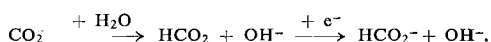


M. Dezelit (Sarajevo, Jugoslawien) verfolgte die Kinetik der hydrolytischen Azomethin-Spaltung bei Derivaten des Pyrrol-2-aldehyds aus der zeitlichen Abnahme der Azomethin-Stufe oder der Zunahme der Aldehyd-Stufe. Die Azomethin-Hydrolyse erwies sich als Reaktion 1. Ordnung, die durch Säure oder Base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

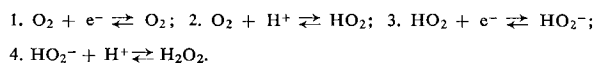
Anwendung in der anorganischen Chemie

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 Bestimmungsverfahren 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 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 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: $R^1R^2S=N-SO_2-C_6H_4-CH_3$.