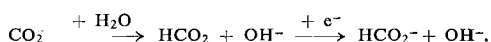


*M. Dezelit* (Sarajevo, Jugoslawien) verfolgte die Kinetik der hydrolytischen Azomethin-Spaltung bei Derivaten des Pyrrol-2-aldehyds aus der zeitlichen Abnahme der Azomethin-Stufe oder der Zunahme der Aldehyd-Stufe. Die Azomethin-Hydrolyse erwies sich als Reaktion 1. Ordnung, die durch Säure oder Base 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.

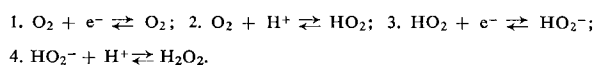
## Anwendung in der anorganischen Chemie

*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 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 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  $Tl(I)$ ,  $Sn(II)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Sb(III)$ ,  $Bi$ ,  $Cr(III)$ ,  $Mn$ ,  $Fe(II)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Cu(II)$ ,  $Ag$ ,  $Zn$  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 Lösungsmittelextraktion 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 unpolymersiertem 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).

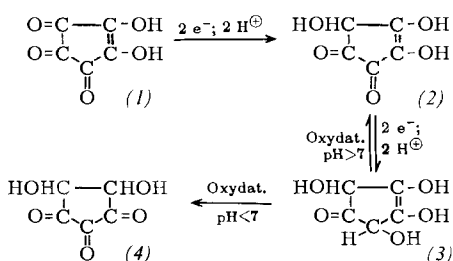
Nach *M. Vajda* und *F. Ruff* (Budapest, Ungarn) werden Alkyl- und Aryl-sulfilimine [\*] in saurer und neutraler alkoholischer Lösung bestimmt. [\*] Formel:  $R^1R^2S=N-SO_2-C_6H_4-CH_3$ .

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 dienen 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 Fluoranthren, die zunächst nur ein Elektron aufnehmen, sehr kompliziert.

Ein weiterer Vortrag von *I. Bergman* befaßte sich mit der Polarographie von DPN sowie Modellschubstanzen 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 Reduktionen 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

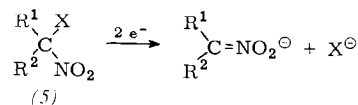


Polycarbonyle entstehen, wie z. B. das Endiol der Diketohydroxyglutarsäure, welches aus Leuconsäure entsteht. In wasserfreiem Acetonitril wird es in zwei Einelektronen-Stufen oxydiert. Das Oxydationsprodukt der ersten Stufe besteht teilweise aus unlöslichen Kristallen, die EPR-spektroskopisch als neutrale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

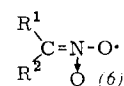
Über die pharmakologisch interessierende Reversibilität des Azobenzol/Hydrazobenzol-Systems trugen sowohl *L. Holleck* (Bamberg) als auch *B. Nygård* (Uppsala, Schweden) vor. Nach *Holleck* verhalten sich Azobenzol und viele seiner Derivate nur bis etwa pH = 4 reversibel. Nur bei p-Nitroazobenzol erfolgt die Reduktion zur Hydrazoform bis pH = 12 reversibel und wird auch nicht durch stark grenzflächenaktive Inhibitoren (z. B. Triphenylphosphinoxid) beeinträchtigt, was auf die starke Eigenadsorption der Azoverbindung 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 (!).

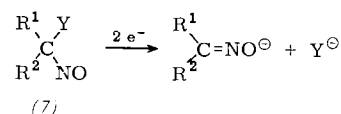
Aliphatische geminale Halogen-nitro-, Halogen-nitroso- und Nitroso-nitro-Verbindungen werden an der Tropfelektrode nach einem einheitlichen Mechanismus reduziert, wie *P. Souchay, J. Armand* und *S. Deswarte* (Paris, Frankreich) zeigten. Alle Verbindungen liefern eine pH-unabhängige Zweielektronen-Stufe.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



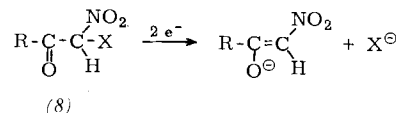
wird ein Halogen-Anion abgespalten und ein Radikal gebildet, welches in seiner mesomeren Form das zweite Elektron



anlagert. Ein analoger Mechanismus gilt für die Nitroso-Verbindungen (7) (Y = NO<sub>2</sub> 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:



reduziert.

#### Studien in nichtwäßrigen Medien [\*]

Ein grundsätzliches Problem stellt der relativ hohe Elektrolytwiderstand in organischen Lösungsmitteln dar, der infolge des Ohmschen Spannungsabfalls (i·R) die Stufen oft stark verzerrt und besonders die Form der Derivatpolarogramme beeinflusst. Weitgehend eliminieren läßt sich dieser Störfaktor in Dreielektrodenzellen bei Kontrolle des Tropfelektrodenpotentials mit einem elektronisch regelnden 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·R) eliminiert wird. Beispielsweise läßt sich so Uran, das mit Trin-octylphosphinoxid in Cyclohexan aus radioaktiven Abfällen extrahiert wurde, direkt im Extraktionsmedium nach Zusatz von LiClO<sub>4</sub> als Leitsalz polarographieren.

*W. B. Schaap* und *P. S. McKinney* (Bloomington, Ind., USA) ermittelten in einer fundamentalen Studie den i·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.