinen nur im Gemisch mit anderen, besser leitenden Solventien, z. B. Methanol<sup>10)</sup> und Äthanol<sup>11)</sup> polarographische Untersuchungen möglich.

### Neuere Methoden für die polarographische Untersuchung nichtwässriger Lösungen

a) Rotierende Platin-Elektrode. An der rotierenden Platin-Elektrode entspricht die Diffusionsschicht der an ihrer Oberfläche haftenden Lösungsschicht, die von ihr mitgeführt wird. Diese ist umso dünner, je stärker gerührt wird, weshalb der Diffusionsstrom stark von der Rührgeschwindigkeit abhängt, diese daher konstant gehalten werden muß. Da die Diffusionskonstante D von der Temperatur abhängt, ist für Temperaturkonstanz zu sorgen. Der zur Verfügung stehende Potentialbereich hängt vom Lösungsmittel (Gegenwart oder Abwesenheit von aktivem Wasserstoff) sowie der Zusammensetzung der Lösung ab.

Bei der rotierenden Platin-Elektrode fallen die bei der Tropfelektrode durch das Tropfen bedingten Schwankungen der Stromstärke sowie der Kapazitäts-Strom weg. Außerdem treten nur sehr selten Maxima auf. In Wasser beobachtet man nur an der Quecksilber-Reduktionsstufe ein echtes Maximum<sup>12)</sup>. Andererseits spielen durch die Nichterneuerung der Elektrodenoberfläche Adsorptions- und Vergiftungserscheinungen eine große Rolle: Die Reduktionsstufen der Metallionen sind nur dann brauchbar, wenn die Konzentration geringer als  $10^{-3}$  m ist, da sonst die Elektrodenoberfläche durch Metallabscheidung zu sehr verändert wird. Vergiftungen machen sich meist durch Minima bemerkbar. Lösungsmittel, in welchen man infolge kleiner Diffusionskoeffizienten sehr kleine Diffusionsströme bekommt, können an der rotierenden Platin-Elektrode untersucht werden, da  $i_d$  hier um ein Mehrfaches größer ist, als bei einer Quecksilber-Tropfelektrode.

b) Rotierende Quecksilberelektrode. *Stricks* und *Kolthoff*<sup>13)</sup> haben eine rotierende Quecksilber-Tropfelektrode entwickelt. Diese neue Elektrode ist bis zu zehnmal empfindlicher als die starre Tropfelektrode. In Lösungsmitteln, in denen man infolge geringer Löslichkeiten bzw. Diffusionskoeffizienten nur geringe  $i_d$  bekommt, scheint die Verwendung der rotierenden Quecksilber-Tropfelektrode Vorteile zu bringen, so daß ihre Erprobung in nichtwässrigen Solventien aussichtsreich erscheint.

c) Polariscope. Die von *Heyrovsky* und *Forejt*<sup>14, 15)</sup> entwickelte Methode der Polariskopie wurde bisher nur in Wasser, nicht aber in nichtwässrigen Lösungsmitteln angewendet, sofern von in Wien begonnenen Untersuchungen abgesehen wird<sup>16)</sup>. Die Polarisierung der Quecksilber-Tropfelektrode wird hier mit aufgezwungenem Wechselstrom nach *Heyrovsky* erreicht. Man erhält auf diese Weise die Funktionen  $E = f(t)$ ,  $E' = f'(t')$  und  $\frac{dE}{dt} = f_1(t)$ , deren Verlauf man auf dem Leuchtschirm eines Elektronen-Oszillographen beobachtet und deren graphische Darstellung für einen Elektrolyten von bestimmter Zusammensetzung charakteristisch ist. Man erteilt der polarisierbaren Elektrode kein bestimmtes Potential, sondern lädt sie mit einem bestimmten Strom auf und mißt den Verlauf des Potentials. Das Auf- und Entladen geht sehr schnell (zwischen 0–2 V innerhalb von 0,01 sec), wobei die Elektrodenoberfläche als

<sup>10)</sup> G. Prosko, diese Ztschr. 53, 550 [1940].

<sup>11)</sup> M. E. Runner, J. Amer. chem. Soc. 74, 3567 [1952].

<sup>12)</sup> G. Röderburg, Dissert. Bonn 1944.

<sup>13)</sup> W. Stricks u. I. M. Kolthoff, J. Amer. chem. Soc. 78, 2085 [1956].

<sup>14)</sup> J. Heyrovsky u. J. Forejt, Z. physik. Chem. 193, 77 [1943].

<sup>15)</sup> J. Heyrovsky, Österr. Chem.-Ztg. 58, 94 [1957].

<sup>16)</sup> V. Gutmann u. G. Schöber, unveröffentl.

konstant betrachtet werden kann. Während der kurzen Zeit haften die Depolarisationsprodukte an der Elektrodenoberfläche, so daß bei Stromumkehrung die Reaktionsprodukte wieder oxydiert werden können und anodische Vorgänge verursachen; man erhält also bei der Polaroskopie stets zwei Kurven, einen kathodischen und entsprechenden anodischen Zweig. Die Symmetrieeigenschaften der beiden Kurvenzweige geben Auskunft über Reversibilität oder Irreversibilität des betreffenden Elektrodenvorganges. Die Oszillographie könnte somit verschiedene Vorteile bei polarographischen Untersuchungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln bringen.

### **Einzelne Lösungsmittel**

#### **Solvans Aceton**

*Arther* und *Lyons*<sup>17)</sup> haben eine Polarographierzelle beschrieben, welche Messungen in Aceton gegen eine Kalomel-elektrode in diesem Lösungsmittel erlaubt. Mit Lithiumchlorid als Leitsalz und unter Beachtung einiger Vorsichtsmaßnahmen wurden ausgezeichnete Polarogramme folgender Säurehalogenide erhalten<sup>17)</sup>: Benzoylchlorid, Propionylchlorid, Butyrylchlorid, Isovalerylchlorid,  $\beta$ -Phenylpropionylchlorid, Acetylchlorid, Propionylchlorid und Acetylchlorid. In jedem Falle war eine genaue Bestimmung des Halbweltenpotentials, des Diffusionskoeffizienten sowie der Reversibilitätsprüfung möglich.

#### **Solvans Acetonitril**

Acetonitril ist ein polarographisch günstiges Lösungsmittel und entsprechend oft behandelt worden<sup>2, 8, 18-21)</sup>. Perchlorate und Jodide von fast allen Kationen sind darin ausgezeichnet löslich. In Acetonitril weisen viele Kationen und besonders Anionen eine geringere Solvationsenergie als in Wasser auf<sup>18)</sup>. Dementsprechend werden die meisten Kationen in Acetonitril bei positiveren Potentialen reduziert als in Wasser. Der verfügbare Potentialbereich ist wegen Fehlens der katalytischen Wasserstoff-Welle im Acetonitril bei geeigneter Leitsalzwahl (Tetraäthylammoniumperchlorat oder Tetrabutylammoniumjodid) bis zu  $-2,8$  V ausgedehnt<sup>18)</sup>. So können z. B. von Calcium- und Magnesium wohldefinierte Wellen erhalten werden<sup>18)</sup>. Andererseits können häufig auftretende Maxima durch die bekannten Dämpfer nicht unterdrückt werden. Allerdings ist dies noch nicht systematisch untersucht worden.

*Kolthoff* und *Goetze*<sup>18)</sup> haben gegen eine gesättigte wäßrige Kaliumchlorid-Lösung gemessen, welche mit dem Elektrolysengefäß durch eine Salzbrücke verbunden war, die von der Probelösung durch einen Agarpropfen und eine Sinterplatte getrennt war. Dabei wurde folgende Reihe der Halbweltenpotentiale in Acetonitril gefunden: Li, Rb, K, Na, NH<sub>4</sub>, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd. In wäßriger Lösung hingegen lautete die Reihenfolge: Li, Ca, K, Na, Sr, Rb, Ba, Zn, Cd. Aus potentiometrischen Daten<sup>22)</sup> errechnete Halbweltenpotentiale ergaben bei Natrium, Kalium und Rubidium ausgezeichnete Übereinstimmung mit den polarographisch gefundenen Werten. Die Diffusionsströme der untersuchten Kationen mit Ausnahme des Ammonium-Ions wurden proportional der Konzentration gefunden; die Elektrodenvorgänge beim Natrium, Kalium, Rubidium und Zink sind reversibel, die übrigen irreversibel. Es ist hervorzuheben, daß man beim Lithium, welches in Wasser

unbrauchbare Grenzströme ergibt<sup>23)</sup>, in Acetonitril einen vollkommen horizontalen und glatten Diffusionsstrom erhält.

Eine bemerkenswerte Anomalie wurde beim Zink gefunden. Zinknitrat gibt mit Tetraäthylammoniumperchlorat als Grundelektrolyt eine reversible Welle bei  $-0,7$  V. Hingegen erhält man bei Zinkchlorid mit Tetraäthylammoniumchlorid oder Tetrabutylammoniumjodid als Grundelektrolyt einen irreversibleren Anstieg bei  $-1,2$  V, ohne bis zum Leitsalzanstieg einen Diffusionsstrom zu bekommen.

Bei weiteren Untersuchungen in Acetonitril haben *Kolthoff* und *Goetze*<sup>18)</sup> eine gut reproduzierbare, reversible Cu(I)-Welle erhalten, die bekanntlich in Wasser wegen Disproportionierung von Cu<sup>1+</sup> nicht möglich ist. Man erhält daher von Kupfer(II)-Ionen zwei Wellen von gleicher Höhe. Allerdings kann man die erste Welle an der Quecksilber-Tropfelektrode nicht vollständig erfassen, da das Halbweltenpotential von Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>1+</sup> bei positiveren Potentialen als + 0,6 V (gegen gesättigte Kalomelelektrode), bei denen Quecksilber anodisch in Lösung geht, liegt. Nach Untersuchungen mit der rotierenden Platinelektrode dürfte das Standardpotential des erwähnten Reduktionsvorganges bei + 1,0 V liegen. Ebenso erhält man eine reversible Silber-Stufe, welche mit den potentiometrischen Befunden gut im Einklang steht<sup>24, 25)</sup>.

Während in wäßriger Lösung Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> und Ni<sup>2+</sup> stark hydratisiert sind und irreversible Wellen ergeben, kann man in Acetonitril, worin diese Ionen wenig solvatisiert sind, Kurven bekommen, die von der Reversibilität wenig abweichen. Ähnlich wie in Wasser erhält man bei Eisen(III)-Salzen zwei Stufen. Die erste Stufe ist jedoch nicht echt, da die Reduktion des Fe<sup>3+</sup> bei einem positiveren Potential einsetzt, als die anodische Auflösung des Quecksilbers. Versuche mit der rotierenden Platinelektrode zeigten, daß der Vorgang Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> bei + 1,1 V irreversibel ist. Cr<sup>3+</sup> ergibt in Acetonitril mit Tetraäthylammoniumbromid als Leitsalz zwei Reduktionswellen, wobei die erste direkt bei der Ablösewelle des Quecksilbers beginnt. Wohldefinierte und gut reproduzierbare Wellen geben auch Beryllium, Magnesium und Aluminium<sup>2</sup>).

Bei der polarographischen Untersuchung an Salzen Sel tener Erden wurden mit Ausnahme des Vorganges Eu<sup>2+</sup>/Eu alle Elektrodenreaktionen reversibel gefunden. Während man in Wasser von Europium nur eine Welle erhält, sind in Acetonitril zwei Stufen zu beobachten, die den Reduktionen Eu<sup>3+</sup>/Eu<sup>2+</sup> und Eu<sup>2+</sup>/Eu entsprechen. Andererseits kann beim Samarium in Acetonitril im Gegensatz zu den Verhältnissen in Wasser nur eine Stufe erhalten werden. Die polarographischen Eigenschaften von Yttrium, Lanthan, Praseodym, Neodym und Gadolinium in Acetonitril sind denen in Wasser sehr ähnlich. Alle diese Ionen geben in Acetonitril mit Tetraäthylammoniumperchlorat als Leitsalz ein und dieselbe Welle bei  $-1,5$  V.

Die Diffusionsströme in Acetonitril sind, von wenigen Ausnahmen abgesehen, proportional der Konzentration. Wasserzusatz verschiebt die Halbweltenpotentiale infolge Hydratisierung der Ionen in negativer Richtung.

Die Depolarisationspotentiale der Anionen liegen in Acetonitril bedeutend negativer als in Wasser, beim Hydroxyl-Ion beträgt der Unterschied fast ein Volt. Letzteres dürfte hauptsächlich durch die hohe Aktivität dieses Ions im vorliegenden Solvens bedingt sein. Eine Proportionalität zwischen Diffusionsstrom und Konzentration

<sup>17)</sup> P. Arther u. H. Lyons, Analytic. Chem. 24, 1422 [1952].

<sup>18)</sup> J. M. Kolthoff u. J. F. Goetze, J. Amer. chem. Soc. 79, 870 [1957].

<sup>19)</sup> S. Wawzonek, R. Berkey, E. W. Blaha u. M. E. Runner, J. elektrochem. Soc. 102, 235 [1955].

<sup>20)</sup> S. Wawzonek u. M. E. Runner, ebenda 99, 457 [1952].

<sup>21)</sup> A. A. Vlcek, Chem. Listy 48, 1741 [1954]; Collect. czechoslov. chem. Commun. 20, 636 [1955].

<sup>22)</sup> V. A. Pleskov, J. physik. Chem. (USSR) 22, 351 [1948]; ref. in C. A. 42, 6249 [1948].

<sup>23)</sup> Im Gemisch mit Alkoholen kann Lithium jedoch bestimmt werden: L. Złotowski u. J. M. Kolthoff, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14, 473 [1942]; G. Schober u. V. Gutmann, Mikrochim. Acta (im Druck).

<sup>24)</sup> L. Kahlenberg, J. physik. Chem. (USSR) 4, 709 [1900].

<sup>25)</sup> F. K. V. Koch, J. chem. Soc. [London] 1928, 524.

konnte mit Ausnahme beim Thiocyanat-Ion nicht gefunden werden.

Bei Verwendung einer rotierenden Platin- oder Gold-elektrode ist der in Acetonitril zur Verfügung stehende Spannungsbereich von +1,8 V bis -1,5 V breiter als in Wasser. Außer den erwähnten Kationen und Anionen wurden auch Chlor, Brom und Jod untersucht und dabei gefunden, daß die drei Halogen-Ionen überraschenderweise jeweils zwei anodische Wellen in Acetonitril geben. Als Zwischenprodukte der Oxydation entstehen Trihalogenid-Ionen, welche erst in einem zweiten Oxydationsabschnitt zu freiem Halogen übergehen. Diese Annahme wird dadurch bewiesen, daß nach dem Zufügen von freiem Jod zu Kaliumjodid-Lösungen in Acetonitril nur eine einzige Welle auftaucht, die nun ausschließlich durch Oxydation der Trihalid-Ionen zu Stande kommt. Im Einklang damit stehen die Befunde von Popov und Skelly<sup>26</sup>), wonach Tetramethyl-ammoniumtribromid in Acetonitril ein stärkerer Elektrolyt ist, als die entsprechenden quaternären Ammonium-monohalogenide.

Das Verhalten von Lithium, Rubidium, Kalium, Cäsium, Natrium, Calcium, Magnesium, Blei, Cadmium und Zink in wasserfreiem Acetonitril haben S. Wawzonek und M. E. Runner<sup>8</sup>) gegen eine Quecksilber-Anode untersucht. Die gefundenen Halbwellenpotentiale stimmen mit den aus potentiometrischen Daten ermittelten überein<sup>27</sup>). Die Deutung der zweiten Kupfer-Welle durch Wawzonek und Runner<sup>8</sup>) als Wasserstoff-Welle dürfte aber nach den präzisen Untersuchungen von Kolthoff und Goetze<sup>2</sup>) unrichtig sein. Des weiteren bedürfen die Widersprüche mit potentiometrischen Daten von Pleskov<sup>22</sup>) beim Kupfer und Blei einer Aufklärung, da Spuren von Wasser und Säure hierfür nicht verantwortlich gemacht werden können.

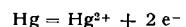
Eingehender haben Wawzonek und Mitarbeiter<sup>19</sup>) das Verhalten von aromatischen Olefinen und Kohlenwasserstoffen in Acetonitril gegen eine Quecksilber-Bodenanode mit Tetrabutyl-ammoniumbromid als Leitsalz studiert. Stilben, Anthracen und 9-Anisylidenfluoren werden in beiden Solventien stufenweise reduziert und geben zwei Wellen, Triphenyläthylen, Tetraphenyl-äthylen, Styrol und 1.1-Diphenyl-äthylen geben nur eine Reduktionswelle. Außerdem gelang es, elektrolytisch aus Stilben das 1.2.3.4-Tetraphenylbutan und Meso-Diphenyl-bernsteinsäure herzustellen.

Die Reduktion der Chinone zu Semichinon und Hydrochinon verläuft stufenweise und reversibel<sup>20</sup>). Außerdem wurde die Nichtoxydierbarkeit der Hydrochinone an der Quecksilber-Tropfelektrode festgestellt.

Untersuchungen über die Wasserstoff-Überspannung in Acetonitril wurden von Vlcek<sup>21</sup>) ausgeführt.

### Solvans Äthylendiamin

Wasserfreies Äthylendiamin zeigt trotz seiner relativ geringen Dielektrizitätskonstante gute Löseeigenschaften für viele Salze, so daß polarographische Untersuchungen bequem möglich sind<sup>3, 28</sup>). Da Silber-Silberchlorid- sowie Kalomelelektroden<sup>29</sup>) in Äthylendiamin nicht verwendbar waren, wählten Shaap, Messner und Schmidt<sup>28</sup>) eine Quecksilber-Bodenanode als Gegenelektrode. Als potentialbestimmender Vorgang wird die Reaktion



angegeben, wonach nur die Aktivität von  $\text{Hg}^{2+}$  für das Potential der Gegenelektrode maßgebend ist.

<sup>26</sup>) A. I. Popov u. N. E. Skelly, J. Amer. chem. Soc. 76, 5309 [1954].  
<sup>27</sup>) V. S. Pleskov, J. physik. Chem. (USSR) 22, 351 [1948].

<sup>28</sup>) W. B. Shaap, A. E. Messner u. F. C. Schmidt, J. Amer. chem. Soc. 77, 2683 [1955].

<sup>29</sup>) Wie in flüssigem Ammoniak disproportioniert  $\text{Hg}^+$  auch in Äthylendiamin.

Unter Verwendung von Lithiumchlorid als Leitsalz wurde folgende Reihe der Halbwellenpotentiale gefunden<sup>28</sup>):  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  gegenüber Wasser:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ . Die versuchte logarithmische Analyse der Polarogramme kann aber wegen der Nichtberücksichtigung der aufgetretenen Maxima nicht als glücklich bezeichnet werden.

Die Autoren<sup>28</sup>) versuchen die Wahl der Bezugselektrode im Hinblick auf eine Vergleichsmöglichkeit der in Äthylendiamin und in Wasser gefundenen Halbwellenpotentiale zu rechtfertigen. Es wird darauf hingewiesen, daß auch in wäßriger Lösung die Bodenanode mit einer Alkalichlorid-Lösung im Berührungsgleichgewicht steht und der Schluß gezogen, daß ein derartiger Vergleich bedingt möglich sei. Es ist jedoch zu bemerken, daß außer dem unbekannten und wahrscheinlich großen Diffusionspotential auch eine Verschiedenheit der potentialbestimmenden Ionen gegeben ist (in Äthylendiamin  $\text{Hg}^{2+}$  und in Wasser  $\text{Hg}_2^{2+}$ ). Außerdem ist zu bedenken, daß die Solvationsenergien der einzelnen Ionen beim Übergang vom Wasser zum Äthylendiamin sich durchaus nicht in gleicher Weise verändern werden.

Auf Grund einer thermodynamischen Betrachtung ergibt sich, daß die Differenz eines Halbstufenpotentials in Wasser und in Äthylendiamin um eine Größe  $E'$  vermindert gleich der freien Solvationsenergie sein muß:

$$E_{1/2} - E' = f$$

$E'$  enthält die fraglichen Diffusionspotentiale sowie eine Korrektur, bedingt durch die in Äthylendiamin und Wasser verschiedenen Elektrodenvorgänge. Da  $f = -RT \ln k$  folgt

$$E_{1/2} = E' - RT \ln k,$$

wobei  $k$  die thermodynamische Gleichgewichtskonstante der Äthylendiamin-Komplexe in Wasser darstellt.

Nach den Untersuchungen von Shaap, Messner und Schmidt<sup>28</sup>) ergibt sich eine Gerade, wenn man  $E_{1/2}$  auf der Ordinate und  $\ln k$  auf der Abszisse aufträgt. Somit ist es möglich, bei jedem Ion aus der Differenz der Halbwellenpotentiale in Wasser und Äthylendiamin die Gleichgewichtskonstante des betreffenden Äthylendiamin-Komplexes in Wasser abzuschätzen, sofern der Elektrodenvorgang genügend reversibel ist.

In der erwähnten Korrekturgröße  $E'$  ist neben dem Diffusionspotential auch die Änderung des potentialbestimmenden Ions beim Übergang von Äthylendiamin in Wasser enthalten. Führt man nun polarographische Messungen in Äthylendiamin direkt gegen eine wäßrige Kalomel-elektrode aus, so fällt die zweite Korrektur weg und  $E'$  ist gleich dem Diffusionspotential. Um einen direkten Vergleich zu bekommen, wird angenommen, daß ein bestimmtes Ion (nach Vlcek<sup>30</sup>) das  $\text{K}^+$ , nach Pleskov<sup>31</sup>) das  $\text{Rb}^+$ ) in allen Lösungsmitteln gleich (un)solvatisiert ist. Die zweite Möglichkeit eines Vergleiches der Halbwellenpotentiale in verschiedenen Lösungsmitteln bestünde in der Berechnung des Diffusionspotentials mit Hilfe der vorhandenen Formeln (z. B. Henderson-Gleichung), wozu allerdings die Kenntnis der Ionenbeweglichkeiten erforderlich wäre. Demnach scheinen Messungen gegen eine wäßrige Kalomel-elektrode erfolgversprechend zu sein. Eine solche einwandfreie Anordnung wurde erstmalig von Gutmann und Schöber<sup>3</sup>) beschrieben und zu Messungen in Äthylendiamin<sup>3</sup>), Morphin<sup>9</sup>), Essigsäureanhydrid<sup>32</sup>) und Benzoylchlorid<sup>33</sup>) verwendet.

Selbst unter extremen Bedingungen konnten damit reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden. Das Prinzip der Anordnung ist die Verwendung einer mit Wasserglas präparierten Membran, welche einerseits eine Durchmischung der Probelösung mit der wäßrigen Phase mindestens 24 h verhindert, andererseits dem elektrischen Strom kei-

<sup>30</sup>) A. A. Vlcek, Chem. Listy 48, 1863 [1954], ref. in C. A. 49, 5158 [1955].

<sup>31</sup>) V. A. Pleskov, J. physik. Chem. (USSR) 22, 351 [1948], ref. in C. A. 42, 6249 [1948].

<sup>32</sup>) V. Gutmann u. E. Nedbalek, erscheint demnächst.

<sup>33</sup>) V. Gutmann u. G. Schöber, Mh. Chem. 88, 404 [1957].

nen wesentlichen Widerstand bietet. Gegenüber der von *Kolthoff* und *Goetze*<sup>34)</sup> bei Untersuchungen in Acetonitril beschriebenen Versuchsanordnung, die eine Salzbrücke mit zwei Agar-Propfen enthält, was zu einer Vergrößerung des Diffusionspotentials führt, tritt bei der angegebenen Anordnung nur ein einziges Diffusionspotential auf. Die Untersuchungen ergaben, mit Natriumnitrat als Leitsalz, in Äthylendiamin folgende Reihung der Halbweltenpotentiale<sup>35)</sup>:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$ . Die Reihenfolge ist in Äthylendiamin wesentlich anders als in Wasser.  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^+$  und  $\text{Cu}^{2+}$  werden reversibel abgeschieden, bei  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  ist die Reversibilität eine Funktion der Konzentration: Bei hohen Konzentrationen tritt reversible, bei geringen Konzentrationen irreversible Abscheidung ein, was als autokatalytischer Effekt gedeutet werden könnte. Außer beim Gold wurden bei allen untersuchten Ionen Maxima gefunden, die meist mit Methylenblau, in manchen Fällen nur durch eine Kombination von Agar und Methylenblau gedämpft werden konnten.

Die von der *Ilkovic*-Gleichung geforderte Linearität zwischen Konzentration und Diffusionsstrom wurde bei fast allen untersuchten Ionen im Bereich von  $10^{-3}$  bis  $10^{-1}$  molaren Lösungen bestätigt. Bei höheren Konzentrationen ergeben sich zuweilen Abweichungen, welche vermutlich aus der Vernachlässigung der inter-ionischen Kräfte resultieren. Für die Diffusionskoeffizienten konnten in einigen Fällen präzise Werte erhalten werden.

#### Solvans Ameisensäure

*Pinfold* und *Sebba*<sup>34)</sup> haben in wasserfreier Ameisensäure eine Chinhedron-Bezugselektrode verwendet, die zuverlässig reversibel arbeitet, reproduzierbare Werte liefert und von der Chinhedron-Konzentration unabhängig ist. Außerdem verändern geringe Mengen Wasser oder Fremdsalze das Potential der Gegenelektrode nur unwesentlich. Die Diffusionspotentiale sind auch ohne Verwendung einer Salzbrücke nur gering.

Als Leitsalze wurden vor allem Natriumformiat oder Mischungen desselben mit  $\text{NaF}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und anderen Salzen verwendet<sup>35)</sup>. Der Zusatz von Wasser verschiebt das Halbweltenpotential des Nickels zu negativen Potentialen, da sich dabei der Hexaquo-Komplex sehr schnell bildet. Außerdem beeinflusst die Wasserzugabe die Stufenhöhe, was durch eine besonders starke Beeinflussung der Diffusionskoeffizienten zu erklären ist. Eine hohe Chlorid-ionsen-Konzentration vermag beim Nickel den Elektrodenvorgang reversibler zu gestalten und das Halbweltenpotential zu positiveren Werten zu verschieben. Dies kommt dadurch zustande, daß solvatisierte Nickel-Ionen (Ameisensäure-Komplexe) schwerer abgeschieden werden, als die entstehenden Chlor-Komplexe.

Beim Thallium ist sowohl das Halbweltenpotential, als auch der Grad der Reversibilität eine Funktion der Leitsalzkonzentration. Wird diese vermindert, so wird das Halbstufenpotential positiver und bei einer 2,7 molaren Lösung ein reversibler Elektrodenvorgang erreicht. Das Halbstufenpotential wird durch Wasserzusatz etwas nach positiveren Werten verschoben, eine Erscheinung, die im Gegensatz zu dem bei anderen Ionen beobachteten Verschiebungen in Ameisensäure steht. Sämtliche Wellen weisen einen glatten Kurvenverlauf auf, die Elektrodenvorgänge sind mit Ausnahme des Nickels reversibel.

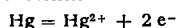
Im allgemeinen sind die Halbstufenpotentiale in Ameisensäure positiver als in Wasser, was durch die verschie-

dene Solvation der Ionen erklärt wird<sup>35)</sup>. Die Ionen dürfen nämlich in Ameisensäure weitgehend umsolvatisiert vorliegen. Die auf eine gesättigte Kalomelelektrode umgerechneten Halbweltenpotentiale nehmen in folgender Reihenfolge ab:  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Ni}$  und  $\text{Zn}$  gegenüber Wasser:  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Zn}$  und  $\text{Ni}$ . Einen Platzwechsel zeigen also lediglich  $\text{Bi}$  und  $\text{Sb}$  sowie  $\text{Ni}$  und  $\text{Zn}$ . Die Zugabe von 2% Wasser verursacht nur geringe Verschiebungen. Die Diffusionskoeffizienten sind infolge der höheren Viscosität der Ameisensäure kleiner als in Wasser.

Die in Ameisensäure auftretenden Maxima werden bei relativ niedrigen Konzentrationen des Grundelektrolyten leicht unterdrückt<sup>36)</sup>. Dieses außergewöhnliche Verhalten wird den monomeren Molekülen der Ameisensäure zugeschrieben, welche kapillaraktiv sind. Die Abnahme der Leitsalzkonzentration bewirkt eine Abnahme der ionalen Konzentration, welche, wie postuliert wird<sup>36)</sup>, die Wasserstoff-Bindung der dimeren Molekel abschwächt. Die dadurch sich ergebende Zunahme der Konzentration der monomeren Moleküle wird für die Dämpfung der Maxima als maßgeblich erachtet. Des weiteren haben *Sebba* und *Pinfold*<sup>36)</sup> die Elektrokapillaritätskurve von Quecksilber in Ameisensäure gemessen.

#### Solvans Ammoniak

Die polarographischen Messungen von *Laitinen* und Mitarbeitern<sup>37-42)</sup> in flüssigem Ammoniak stellen die ersten systematischen polarographischen Untersuchungen in nichtwässrigen Lösungen dar. Dabei wird als Gegenelektrode eine Quecksilber-Bodenanode im Berührungsgleichgewicht mit einer gesättigten Lösung von Tetrabutylammoniumjodid in flüssigem Ammoniak verwendet; die Bezugselektrode ist durch eine Sinterplatte vom Elektrolysegefäß getrennt<sup>38)</sup>, eine Anordnung, die günstiger ist, als die von *Pleskov* und *Monosson*<sup>43)</sup> verwendete Gegenelektrode, die aus Blei in 0,1 molarer Bleinitrat-Lösung besteht. *Laitinen* und *Nyman*<sup>37, 38)</sup> haben bewiesen, daß es sich bei ihrer Anordnung um eine Elektronenelektrode handelt, deren potentialbestimmender Vorgang in



besteht. Aus den Polarogrammen wurde eine Gleichung hergeleitet, welche die Standardpotentiale der Elektronenelektrode aus Polarogrammen von Salzlösungen zu berechnen gestattet<sup>38)</sup>. Ferner wurde eine Beziehung zwischen den Löslichkeit der Metalle in flüssigem Ammoniak und dem Standardpotential der Elektronenelektrode gegeben<sup>38)</sup>.

Als Grundlösung kann eine gesättigte Lösung von Tetrabutylammoniumjodid in flüssigem Ammoniak verwendet werden (Sättigungskonzentration 0,0057 m). Man arbeitet bei Depolarisatorkonzentrationen in der Größenordnung von  $10^{-8}$  m.

Die bei Lithium, Rubidium und Cäsium auftretenden Maxima werden mit abnehmender Konzentration kleiner und können mit Gelatine nicht gedämpft werden. Nach dem am schwersten abscheidbaren Lithium folgt jedoch nicht, wie in Wasser das Kalium, sondern das Natrium<sup>37)</sup>. So dann werden Kalium, Rubidium und Cäsium abgeschieden<sup>37)</sup>. Die aus den *Pleskovschen* Normalpotentialen<sup>43)</sup> berechneten Halbweltenpotentiale stimmen mit dem Experiment überein<sup>37)</sup>.

<sup>36)</sup> F. Sebba u. T. A. Pinfold, J. Colloid Sci. 11, 471 [1956].

<sup>37)</sup> H. A. Laitinen u. C. J. Nyman, J. Amer. chem. Soc. 70, 2412 [1948].

<sup>38)</sup> H. A. Laitinen u. C. J. Nyman, ebenda 70, 3002 [1948].

<sup>39)</sup> H. A. Laitinen u. C. E. Shoemaker, ebenda 72, 663 [1950].

<sup>40)</sup> H. A. Laitinen u. C. E. Shoemaker, ebenda 72, 4975 [1950].

<sup>41)</sup> A. D. Mc Elroy u. H. A. Laitinen, ebenda 57, 564 [1953].

<sup>42)</sup> C. J. Nyman, ebenda 71, 3914 [1949].

<sup>43)</sup> V. A. Pleskov u. A. M. Monosson, Acta physicochim. USSR 6, 1 [1937]; 21, 235 [1946]; 2, 615 [1935].

Beim Ammonium-Ion wird ein durch Methyl-cellulose dämpfbares Maximum gefunden; der Elektrodenvorgang ist weitgehend reversibel. Sein Halbwellenpotential liegt zwischen denen des Lithiums und Natriums<sup>40</sup>), wie es in Wasser nur in stark alkalischem Medium der Fall ist.

Bei der Untersuchung der Erdalkali-Ionen fand Nyman<sup>42</sup>) Maxima beim Calcium und Strontium bei niedrigen Konzentrationen, die mit Methylrot nur unvollständig gedämpft werden. Das Maximum beim Barium konnte weder durch Methyl-cellulose noch durch Methylrot gedämpft werden<sup>42</sup>). Die Reihenfolge der Halbwellenpotentiale von Ca, Sr und Ba ist dieselbe wie in wäßriger Lösung<sup>42</sup>.

Thallium wird annähernd reversibel abgeschieden<sup>40</sup>); ein Maximum kann mit Methyl-cellulose gedämpft werden. Bei Cu<sup>2+</sup> erhält man zwei gleich hohe Stufen, die den Übergängen Cu<sup>2+}/Cu<sup>+</sup> und Cu<sup>+</sup>/Cu entsprechen. Ersterer ist reversibel, letzterer irreversibel.</sup>

In flüssigem Ammoniak ist es auch möglich, die Aluminium-Stufe auszumessen<sup>41</sup>). Die auf Grund potentiometrischer Titrationen geäußerte Vermutung<sup>44</sup>) der stufenweisen Reduktion des Al<sup>3+</sup> ist polarographisch nicht nachweisbar<sup>41</sup>). Die Stufen Pb<sup>2+}/Pb, Cd<sup>2+}/Cd und Cr<sup>3+}/Cr<sup>2+</sup> wurden reversibel und die von Ni<sup>2+}/Ni, Zn<sup>2+}/Zn und Co<sup>3+}/Co<sup>2+</sup> irreversibel gefunden, während bei Co<sup>2+}/Co und Cr<sup>2+}/Cr eine genaue Bestimmung nicht möglich war<sup>41</sup>).</sup></sup></sup></sup></sup></sup></sup></sup>

In der Reihenfolge der Abscheidungen gegenüber wäßriger ammoniakalischer Lösung ist, soweit Vergleichsdaten vorliegen, nur ein Platzwechsel Kobalt-Zink zu vermerken.

Die in der Polarographie bekannte „Historie“ der Lösungen ist in flüssigem Ammoniak beim Blei besonders stark ausgebildet. Kurz nach Herstellung der Lösungen erhält man eine Vorwelle, welche kurze Zeit später wieder verschwindet.

Während die aus den Polarogrammen errechneten Diffusionskoeffizienten bei Thallium und Kupfer mit den aus den Grenzleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung berechneten gut übereinstimmen, ist dies beim Ammonium-Ion<sup>40</sup>) wie auch bei den übrigen Alkali-Ionen nicht der Fall<sup>47</sup>). Dies wird dadurch erklärt, daß infolge der geringen Löslichkeit des Tetrabutyl-ammoniumjodids in flüssigem Ammoniak nur ein viel zu geringer Leitsalzüberschuß gegenüber Depolarisator erreicht wird. Die Depolarisator-Ionen gelangen nicht nur durch Diffusion, sondern auch durch Überführung an die Elektrodenoberfläche, wodurch man zu hohe Grenzströme erhält. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit mag die Tatsache sein, daß bei den Potentialwerten, bei denen die Alkali-Ionen an der Quecksilbertropfelektrode abgeschieden werden, Tropfgeschwindigkeiten von 1,0 bis 2,2 sec beobachtet wurden, bei welchen die Diffusionsströme stark überhöht sind.

Sauerstoff gibt in 0,0005 m Kaliumjodid-Lösung zwei irreversible Stufen, die den Reduktionen zu Peroxyd und Hydroxyd entsprechen<sup>40</sup>).

Ferner wurde gezeigt, daß die Anwesenheit von Wasserspuren keine nachweisbare polarographische Wirkung hervorruft, was darauf schließen läßt, daß sich Quecksilberoxyd oder Hydroxyd-Verbindungen nicht bilden<sup>39</sup>).

Besonders präzise polarographische Daten in flüssigem Ammoniak stammen von Vecchi<sup>45</sup>).

#### Solvans Äthylenglykol

Die polarographischen Verhältnisse in Äthylenglykol zeigen sehr große Ähnlichkeit mit denen in Wasser<sup>46</sup>). Die Reihenfolge der Halbwellenpotentiale der untersuchten Ionen (Zink, Cadmium, Kupfer(II) und Kupfer(I)) ist die-

<sup>44</sup>) G. W. Watt, J. L. Hall u. G. R. Choppin, J. Amer. chem. Soc. 73, 5920 [1951].

<sup>45</sup>) E. Vecchi, Rend. Accad. nazl. Lincei 14, 290 [1953].

selbe wie in Wasser, wobei gegen Lithiumchlorid oder Kaliumchlorid als Leitsalz und gegen Bodenquecksilber gemessen wurde. Sauerstoff gibt auch in Äthylenglykol zwei Stufen. Die Diffusionsströme sind proportional der Konzentration, betragen aber infolge der hohen Viscosität des Lösungsmittels nur ein Viertel der Werte in wäßriger Lösung.

#### Solvans Äthylalkohol

Obwohl die ersten polarographischen Untersuchungen in allerdings wasser-haltigem Äthanol schon 1924 ausgeführt wurden<sup>47</sup>), liegen noch keine systematischen Versuche in wasserfreiem Äthanol vor. Vielmehr beschränken sich die wenigen polarographischen Untersuchungen auf das Verhalten organischer Nitro-Verbindungen<sup>48, 49</sup>), wobei gegen eine Bezugselektrode von Lithiumchlorid und Quecksilber in Äthanol gemessen wurde sowie auf das Studium der Wasserstoff-Überspannung<sup>50</sup>).

#### Solvans Anilin

Dieses Solvens wurde nur zur Polarographie organischer Nitro-Verbindungen, im besonderem des Nitrobenzols<sup>51</sup>) verwendet, wobei gegen Boden-Quecksilber mit Kaliumnitrat als Leitsalz gearbeitet wurde<sup>51, 52</sup>).

#### Solvans Benzoylchlorid

In Benzoylchlorid-Lösungen tetra-alkylierter Ammoniumsalze konnten in keinem Fall einwandfreie Polarogramme, sondern bisweilen Ohmsche Gerade erhalten werden<sup>53</sup>). Offenbar kommt es primär zu einer Absorptionschicht am Quecksilber-Tropfen, wie dies auch in Lösungen von Benzolsulfochlorid nachgewiesen wurde<sup>53</sup>). Dafür spricht auch die Zunahme der Minima bei Verringerung der Tropfgeschwindigkeit. Die Ausbildung der Konzentrations-polarisation wird verhindert.

#### Solvans Butanol

Zur Messung der Wasserstoff-Überspannung in Butanol wurden als Leitsalz, Lithiumchlorid, Natriumperchlorat und Kaliumrhodanid verwendet<sup>54</sup>).

#### Solvans Dimethylformamid

In sorgfältig entwässertem Dimethylformamid sind nur zwei polarographische Untersuchungen ausgeführt worden<sup>8, 55</sup>). Sie befassen sich mit der analytischen Bestimmung organischer Stoffe mit konjugierten Doppelbindungen.

#### Solvans Essigsäure

Nachdem Mac Gillavry<sup>56</sup>) gezeigt hatte, daß polarographische Untersuchungen in Essigsäure möglich sind, haben Bachmann und Astle<sup>57</sup>) gegen eine Chloranil-Elektrode in wasserfreier Essigsäure gemessen. Die Werte wurden auf eine wäßrige gesättigte Kalomelelektrode umgerechnet<sup>58</sup>). Als Leitsalz wurde Ammoniumacetat verwendet. Wegen der bei -1,7 V auftretenden Wasserstoff-Welle konnten Aluminium(III) und Chrom(III) nicht bestimmt werden. Bei Cadmium, Zink, Kobalt, Antimon und Blei ist der Diffusionsstrom proportional der Konzentration, beträgt

<sup>46</sup>) C. H. R. Gentry, Nature [London] 157, 479 [1946].

<sup>47</sup>) M. Shikata, Trans. Faraday Soc. 19, 721 [1924].

<sup>48</sup>) M. E. Runner u. E. C. Wagner, J. Amer. chem. Soc. 74, 2529 [1952].

<sup>49</sup>) M. E. Runner, ebenda 74, 3567 [1952].

<sup>50</sup>) A. A. Vlcek, Chem. Listy 49, 28 [1955].

<sup>51</sup>) J. V. Novak, Collect. czechoslov. chem. Commun. 17, 573 [1939], ref. in Chem. Zbl. 1942, I, 3073.

<sup>52</sup>) J. Haslam u. L. H. Cross, J. Soc. chem. Ind., Chem. and Ind. 63, 94 [1944].

<sup>53</sup>) L. Horner u. H. Nickel, Chem. Ber. 89, 1681 [1956].

<sup>54</sup>) P. K. Migal, Ya. J. Tur'yan u. N. J. Bondarenko, J. physik. Chem. (USSR) 30, 2301 [1956].

<sup>55</sup>) K. Tada, Pharm. Bull. Japan 2, 270 [1954].

<sup>56</sup>) D. Mac Gillavry, Trans. Faraday Soc. 32, 1447 [1936].

<sup>57</sup>) G. B. Bachmann u. M. J. Astle, J. Amer. chem. Soc. 64, 1303, 2177 [1942].

<sup>58</sup>) J. B. Conant, L. F. Small u. B. S. Taylor, ebenda 47, 1959 [1925].

aber nur etwa  $\frac{2}{3}$  des Wertes in Wasser. Die Maxima bei Kupfer(II), Kupfer(I), Eisen(III), Quecksilber(II), Blei(IV) und Chinonen konnten nicht gedämpft werden<sup>57)</sup>. Hingegen gelang es die beim Sauerstoff und bei verschiedenen Nitro-Verbindungen auftretenden Maxima mit Gelatine zu unterdrücken<sup>59)</sup>.

Von Benzil und Benzoin erhält man in Essigsäure bessere Reduktionswellen als in Wasser<sup>57)</sup>. Des weiteren wurden einige Chinone untersucht<sup>60-63)</sup>. Studien über Leitsalze und Dämpfer veröffentlichten J. Čihalek u. J. Šimek<sup>63a)</sup>.

#### Solvens Essigsäureanhydrid

An der Quecksilber-Tropfelektrode scheint eine durch das Leitsalz (Tetraäthyl-ammoniumperchlorat) beeinflußte Reaktion des Lösungsmittels einzutreten, da vom Leitsalzanstieg durch Verminderung der Galvanometerempfindlichkeit kein Diffusionsstrom beim zu erhaltenden Wert angekommen wird<sup>32)</sup>. Die strikte Vermeidung von acidem Wasserstoff (Essigsäure oder Chlorwasserstoff) ist notwendig, um eine wesentliche Verschiebung des Leitsälzanstieges zu vermeiden.

Die meisten Elektrodenvorgänge sind irreversibel, Maxima treten nur selten auf; ein konzentrationsabhängiges Maximum erster Ordnung wurde beim Blei gefunden<sup>32)</sup>.

Diverse Halbwellenpotentiale bzw. Stufenfußpotentiale zeigen eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Natur des Anions<sup>32)</sup>.

#### Solvens Formamid

In reinem Formamid wurden die Halbwellenpotentiale von Acetophenon, Anisaldehyd, Benzaldehyd, Benzophenon, Fluoren, Furfurol, Vanillin, Blei(II), Thallium(I) und Zink(II) bestimmt<sup>64)</sup>.

Einige anorganische Kationen haben Zan'ko und Manusova<sup>65)</sup> in Formamid näher untersucht, wobei Kaliumchlorid und Kaliumnitrat als Grundeletrolyt verwendet und gegen eine wäßrige gesättigte Kalomelelektrode gemessen wurde, die über eine Agar-Salzbrücke mit dem Elektrolysegefäß verbunden war.

Das polarographische Verhalten der gelösten Stoffe bleibt unverändert, wenn das Solvens mit Acetamid<sup>66)</sup> oder Acetonitril<sup>8)</sup> in verschiedenen Mengenverhältnissen gemischt wird.

#### Solvens Glykolmonoäthyläther (Cellosolve)

Verschiedene organische Stoffe, wie auch Metallionen, geben in Cellosolve gute Stufen<sup>67)</sup>. Speziell untersucht wurde Blei(II)-acetat, wobei man Chlorwasserstoff oder Tetrabutyl-ammoniumjodid als Leitsalz verwendete.

#### Solvens Hydrazin

Blei(II), Cadmium(II), Zink(II), Nickel(II) und Kobalt(II) geben mit 0,1 molarer Kaliumchlorid-Lösung als Grundeletrolyt nahezu reversible Stufen<sup>68)</sup>. Als Gegenelektrode wurde Cadmium mit Cadmiumsulfat in 0,2 molarer Schwefelsäure verwendet<sup>68)</sup>. Maxima wurden durch zweiwertige Kationen gedämpft. Die Gültigkeit der Ilkovics-Gleichung wurde bestätigt und die Diffusionskoeffizienten bestimmt<sup>68)</sup>.

<sup>59)</sup> I. Bergmann u. J. C. James, Trans. Faraday Soc. 48, 956 [1952].  
<sup>60)</sup> E. Halla, Chem. Obzor 23, 145 [1948]; ref. in C. A. 43, 2879 [1949].

<sup>61)</sup> T. Isshiki u. K. Tada, Pharm. Bull. Japan 2, 266 [1954].

<sup>62)</sup> K. Tada, ebenda 2, 271 [1954].

<sup>63)</sup> K. Tada, ebenda 2, 272 [1954].

<sup>63a)</sup> Chem. Listy 51, 1283 [1957].

<sup>64)</sup> H. Letaw jr. u. A. H. Groppe, J. physik. Chem. (USSR) 57, 964 [1953].

<sup>65)</sup> A. M. Zan'ko u. F. A. Manusova, J. allg. Chem. (USSR) 10, 1171 [1940].

<sup>66)</sup> J. H. Hook, H. Letaw u. A. H. Groppe, J. physik. Chem. (USSR) 58, 81 [1954].

<sup>67)</sup> T. D. Parks u. K. A. Hansen, Analytic. Chem. 22, 1268 [1950].

<sup>68)</sup> C. Furlani, Ann. Chimie 45, 264 [1955].

#### Solvens Methanol

Bei polarographischen Untersuchungen im Methanol<sup>69-74)</sup> wurde die Kolthoff-Anordnung<sup>2)</sup> mit gesättigter wäßriger Kalomelelektrode verwendet, wobei Lithiumchlorid als Leitsalz Verwendung fand. Die Gültigkeit der Gleichung

$$i_0 = \eta^{-\frac{1}{2}} \cdot n \cdot K$$

( $i_0$  Diffusionsstrom,  $n$  Anzahl der Elektronen,  $K$  Konstante,  $\eta$  Viscosität des Solvens) wurde bei großen Molekülen, wie Nitrobutan gut erfüllt.

Wegen der besseren Löslichkeit vieler organischer Stoffe in Methanol-Benzol-Mischungen wird vielfach in solchen Lösungen polarographiert<sup>75-79)</sup>. Auf diese Weise können zahlreiche organische Stoffe polarographisch bestimmt werden, die in Wasser nur schlechte Kurven ergeben. Bei allen Untersuchungen wurde mit besonderer Sorgfalt die Beobachtung der Maxima studiert<sup>78, 79)</sup>.

#### Solvens Morphin

Unter Verwendung der beim Äthylendiamin beschriebenen Anordnung<sup>3)</sup> wurden von Gutmann und Nedbalek<sup>9)</sup> unter Zuhilfenahme von Tetrabutyl-ammoniumjodid als Grundeletrolyt 13 Kationen sowie Sauerstoff in wasserfreiem Morphin untersucht.

Es erscheint bemerkenswert, daß die 0,1 m Lösung des Grundeletrolyten (Stufenfußpotential bei -3,04 V) auch bei Verwendung reinster Stoffe bei -2,0 V eine kleine Stufe zeigt, die nicht identifiziert werden konnte.

Die beiden Sauerstoff-Stufen haben keine Maxima, während bei den meisten Kationen solche auftreten, deren Höhe und Potentialwert von der Richtung der Potentialänderung abhängig ist. Neben diesen dadurch nur näherungsweise auswertbaren Kurven ergaben Blei(II), Cadmium(II), Nickel(II), Barium(II), Kalium(I), Natrium(I) und Lithium(I) gut zu messende Polarogramme ohne Maxima. Die Reihenfolge der Halbwellenpotentiale ist dieselbe wie in wäßriger Lösung ohne Komplexbildner.

#### Solvens Pyridin

In sorgfältig entwässertem Pyridin polarographierten Abrahamson und Reynolds<sup>80)</sup> Organochlorsilane, die in protonen-haltigen Lösungsmitteln solvolytiert werden. Es gelang nicht, die einzelnen Verbindungen zu trennen. Der Einfluß von Wasserzusätzen auf das polarographische Verhalten der Organochlorsilane in Pyridin wurde gründlich untersucht.

Herrn Prof. J. Heyrovsky, Prag, danken wir für die Bereitstellung schwieriger zugänglicher Literaturstellen.

Eingegangen am 9. Dezember 1957 [A 843]

<sup>69)</sup> L. Riccoboni u. P. Popoff, Gazz. chim. ital. 79, 573 [1949]; C. A. 44, 1831 [1950].

<sup>70)</sup> E. L. Colichman u. W. H. Ludewig, Analytic. Chem. 25, 1909 [1953].

<sup>71)</sup> W. Hans u. F. v. Sturm, Z. Elektrochem. 57, 416 [1953].

<sup>72)</sup> E. Wahlin u. W. Hans, ebenda 56, 130 [1952].

<sup>73)</sup> N. Radin u. T. de Vries, Analytic. Chem. 24, 971 [1952].

<sup>74)</sup> G. Proske, diese Ztschr. 53, 550 [1940].

<sup>75)</sup> W. R. Lewis, F. W. Quackenbush u. T. de Vries, Analytic. Chem. 21, 762 [1949].

<sup>76)</sup> G. Sartori u. G. Giacomello, Gazz. chim. ital. 70, 178 [1940].

<sup>77)</sup> C. O. Willits, C. Ricciuti, H. B. Knight u. D. Swern, Analytic. Chem. 24, 785 [1952].

<sup>78)</sup> F. v. Sturm u. W. Hans, diese Ztschr. 65, 393 [1953].

<sup>79)</sup> F. v. Sturm u. W. Hans, ebenda 67, 743 [1955].

<sup>80)</sup> E. A. Abrahamson u. C. A. Reynolds, Analytic. Chem. 24, 1827 [1952].

#### Berichtigung

In dem Aufsatz „Kinetik der stereospezifischen Polymerisation des Propylens zu isotaktischen Polymeren“ von G. Natta und Mitarbeitern, diese Zeitschrift 69, 215 [1957], muß es in der linken Spalte in der 14. Zeile von unten statt 650 °C heißen 950 °C.

G. Natta [A 794a]