

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 werden⁵⁷⁾. Hingegen gelang es die beim Sauerstoff und bei verschiedenen Nitro-Verbindungen auftretenden Maxima mit Gelatine zu unterdrücken⁵⁹⁾.

Von Benzil und Benzoin erhält man in Essigsäure bessere Reduktionswellen als in Wasser⁵⁷⁾. Des weiteren wurden einige Chinone untersucht⁶⁰⁻⁶³⁾. Studien über Leitsalze und Dämpfer veröffentlichten J. Čihalek u. J. Šimek^{63a)}.

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 angetroffen wird³²⁾. 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 gefunden³²⁾.

Diverse Halbwellenpotentiale bzw. Stufenfußpotentiale zeigen eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Natur des Anions³²⁾.

Solvens Formamid

In reinem Formamid wurden die Halbwellenpotentiale von Acetophenon, Anisaldehyd, Benzaldehyd, Benzophenon, Fluoren, Furfurol, Vanillin, Blei(II), Thallium(I) und Zink(II) bestimmt⁶⁴⁾.

Einige anorganische Kationen haben Zan'ko und Manusova⁶⁵⁾ 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 Elektrolysengefäß verbunden war.

Das polarographische Verhalten der gelösten Stoffe bleibt unverändert, wenn das Solvens mit Acetamid⁶⁶⁾ oder Acetonitril⁸⁾ in verschiedenen Mengenverhältnissen gemischt wird.

Solvens Glykolmonoäthyläther (Cellosolve)

Verschiedene organische Stoffe, wie auch Metallionen, geben in Cellosolve gute Stufen⁶⁷⁾. Speziell untersucht wurde Blei(II)-acetat, wobei man Chlorwasserstoff oder Tetrabutyl-ammoniumjodid als Leitsalz verwendet.

Solvens Hydrazin

Blei(II), Cadmium(II), Zink(II), Nickel(II) und Kobalt(II) geben mit 0,1 molarer Kaliumchlorid-Lösung als Grundeletrolyt nahezu reversible Stufen⁶⁸⁾. Als Gegenelektrode wurde Cadmium mit Cadmiumsulfat in 0,2 molarer Schwefelsäure verwendet⁶⁸⁾. Maxima wurden durch zweiwertige Kationen gedämpft. Die Gültigkeit der Ilkovic-Gleichung wurde bestätigt und die Diffusionskoeffizienten bestimmt⁶⁸⁾.

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

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

⁶²⁾ K. Tada, ebenda 2, 271 [1954].

⁶³⁾ K. Tada, ebenda 2, 272 [1954].

^{63a)} Chem. Listy 51, 1283 [1957].

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

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

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

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

⁶⁸⁾ C. Furlani, Ann. Chimie 45, 264 [1955].

Solvens Methanol

Bei polarographischen Untersuchungen im Methanol⁶⁹⁻⁷⁴⁾ wurde die Kolthoff-Anordnung²⁾ 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, η 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 polarographiert⁷⁵⁻⁷⁹⁾. 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^{78, 79)}.

Solvens Morphin

Unter Verwendung der beim Äthylendiamin beschriebenen Anordnung³⁾ wurden von Gutmann und Nedbalek⁹⁾ 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 Reynolds⁸⁰⁾ 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]

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

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

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

⁷²⁾ E. Wahlin u. W. Hans, ebenda 56, 130 [1952].

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

⁷⁴⁾ G. Proske, diese Ztschr. 53, 550 [1940].

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

⁷⁶⁾ G. Sartori u. G. Giacometto, Gazz. chim. ital. 70, 178 [1940].

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

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

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

⁸⁰⁾ 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]