

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 Leitsalz 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 angetroffen wird<sup>32)</sup>. Die strikte Vermeidung von acidem Wasserstoff (Essigsäure oder Chlorwasserstoff) ist notwendig, um eine wesentliche Verschiebung des Leitsalzanstieges 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, Fluorenol, 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 Grundlektrolyt verwendet und gegen eine wäßrige gesättigte Kalomelektrode gemessen wurde, die über eine Agar-Salzbrücke mit dem Elektrolysengefäß verbunden war.

Das polarographische Verhalten der gelösten Stoffe bleibt unverändert, wenn das Solvens mit Acetamid<sup>66)</sup> oder Acetonitril<sup>67)</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 Grundlektrolyt 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 Ilkovic-Gleichung wurde bestätigt und die Diffusionskoeffizienten bestimmt<sup>68)</sup>.

<sup>59)</sup> J. 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. Gropp, 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. Gropp, 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 Kalomelektrode verwendet, wobei Lithiumchlorid als Leitsalz Verwendung fand. Die Gültigkeit der Gleichung

$$i_d = \eta \cdot \frac{1}{2} \cdot n \cdot K$$

( $i_d$  Diffusionsstrom,  $n$  Anzahl der Elektronen,  $K$  Konstante,  $\eta$  Viskosität des Solvens) wurde bei großen Molekeln, 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 Morpholin

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

Es erscheint bemerkenswert, daß die 0,1 m Lösung des Grundlektrolyten (Stufenfußpotential bei -3,04 V) auch bei Verwendung reiner 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 solvolysiert 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. Wahlit 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]