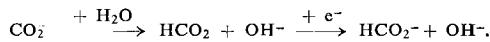


*M. Dezelić* (Sarajevo, Jugoslawien) verfolgte die Kinetik der hydrolytischen Azomethin-Spaltung bei Derivaten des Pyrrol-2-aldehyds aus der zeitlichen Abnahme der Azomethin-Stufe oder der Zunahme der Aldehyd-Stufe. Die Azomethin-Hydrolyse erwies sich als Reaktion 1. Ordnung, die durch Säure oder Base 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 CO<sub>2</sub>-Reduktion (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + 2e<sup>-</sup> → HCOO<sup>-</sup> + OH<sup>-</sup>) in ungepufferter Lösung (pH = 4; Leitsalz: Tetraalkylammoniumchlorid). Weder CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> noch HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, nur CO<sub>2</sub> ist reduzierbar. Der erste stark irreversible Teilschritt besteht in der Reduktion zum Radikalionen CO<sub>2</sub><sup>·</sup>, woran sich folgende schnelle Schritte anschließen:



Die entstehenden OH<sup>-</sup>-Ionen führen zu einer „Alkalibarriere“ um die Tropfelektrode; dadurch wird ein Teil des CO<sub>2</sub> in HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 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. O<sub>2</sub> + e<sup>-</sup> ⇌ O<sub>2</sub><sup>·</sup>
2. O<sub>2</sub> + H<sup>+</sup> ⇌ HO<sub>2</sub>
3. HO<sub>2</sub> + e<sup>-</sup> ⇌ HO<sub>2</sub><sup>·</sup>
4. HO<sub>2</sub><sup>·</sup> + H<sup>+</sup> ⇌ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

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 NaClO<sub>4</sub>, NaOH und HClO<sub>4</sub> 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)<sub>2</sub>, Hg(TAA)<sub>3</sub> und Hg(TAA)<sub>4</sub>.

*R. J. Browning* und *G. F. Reynolds* (Loughborough, England) verwendeten die Differential-Kathodenstrahl-polarographie 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, 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<sup>-9</sup> 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 Zn<sup>2+</sup>-Bindung an Polystyrolsulfonaten (mittleres Molekulargew. 1,5-10<sup>4</sup> bis 10<sup>5</sup>) unter der Annahme, daß nur freie Zn<sup>2+</sup>-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<sub>4</sub>F, 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<sup>-6</sup> M. Ag und Co sind nur in frischen Lösungen bestimmbare, da sich der instabile Ag(OH)<sub>2</sub>-Komplex im alkalischen Medium zu Ag reduziert und Co<sup>2+</sup> leicht an der Luft zu Co<sup>3+</sup> oxidiert und als unlösliches Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3 H<sub>2</sub>O ausfällt. Der Mechanismus des Alterungsprozesses alkalischer Fe<sup>3+</sup>-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 Pb<sup>2+</sup>-Lösung zugefügt. Der Pb<sup>2+</sup>-Überschuß wird polarographisch in 0,025 N KNO<sub>3</sub> + 25 Vol-% Alkohol (zur Herabsetzung der PbSO<sub>4</sub>-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<sup>-6</sup> Mol/l).

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

[\*] Formel: R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>S=N-SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>.