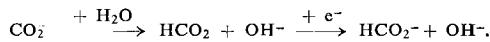


M. Dezelić (Sarajevo, Jugoslawien) verfolgte die Kinetik der hydrolytischen Azomethin-Spaltung bei Derivaten des Pyrrol-2-aldehyds aus der zeitlichen Abnahme der Azomethin-Stufe oder der Zunahme der Aldehyd-Stufe. Die Azomethin-Hydrolyse erwies sich als Reaktion 1. Ordnung, die durch Säure oder Base 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 CO₂-Reduktion (CO₂ + H₂O + 2e⁻ → HCOO⁻ + OH⁻) in ungepufferter Lösung (pH = 4; Leitsalz: Tetraalkylammoniumchlorid). Weder CO₃²⁻ noch HCO₃⁻, nur CO₂ ist reduzierbar. Der erste stark irreversible Teilschritt besteht in der Reduktion zum Radikalionen CO₂[·], woran sich folgende schnelle Schritte anschließen:



Die entstehenden OH⁻-Ionen führen zu einer „Alkalibarriere“ um die Tropfelektrode; dadurch wird ein Teil des CO₂ in HCO₃⁻ umgewandelt und vom Elektrodenprozeß ausgeschlossen.

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

1. O₂ + e⁻ ⇌ O₂[·]
2. O₂ + H⁺ ⇌ HO₂
3. HO₂ + e⁻ ⇌ HO₂[·]
4. HO₂[·] + H⁺ ⇌ H₂O₂

Der erste Schritt ist geschwindigkeitsbestimmend, jedoch verhält sich die Sauerstoffstufe selbst bei Tropzeiten 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. Jeftić* und *M. Branica* (Zagreb, Jugoslawien) die Stabilitätskonstanten von Cu(II)-mono- und bis-acetylacetonat bei einer Ionenstärke von 0,1 (eingestellt mit NaClO₄, NaOH und HClO₄ 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-Kathodenstrahl-polarographie nach *Davis* zur Bestimmung der Spuren elemente 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, bestimmbare, 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-Kathodenstrahl-polarographen; dazu wurden nur 2 ml Meerwasser benötigt.

Auf der Komplexierung 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 Moleköl Zr-Komplex vier Elektronen benötigt werden.

S. Lapanje und *S. Oman* (Ljubljana, Jugoslawien) bestimmten das Ausmaß der Zn²⁺-Bindung an Polystyrolsulfonaten (mittleres Molekulargew. 1,5-10⁴ bis 10⁵) unter der Annahme, daß nur freie Zn²⁺-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 NH₄F, 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 5·10⁻⁶ M. Ag und Co sind nur in frischen Lösungen bestimmbare, da sich der instabile Ag(OH)₂-Komplex im alkalischen Medium zu Ag reduziert und Co²⁺ leicht an der Luft zu Co³⁺ oxidiert und als unlösliches Co₂O₃·3 H₂O ausfällt. Der Mechanismus des Alterungsprozesses alkalischer Fe³⁺-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 Lösungsmittelextraktion mit der Polarographie koppelt, wie *R. C. Rooney* und *D. L. Jones* (Camberley, England) an der Bestimmung von Metallspuren im Bier zeigten. In einer Probe wurden Cu, Sn, Fe, Ti, Pb, Ca, Ni, Zn, Co, Mn und Al mit der Differential-Kathodenstrahl-polarographie 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 Pb²⁺-Lösung zugefügt. Der Pb²⁺-Überschuß wird polarographisch in 0,025 N KNO₃ + 25 Vol-% Alkohol (zur Herabsetzung der PbSO₄-Löslichkeit) bestimmt. Mit Phenylthioharnstoff und S-Benzylthiuronium-chlorid wurden Fehlerbreite unter ± 0,2 % erreicht. Eine Schwefelbestimmung dauert 1 Std.

J. S. Double, *C. E. R. Jones* und *G. E. J. Reynolds* (Carshalton, England) bestimmten die bei der Emulsionspolymerisation mit Vinylacetat verbliebenen Restgehalt an unpolymatisiertem 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-Kathodenstrahl-polarographen nach *Davis* 2·10⁻⁶ Mol/l).

Nach *M. Vajda* und *F. Ruff* (Budapest, Ungarn) werden Alkyl- und Aryl-sulfilimine [*] in saurer und neutraler alkoho-

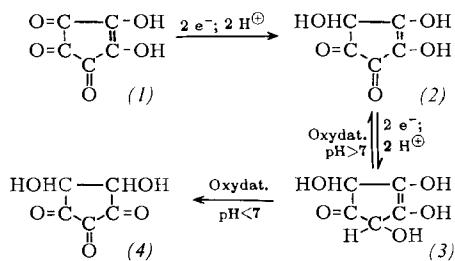
[*] Formel: R¹R²S=N-SO₂-C₆H₄-CH₃.

lisch-wäßriger Lösung unter Aufnahme von zwei Elektronen zum Dialkyl- bzw. Diarylsulfid und p-Toluolsulfonamid irreversibel reduziert, wie die IR- und NMR-spektroskopische Identifizierung der Reduktionsprodukte ergab. Die pH-Abhängigkeit der Stufe zeigt, daß der Elektronenaufnahme eine Protonierung vorgelagert ist. Außerdem wird bei höheren pH-Werten eine katalytische Wasserstoff-Stufe beobachtet.

I. Bergman (Sheffield, England) koppelte Polarographie, potentiostatische Elektrolyse, Spektrophotometrie und Coulometrie zur Identifizierung der Produkte, die bei der elektrolytischen Reduktion polycyclischer Aromate in Cello-solve entstehen. Die Polarogramme dienten zur Ermittlung der einzustellenden Potentiale für die potentiostatische Elektrolyse an einer großflächigen Hg-Elektrode. Die Reduktionsprodukte wurden spektrophotometrisch während der Elektrolyse in der im Spektrophotometer befindlichen speziellen Elektrolysezelle untersucht. Ein vollständiger Sauerstoff-Ausschluß bei allen Operationen ist unbedingt erforderlich. Während Naphthalin, Anthracen und Tetracen unter Aufnahme von zwei Elektronen zur Dihydroverbindung in para-Stellung reduziert werden, ist der Reduktionsmechanismus von Perylen und Fluoranthen, die zunächst nur ein Elektron aufnehmen, sehr kompliziert.

Ein weiterer Vortrag von I. Bergman befaßte sich mit der Polarographie von DPN sowie Modellsubstanzen dieses Nucleotids in wäßriger Pufferlösung. Auch hier wurden wieder die coulometrischen, polarographischen und spektrophotometrischen Resultate gemeinsam zur Identifizierung des Reduktionsprodukts herangezogen. DPN gibt eine Reduktions- und eine Oxydationsstufe, die sich um 600 mV unterscheiden.

Das polarographische Verhalten der aci-Reduktone klärten P. Souchay, M. Fleury und D. Fleury (Paris, Frankreich). Am stärksten reduzierend wirkt das trikondensierte Anion der Hydroxybrenztraubensäure ($E_{1/2} = -0,6$ V (SCE)). Von den cyclischen Reduktonen liefern weder die Croconsäure (1) noch ihr nach Aufnahme von zwei Elektronen erhaltenes Reduktionsprodukt (2) eine anodische Stufe. Jedoch erweist sich das nach Aufnahme von vier Elektronen erhaltene Produkt (3) als an der Tropfelektrode oxydierbar, wobei in alkalischer Lösung (2) und im sauren Medium das zu (2) tautomere Ketol (4) entstehen. Schließlich wurden die aci-Reduktone näher studiert, die nach alkalischer Spaltung cyclischer

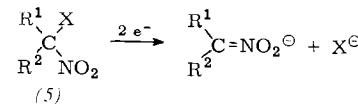


Polycarbonyle entstehen, wie z. B. das Endiol der Diketohydroxyglutarsäure, welches aus Leuconsäure entsteht. In wasserfreiem Acetonitril wird es in zwei Einelektronen-Stufen oxydiert. Das Oxydationsprodukt der ersten Stufe besteht teilweise aus unlöslichen Kristallen, die EPR-spektroskopisch als neutrale Radikalform von (3) identifiziert wurden.

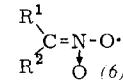
Über die pharmakologisch interessierende Reversibilität des Azobenzol/Hydrazobenzol-Systems trugen sowohl L. Holleck (Bamberg) als auch B. Nygård (Uppsala, Schweden) vor. Nach Holleck verhalten sich Azobenzol und viele seiner Derivate nur bis etwa $\text{pH} = 4$ reversibel. Nur bei p-Nitroazobenzol erfolgt die Reduktion zur Hydrazoform bis $\text{pH} = 12$ reversibel und wird auch nicht durch stark grenzflächenaktive Inhibitoren (z. B. Triphenylphosphinoxyd) beeinträchtigt, was auf die starke Eigenadsorption der Azo-Verbindung zurückgeführt wird. Den dominierenden Einfluß der Adsorption auf das Reversibilitätsverhalten der Azo- und Hydrazoform wies Nygård eindeutig aus der Form der Elektrokapillarkurven, den Strom-Zeit-Kurven am Einzeltropfen und der Tem-

peraturabhängigkeit der Grenzströme nach. Der Grad der Reversibilität der Azobenzol-Reduktion ist konzentrationsabhängig; in mittlerem pH-Bereich wird oberhalb $4 \cdot 10^{-5}$ Mol/l zunehmende Irreversibilität beobachtet. $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l reichen zur völligen Bedeckung der Elektrode mit einem monomolekularen Adsorptionsfilm aus (!).

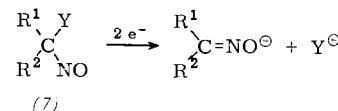
Aliphatische geminale Halogen-nitro-, Halogen-nitroso- und Nitroso-nitro-Verbindungen werden an der Tropfelektrode nach einem einheitlichen Mechanismus reduziert, wie P. Souchay, J. Armand und S. Deswarie (Paris, Frankreich) zeigten. Alle Verbindungen liefern eine pH-unabhängige Zwei-elektronen-Stufe. Beispielsweise werden geminale Halogen-nitro-Verbindungen (5) zum Nitron-Anion reduziert. Primär



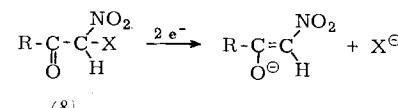
wird ein Halogen-Anion abgespalten und ein Radikal gebildet, welches in seiner mesomeren Form das zweite Elektron



anlagert. Ein analoger Mechanismus gilt für die Nitroso-Verbindungen (7) ($\text{Y} = \text{NO}_2$ oder Halogen).



Nur Derivate des Nitromethans liefern eine weitere pH-abhängige Stufe, die der Reduktion der Nitrogruppe entspricht. Die Stufenhöhe verringert sich mit steigendem pH entsprechend der Abnahme der Tautomerisierungsgeschwindigkeit der Nitron- in die Nitroform. Halogen-nitroacetophenone (8) vermögen keine Nitronform zu bilden und werden daher gemäß:



(8)

reduziert.

Studien in nichtwässrigen Medien [*]

Ein grundsätzliches Problem stellt der relativ hohe Elektrolytwiderstand in organischen Lösungsmitteln dar, der infolge des Ohmschen Spannungsabfalls ($i \cdot R$) die Stufen oft stark verzerrt und besonders die Form der Derivativpolarogramme beeinflußt. Weitgehend eliminieren läßt sich dieser Störfaktor in Dreielektrodenzellen bei Kontrolle des Tropfelektrodenpotentials mit einem elektronisch regelbaren Potentiostaten, wie in dem von D. J. Fisher, W. L. Belew und M. T. Kelley (Oak Ridge, USA) entwickelten potentiostatischen Polarographen. Unter Anwendung einer Smoler-Kapillare (90° -Typ) gelang es, die Referenzelektrode der Tropfelektrode bis auf $1/10$ des maximalen Tropfenradius zu nähern, so daß selbst in Medien sehr hohen spezifischen Widerstands ein wesentlicher Teil des Spannungsabfalls ($i \cdot R$) eliminiert wird. Beispielsweise läßt sich so Uran, das mit Tri-n-octylphosphinoxyd in Cyclohexan aus radioaktiven Abfällen extrahiert wurde, direkt im Extraktionsmedium nach Zusatz von LiClO_4 als Leitsalz polarographieren.

W. B. Schaap und P. S. McKinney (Bloomington, Ind., USA) ermittelten in einer fundamentalen Studie den $i \cdot R$ -Gradienten in Abhängigkeit von der Entfernung von der Tropfelektrode. Der Gradient ist am steilsten in deren unmittelbarer Nähe,

[*] Die prinzipiellen Gesichtspunkte behandelte I. M. Kolthoff (Minneapolis, USA) im Hauptvortrag des Kongresses.