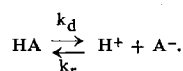


raden höheren Harmonischen einer perfekten Rechteckspannung verursachen nur bei Irreversibilität kleine geradzahlige Harmonische des Faradayschen Stroms, die ausgefiltert und gemessen werden.

Während die bisher angeführten Verfahren mit kleinen Änderungen des Elektrodenpotentials arbeiten ( $\Delta E < H-RT/n\alpha_a F$ ), werden bei der jüngst entwickelten High Level Faradaic Rectification (H.L.F.R.) [1] Potentialauslenkungen bis 1,5 Volt vorgenommen, was das Studium schneller Vorgänge über einen sehr ausgedehnten Potentialbereich gestattet. Bei der Reduktion von  $\text{IO}_3^-$  gelang erstmals ein sicherer experimenteller Nachweis des dynamischen  $\Psi$ -Effekts [\*\*].

Die besondere Eignung der H.L.F.R.-Methode für sehr schnelle homogene chemische Reaktionen erläuterte H. W. Nürnberg (Jülich) an der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die Dissoziation ( $k_d$ ) und die Rekombination ( $k_r$ ) von Carbonsäuren. Der Durchtrittsschritt besteht in der Reduktion der gelieferten  $\text{H}^+$ -Ionen und dient somit gleichzeitig zur Störung des Dissoziationsgleichgewichts und zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit über den resultierenden Gleichrichtungsstrom. Durch Wahl von Meßzeiten im  $\mu\text{sec}$ -Bereich ließen sich relativ große Reaktionsschichtdicken ( $\mu = 30$  bis  $40 \text{ \AA}$ ) einstellen, so daß eine quantitative Korrektur von  $k_d$  für den Feldeffekt und andere Doppelschichteffekte möglich war. Von Ausnahmen abgesehen, z. B. infolge intramolekularer Wasserstoffbrücken (Salicylsäure, Milchsäure), ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen  $k_d$  und der Gleichgewichtskonstante  $K_c$ , während  $k_r$  diffusionsbedingt ist (Größenordnung  $3,5 \cdot 10^{10} \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$  in  $1 \text{ M LiCl}$ ). Bei Zimmertemperatur beruht die Strukturabhängigkeit der  $k_d$ - und  $K_c$ -Werte im wesentlichen auf Änderungen der Aktivierungsentropie bzw. Reaktionsentropie.

M. Fleischmann (Newcastle, England) entwickelte eine neue Technik zur Auslenkung des Dissoziationsgleichgewichtes:



Mit einer Pd-Elektrode wird erst impulsartig die  $\text{H}^+$ -Konzentration erhöht und anschließend bei negativerem Potential die eine reduzierbare Gruppe (z. B. Ketogruppe) enthaltende Säure HA reduziert. Aus der von der Rekombinationsrate abhängigen Stromstärke folgt  $k_r$ . Von größtem Interesse ist, daß möglicherweise (wenn eine einwandfreie Berücksichtigung der Nebeneffekte an der Elektrodenoberfläche und in der Doppelschicht gelingt) die Geschwindigkeitskonstante des inneren Schritts der Rekombination ermittelt werden kann. Gewöhnlich besteht die Rekombination aus der geschwindigkeitsbestimmenden Zueinanderdiffusion von  $\text{H}^+$  und  $\text{A}^-$  auf den kritischen Abstand der Hydrathüllen beider Ionen, gefolgt von einem Protonensprung und der Vereinigung [2]. Die Methode von Fleischmann umgeht den Diffusionsschritt, da sie  $\text{H}^+$ -Ionen direkt in der Hydratationsphäre der in Elektrodennähe befindlichen Anionen  $\text{A}^-$  erzeugt. Im Einklang damit wurden auch  $k_r$ -Werte oberhalb  $10^{10} \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$  gefunden.

## Anwendung in der allgemeinen und physikalischen Chemie

### Adsorptions- und Inhibitionsvorgänge

Das äußerst scharf angezeigte negative Desorptionspotential  $E_D$  für Pyridin und seine Derivate ermöglicht für diese Stoffklasse ein Studium der Salzeffekte auf  $E_D$  über die Potentialverschiebung der negativen Kapazitätsstufe, wie C. Pécasse und L. Gierst (Brüssel, Belgien) zeigten. Die bei Ionen-

stärken  $> 0,1$  für viele Leitsalze beobachteten Verschiebungen von  $E_D$  in Abhängigkeit von Natur und Konzentration der Leitsalze stehen in Parallelität zu ihren Aussalzeigenschaften. Diesem Effekt überlagert sich gegebenenfalls die spezifische Adsorption von Kationen (die von  $\text{Li}^+$  zu  $\text{Cs}^+$  zunimmt) und bei positiveren Potentialen auch die zusätzliche Adsorption der Anionen am oder im Adsorptionsfilm der Pyridin-Dipole. Aussalzeffekte dürften bei einer verfeinerten Betrachtung vieler organischer Elektrodenprozesse von entscheidender Bedeutung werden.

Die Inhibition grenzflächenaktiver Stoffe auf organische Depolarisatoren besteht nach B. Kastening (Bamberg) vorwiegend in einer Adsorptionsverdrängung aus der Grenzfläche Elektrode/Lösung. Zwischen der Durchtrittsgeschwindigkeitskonstante  $k$  und der Inhibitorkonzentration  $c_I$  ergibt sich der Zusammenhang  $k \sim 1/c_I^x$ . Der Exponent  $x = \Gamma_{m,I}/\Gamma_{m,D}$  entspricht dem Verhältnis der Sättigungs-Grenzflächenkonzentrationen von Inhibitor ( $\Gamma_{m,I}$ ) und Depolarisator ( $\Gamma_{m,D}$ ).

### Kinetik homogener chemischer Reaktionen in Lösung

Um den Ablauf chemischer Reaktionen zu verfolgen, wird die zeitliche Änderung des diffusionsbedingten Grenzstroms eines oder mehrerer Reaktanden beobachtet, woraus direkt das Zeitgesetz der Reaktion und die Geschwindigkeitskonstante folgen [\*]. Messungen bei verschiedenen Temperaturen liefern Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie. Voraussetzung ist, daß sich während der Meßzeit eines Stromwerts (Tropfzeit bei der klassischen Gleichspannungspolarographie) die momentane Konzentration der Reaktionspartner nicht wesentlich ändert. Besonders vorteilhaft ist, daß Trübung, Färbung usw., die z. B. die Spektrophotometrie beeinträchtigen, nicht stören.

So ermittelten J. Ibarz, A. M. Calvo und J. M. Costa (Barcelona, Spanien) aus der zeitlichen Abnahme der positivsten Stufe ( $E_{1/2} = -0,52 \text{ V (SCE)}$ ) [\*\*] frischer  $\text{Cr(III)-bromid-Lösungen}$  die Hydrolysekinetik des Hydroxodibromotetraquo- $\text{Cr(III)-Komplexes}$ . Er hydrolysiert mit pH-abhängiger Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung. Aus Messungen bei verschiedenen Temperaturen ergab sich auch die Aktivierungsenergie.

Z. P. Zagorski (Warschau, Polen) unterstrich die spezielle Bedeutung polarographischer Methoden zur direkten Beobachtung strahlenchemischer Prozesse in starken  $\gamma$ -Feldern. Die Spektrophotometrie wird durch den Čerenkov-Effekt und Fluoreszenzerscheinungen hingegen stark gestört. Kinetik und Mechanismus der Oxydation von  $\text{Fe(II)}$  zu  $\text{Fe(III)}$  durch radiolytisch gebildetes  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurden in sauren und neutralen Lösungen über die zeitliche Änderung der diffusionsbedingten Grenzströme der Reaktionspartner studiert. Die Grenzströme der verschiedenen Reaktionspartner wurden durch regelmäßige Potentialumschaltung abgetastet. Bei  $\text{pH} > 4$  ausfallendes  $\text{Fe(OH)}_3$  störte nicht und erwies sich als polarographisch inaktiv. Es konnte nachgewiesen werden, daß  $\text{H}_2\text{O}_2$  als einziges oxydierendes Agens auftritt.

Die bei  $E_{1/2} = -0,62 \text{ V}$  erhaltene Stufe der Oxydation von  $\text{U(V)}$  zu  $\text{U(VI)}$  in  $0,1$  bis  $1 \text{ M Natriumcarbonat-Lösungen}$  diente zum Studium der Kinetik der Disproportionierung:  $2 \text{ U(V)} \rightarrow \text{U(VI)} + \text{U(IV)}$  im pH-Bereich 9 bis 12 bei 15 bis  $35^\circ \text{C}$  (M. Branica und V. Praydić, Zagreb, Jugoslawien). Die Disproportionierung verläuft bei gegebener Carbonatkonzentration bezüglich  $\text{U(V)}$  nach einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung, und die Geschwindigkeit hängt außerdem von der Carbonatkonzentration ab. Es wird gefolgert, daß der Disproportionierung von  $\text{U(V)}$  eine Dissoziation des  $\text{U(V)-Carbonat-Komplexes}$  vorausgeht.

[\*] Dieses Meßprinzip eignet sich nur für klassische Reaktionen. Die Kinetik schneller Reaktionen (Halbwertszeit  $< 10^{-3} \text{ sec}$ ) ergibt sich aus kinetisch kontrollierten Strömen.

[\*\*] SCE bedeutet gesättigte Kalomel-Elektrode.

[1] G. C. Barker u. H. W. Nürnberg, *Naturwissenschaften* 51, 191 (1964).

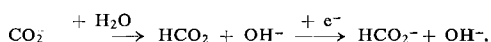
[\*\*] Zusammen mit J. A. Bolzan.

[2] M. Eigen, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 64, 115 (1960).

M. Dezelit (Sarajevo, Jugoslawien) verfolgte die Kinetik der hydrolytischen Azomethin-Spaltung bei Derivaten des Pyrrol-2-aldehyds aus der zeitlichen Abnahme der Azomethin-Stufe oder der Zunahme der Aldehyd-Stufe. Die Azomethin-Hydrolyse erwies sich als Reaktion 1. Ordnung, die durch Säure oder Base katalysiert wird und in zwei Schritten abläuft. Im ersten Schritt entsteht  $R-CHOH-NH-R'$  als Zwischenprodukt, welches dann in Aldehyd und Amin spaltet. Das Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit liegt zwischen pH = 8 und 10. Die Hydrochloride der Azomethine werden generell schneller als die freien Basen gespalten.

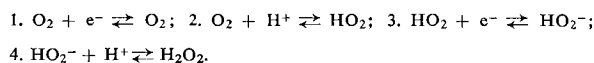
## Anwendung in der anorganischen Chemie

P. T. Smith und J. Jordan (Morristown, N.J., USA) studierten den Mechanismus der  $CO_2$ -Reduktion ( $CO_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HCOO^- + OH^-$ ) in ungepufferter Lösung (pH = 4; Leitsalz: Tetraalkylammoniumchlorid). Weder  $CO_3^{2-}$  noch  $HCO_3^-$ , nur  $CO_2$  ist reduzierbar. Der erste stark irreversible Teilschritt besteht in der Reduktion zum Radikalanion  $CO_2^-$ , woran sich folgende schnelle Schritte anschließen:



Die entstehenden  $OH^-$ -Ionen führen zu einer „Alkalibarriere“ um die Tropfelektrode; dadurch wird ein Teil des  $CO_2$  in  $HCO_3^-$  umgewandelt und vom Elektrodenprozeß ausgeschlossen.

Für den Mechanismus der Sauerstoff-Reduktion zu Wasserstoffperoxyd bestätigten J. Kuta und J. Koryta (Prag, Tschechoslowakei) folgenden Verlauf in schwach alkalischer Lösung:



Der erste Schritt ist geschwindigkeitsbestimmend, jedoch verhält sich die Sauerstoffstufe selbst bei Tropfzeiten von nur 0,3 sec noch quasi-reversibel. Diese Befunde stehen in genereller Übereinstimmung mit Ergebnissen, die Barker und Nürnberg mit der High Level Faradaic Rectification erhielten.

Die Abhängigkeit des Halbstufenpotentials vom Logarithmus der Komplexbildner-Konzentration ist vor allem bei reversiblen Stufen zur Ermittlung der Stabilitätskonstanten und Koordinationszahlen von Komplexen vorteilhaft. So bestimmten M. Petek, L. Jević und M. Branica (Zagreb, Jugoslawien) die Stabilitätskonstanten von Cu(II)-mono- und bis-acetylacetonat bei einer Ionenstärke von 0,1 (eingestellt mit  $NaClO_4$ , NaOH und  $HClO_4$  im pH-Bereich 1 bis 7). T. D. Seth und R. C. Kapoor (Jodhpur, Indien) benutzten die bei der Bildung von Hg(II)-Komplexen mit Thioacetamid (TAA) auftretenden anodischen Stufen zur Ermittlung der Stabilitätskonstanten der Komplexe  $Hg(TAA)_2$ ,  $Hg(TAA)_3$  und  $Hg(TAA)_4$ .

R. J. Browning und G. F. Reynolds (Loughborough, England) verwendeten die Differential-Kathodenstrahlpolarographie nach Davis zur Bestimmung der Spurenelemente in Zinkoxyd und Zinksalzen, die in der Textilindustrie verwendet werden. Cu, Cd, Pb und Sn werden in 5 M HCl bestimmt. Die Maxima für Pb und Sn überlagern sich, so daß eine getrennte Bestimmung von Pb in 5 M NaOH erforderlich ist, da Sn in diesem Medium nicht reduziert wird. Mn, Cu, Pb und Fe sind in 4 M NaOH-Lösung, die 8 % Mannitol enthält, bestimmbar, wobei nur Cd stört. Jedoch kann diese Störung durch subtraktive Polarographie beseitigt werden. Das Gleiche gilt für die Störung der Sn-Welle in 5 M HCl durch Pb.

Spurenkonzentrationen von Cu, Pb, Cd, Zn, Co, Ni und Mn in der Größenordnung von  $10^{-9}$ g/ml im Meerwasser bestimmte G. C. Whitnack (China Lake, Calif., USA) mit dem Davis-Differential-Kathodenstrahlpolarographen; dazu wurden nur 2 ml Meerwasser benötigt.

Auf der Komplexbildung mit Solochrom Violet RS beruht eine von D. S. Turnham (Colchester, England) entwickelte Zirkon-Bestimmung. Man erhält zwei Stufen, von denen die positivere dem Zr-Komplex entspricht. In frischen Lösungen sind beide Stufenhöhen proportional zur Zr-Konzentration. Der Zr-Komplex enthält zwei Farbstoffmoleküle, die in der negativeren Stufe reduziert werden, so daß pro Molekel Zr-Komplex vier Elektronen benötigt werden.

S. Lapanje und S. Oman (Ljubljana, Jugoslawien) bestimmten das Ausmaß der  $Zn^{2+}$ -Bindung an Polystyrolsulfonaten (mittleres Molekulargew.  $1,5 \cdot 10^4$  bis  $10^5$ ) unter der Annahme, daß nur freie  $Zn^{2+}$ -Ionen zur polarographischen Stufe beitragen. Diese Voraussetzung wurde durch Untersuchung von Lösungen bewiesen, die entweder nur polymeres Zink-polystyrolsulfonat oder nur monomeres Zinkstyrolsulfonat enthielten.

J. B. Headridge, A. J. Hamza, D. P. Hubbard und M. S. Taylor (Sheffield, England) entwickelten neue Bestimmungsmethoden für Mo und W in Anwesenheit von Ti, Zr, Ni und Ta, sowie für eine Reihe von Nebenbestandteilen von Ti-, Zr-, Ni-, Ta- und W-Legierungen. Als Leitelektrolyt diente 0,1 M Flußsäure + 0,1 M  $NH_4F$ , weshalb mit einer Polyäthylen-Zelle und einer Tropfkapillare aus Teflon gearbeitet wurde. Außerdem wurden die Halbstufenpotentiale von Ti(I), Sn(II), Pb(II), Sb(III), Bi, Cr(III), Mn, Fe(II), Fe(III), Co, Ni, Cu(II), Ag, Zn und Cd im genannten Leitelektrolyt ermittelt.

P. Bersier und F. v. Sturm (Erlangen) untersuchten Alterungseinflüsse in 1 M und 6 M KOH auf die Polarogramme von Cu, Ag, Cr, Fe, Co mit Hilfe der konventionellen Gleichspannungs- und der Square-Wave-Polarographie. Die Erfassungsgrenze für die Square-Wave-Polarographie liegt zwischen  $2$  und  $5 \cdot 10^{-6}$  M. Ag und Co sind nur in frischen Lösungen bestimmbar, da sich der instabile  $Ag(OH)_2$ -Komplex im alkalischen Medium zu Ag reduziert und  $Co^{2+}$  leicht an der Luft zu  $Co^{3+}$  oxydiert und als unlösliches  $Co_2O_3 \cdot 3 H_2O$  ausfällt. Der Mechanismus des Alterungsprozesses alkalischer  $Fe^{3+}$ -Lösungen konnte erklärt werden.

Bei der Untersuchung von Nahrungsmitteln, Getränken und physiologischem Material, aber auch Metallen und Legierungen, läßt sich der zeitraubende Probenaufschluß durch nasse Oxydation oft umgehen, indem man die nicht sonderlich spezifische Lösungsmittel-extraktion mit der Polarographie koppelt, wie R. C. Rooney und D. L. Jones (Camberley, England) an der Bestimmung von Metallspeuren im Bier zeigten. In einer Probe wurden Cu, Sn, Fe, Ti, Pb, Ca, Ni, Zn, Co, Mn und Al mit der Differential-Kathodenstrahlpolarographie nach Davis bestimmt.

## Anwendung in der organischen Chemie

G. Russel (Harlow, England) konnte durch Polarographie die Genauigkeit der Schwefel-Elementaranalyse nach Schöniger verbessern. Nach Verbrennung und Adsorption der Gase an Alkaliperoxyd wird neutralisiert und eingestellte  $Pb^{2+}$ -Lösung zugefügt. Der  $Pb^{2+}$ -Überschuß wird polarographisch in 0,025 N  $KNO_3$  + 25 Vol-% Alkohol (zur Herabsetzung der  $PbSO_4$ -Löslichkeit) bestimmt. Mit Phenylthioharnstoff und S-Benzylthiuronium-chlorid wurden Fehlerbreiten unter  $\pm 0,2$  % erreicht. Eine Schwefelbestimmung dauert 1 Std.

J. S. Double, C. E. R. Jones und G. E. J. Reynolds (Carshalton, England) bestimmten den bei der Emulsionspolymerisation mit Vinylacetat verbliebenen Restgehalt an unpolymerisiertem Di-n-butylfumarat. Die Emulsion wird in einer Mischung von Dimethylformamid, Dioxan und Wasser gelöst und mit Tetraalkylammoniumsalzen als Leitelektrolyt polarographiert. (Erfassungsgrenze mit dem Differential-Kathodenstrahlpolarographen nach Davis  $2 \cdot 10^{-6}$  Mol/l).

Nach M. Vajda und F. Ruff (Budapest, Ungarn) werden Alkyl- und Aryl-sulfilimine [\*] in saurer und neutraler alkoholischer Lösung bestimmt. [\*] Formel:  $R^1R^2S=N-SO_2-C_6H_4-CH_3$ .