

Journal of

ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY

*International Journal Dealing with all Aspects
of Electroanalytical Chemistry,
Including Fundamental Electrochemistry*

EDITORS:

J. O'M. BOCKRIS (Philadelphia, Pa.)
G. MILAZZO (Rome)
C. N. REILLEY (Chapel Hill, N.C.)

EDITORIAL BOARD:

B. BREYER (Sydney)
G. CHARLOT (Paris)
B. E. CONWAY (Ottawa)
P. DELAHAY (Baton Rouge, La.)
A. N. FRUMKIN (Moscow)
L. GIERST (Brussels)
M. ISHIBASHI (Kyoto)
W. KEMULA (Warsaw)
H. L. KIES (Delft)
J. J. LINGANE (Cambridge, Mass.)
G. W. C. MILNER (Harwell)
J. E. PAGE (London)
G. SEMERANO (Padua)
M. VON STACKELBERG (Bonn)
I. TACHI (Kyoto)
P. E. WENGER (Geneva)
P. ZUMAN (Prague)

E L S E V I E R

GENERAL INFORMATION

Types of contributions

- (a) Original research work not previously published in other periodicals.
- (b) Reviews on recent developments in various fields.
- (c) Short communications.
- (d) Bibliographical notes and book reviews.
- (e) Abstracts of original papers from other journals (collected in a separate section).

Languages

Papers will be published in English, French or German.

Submission of papers

Papers should be sent to one of the following Editors:

Professor J. O'M. BOCKRIS, John Harrison Laboratory of Chemistry,
University of Pennsylvania, Philadelphia 4, Pa., U.S.A.

Professor G. MILAZZO, Istituto Superiore di Sanità,
Viale Regina Elena 299, Rome, Italy.

Professor C. N. REILLEY, Department of Chemistry,
University of North Carolina, Chapel Hill, N.C., U.S.A.

Authors should preferably submit two copies in double-spaced typing on pages of uniform size. Legends for figures should be typed on a separate page. The figures should be in a form suitable for reproduction, drawn in Indian ink on drawing paper or tracing paper, with lettering etc. in thin pencil. The sheets of drawing or tracing paper should preferably be of the same dimensions as those on which the article is typed. Photographs should be submitted as clear black and white prints on glossy paper.

All references should be given at the end of the paper. They should be numbered and the numbers should appear in the text at the appropriate places.

A summary of 50 to 200 words should be included.

Reprints

Twenty-five reprints will be supplied free of charge. Additional reprints can be ordered at quoted prices. They must be ordered on order forms which are sent together with the proofs.

Publication

From January 1st, 1962, the *Journal of Electroanalytical Chemistry* will appear monthly and will have six issues per volume and two volumes per year, each of approx. 500 pages (including the Abstracts Section).

Subscription price (post free): £ 10.15.0 or \$ 30.00 or Dfl. 108.00 per year; £ 5.7.6 or \$ 15.00 or Dfl. 54.00 per volume.

The Abstracts Section can be obtained separately (post free) at the following prices: £ 1.1.10.0 or \$ 4.20 or Dfl. 15.00 per volume.

Additional cost for copies by air mail available on request.

For advertising rates apply to the publishers.

Subscriptions

Subscriptions should be sent to:

ELSEVIER PUBLISHING COMPANY, P.O. Box 211, Spuistraat 110-112, Amsterdam-C., The Netherlands.

ABSTRACTS SECTION

of the JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY

Editor: **G. MILAZZO**, Rome

Because the abstracts section of the JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY proved to be so useful to scientists all over the world, it was decided to make this section available separately from the Journal itself.

Our international team of abstractors examine literature from many countries in order to ensure that nothing of importance is missed. The section therefore provides a unique survey of up-to-date information, which considerably lightens the burden of literature searching which is the lot of any worker wishing to keep abreast of the latest developments in this field.

Subscribers to the Journal do, of course, receive the abstracts bound in with each issue. Those wishing to receive the abstracts alone may do so at the following modest rate:

30 s. **Dfl. 15.—** **\$ 4.20** per volume (post free)
Block subscriptions can be entered at a special rate - details on request.

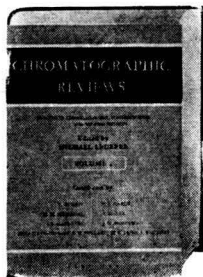
Like the Journal of Electroanalytical Chemistry, the Abstracts Section appears bi-monthly. However, from January 1962 both the Journal and the Abstracts Section will appear monthly (2 volumes).

The abstracts are for convenience divided into ten sections as follows:

- | | |
|---------------------------------|--------------------|
| 1. Fundamental electrochemistry | 6. Electrolysis |
| 2. Apparatus and accessories | 7. Coulometry |
| 3. Polarography | 8. Electrophoresis |
| 4. Potentiometry | 9. Other methods |
| 5. Conductometry | 10. Related topics |



ELSEVIER PUBLISHING COMPANY
AMSTERDAM



CHROMATOGRAPHIC REVIEWS

VOLUME 3

covering 1960

Edited by **M. LEDERER**

Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Rome

6½ x 9½"

approx. 192 pages

32 tables

71 illustrations

1961

CONTENTS:

A. Reviews from the Journal of Chromatography:

MULTIPLE ZONES AND SPOTS IN CHROMATOGRAPHY

R. A. Keller and J. C. Giddings

STARCH ELECTROPHORESIS. II. STARCH COLUMN ELECTROPHORESIS

III. STARCH GEL ELECTROPHORESIS

H. Bloemendal

CONTINUOUS ELECTROPHORESIS AND TWO-DIMENSIONAL ELECTRO-
CHROMATOGRAPHY (appearing in English for the first time)

Z. Pučar

SUPPLEMENTARY DATA FOR THE PAPER-CHROMATOGRAPHIC SEPARATION
AND IDENTIFICATION OF PHENOL DERIVATIVES AND RELATED COM-
POUNDS OF BIOCHEMICAL INTEREST, USING A "REFERENCE SYSTEM"

L. Reio

CHROMATOGRAPHY OF LIPIDS ON SILICIC ACID

J. J. Wren

B. Reviews published here for the first time:

INORGANIC PAPER CHROMATOGRAPHY - A PROGRESS REPORT

M. Lederer

A COMPREHENSIVE BIBLIOGRAPHY OF RECENT SEPARATIONS OF IN-
ORGANIC IONS BY ELECTROMIGRATION IN PAPER

R. A. Bailey and L. Yaffe

From reviews of the first two volumes:

Volume 1:

"One may have no hesitation, therefore, in recom-
mending this volume as a useful acquisition to the
bookshelf of any research chemist."

LABORATORY PRACTICE

"It constitutes an invaluable reference book."

THE ANALYST

"Workers in this field are indeed fortunate that their
interests are being so well catered for."

SCIENCE PROGRESS

"A most useful contribution to the literature of
chromatographic and related methods."

NATURE

Volume 2:

"...maintains the quality of production typical of
Elsevier publications (and) will be invaluable to all
chemists and biochemists."

JOURNAL OF THE ROYAL INSTITUTE OF CHEMISTRY

"This second volume is full of interest, is up to
date and maintains the high standards of its pre-
decessor."

NATURE

"Dans le deuxième volume se retrouvent les qualités
que nous avons déjà signalées à propos du premier
volume (clarté, richesse de la documentation...)."
BULL. DE LA SOC. CHIM. DE FRANCE

ELSEVIER PUBLISHING COMPANY
AMSTERDAM



EDITORIAL

It is apparent from the great success enjoyed by the Journal of Electroanalytical Chemistry during its first two years of existence that such a periodical was genuinely needed.

What is the reason for the success of this new journal, which from its beginning has had to face competition from other well-established periodicals, both analytical and electrochemical? It must obviously be sought in the features that distinguish it from similar publications.

The high standard of original papers has of course established the journal's reputation, but there are indications that two features in particular have proved very welcome, namely the review articles and the abstracts section.

The review articles differ somewhat in character from those published in other periodicals. Their inclusion was prompted by the fact that most workers are usually too busy to keep up with the literature even in their own particular field and certainly in adjacent fields. Since 100% specialization is not to be encouraged it was decided that the journal should contain review articles dealing concisely but thoroughly with general problems, techniques or branches of electrochemical analysis.

The abstracts section was called into being in an attempt to remedy the unsatisfactory situation resulting from the scattering of the literature over a great number of periodicals. A further inconvenience is that many of these papers are not available or are in a language not understood by the majority of workers.

The abstracts are supplied by a world-wide team of abstractors, who keep a regular check on about 110 periodicals, almost every issue of which contains one or more papers worth abstracting. Another 200 periodicals are also surveyed since from time to time they contain papers of interest to electroanalytical chemists.

The ultimate aim of the Editor of the abstracts section is to have a complete coverage of world literature on this branch of analytical chemistry, but the amount of literature is increasing so rapidly that it is proving difficult to keep up with it.

Inevitably, this growth of the abstracts section and the inclusion of the review articles has resulted in an unacceptable delay in publication of original papers and abstracts. It has therefore been decided that from January 1st, 1962, the journal will appear monthly and thus in two volumes per year. This will result in more rapid publication of all material.

We hope that our readers will give us their support in overcoming all difficulties, particularly by means of suggestions and constructive criticism. Improvements are always possible and we are doing our utmost to achieve the highest standard in the journal and provide its readers with a useful tool for furthering the progress of chemistry.

ÜBERSICHT

ARBEITSMETHODEN UND ANWENDUNGEN DER GLEICHSPANNUNGSPOLAROGRAPHIE*

III. REAKTIONSKINETISCHE MESSUNGEN

H. W. NÜRNBERG UND M. VON STACKELBERG

*Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, und
Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn (Deutschland)*

(Eingegangen den 24. März 1961)

Die in den folgenden Kapiteln angestellten Erörterungen und diskutierten Gleichungen beziehen sich grundsätzlich auf die Quecksilbertropfenelektrode, wenn nicht anders vermerkt. Wegen der analogen Ansätze für andere Elektroden (Strahlelektrode, Elektroden mit konstanter Oberfläche in ruhender oder gerührter Lösung), muss im allgemeinen auf die Originalliteratur verwiesen werden. Eine Umformung der für die Tropfenelektrode abgeleiteten Beziehungen in die für andere Elektroden gültigen ist möglich, indem man die Unterschiede im Transportmechanismus berücksichtigt.

A. VERWENDUNG DIFFUSIONSBEGRENZTER GRENZSTRÖME

Neben der rein analytischen Anwendung hat die Gleichspannungspolarographie auch zur Lösung von Problemen der chemischen Reaktionskinetik eine weit verbreitete Verwendung gefunden und stellt eine wichtige mikroanalytische Methode zur Verfolgung von chem. Homogenreaktionen in der Lösung dar.

Eine in der Lösung ablaufende chemische Reaktion kann polarographisch verfolgt werden, wenn ein bei der Reaktion verschwindender oder entstehender Stoff oder beide** polarographisch aktiv sind und wenn die Reaktion nicht zu schnell abläuft. Indem man das Potential des Grenzstromes dieses Stoffes einstellt und den zeitlichen Verlauf der Stromstärke registriert, kann die Änderung der Konzentration und somit auch der Reaktionsablauf, beginnend mit dem Mischen der Reaktanten, verfolgt werden¹. Aus dem ermittelten Verlauf der Konzentrationsänderung ergibt sich die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstante k ; aus der Temperaturabhängigkeit von k die Arrhenius'sche Aktivierungsenergie. Von besonderem Vorteil ist, dass die Reaktion in der Lösung kontinuierlich verfolgt werden kann, ohne dass zur Analyse ein Abstoppen erforderlich ist (vgl. z.B. ref. 1).

Stehen für die Untersuchung nur kleine Mengen zur Verfügung so stellt die Polarographie, wegen des äusserst geringen Substanzverbrauches zur Messung, ein besonders

* Teil I und Teil II siehe *J. Electroanal. Chem.*, 2 (1961) 181–229.

** Dabei brauchen sich die entsprechenden Stufen nicht in der Potentiallage zu unterscheiden, wenn nur die Unterschiede im Diffusionskoeffizient hinreichend gross sind².

geeignetes Verfahren dar. Sie hat daher ein weites Anwendungsfeld, vor allem im organischen und biochemischen Bereich, gefunden; zur kontinuierlichen Verfolgung von Dissoziationen, Kupplungen, Hydrolysen, Umlagerungen, Ringöffnungen, Synthesen und Abbaureaktionen.

Sehr wichtig sind genauere Kenntnisse des Lösungsmiteleinflusses³ auf die Reaktionsgeschwindigkeit, besonders in den oft verwendeten Mischungen von org. Solventien und Wasser. Prinzipiell bewirkt das organische Lösungsmittel eine pH-Verschiebung und dadurch bei reversibler Protonenaufnahme und -abgabe eine definierte Änderung des Halbstufenpotentials. Ohne Protonenbeteiligung am potentialbestimmenden Teilschritt sollte sich daher demnach kein Lösungsmiteleinfluss bemerkbar machen. Das ist jedoch oft nicht der Fall, bzw. wenn Protonen am potentialbestimmenden Schritt beteiligt sind, ist der Lösungsmiteleinfluss grösser als einer reinen pH-Verschiebung entspricht. Es zeigt sich eine Abnahme des Reversibilitätsgrades mit steigender Kettenlänge der im Solvensgemisch vorhandenen Alkohole (wachsende Depolarisatorverdrängung aus der Phasengrenze infolge Alkoholadsorption an Elektrode). Tritt nur der pH-Effekt auf, so lässt sich auf der definierten $E_{1/2}$ -Verschiebung eine polarographische pH-Messung aufbauen³.

Mit wachsenden Zusätzen an organischem Lösungsmittel (Alkohole, Dioxan) steigt (bei Elimination des pH-Effektes durch Pufferung) die Geschwindigkeitskonstante k mit der Abnahme der DK gemäss

$$-\log k = a \text{ DK} + b \quad (1)$$

(Bei Formamid z.B. (etwa gleiche DK wie H_2O) unterbleibt eine Änderung von k .) Ausserdem nimmt die Aktivierungsenergie ab und die Aktivierungsentropie zu. Hieraus ergeben sich allgemeine Deutungsmöglichkeiten für die Auftrittswahrscheinlichkeit und bevorzugte Zerfallsrichtung des "aktivierten Komplexes" im "transition state" — im Sinne der "theory of absolute rate constants" von EYRING — in Abhängigkeit vom Gehalt der Mischung an organischem Lösungsmittel⁴.

Vorausgesetzt ist bisher, dass die Halbwertszeit der Reaktion $t_{1/2} \geq 15$ sec ist, d.h. die jeweilige Konzentration der polarographisch aktiven Komponente A muss über etwa 1 bis 2 Tropfzeiten konstant bleiben, damit man zum jeweiligen Zeitpunkt die richtige diffusionsbedingte Stromstärke registriert.

Liegt $t_{1/2}$ zwischen 15 und 5 sec d.h. ändert sich die Konzentration merklich während der Tropfzeit, so muss man eine schnellere Registriermethode anwenden, indem man $i-t$ -Kurven am Einzeltropfen aufnimmt. Eine Ausschaltung des Verarmungseffektes — rechnerisch oder experimentell mittels der Kapillare nach SMOLER^{5a} — sowie geeignete Vorkehrungen zur weitgehenden Herabsetzung der Mischzeit der Reaktanten sind bei derartig kleinen Halbwertszeiten zur Erzielung genauer Ergebnisse notwendig.⁵

Diese Methode schliesst insofern eine Lücke als sie gerade in dem Gebiet unmessbar kleiner kinetischer Grenzströme (vgl. nächster Abschnitt) eine polarographische Verfolgung der Reaktion erlaubt, in dem sich kinetische Grenzströme (vgl. nächster Abschnitt) noch nicht merklich von diffusionsbedingten unterscheiden.

Die Bedingung der Einhaltung hinreichend kleiner Messzeiten, so dass die Änderung der Konzentrationen infolge der ablaufenden Reaktion innerhalb der Messintervalle vernachlässigbar bleibt, lässt sich auch durch Einsatz der verschiedenen Verfahren der oszillographischen Impulspolarographie erfüllen⁶. Man kommt bis etwa $t_{1/2} = 10^{-2}$ sec. Die Erfassbarkeitsgrenze hängt zwar letztlich von der Grösse der Spannungssteigerungsgeschwindigkeit v ab, jedoch wird mit steigender Reaktionsgeschwindigkeit die Einhaltung hinreichend kleiner Mischzeiten immer problematischer.

Besonders geeignet zum Studium intermediärer Zwischenprodukte von Reaktionsfolgen ist die Untersuchung mit Dreieck-Impulsen ($v = 0.1$ bis 1 V/min) am hängenden Quecksilbertropfen. KEMULA *et al.* untersuchten so den Reduktionsmechanismus von Nitrokörpern und wiesen im Verlauf der Reduktion aromatischer Ketone reversibel oxydierbare Ketylradikale nach⁷. Weitere

Aussagen vermittelt auch der Einsatz der oszillographischen Polarographie mit konstanter Wechselstromamplitude nach HEYROVSKÝ, am keine Synchronisationsprobleme aufwerfenden hängenden Quecksilbertropfen⁷.

B. KINETISCHE GRENZSTRÖME

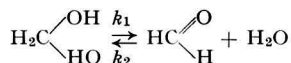
1. Vorgelagerte chemische Reaktionen

In dem vorstehend besprochenen Fällen diente die Tropfelektrode nur zur analytischen Verfolgung einer in der *gesamten* Lösung stattfindenden Konzentrationsänderung, die relativ langsam sein muss. Bei der polarographischen Untersuchung von Systemen mit sehr schneller Hin- und Rückreaktion (etwa ab $t_{1/2} < 5$ sec) wird die Elektrode zur Auslösung der Reaktion benutzt, indem ein Teilnehmer eines chemischen Gleichgewichts durch Reduktion (oder Oxydation) verbraucht wird, wodurch die Nachbildung dieses Stoffes in einer der Elektrodenoberfläche anliegenden Reaktionsschicht ausgelöst wird. Auf diese Weise entfällt auch das bei sehr schnellen Reaktionen ohnehin nicht mehr lösbare Problem der Mischung der Reaktanten in hinreichend kurzen Zeiten. Es handelt sich also um ein Reaktionsschema.



in welchem der Durchtrittsreaktion (b) eine chemische Reaktion (a) vorgelagert ist. B muss polarographisch aktiv sein. Die durch (b) gelieferte Stromstärke ist von der Geschwindigkeit der Reaktion (a) abhängig. Die Stromstärke ist *kinetisch begrenzt*. Sie hängt aber zudem auch meist von der Geschwindigkeit, mit der A herandiffundiert, ab. (Wenn die Diffusionsgeschwindigkeit nicht sehr schnell gegenüber der der vorgelagerten Reaktion ist.)

Ein Beispiel für obiges Reaktionsschema stellt die vorgelagerte Dehydratisierung von Formaldehydhydrat dar³⁹;



Nur die dehydratisierte Form hat Depolarisatoreigenschaften*.

Nachdem im Jahre 1943 WIESNER⁸ erstmalig polarographisch eine schnelle Reaktion untersucht hatte, erfolgte im letzten Jahrzehnt vor allem durch die tschechische Schule sowie durch wesentliche Beiträge amerikanischer, japanischer und deutscher Autoren die Schaffung einer geschlossenen Theorie für dieses Gebiet. Zusammenfassende Darstellungen gaben BRDÍČKA, KORYTA, HANS und STREHLOW^{9-12a}.

Die Gleichungen für kinetisch begrenzte Ströme lassen sich auf zwei Wegen ableiten: (1) angenähert mit Hilfe der durch WIESNER eingeführten anschaulichen Modellvorstellung einer Reaktionsschichtdicke (μ) vor der Elektrode; (2) exakt durch Lösung eines Differentialgleichungsansatzes unter Verwendung der Methode der dimensionslosen Parameter oder der Laplace-Transformation. Die

* Neue Untersuchungen mit der Methode der magnetische Kernresonanz zeigen, dass eine weitgehende Polymerisation der Formaldehydhydrates vorliegt, was eine Korrektur des Zahlenwertes der polarographisch ermittelten Geschwindigkeitskonstante erfordert (H. STREHLOW, Privatmitteilung).

Ergebnisse stimmen bei hinreichend schnellen Reaktionen, wie sie sich in der Praxis meist ergeben, weitgehend überein.

Das angenäherte Verfahren^{13,14} basiert auf folgenden Überlegungen. Im Inneren der Lösung bleibt die vorgelagerte Reaktion im Gleichgewicht. Lediglich an und in nächster Nähe der Elektrode wird dieses Gleichgewicht ständig durch den Depolarisatorverbrauch gestört. Da gleichzeitig die Reaktion (a) auch rückwärts abläuft (Geschwindigkeitskonstante k_2) werden nur die Depolarisatorteilchen B an der Durchtrittsreaktion teilnehmen, die während ihrer Lebensdauer die Elektrode durch Diffusion erreichen. Die Chance hierfür wird umso grösser sein, je näher an der Elektrode der Ort der Depolarisatorbildung gelegen ist. Die "Reaktionsschicht" aus der entstehende Depolarisatorteilchen an die Elektrodenoberfläche gelangen, ist also nicht scharf begrenzt. Die vereinfachende Modellvorstellung besteht nun darin, dass der mathematischen Behandlung eine Reaktionsschicht der Dicke

$$\mu = \sqrt{D_B \tau_B} = \sqrt{D_B/k_2} = \sqrt{D_B K/k_1} \quad (2)$$

zugrunde gelegt wird, aus der voraussetzungsgemäss *alle* gebildeten Depolarisator-Teilchen (B) an die Elektrode gelangen*. D_B und τ_B sind der Diffusionskoeffizient und die mittlere Lebensdauer dieser Teilchen. $K = k_1/k_2$ ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (a).

Vorausgesetzt, dass das Elektrodenpotential genügend negativ ist, um praktisch alle an die Elektrodenoberfläche gelangenden B-Teilchen zu reduzieren, erhält man den kinetischen Grenzstrom:

$$i_k = nF\bar{q}\mu \cdot 10^{-3} \frac{d[B]}{dt} = nF\bar{q}\mu \cdot 10^{-3} k_1[A]_\mu \quad (3)$$

(Der Faktor 10^{-3} dient zur Umrechnung von $\bar{q}\mu$ auf die Dimension Liter). Näherungsweise wird mit der mittleren Tropfenoberfläche

$$\bar{q} = 0.51 \text{ m}^{2/3} t_1^{2/3} \quad (4)$$

gerechnet. $[A]_\mu$ ist die näherungsweise als konstant angesehene Konzentration des elektroinaktiven Stoffes innerhalb der Reaktionsschicht der Dicke μ . Es muss nämlich zur Anwendung des angenäherten Berechnungsverfahrens vorausgesetzt werden, dass sich ein stationärer Zustand einstellt zwischen dem Verbrauch an A durch die von der Durchtrittsreaktion ausgelöste chemische Reaktion (a) im Bereich der Reaktionsschicht und der Nachlieferung von A aus dem Lösungsinnen durch Diffusion im Konzentrationsgefälle $[A]_{\text{Lös}} - [A]_\mu$. Damit ergibt sich für $[A]_\mu$ im Grenzstrombereich der kinetisch begrenzten Stufe ein stationärer Wert. Grundbedingung ist dabei, dass die chemischen Reaktion hinreichend schnell ist. Die quantitative Grenzbedingung lautet:

$$\mu < \delta/3$$

mit

$$\delta = \sqrt{\frac{3}{7} \pi D_B t_1} \quad (\text{vgl. Abb. 1})$$

d.h. $k_2 t_1 > 10$. Anderenfalls verläuft in der Tropfenumgebung eine nichtstationäre Diffusion, die

* Dieser Ausdruck ist um den Faktor $1/2$ kleiner als sich aus dem von EINSTEIN und v. SMULCHOWSKI für die mittlere Verschiebung abgeleiteten Ausdruck ergibt, da hier nur die zur Elektrode gerichteten Verschiebungskomponenten zu berücksichtigen sind.

von der chemischen Reaktion begleitet ist und die Beziehung für den Grenzstrom lässt sich nur nach der exakten Methode ableiten.

Um $[A]_\mu$ aus Gl. (3) zu eliminieren, benutzt man die Grösse i_{dA} , den Diffusionsgrenzstrom, der sich ergeben würde, wenn A reduzierbar wäre:

$$i_{dA} = (K) D_A^{1/2} [A]$$

mit

$$(K) = 60.7 m^{2/3} t_1^{1/6}$$

wobei $[A]$ die Konzentration im Inneren der Lösung ist.

Im stationären Zustand muss gelten

$$i_k = (K) D_A^{1/2} ([A] - [A]_\mu), \text{ also } [A]_\mu = (i_d - i_k) / (K) D_A^{1/2} \quad (5)$$

Einsetzen von (2), (4) und (5) in (3) ergibt*

$$i_k = i_{dA} \frac{0.81 M \sqrt{k_1 K t_1}}{1 + 0.81 M \sqrt{k_1 K t_1}}, \quad M = \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} \quad (6)**$$

Wenn man von sehr kleinen Geschwindigkeiten absieht, liefert die von folgendem Differentialgleichungsansatz ausgehende exakte Methode ein völlig analoge Beziehung.

$$\frac{\partial [B]}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 [B]}{\partial x^2} + \frac{x}{t} \frac{\partial [B]}{\partial x} + k_1 [A] - k_2 [B] \quad (7)$$

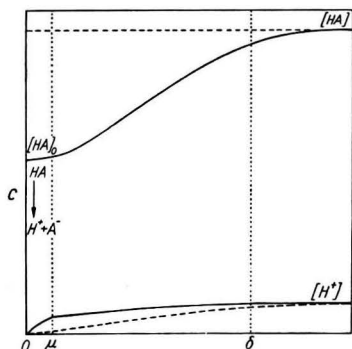
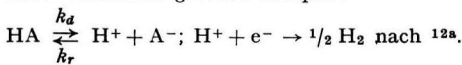


Abb. 1. Schema der Konzentrationsverteilung bei einer praktisch nur in der Reaktionsschicht (μ) ablaufenden schnellen vorgelagerten Reaktion. Das Verhältnis $\delta:\mu$ ist in Wirklichkeit noch wesentlich grösser. Beispiel:



—, tatsächliche Konzentrationsgradienten.
 -----, hypothetische Konzentrationsgradienten bei Nichtablauf der vorgelagerten Reaktion.

Nach HENKE UND HANS¹⁶.

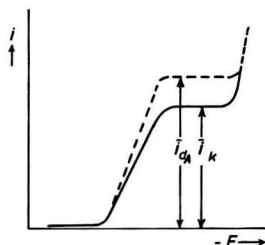
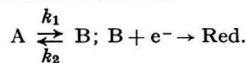


Abb. 2. Schematisches Polarogramm bei vorgelagerter chem. Reaktion:



i_k = kinetischer Grenzstrom (messbar); i_{dA} = hypothetischer Diffusionsgrenzstrom des im betrachteten Potentialgebiet nicht reduzierbaren Stoffes A (berechnet mit Ilkovič-Gleichung).

Das Problem wurde zuerst unter Berücksichtigung der verschiedenen Beträge der

* Hierbei wird vorausgesetzt, dass die aus der Lösung andiffundierende Menge von B vernachlässigbar ist. Das ist praktisch oft verwirklicht. Sonst muss näherungsweise noch i_{dB} zu i_k addiert werden. Wegen einer exakten Lösung dieses Falles vgl. auch ref. 17 sowie in Anhang Fall 1(b).

** Wegen der analogen Beziehungen für eine Elektrode mit konstanter Oberfläche vgl. ref. 17a.

Diffusionskoeffizienten der Reaktionspartner A und B von HENKE UND HANS¹⁶ mit Hilfe der Laplace Transformation gelöst und mittels der für kinetische Untersuchungen besonders geeigneten i - t -Kurven am Einzeltropfen studiert. Das Hauptverdienst der Schaffung einer geschlossenen mathematischen Theorie kinetischer Grenzströme gebührt jedoch KOUTECKÝ¹⁷, der Beziehungen für die verschiedensten Reaktionstypen ableitete. (Siehe hierzu den Anhang S.375). Für den obigen Fall liefert die exakte Methode die nur im Zahlenfaktor unterschiedliche Gleichung:

$$i_k = i_{d_A} \frac{0.886 M \sqrt{k_1 K t_1}}{1 + 0.886 M \sqrt{k_1 K t_1}} \quad (8)$$

Für μ ergibt sich der gleiche Ausdruck wie bei dem angenäherten Verfahren. Die erörterten Beziehungen (6), (8) gelten nur für monomolekulare bzw. pseudomonomolekular gemachte chemische Reaktionen.

Im letzteren Fall, z.B. $[A] + [C] \xrightleftharpoons[k_2']{k_1'} [B]$ (mit $[C]$ im grossen Überschuss) sind folgende Beziehungen zu berücksichtigen:

$$k_2 = k_2'; k_1 = k_1'[C]; K = K'[C] = \frac{k_1}{k_2}$$

Bei den Gleichungen (6) und (8) handelt es sich praktisch um eine Ilkovičgleichung, die mit einem kinetischen Faktor der Form $\lambda/(1 + \lambda) < 1$ multipliziert ist*. Der kinetische Grenzstrom wird im Falle vorgelagerter Reaktionen also immer kleiner sein als der hypothetische diffusionsbedingte Grenzstrom der elektroinaktiven Komponente A, aus der der Depolarisator erst gebildet wird (vgl. Abb. 2). Um i_k von i_{d_A} deutlich unterscheiden zu können, muss die Bedingung $\lambda/(1 + \lambda) \leq 0.9$ erfüllt sein. Anderenfalls verläuft die vorgelagerte Reaktion so schnell, dass man einen Pseudodiffusionsstrom der elektroinaktiven Komponente erhält. Gegebenenfalls lässt sich diese Bedingung nur einhalten durch Übergang zu Verfahren mit Messzeiten $t_M < t_1$ (Strahlelektrode, Impulspolarographie**). Handelt es sich um eine pseudomonomolekulare Reaktion (mit $K = K'[C]$) so kann eine Änderung von K über eine geeignete Wahl von $[C]$ (derart, dass die Gleichgewichtskonzentration von B verringert wird) wesentlich wirkungsvoller sein.

Die kinetischen Grenzströme haben charakteristische Eigenschaften. Ihre Temperaturabhängigkeit ist um so ausgeprägter, je langsamer die vorgelagerte Reaktion abläuft, d.h. je ausschlaggebender die Kinetik neben der Diffusion für den Betrag von i_k wird.

Analoge Verhältnisse herrschen bei der Abhängigkeit der Stromstärke von der Tropfzeit bzw. der Höhe H des Hg-Vorratsgefässes. Spielt die Mitwirkung der Diffusion praktisch keine Rolle mehr, so muss i_k unabhängig von H sein, weil (8) in:

$$i_k = i_{d_A} 0.886 M \sqrt{k_1 K t_1} \quad (8a)$$

übergeht. Da i_{d_A} proportional $H^{1/2}$ und $t_1^{1/2}$ proportional $H^{-1/2}$ sind, sind i_{d_A}/t_1 und somit auch i_k in diesem Grenzfall unabhängig von H . Es ist dann $[A]_\mu = [A]$. Dieser

* Eine Gl. (8) analoge Beziehung gilt für den Durchtrittsstrom i_D im Stufenanstieg (vgl. Teil II, *J. Electroanal. Chem.*, 2 (1961) 221.

** Auch die Tast- und "Pulse"-Polarographie könnten erfolgreich anwendbar sein.

Extremfall einer im Vergleich zur Diffusion sehr langsamen vorgelagerten Reaktion ist jedoch nur selten verwirklicht. Meist ist Gl. (8) für i_k gültig und der Grenzstrom somit durch die Geschwindigkeit der vorgelagerten Reaktion *und* der Diffusion der elektroinaktiven Substanz A bedingt, woraus für i_k eine Abhängigkeit proportional zu $H^{1/b}$ (mit $1/b \leq \frac{1}{2}$) resultiert. Die Tropfzeitabhängigkeit bietet somit eine einfache Testmöglichkeit für den Charakter eines Grenzstromes.

Sehr vielversprechend zur Untersuchung kinetisch begrenzten Stufen — besonders in komplizierten Fällen — ist die Abtastung des Potentialbereiches der betreffenden Stufe mit Stromstärke-Zeit-Kurven am Einzeltropfen bei jeweils konstantem Potential^{11,142}. Man erhält Parabeläste, $i = at^b$ (a ist ein Proportionalitätsfaktor). Der Exponent b hat, je nach dem welche Teilschritte den Strom begrenzen, verschiedene Werte, so dass schon der Verlauf der i - t -Kurven weitgehende Aufschlüsse liefert. Man kann folgende wichtigen Fälle unterscheiden¹⁴² (vgl. Abb. 3):

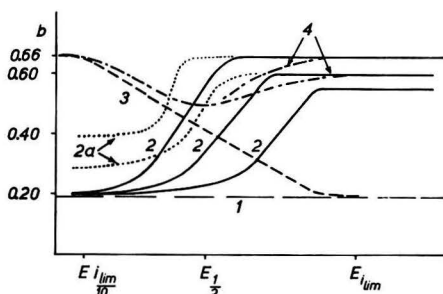


Abb. 3. Betrag des Exponenten b von i - t -Kurven am Einzeltropfen ($i = \text{const. } t^b$), die, für die unter (1) bis (4) im Text diskutierten Fälle, in verschiedenen Potentialgebieten der zugehörigen polarographischen Stufen aufgenommen wurden. Für (2) (2a) und (4) sind mehrere Möglichkeiten wiedergegeben. Verarmungseffekt nicht berücksichtigt. (Die Kurven sind schematisch und nicht unter Voraussetzung bestimmter Parameter berechnet oder Messungen entnommen.) Nach ref. 142.

(1) Durchtrittsreaktion reversibel, Strom diffusionsbegrenzt, $b \approx 1/6$ im gesamten Bereich der Stufe, einschliesslich Grenzstrom.

(2) Durchtrittsreaktion reversibel, Strom kinetisch begrenzt. Im Grenzfall rein kinetisch begrenzter Stufen wächst b auf $2/3$ im Grenzstrombereich, während bei dem praktisch häufigeren Fall der Abhängigkeit des Grenzstromes sowohl von der Geschwindigkeit der Diffusion als auch einer chemischen Reaktion; nur: $1/6 < b < 2/3$ erreicht wird. Spielt die Kinetik der chemischen Reaktion bereits im Stufenanfang neben der Diffusion eine Rolle, so ist bereits hier $b > 1/6$ (vgl. (2a)).

(3) Durchtrittsreaktion irreversibel, Strom diffusionsbedingt; sukzessiver Übergang von $b = 2/3$ am Stufenanfang (Durchtrittsreaktion) auf $b = 1/6$ im Grenzstrombereich.

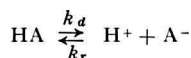
(4) Durchtrittsreaktion irreversibel, Strom kinetisch begrenzt, $b = 2/3$ am Stufenfuss, Abnahme von b im Verlauf der Stufe und erneutes Anwachsen im oberen Drittel, wobei im Fall rein kinetisch begrenzter Ströme im Grenzstrombereich $2/3$ erreicht wird, während bei Begrenzung durch Diffusion und chemischer Reaktion wieder $1/6 < b < 2/3$ gilt.

Beeinflussen Doppelschichteffekte (ψ_1 -Potential), Adsorptions- oder Inhibitionsvorgänge die Stromstärke, so äussert sich dies ebenfalls in Änderungen des Exponenten b , wie in den entsprechenden Kapiteln gezeigt werden wird*.

(a) *Protolytische Reaktionen.* Die Polarographie konnte auf Grund dieser theoretischen Entwicklung bereits in einer grösseren Anzahl von Beispielen zum quantitativen Studium schneller vorgelagerter Reaktionen erfolgreich beitragen. Zunächst sei hier

* Vgl. Teil IV, J. *Electroanal. Chem.*, i. Vorbereitung.

die Dissoziation schwacher Säuren (protolytische Reaktionen) genannt:



Enthalten sie reduzierbare Gruppen, z.B. Ketogruppen, wie Brenztraubensäure, so benutzt man die Tatsache, dass die Säureanionen zur Reduktion eine höhere Überspannung erfordern als die undissoziierten Säuremolekeln¹⁸ (vgl. Abb. 4). Es wird also hierbei HA als Depolarisator benutzt. Die vorgelagerte Reaktion ist die Rekombination $\text{H}^+ + \text{A}^- \xrightarrow{k_r} \text{HA}$. (Aus k_r folgt k_d mittels $K_a = k_d/k_r$.) Durch ausreichende Pufferung wird die H^+ -Ionenkonzentration konstant gehalten, so dass die Rekombination pseudomonomolekular verläuft*.

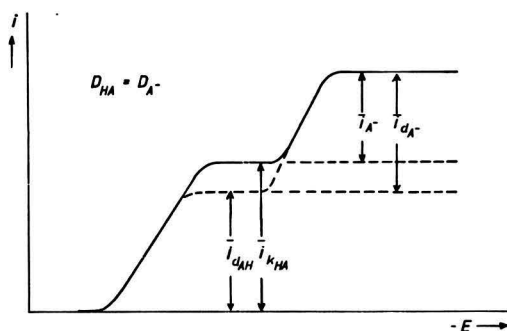
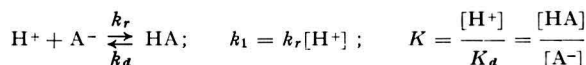


Abb. 4. Schematisches Polarogramm reduzierbarer Säuren (z.B. α -Ketocarbonsäuren) in Pufferlösung:



eingesetzt in Gl. (8) folgt:

$$i_{k\text{HA}} = i_{d\text{A}^-} \frac{0.886 M \sqrt{\frac{k_r[\text{H}^+]^2 t_1}{K_a}}}{1 + 0.886 M \sqrt{\frac{k_r[\text{H}^+]^2 t_1}{K_a}}};$$

$i_{d\text{HA}}$ bzw. $i_{d\text{A}^-}$ hypothetischer Diffusionsgrenzstrom der Säuremolekeln bzw. Anionen; $i_{k\text{HA}}$ = gemessener kinetischer Grenzstrom der Säuremolekeln; i_{A^-} = tatsächlich auf die direkte Reduktion der Säureanionen entfallende Reststufe. Ihr Grenzstrom ist diffusionsbedingt. Für $D_{\text{HA}} = D_{\text{A}^-}$ gilt: $i_{d\text{HA}} + i_{d\text{A}^-} = i_{k\text{HA}} + i_{\text{A}^-}$; hingegen für $D_{\text{HA}} \geq D_{\text{A}^-}$ folgt: $i_{d\text{HA}} + i_{\text{A}^-} \leq i_{k\text{HA}} + i_{\text{A}^-}$ (vgl. latente Grenzströme, S. 366).

Auch schwache Säuren, die keine reduzierbare Gruppe enthalten — etwa die 2.

* Eine kritische Untersuchung der hierbei auftretenden Fehlermöglichkeiten¹⁹ ergab, dass, z.B. bei kationigen Puffersäuren (Imidazolium-Ionen) diese selbst, statt Protonen, direkt mit dem Anion reagieren können ohne vorherige Dissoziation. Auch können Komplikationen, wie Dehydratisierung der Carbonylgruppe, eine Berücksichtigung verlangen²⁰. Die mathematischen Beziehungen für diese komplizierteren Fälle konnten aus den Ansätzen nach KOUTECKÝ¹⁷ durch STREHLOW UND BECKER^{19,20} entwickelt werden. Der langsame Anstieg des kinetischen Grenzstromes der Brenztraubensäuremolekeln (1. Stufe) auf einen konstanten Endwert (innerhalb von 2 Stunden) deutet übrigens noch auf ein Mitspielen einer Keto-Enolautomerie bei α -Ketosäuren hin^{20a}.

Dissoziationsstufe der Phosphorsäure also die Dissoziation von H_2PO_4^- — lassen sich über ihre kinetisch begrenzte Wasserstoffstufe untersuchen^{21-23,142}.

Hier macht man durch hinreichend grosse Anionenkonzentration (Zusatz eines Salzes der Säure) die Rekombination pseudomonomolekular. Bei den dabei zwangsläufig auftretenden, hohen pH-Werten liegt jedoch die Stufe der Wasserstoffabscheidung bei so negativen Potentialen, dass sie meist vom Leitsalzanstieg maskiert wird. Man muss sie daher zu positiveren Potentialen vorverlagern. Hierzu kann man entweder Katalysatoren der Wasserstoffabscheidung verwenden (Abb. 5a) oder die Tatsache ausnutzen, dass die Reduktion gewisser organischer Stoffe — z.B. *p*-Nitranilin — unter Mitwirkung von H^+ -Ionen bei wesentlich geringerer Überspannung erfolgt als bei Abwesenheit von H^+ -Ionen^{21-24,142}. Liegt in der Lösung im Vergleich zur Säure ein Überschuss eines solchen organischen Protonenverbrauchers vor, so erhält man ein Polarogramm wie in Abb. 5b. Der Grenzstrom der 1. Stufe ist kinetischer Natur. Die Höhe dieser Stufe ist ein Mass für die Geschwindigkeit der H^+ -Bildung durch die Dissoziation der protonenliefernden Säure. In der 2. Stufe wird der Rest der organischen Substanz ohne Protonenbeteiligung reduziert^{*22,142}.

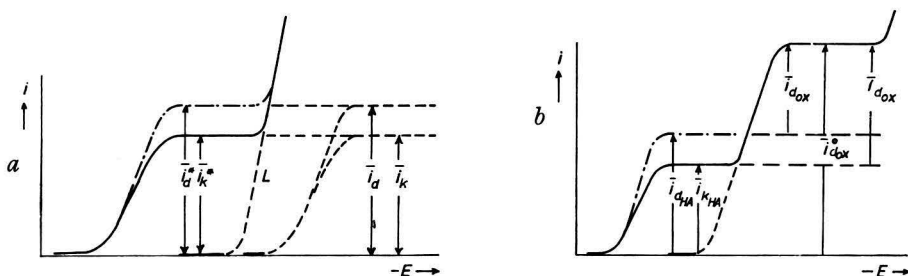
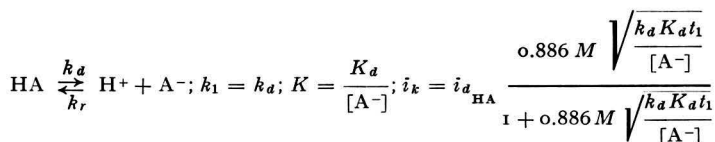


Abb. 5. Schematische Darstellung der Vorverlagerung der Wasserstoffstufe und deren Anwendung zum Studium der Dissoziationskinetik nicht reduzierbarer Säuren nach^{23,142}:



(a) i_k^* bzw. i_d^* durch absorbierten Katalysator RN_a , gemäss: $\text{RN}_a + \text{H}^+ \rightarrow \text{RNH}^+$; $\text{RNH}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{H}_2 + \text{RN}_a$, katalysierte und dadurch vorverlagerte H^+ -Stufen mit kinetischem (Säuredissoziation) bzw. diffusionsbedingtem Grenzstrom (starke vollständig dissoziierte Säuren); i_k bzw. i_d = hypothetische, nicht katalysierte H^+ -Stufen, maskiert durch Leitsalzanstieg L. (b) Vorverlagerung der H^+ -Stufe durch Zugabe eines grossen Überschusses eines im Verlaufe seiner Reduktion Protonen verbrauchenden Stoffes Ox zur Lösung: $i_{k\text{HA}}$ = kinetischer Grenzstrom der Säure; $i_{d\text{HA}}$ = hypothetischer Diffusionsgrenzstrom der Säure; $i_{d\text{Ox}}$ = messbarer Diffusionsgrenzstrom (2. Stufe) der Überschusskomponente Ox; $i_{d\text{Ox}}^0 = i_{k\text{HA}} + i_{d\text{Ox}}$ bzw. $i_{d\text{Ox}}^0 = i_{d\text{HA}} + i_{d\text{Ox}}$; $i_{d\text{Ox}}^0 = i_{d\text{Ox}}$, wenn $i_{\text{HA}} = 0$.

Werden die Reaktionsschichtdicken μ so klein (etwa $< 10 \text{ \AA}$), dass ein wesentlicher Teil in die Abmessungen der elektrochemischen Doppelschicht an der Elektrode fällt, so ist mit einer Reihe von komplizierenden Einflüssen auf die vorgelagerte Reaktion zu rechnen, vornehmlich, wenn an ihr geladene Partner teilnehmen. Ausserdem verliert die Reaktion dann ihren homogenen Charakter und wäre richtiger als heterogener Schritt zu behandeln^{**10,20,142}. Wegen des grossen

* Möglichkeiten und Grenzen beider Verfahren werden kritisch verglichen in^{21,23,24}.

** Zur Bedeutung der wahren Grösse von μ und deren Zusammenhang mit der Kinetik vor- und eingelagerter Reaktionen vgl.^{25,142}.

Potentialgradienten innerhalb der Doppelschicht (Größenordnung im Stern'schen Teil bis 10^6 V/cm) ist zudem mit einem Dissoziationsfeldeffekt zu rechnen. Er würde nach ONSAGER²⁶ nur die Dissoziation (k_a) beeinflussen, während die Rekombination (k_r) unberührt bliebe. Man sollte daher bei Ermittlung der Dissoziationsgeschwindigkeit einer Säure über ihre Wasserstoffstufe einen Anstieg des Grenzstromes mit Negativierung des Potentials wahrnehmen, bzw. bei Verfolgung der Rekombination (bei Säuren mit reduzierbaren Gruppen, bei denen die Molekel bei positiveren Potentialen als das Anion reduziert wird), einen Abfall des Grenzstromes (falls keine anderweitigen Störungen auftreten); denn auch im 2. Falle beschleunigt das elektrische Feld die Dissoziation, welche hier die Rückreaktion darstellt. Bei Erörterung dieser Doppelschichteinflüsse muss man sich darüber klar sein, dass man eines der Entwicklungsgebiete der Elektrochemie betritt. Wenn auch in den letzten Jahren unsere Kenntnisse über den Aufbau der Doppelschicht und die in ihr herrschenden Verhältnisse wesentlich vertieft wurden, sind doch alle bisher entwickelten Vorstellungen nur grobe Modelle der tatsächlichen und komplizierten Wirklichkeit.

Zur Eliminierung sämtlicher Doppelschichteffekte (die noch ausführlich behandelt werden) und Wahrung hinreichend grosser Reaktionsschichtdicken, wurde deshalb von NÜRNBERG vorgeschlagen^{21,142}, bei grosser Reaktionsschichtdicke und hoher Fremdsalzkonzentration zu arbeiten. Das bedeutet für die Säuredissoziation möglichst kleine Anionenkonzentration zur Vergrösserung von $\mu = \sqrt{D_H/k_r[A^-]}$ und gleichzeitig noch Verringerung der Doppelschichtdicke $\varrho = 10^{-7}/3/I$ durch Einhalten hoher Ionenstärken (I). Da dann aber nicht mehr die Pseudomonomolekularität der Rekombination voraussetzbar ist, muss man statt (8) die zunächst nach der Näherungsmethode für den bimolekularen Fall durch HANUŠ abgeleitete Beziehung verwenden²⁷:

$$i_k = i_{d_{HA}} \frac{0.886 M \sqrt{\frac{k_a K_a t_1}{i_k/K^1 + [A^-]}}}{1 + 0.886 M \sqrt{\frac{k_a K_a t_1}{i_k/K^1 + [A^-]}}} \quad (9)$$

$$K^1 = 60.7 nm^{2/3} t_1^{1/6} D_A^{-1/2}$$

Da sich in dieser Beziehung die experimentellen Fehler der Strommessung sowie die Unzuverlässigkeit der derzeit für die Diffusionskoeffizienten und somit für $i_{d_{HA}}$ zur Verfügung stehenden Werte besonders stark bemerkbar machen, stösst die Ermittlung gut reproduzierbarer Geschwindigkeitskonstanten jedoch auch auf diesem Wege auf grosse praktische Schwierigkeiten^{21,23,142}.

Ein besonders geeignetes Messverfahren stellt hingegen, wie ein kritischer Vergleich²³ erwies, die von RÜETSCHI²⁹ aus dem Ansatz von KOUTECKÝ¹⁷ entwickelte *Tropfzeitmethode* dar. Hier werden allerdings wieder hohe Anionenkonzentrationen zur Erzielung einer pseudomonomolekularen Rekombination benötigt, so dass nur noch

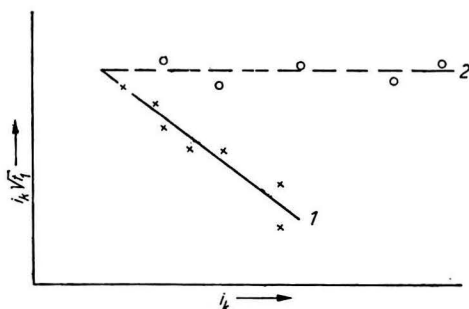


Abb. 6. Diagramm nach RÜETSCHI²⁹: (1) Kinetische Ströme; (2) Diffusionsströme.

* Später erfolgte auch die exakte Ableitung²⁸ die zu keinem wesentlich anderem Ergebnis führt (s. Anhang S. 375). Bei Monomerisierung eines inaktiven Dimers vgl.²⁸.

in der Erhöhung der Fremdsalzkonzentration eine Möglichkeit zur Vergrößerung des Verhältnisses μ/ρ liegt. Es wird die Abhängigkeit des kinetischen Grenzstromes von der Tropfzeit verfolgt und $i_k t_1^{1/2}$ gegen i_k aufgetragen (vgl. Abb.6). Da bei Verwendung der gleichen Kapillare aus (8) folgt:

$$i_k t_1^{1/2} = \text{const.} - \frac{1}{0.886 M \sqrt{K k_1}} i_k \quad (10)$$

ergibt sich k_1 aus der Neigung der durch (10) definierten Geraden.

Der besondere Vorteil dieser Arbeitstechnik liegt darin, dass man von den meist nur bei unendlicher Verdünnung hinreichend genau bekannten Diffusionskoeffizienten lediglich das wenig konzentrationsabhängige Verhältnis M einzusetzen braucht. Ausserdem machen sich auch die, wegen der oft schlecht ausgebildeten kinetischen Stufen, unvermeidlichen Fehler in der Strommessung weniger bemerkbar, da nicht der absolute, sondern nur der relative Fehler zwischen den einzelnen i_k -Werten eingeht. Dieser Umstand ist sehr bedeutsam, da schon ein absoluter Fehler von weniger als 10% bei direkter Anwendung des Ansatzes von KOUTECKÝ (8) Fehler im ermittelten Wert von k_1 von 100% und mehr (vor allem bei sehr schnellen vorgelagerten Reaktionen) verursachen kann. Eine zusammenfassende Diskussion der Auswirkungen der verschiedenen Fehlerquellen, unter besonderer Berücksichtigung protolytischer Reaktionen gab STREHLOW³⁰.

Die normale Gleichspannungspolarographie gestattet nur die Verfolgung von Reaktionen, für die $k_1 K t \leq 100^*$ gilt. Das bedeutet, dass Säuren mit $K_a \geq 2 \cdot 10^{-5}$ Pseudodiffusionsströme liefern (z.B. Essigsäure und viele andere organische Säuren)²⁹, wenn man die Gültigkeit der Onsager-Theorie ($k_r \approx 5 \cdot 10^{-10}$ bis $1 \cdot 10^{-11}$ l/Mol sec für alle Säuren) und gebräuchliche Tropfzeiten (3 bis 5 sec) annimmt. Man muss dann zu empfindlicheren Messverfahren übergehen, die hier nur summarisch angeführt werden können. Entweder man setzt die Messzeit — bei der Tropf Elektrode gleich der Tropfzeit — herab durch Verwendung einer Hg-Strahlelektrode³¹ oder Anwendung der Impulspolarographie³² oder sorgt für eine Vergrößerung der Diffusionsgeschwindigkeit durch Einsatz einer rotierenden Tropf Elektrode. bzw. Scheibenelektrode. Letztere sollte eine halbe Grössenordnung empfindlicher sein. Für sie wurde ein der Tropfzeitmethodik analoges Auswertungsverfahren entwickelt³³. Es wird $i_k/\sqrt{\omega}$ gegen i_k aufgetragen (ω = Kreisfrequenz). Um mehr als eine Grössenordnung schnellere Reaktionen lassen sich mit Einschaltverfahren, z.B. aus dem Verlauf von Strom-Stärke-Zeit-Kurven an einer Elektrode mit konstanter Oberfläche (z.B. hängender Hg-Tropfen) bei Anlegung des Potentials mit Hilfe eines elektronisch regelnden Potentiostaten, untersuchen³⁴. Nicht ganz die gleiche Empfindlichkeit besitzt die — allerdings nicht mehr zur Polarographie zählende — galvanostatische Versuchsanordnung³⁵.

Eine notwendige Voraussetzung für die volle Anwendung der erörterten Beziehungen stellt schliesslich die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten K der vorgelagerten Reaktion dar.

Ist hingegen K unbekannt, so ergibt sich aus polarographischen Messungen nur eine Aussage über das Produkt $K k_1$ ³⁷.

Da alle Grössen in den verwendeten Gleichungen auf Konzentrationen bezogen sind, gilt dies auch für K und die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten^{**}. Wegen der immer schwer zu ermittelnden, von Einzelionen bei den praktisch anzuwendenden Ionenstärken nur höchst unsicher nach der DEBYE-HÜCKELTHEORIE näherungsweise berechenbaren, Aktivitätskoeffizienten, kann man im allgemeinen nicht mit dem universelleren Begriff der Aktivität arbeiten.

Mann kann deshalb nicht die oft tabellierten auf Aktivitäten bezogenen K -Werte verwenden, sondern muss die von der Ionenstärke und Konzentration abhängigen Beträge von K in der jeweils vorliegenden Lösung bestimmen. Bei der Untersuchung schwacher Säuren z.B. geschieht das durch pH-Messung^{***} und Umrechnung der H^+ -Ionenaktivität auf Konzentrationen. Auch diese Umrechnung bringt wegen der Unsicherheit der Einzelaktivitätskoeffizienten einen Fehler in die praktischen Ergebnisse. Besser ist es daher, bei nicht zu schnellen Reaktionen durch Messung des der Gleichgewichtskonzentration des Depolarisators B entsprechenden Diffusions-

* Die praktische Grenze liegt noch etwas ungünstiger vgl.²³.

** Gegebenenfalls muss der gemessene Wert auf die Ionenstärke Null extrapoliert werden.

*** Hierbei ist zu beachten, dass bei den anzuwendenden hohen Ionenstärken die Unsicherheit im pH-Wert mindestens ± 0.05 beträgt³⁶.

stromes K zu ermitteln. Natürlich muss die Messzeit genügend klein sein, damit in ihr das Gleichgewicht: $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ nicht merklich gestört wird. Das lässt sich z.B. durch Einsatz der Strahlelektrode³¹ oder der Impulspolarographie³² erreichen*.

Bisher sind mehr als 70 Säuren untersucht worden. Dabei ergab sich in allen sicher aufgeklärten Fällen eine Bestätigung der Theorie von ONSAGER^{26,38}, wonach der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Rekombination von Proton und Säureanion die Zueinanderdiffusion der beiden Partner auf einen kritischen Abstand a (5 bis 7 Å; Durchmesser der inneren Hydrathülle) ist, d.h. k_r liegt für alle Säuren in der Größenordnung $5 \cdot 10^{10}$ l/Mol sec bei 25°C**.

(b) *Sonstige vorgelagerte Reaktionen.* Weitere wichtige Ergebnisse der polarographischen Reaktionskinetik sind: die Aufklärung der Dehydratation der in wässrigen Lösungen von Aldehyden (RCHO) vorliegenden polarographisch inaktiven Hydratform $(RCH \cdot (OH)_2)^{39}$ die ebenfalls acidobasisch katalysierte Umlagerung der Zucker aus ihrer nicht reduzierbaren Cyclohalbacetalform in die offene Konfiguration^{***,40}; die Ermittlung der Öffnungsgeschwindigkeit von Lactolringen bei β -oxy- d -Ketocarbonsäuren⁴¹, sowie die Klärung des Reaktionsmechanismus der Nitraneline und Benzaldehyde. Hierbei erwies sich die Aufnahme von i - t -Kurven und ein durch HOLLECK UND KASTENING⁴² eingeführtes Auswertungsverfahren als sehr erfolgreich.

In dieser auch theoretisch wesentlichen Arbeit werden mit Hilfe der Laplace-Transformation die quantitativen Ansätze für eine Reihe von möglichen Reaktionsabläufen abgeleitet und durch Vergleich mit dem Experiment der tatsächliche Mechanismus ermittelt. Beim p -Nitranelin war zur Verlangsamung der Durchtrittsreaktion Inhibitorzusatz (Campher) notwendig. Daraus ergaben sich auch Möglichkeiten zur Untersuchung der Adsorptions- und Inhibitionskinetik.

Im anorganischen Bereich konnte die Dissoziation einer Reihe von Metallkomplexen quantitativ studiert werden — Komplexe der Nitrilotriessigsäure und Cyanidkomplexe⁴³. Bei vielen Komplexen ist eine solche Untersuchung leider nicht möglich, weil sich die verschiedenen Dissoziationstufen nicht ausreichend in ihren Reduktionspotentialen unterscheiden.

(c) *Katalytische Wasserstoffstufen.* Auch auf dem Gebiet der katalytischen Wasserstoffstufen^{44,45} sind nunmehr quantitative Untersuchungen^{45-50,142} möglich, nachdem NÜRNBERG für den Fall der Anwendung stickstoffhaltiger Katalysatoren — wie z.B. Pyridin, α , α' -Dipyridyl, Alkaloide — die eingehende Aufklärung des vorzugsweise ablaufenden Mechanismus gelang. Danach wirken die Katalysatormolekeln RN im adsorbierten Zustand und bilden mit den H^+ -Ionen in einer vorgelagerten Reaktion ammoniumanaloge Kationen RNH^+ , die an der Hg-Kathode mit geringerer Überspannung reduziert werden als die H_3O^+ -Ionen. Bei Verwendung schwacher Säuren müssen die Protonen erst in einer weiteren vorgelagerten Reaktion durch Dissoziation der zur Elektrode diffundierenden Säuremolekeln nachgeliefert werden. Hierauf beruht die Verwendung von Katalysatoren der Wasserstoffabscheidung zum Studium

* Weitere Möglichkeiten zur polarographischen Bestimmung von Dissoziationskonstanten K_a werden bei der Besprechung der Anwendungen von Halbstufenpotentialmessungen erörtert.

** Bei Reaktionen vom Typ: $HROH + H_3O^+ \rightarrow R^+ + 2 H_2O$ kann jedoch die langsamere Zerfallsreaktion des Intermediärproduktes $R \dots H_3O^+$ geschwindigkeitsbestimmend sein (vgl. Bildung von Tropyliumion aus Tropyloalkohol)^{38a}.

*** In manchen Fällen war eine exakte Mitberücksichtigung der Mutorationsgeschwindigkeit möglich⁴⁰.

der Dissoziationskinetik schwacher Säuren²¹⁻²⁴, indem man diesen Teilschritt durch geeignete Wahl der Bedingungen zum geschwindigkeitsbestimmenden macht. Die erwähnte starke Herabsetzung der für die H_3O^+ -Ionen grossen Überspannung ist vorwiegend auf die infolge der Adsorption grosse Erhöhung der Depolarisatormenge ($\text{RNH}^+_{\text{ads}}$) an der Elektrode und die damit verbundene Geschwindigkeitserhöhung der Durchtrittsreaktion zurückzuführen⁵⁰. Die Bildungsgeschwindigkeit des Depolarisators ist durch das Produkt $k_{\text{RN}}[\text{RN}]_{\text{ads}}$, das eine heterogene Geschwindigkeitskonstante (Dimension cm sec^{-1}) darstellt bestimmt. Für den katalytischen Grenzstrom konnten NÜRNBERG UND V. STACKELBERG folgende Beziehung nach der Näherungsmethode ableiten^{46,48,49,142}:

$$\bar{i}_{\text{kat}} = \kappa_{\text{HA}}[\text{HA}] \frac{0.81 k_{\text{RN}}[\text{RN}]_{\text{ads}} \frac{K_{\text{HA}} t_1^{1/2}}{D_{\text{HA}}^{1/2} [\text{A}^-]}}{1 + 0.81 k_{\text{RN}}[\text{RN}]_{\text{ads}} \frac{K_{\text{HA}} t_1^{1/2}}{D_{\text{HA}}^{1/2} [\text{A}^-]}} \quad (11)$$

$$\kappa_{\text{HA}} = 60.7 m^{2/3} t_1^{1/6} D_{\text{HA}}^{1/2}$$

Diese Gleichung setzt voraus, dass $[\text{A}^-]_0$ konstant bleibt (andernfalls ist für $[\text{A}^-]_0$ einzusetzen: $\bar{i}_{\text{kat}}/\kappa_{\text{A}^-} + [\text{A}^-]$) und dass die Säuredissoziation genügend schnell verläuft, um ein hinreichend mobiles Dissoziationsgleichgewicht einzustellen. Bei grossen Werten von $k_{\text{RN}} \cdot [\text{RN}]_{\text{ads}}$ geht Gl. (11) in die ILKOVIČ-Gleichung für die H-Abscheidung aus der Säure HA über ($i_{\text{d}(\text{HA})} = \kappa_{\text{HA}} [\text{HA}]$)*. Um die Kinetik der RNH^+ -Bildung zu erfassen, ist ein genügend hoher Betrag von $[\text{A}^-]$ und mithin des pH-Wertes erforderlich. Die für die heterogene Reaktion der RNH^+ -Bildung abgeleitete Gleichung steht also in weitgehender Analogie zu den von KOUTECKÝ für homogene vorgelagerte Reaktionen abgeleiteten Ansätzen und konnte an einer Anzahl von Beispielen experimentell bestätigt werden.

Die zur Ableitung von Gl. (11) führende Betrachtungsweise lässt sich übrigens ganz allgemein auf vorgelagerte heterogene monomolekulare bzw. pseudomonomolekulare Reaktionen anwenden⁴⁹.

Allerdings ist nur in besonders günstig gelagerten Fällen aus der gemessenen heterogenen Geschwindigkeitskonstante (hier $k_{\text{RN}}[\text{RN}]_{\text{ads}}$) der Betrag der homogenen Geschwindigkeitskonstante zu ermitteln, d.h. man muss über eine Möglichkeit zur Bestimmung der Menge des heterogenen Reaktionspartners (hier $[\text{RN}]_{\text{ads}}$) verfügen^{48,142}.

Aus der pH-Abhängigkeit des Stufenfusspotentials (deren Verlauf beweist, dass nur RNH^+ als Depolarisator bei diesen katalytischen Stufen wirkt) ergeben sich Beziehungen, die die Berechnung des pH-Bereiches gestatten, in dem ein Katalysator von bestimmten pK katalytisch wirksam werden kann⁴⁹. Organische Stickstoffbasen wirken bei $\text{pH} > 10$ nicht mehr (vgl. auch⁵¹). Aus den E/pH -Kurven folgen der pK-Werte der adsorbierten RNH^+ -Ionen und der Durchtrittsfaktors α der Durchtrittsreaktion: $\text{RNH}^+_{\text{ads}} + e^- \rightarrow 1/2 \text{H}_2 + \text{RN}_{\text{ads}}$.^{46,49,93,142}. Aus dem Verlauf der $i-t$ -Kurven im Gebiet des Stufenfusspotentials ergibt sich der irreversible Charakter der Elektrodenreaktion^{46,49}.

Bei den Chromonen wurde erstmalig eine Katalyse der Wasserstoffabscheidung durch einen O-haltigen Heterocyclus beobachtet⁵². Dabei ist ein dem von NÜRNBERG^{46,48,49,142} für die katalytisch wirksamen N-Heterocyclen aufgeklärten Mechanismus analoger Verlauf anzunehmen (Bildung eines Oxoniumions). Die isomeren Cumarine unterscheiden sich dadurch, dass sie nicht katalytisch wirken.

* Ist die Säuredissoziation jedoch nicht hinreichend schnell, so erhält man wieder einen kinetischen Grenzstrom, der durch die Diffusions- und Dissoziationsgeschwindigkeit der Säure HA bedingt ist (Gl. (6)). Hierauf beruht die Verwendung der katalytischen Wasserstoffstufen schwacher Säuren zur Bestimmung von deren Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten (vgl. S. 358)^{21,23,142}.

Ebenfalls zeigt die reduzierte Form des Azulens nach Adsorption und Protonisierung in stark sauren Lösungen katalytische Wirksamkeit. Das ist der erste beobachtete Fall einer Wirksamkeit bei einem reinen Kohlenwasserstoff. Allgemein scheint mithin die Protonisierung des adsorbierten Katalysators eine Grundvoraussetzung für die Katalyse der Wasserstoffabscheidung darzustellen^{53,142}.

Auch SH-Verbindungen rufen, wenn sie Gelegenheit zur Komplexbildung mit Co^{2+} - (oder Ni^{2+} —, Zn^{2+} —) Ionen haben, katalytische Stufen hervor^{44,54}.

Mit Ni^{2+} ist der Effekt geringer. Allgemein scheint die katalytische Aktivität der Beständigkeit der Komplexe parallel zu gehen⁴⁴. Die Grenzströme sind jedoch nicht mit Gl. (11) erfassbar, da sie, infolge von starken Strömungen der Lösung an der Elektrode, Maximacharakter besitzen. Als eigentlich wirksame Katalysatoren treten hier höchstwahrscheinlich adsorbierte Komplexe des ungeladenen Co bzw. Ni auf⁵⁵, deren kurze Lebensdauer mit Hilfe der Impulspolarographie⁵⁶ ermittelt werden konnte. Für diese Erklärung sprechen folgende Befunde. Obwohl z.B. nur Co^{2+} -Komplexe gewisser SH-Verbindungen katalytische Stufen verursachen, wird das Co^{2+} -Zentralion oft bei positiveren Potentialen, als sie die katalytische Stufe aufweist, reduziert. Die bisher diskutierte Möglichkeit, die Katalyse durch ein Zusammenwirken von Co-Amalgam und adsorbierter SH-Verbindung zu erklären, dürfte durch folgenden Versuch widerlegt sein:

Reichert man einen Hg-Tropfen zunächst mit Co durch Elektrolyse einer Co^{2+} -Lösung an, entfernt die überschüssigen Co^{3+} -Ionen durch Komplexbildung mit Äthylendiammintetraessigsäure und setzt der Lösung SH-Verbindungen zu, so erhält man *keine* katalytische Stufe⁵⁵.

Von besonderem Interesse ist seit langem die Polarographie der Eiweißstoffe. Infolge ihres Cystin bzw. Cysteinanteiles* enthalten sie SH-Gruppen, die besonders bei Komplexbildung mit Co-Ionen im $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ -Puffer sehr ausgeprägte katalytische „Wasserstoffwellen“ aufweisen. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den niedermolekularen SH-Verbindungen^{44,45} wirken hier ausser Co^{2+} -Ionen auch Co^{3+} -Ionen, weil das adsorbierte Protein schnell mit den durch Reduktion der letzteren — vor der katalytischen Stufe — entstandenen Co^{2+} -Ionen zu katalytisch wirksamen



Abb. 7. Proteindoppelwellen von Blutseren in Kobalttestlösung nach BRDÍČKA⁵⁷ bei verschiedenen pathologischen Zuständen: (1) status febrilis; (2), tumor hepatis susp.; (3) ca. ventriculi susp.; (4) normales Serum; (5) cirrhosis hepatis; (6) arteriosclerosis.

Komplexen zu reagieren vermag⁶⁰. Man kann so den Gesamtproteingehalt, die Thiolgruppenzahl verschiedener Komponenten sowie die proteolytischen und die Denaturierungseinwirkungen studieren. Besonders erfolgreich erwies sich die Verknüpfung von Polarographie und Papierelektrophorese. Sehr bedeutungsvoll für diagnostische Zwecke ist die im Kobaltionen enthaltenden Ammoniak/Ammonchlorid-Puffer auftretende Protein-Doppelwelle (s. Abb. 7) nach BRDÍČKA⁵⁷. Die allein durch die N-haltigen Gruppen verursachte katalytische Wasserstoffstufe (sogen. „Pränastriumstufe“) kann auch mit herangezogen werden. Während man früher erst alkalisch oder enzymatisch denaturierte Blutserumproteine untersuchte — wobei normale Seren eine stärkere Erhöhung der

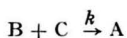
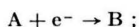
* Eine entgeltliche Klärung des neben der katalytischen Stufe eine Reihe weiterer Stufen aufweisenden Polarogrammes von Cystin in Co^{2+} - bzw. Co^{3+} -haltiger Lösung gelang jüngst KALOUS^{55a}. Co^{2+} katalysiert zunächst in einer eingelagerten Reaktion (vgl. nächster Abschnitt) die Reduktion von Cystin zu Cystein. Letzteres bildet mit dem dabei entstandenen Co^{3+} einen Komplex. In zwei weiteren Stufen wird das Komplex Co^{3+} zu Co^{2+} und dann zu Co^0 reduziert. Der Cystein- Co^0 -Komplex stellt den eigentlichen Katalysator für die Wasserstoffabscheidung dar, die in der nun folgenden katalytischen Stufe erfolgt. Co-Amalgam katalysiert hingegen die Oxydation von Cystein zu Cystin.

Protein-Doppelwelle infolge Freilegung maskierter Disulfid- und Thiolgruppen als pathologische zeigten — zieht man heute den Test des Filtrates der Sulfosalicylsäurefällung vor (Filtratreaktionstest)⁵⁸. Das Filtrat enthält drei elektrophoretisch trennbare Mucoproteinfraktionen⁵⁹. Infolge Erhöhung der Konzentration, der zu den α_2 -Globulinen gehörenden Mucoproteinfraktion MP-2 kommt es bei Krebserkrankung zu einer Erhöhung der Proteindoppelwelle. Im normalen Serum überwiegen α_1 -Globuline. Bei Krebs und Tuberkulose wächst vor allem die 2. Stufe der Doppelwelle. Die Unterschiede werden im fortgeschrittenen Stadium (Metastasen) noch deutlicher. Jedoch leidet die Spezifität dieses an sich einfachen Tests unter der Tatsache, dass auch viele infektiöse und fiebrige Erkrankungen (Tuberkulose, Pneumonie, Nephritis, Arteriosklerose u.a.) analoge Effekte hervorrufen, so dass eine grosse klinische Erfahrung unumgängliche Voraussetzung für eine richtige diagnostische Anwendung ist. Eindeutig ist hingegen z.B. die Erniedrigung der Doppelwelle bei Lebererkrankungen (Hepatitis)⁶¹, sowie die Erhöhung der Proteinwelle des Rückenmarksliquors bei basilarer Meningitis. Allgemein wurde bei den pathologischen Zuständen meist eine relative Vermehrung der Globulinkomponenten gegenüber den Albuminen beobachtet (wenn man denaturierte Serumproteine untersuchte). Die Proteine unterliegen an sich einer Autoproteolyse, die durch eine Erhöhung der Doppelwelle gekennzeichnet ist. Dabei wirken in verschiedenen pH-Bereichen unterschiedliche Enzymsysteme. Für bestimmte Krankheiten ist die so messbare übersteigerte Wirkung eines bestimmten Fermentes charakteristisch, so die vorherrschende Wirkung von Kathepsin gegenüber Pepsin bei perniziöser Anämie⁶². Die Herabsetzung der 2. Stufe der Doppelwelle durch höhere Fettsäuren, infolge Blockierung von SH-Gruppen durch Verbindungsbildung mit diesen, wird schliesslich bei der Diagnose der Lipämie verwendet, bei der nach intravenöser Gabe von Heparin eine Lipolyse einsetzt⁷³. Diese knappen und unvollständigen Hinweise auf ein wichtiges und noch wesentlich weiter entwickelbares Teilgebiet der medizinischen Polarographie müssen in diesem Zusammenhang genügen. Eine ausführliche Literaturübersicht der medizinischen Anwendungen dieses Effektes findet sich in⁵⁷.

Schliesslich wirken auch die Salze der Platinmetalle katalytisch auf die Wasserstoffabscheidung. Obwohl die quantitative Bearbeitung dieser schon lange bekannten Stufen noch aussteht, ist die qualitative Erklärung für das Zustandekommen des katalytischen Effektes in diesem Falle einfach. Die am Quecksilber entladenen Kationen der Platinmetalle bilden auf der Tropfenoberfläche aktive Zentren an denen die Wasserstoffüberspannung stark herabgesetzt ist⁶⁴.

2. Eingelagerte chemische Reaktionen

Nachdem am Beispiel der vorgelagerten Reaktionen die Grundzüge der Theorie der kinetischen Grenzströme besprochen wurden, können wir uns bei den ebenfalls sehr wichtigen *eingelagerten Reaktionen* kurz fassen. Hierbei handelt es sich um folgenden Reaktionstyp:



Da der Depolarisator A aus dem Produkt der Durchtrittsreaktion B und einem elektroinaktiven Stoff C immer wieder nachgebildet wird, ist der kinetische Grenzstrom i_k immer grösser als der der Konzentration von A proportionale Diffusionsgrenzstrom i_{dA} . Der Depolarisator A dient also zur katalytischen Reduktion bzw. Oxydation des elektrochemisch inaktiven Stoffes C (vgl. Abb.8). Liegt C in grossem Überschuss vor, so verläuft die eingelagerte Reaktion pseudomonomolekular, wie z.B. bei der Reduktion von Hydroxylamin über Ti^{4+} ^{65a}:



Die ermittelte Geschwindigkeitskonstante ($k = 42$ l/Mol sec) steht in Übereinstimmung mit dem aus nicht elektrochemischen Messungen ermittelten Wert^{65a}. Analog erhält man für die Reaktion von Fe^{2+} mit Hydroxylamin in alkalischer Triäthanolaminlösung $k = 200$ l/Mol sec^{65b}.

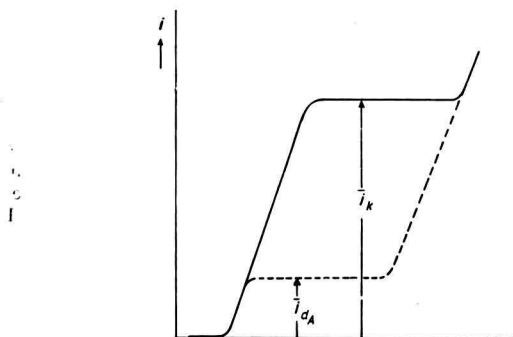


Abb. 8. Schematisches Polarogramm bei in den Elektrodenprozess eingelagerter chemische Reaktion: i_k = kinetischer Grenzstrom; i_{dA} = hypothetischer berechneter Diffusionsgrenzstrom des Depolarisators A. (Das Verhältnis i_k/i_d ist oft noch bedeutend grösser.)

Da die Geschwindigkeit der Reaktion von B mit C oft nicht gross ist, wird die Reaktionsschicht μ entsprechend dick. Man darf dann nicht mehr mit einer räumlichen Konstanz der Konzentration von A in dieser Schicht rechnen; die Reaktionsschicht ist in die Diffusionsschicht eingedrungen, d.h. die Bedingung $\mu \leq \delta/3$ (vgl. S. 353) ist nicht mehr erfüllt. Unter solchen Umständen (von Reaktion begleitete *nicht*-stationäre Diffusion) führt nur die rigorose Methode — unter Verwendung des Verfahrens der dimensionslosen Parameter oder der Laplace-Transformation — zu einer exakten Gleichung für den kinetischen Grenzstrom⁶⁶:

$$i_k = i_{dA} 0.886 \sqrt{k[C]t_1} + i_{dA} 1.92(k[C]t_1)^{-7/6} \quad (12)$$

Für $k[C]t_1 > 10$ entfällt der 2. Summand.

Gilt $i_k > 3 i_{dA}$, d.h. $\mu < \delta/3$, so liefert auch die angenäherte^{67,68} Methode mit

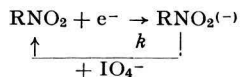
$$\mu = \sqrt{\frac{D_A}{k[C]}}$$

genaue Ergebnisse. Ist $k[C]t_1 < 0.2$, so erhält man Pseudodiffusionsströme. Diese theoretischen Erkenntnisse dienen zur Aufklärung einer Reihe von eingelagerten Reaktionen im anorganischen und organischen Bereich.

Besonders genannt sei die Katalyse der H_2O_2 -Reduktion mit Fe^{2+} -Ionen⁶⁸, die den gleichen Wert für k lieferte wie eine direkte Messung und somit zur Überprüfung der abgeleiteten Beziehungen dienen konnte. Die Oxydation mit H_2O_2 ist bei komplex gebundenen Fe^{2+} -Ionen (mit Äthylendiamintetraessigsäure oder Triäthanolamin) wesentlich schneller^{65b,69}. Bei den vorstehend erwähnten Reaktionen wird in der Durchtrittsreaktion das gebildete Fe^{3+} reduziert.* Hingegen beruht beim

* Auch Molybdat-, Wolfram- und Vanadationen katalysieren in saurer Lösung die H_2O_2 -Reduktion^{69a}.

Hämin⁷⁰ die katalytische Wirkung des H_2O_2 auf der Bildung eines leichter als H_2O_2 reduzierbaren Adduktes aus Wasserstoffperoxyd und dem Reduktionsprodukt des Hämins*. Eine interessante eingelagerte Reaktion rufen die Primärprodukte der Nitrokörperreduktion hervor⁷¹. Bei Anwesenheit eines Inhibitors (z.B. Campher) geht die Reduktion von RNO_2 nur bis zum Radikalanion $\text{RNO}_2^{(-)}$ (in alkalischer Lösung stabil), während die Reduktion gewisser Anionen (wie Perjodat, Cu-II-Tartrat) völlig inhibiert wird. Sie können jedoch chemisch in der Lösung durch das Radikalanion reduziert werden, wobei sich dieses zu RNO_2 reoxydiert, welches wieder an der Durchtrittsreaktion teilnimmt.



Die Inhibition der Nitrokörperreduktion und damit die Stabilisierung ihres primären Reduktionsproduktes ist Voraussetzung für den Ablauf dieser Reaktionen.

Die Oxydation von Ti^{3+} -Oxalatkomplexen⁷² durch Chlorat zu Ti^{4+} , die zur Analyse der Chlorate dient, wie auch die Oxydation von dreiwertigem⁷³ Uran mit Nitrat besitzen bimolekularen Charakter, obwohl jedes ClO_3^- - bzw. NO_3^- -Ion insgesamt fünf Metallionen oxydiert. Geschwindigkeitsbestimmung ist der erste bimolekulare Schritt der in Teilschritten erfolgenden Oxydation.

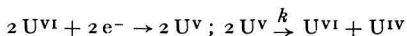
Mit Hilfe von Hydrochinon als anodischer Depolarisator lässt sich so auch wasserstoffgesättigtes Pd-Sol katalytisch oxydieren⁷⁴. Für diese mikroheterogene Reaktion gilt ebenfalls Gl. (12). Man kann so die Hydrierungsaktivität von Pd-Solen verschiedener Konsistenz, die ein Modell für reduzierende Fermentsysteme darstellen, ermitteln.

Einen speziellen Ansatz erfordert die Katalyse der Sauerstoffreduktion in Gegenwart von Katalase⁷⁵, bei der nur ein Teil des Depolarisators zurückgebildet wird:



Die Katalase wirkt als Disproportionierungskatalysator.

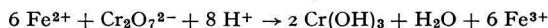
Eine analoge aber bimolekulare Dismutation erfolgt bei der Reduktion der Uranylionen:⁷⁶



Latente Grenzströme^{77, 77a}. Ebenfalls zum Kapitel der eingelagerten Reaktionen gehört das zuweilen bei analytischen Bestimmungen störende und zuerst von KEMULA UND GRABOWSKI beschriebene Phänomen der „latenten Grenzströme“, welches an folgendem allgemeinen Beispiel demonstriert sei.

Die Lösung enthalte 2 Depolarisatoren A und B, die bei verschiedenen Potentialen abscheidbar sind. Normalerweise erhält man ein zweistufiges Polarogramm, wobei der negative Grenzstrom der Summe beider Stufen gleich ist (vgl. Abb. 9). Geht jedoch die abdfundierende reduzierte Form A' des edleren Stoffes mit der oxydierten Form B der unedleren Komponente in der Lösung eine schnelle chemische Reaktion ein, die zur Reoxydation von A' zu A führt, so wird das einfache Additivitätsverhalten beider Stufen gestört, falls ausserdem die Diffusionskoeffizienten von A und B verschieden sind. Die Grenzströme werden latent. Der Einfachheit halber sei vorausgesetzt, dass die chemische Reaktion so schnell ist, dass man Pseudodiffusionsgrenzströme erhält. Zur Verdeutlichung seien die möglichen Einflüsse auf das Polarogramm an folgenden beiden konkreten Fällen diskutiert:

- (a)⁷⁸ 1. Stufe: $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$
 2. Stufe: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{e}^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$
 chem. Reaktion:



$$D_{\text{Fe}^{3+}} \approx 0.5 D_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$$

Prochemisch reduziertem Ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ gehen der 2. Stufe 6 Ladungen und mithin der entsprechende Strom Δi verloren. Da die Diffusionskoeffizienten nicht gleich sind, nimmt jedoch günstigstenfalls (d.h. Pseudodiffusionsstrom vorausgesetzt) die 1. Stufe nur um $\sqrt{0.5} \cdot \Delta i$ zu, d.h. die Summe der 1. und 2. Stufe ist um den Betrag $\sqrt{(D_{\text{Fe}^{3+}}/D_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}})} \Delta i$ kleiner als die Summe der für die analytische Fe^{3+} - und $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Konzentration nach der Ilkovič-Gleichung berechneten Grenzströme ergibt (vgl. Abb. 9a).

* Analog wie Hämin wirken Eisenkomplexe des Salicylaldehydäthylendiimins und -Hydrazins⁷⁰.

(b)⁷⁹ Freie Pb^{2+} -Ionen (Aquokomplex) werden bei positiverem Potential als im EDTA-Komplex gebundene abgeschieden. Der Grenzstrom der 1. Stufe entspricht der analytischen Konzentration an freien Pb^{2+} -Ionen. Hingegen sind der Grenzstrom der 2. Stufe (EDTA- Pb^{2+}) und im Potentialgebiet der 2. Stufe auch der Grenzstrom der 1. Stufe latent; denn bei der Reduktion des Komplexes wird EDTA frei, diffundiert in die Lösung ab und reagiert mit andiffundierenden freien Pb^{2+} -Ionen wieder zum Komplex, dessen Diffusionskoeffizient kleiner als $D_{\text{Pb}^{2+}}$ ist. Daher wird die 2. Stufe und die Summe beider Stufen kleiner als der nach der Ilkovič-Gleichung auf Grund der analytischen Ausgangskonzentration an EDTA- Pb^{2+} und freien Pb^{2+} -Ionen berechneten Stufenhöhen entspricht (vgl. Abb. 9b).

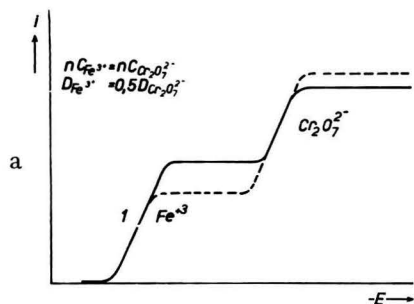


Abb. 9a. Latente Grenzströme (schematisch). $D_1 < D_2$; Depolarisator 1 reagiert mit 2. Die Summe beider Stufen vermindert sich. ($D_1 > D_2$ ist analog zu behandeln, nur wächst die Summe beider Stufen, da Stufe 1 stärker zunimmt als Stufe 2 sich vermindert.) —, tatsächliches Polarogramm; -----, hypothetisches Polarogramm wenn keine Reaktion der Depolarisatoren miteinander erfolgt.

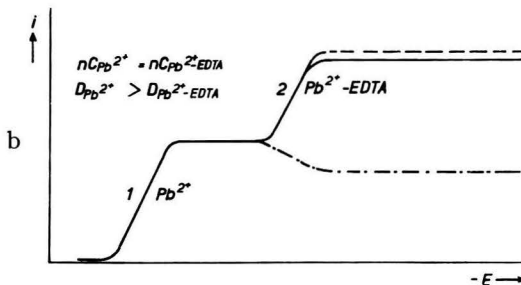
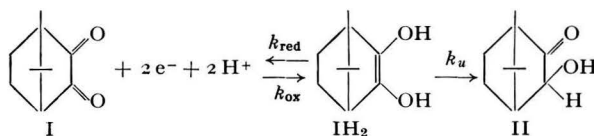


Abb. 9b. Latente Grenzströme (schematisch). $D_1 > D_2$; Depolarisator 2 reagiert mit 1. —, tatsächlicher Verlauf; -----, hypothetischer Verlauf ohne Reaktion von 2 mit 1; - - - - -, berechenbarer Verlauf von 1 im Potentialgebiet der Stufe 2.

3. Nachgelagerte chemische Reaktionen

Noch wenig untersucht sind die nachgelagerten chemischen Reaktionen, die zwar nicht den Betrag des Grenzstromes, wohl aber die Lage des Halbstenpotentials beeinflussen. Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante muss nicht nur das Standardredoxpotential des Ausgangsstoffes, sondern auch das des Primärproduktes der Durchtrittsreaktion bekannt sein^{80a-c}. Eines der wenigen bisher geklärten Beispiele stellt die Reduktion von Campherchinon⁸¹ dar:



Näherungsweise gilt für k_{red} und $k_{\text{ox}} \gg k_u > k_{D_I}$ also bei reversibler Durchtrittsreaktion:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_u}{k_{D_I}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad (13)$$

und bei irreversibler Durchtrittsreaktion, also wenn

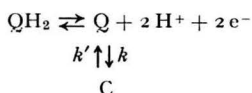
$$k_u \gg k_{\text{red}} \text{ und } k_{\text{ox}} ;$$

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \frac{1}{k_{D_I}} + \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad (14)$$

Die „Diffusionsgeschwindigkeitskonstante“ von I ist durch: $k_{D_I} = 1.231 \sqrt{D_I/t_1}$ gegeben⁸². Inzwischen wurde von KOUTECKÝ⁸³ auch für derartige Reaktionen eine exakte Beziehung berechnet.

4. Einsatz der Umschaltmethodik*

Sind die oxydierte und die reduzierte Form eines Depolarisators beide polarographisch aktiv — z.B. Chinon (Q) und Hydrochinon (QH₂) — und ist der Durchtrittsreaktion eine Umwandlung ihres Primärproduktes nachgelagert, so kann man deren Geschwindigkeit sehr elegant durch Einsatz des Umschalters nach KALOUSEK^{84a-c, 85} verfolgen, wie BERG und Mitarb.⁸⁶ zeigten.



Man geht von QH₂ aus und oxydiert zunächst zu Q durch Einstellen auf ein Potential des Grenzstrombereiches der Oxydationsstufe. Dann wird auf das Potential des Reduktionsgrenzstromes von Q umgeschaltet und dessen zeitliche Abnahme registriert, bei schnellen Vorgängen mittels eines Oszillographen.

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = (k + k') ([\bar{\text{C}}] - [\text{C}]_t); [\bar{\text{C}}] \equiv \text{Gleichgewichtskonzentration}$$

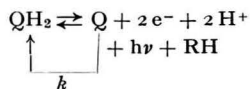
Ausserdem ist zur schnellen und sicheren Anlegung der Potentiale evtl. der Einsatz eines Potentiostaten zu empfehlen. C braucht nicht unbedingt unreduzierbar zu sein, nur muss die Überspannungsdifferenz für die Reduktion von Q und C hinreichend gross sein. Da man andererseits bei

Ausgang von einer praktisch nur C enthaltenden Lösung aus dem durch die vorgelagerte Reaktion: $\text{C} \xrightleftharpoons[k']{k} \text{Q}$ resultierenden kinetischen Grenzstrom der Reduktionsstufe das Produkt kK ermittelt (Gl. (8)), erhält man 2 Gleichungen, um die beiden Unbekannten k und K zu berechnen und danach mit $k/k' = K$ auch die Konstante der Rückreaktion k' , womit auf ausschliesslich polarographischem Wege alle kinetischen Parameter des Systems erfassbar sind⁸⁶.

Auch für andere reaktionskinetische Probleme kann die Umschaltmethode sehr nützlich sein¹⁴⁴. Ein besonderer Vorzug liegt in der Möglichkeit durch eine schnelle elektrochemische Reaktion einen Reaktionspartner zu erzeugen (womit auf elegante Weise das Mischzeitproblem lösbar ist) und zugleich (nach Umschaltung auf ein anderes Potential) den Ablauf der so eingeleiteten chem. Reaktion quantitativ zu verfolgen. Wegen der relativ grossen Kapazitätsstrombelastung der Umschaltmethode müssen Umschaltfrequenz und Tropfzeit unter Berücksichtigung von Zellwiderstand und Doppelschichtkapazität ausgewählt werden. Näheres hierzu vgl. ref. 84c, 85.

5. Photopolarographie

In einer gerade beginnenden durch BERG begründeten neuen Arbeitsrichtung mit dem Namen „Photopolarographie“⁸⁷ dienen die Grenzströme zur quantitativen Verfolgung und Aufklärung photosensibilisierter Reaktionen. Bei grossen Geschwindigkeiten geht man zur Aufnahme von $i-t$ -Kurven am Einzeltropfen über. Bisher wurden Chinone und Ketone untersucht. Es treten alle Grundtypen kinetischer Ströme auf, durch vorgelagerte, eingelagerte und nachgelagerte Reaktionen bedingte, wie etwa:



* Vgl. auch Teil I, *J. Electroanal. Chem.*, 2 (1961) 196–197.

(RH = im Überschuss vorliegendes Reduktionsmittel, etwa mit Wasserstoff beladenes suspendiertes Palladium). Hier stellt die photosensibilisierte chem. Reaktion eine dem Gesamtmechanismus eingelagerte Reaktion dar. Die gleichfalls bestehende Möglichkeit Konzentration und Lebensdauer, sowie die Geschwindigkeit von Umwandlungsreaktionen zu stabilen Endprodukten photochemisch entstandener Radikale zu bestimmen, macht die Polarographie zu einer wichtigen Ergänzung der Aussagen der Elektronenspinresonanz und der Absorptionsspektroskopie.

In Messzellen aus Quarz kann kontinuierlich oder mit Blitzen („flash“-Methode) bestrahlt werden und zugleich die Verfolgung des Verlaufs der Photoreaktion bzw. die Identifizierung und Bestimmung der entstandenen Primärprodukte (freie Radikale) durch Einsatz der verschiedenen polarographischen Arbeitstechniken (klassische Gleichspannungspolarographie, $i-t$ -Kurven, Umschaltverfahren nach KALOUSEK, oszillographische Impulsverfahren, Wechselspannungspolarographie nach BREYER, oszillographische Polarographie mit konstanter Wechselstromamplitude nach HEYROVSKÝ) vorgenommen werden.

Im Vergleich zur gleichfalls als Messmethode anwendbaren Blitzlichtspektroskopie nach PORTER¹⁴³ hat die Polarographie manche Vorzüge. Bei gleicher Nachweisempfindlichkeit sind ihre Aussagen oft durchsichtiger und leichter auswertbar als die spektroskopischen Ergebnisse, und kolloidale bzw. stark gefärbte Lösungen sind für die Polarographie unproblematisch. Radikale und Radikalanionen sind leicht aus der pH-Abhängigkeit von $E_{1/2}$ unterscheidbar, liefern hingegen andererseits komplizierte Summenspektren. Derzeitig erfasst die Spektroskopie zwar noch Produkte von kürzerer Lebensdauer, doch ist die Photopolarographie in dieser Richtung noch in beträchtlichem Ausmass verbesserungsfähig.

C. ANWENDUNG VON HALBSTUFENPOTENTIALMESSUNGEN

Das Halbstufenpotential stellt im reversiblen und irreversiblen Fall eine charakteristische Stoffkonstante des Depolarisators dar. Seine Messung führt daher zu wichtiger Aufschlüssen über Eigenschaften, reaktionskinetisches Verhalten, physikalisch-chemische Daten, Konstitution und Struktur des betreffenden Stoffes. Sehr nützlich erwies sich vielfach die Kombination von $E_{1/2}$ -Messungen mit den Ergebnissen der Absorptions- bzw. IR-Spektroskopie für den betreffenden Stoff (vgl. z.B. ref. 139). Im folgenden seien einige wichtige Untersuchungsmöglichkeiten auf Grund von $E_{1/2}$ -Messungen näher besprochen*.

Bei reversibler Durchtrittsreaktion entspricht das Halbstufenpotential dem *Redoxnormalpotential* E_0 des Depolarisators im verwendeten Solvens und kann z.B. zum Studium der Solvensabhängigkeit von E_0 dienen³.

Stellt der Depolarisator (AH) eine gemäss $AH \rightleftharpoons A + H^+$ dissoziierbare Substanz dar, so ergibt sich aus der pH-Abhängigkeit von $E_{1/2}$ (bzw. eines anderen Potentialwertes der polarographischen Kurve) der pK -Wert^{92,140,141,142}, sowohl bei reversiblen als auch bei irreversiblen Stufen^{93,141,142}. Derartige Messungen sind auch bei Adsorption des Depolarisators möglich⁹³. Gleichartige Ansätze gelten, wenn im Verlauf der Durchtrittsreaktion eine dissoziierbare Substanz (Säure oder Pseudosäure) ent-

* Weitere Anwendungen von $E_{1/2}$ -Messungen werden im Teil V dieser Arbeit erörtert.

steht. Bei ausreichender Pufferung gilt bei reversibler Durchtrittsreaktion beispielsweise für die $E_{1/2}$ -pH-Kurve:

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{2.3RT}{nF} \log (1 + 10^{pK-pH}) + \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{D_B^{1/2}}{D_A^{1/2}} \quad (15)$$

Die $E_{1/2}$ -pH-Kurve hat also zwei Äste (je nachdem ob $pH > pK$ oder $pH < pK$), die sich für $pH = pK$ schneiden (vgl. Abb. 10a).

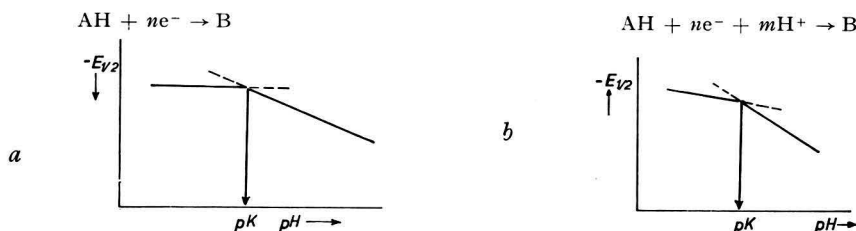
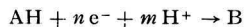


Abb. 10. Bestimmung von pK aus der $E_{1/2}$ -pH-Kurve: (a) ohne Protonenbeteiligung an der Durchtrittsreaktion; (b) bei gleichzeitiger Teilnahme von Protonen am potentialbestimmenden Schritt der Durchtrittsreaktion.

Nehmen am potentialbestimmenden Schritt der Durchtrittsreaktion aber ebenfalls H^+ -Ionen teil



so gilt (vgl. Abb. 10b)

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{2.3RT}{nF} \log (1 + 10^{pK-pH}) + \frac{2.3RT}{nF} \log \frac{D_B^{1/2}}{D_A^{1/2}} - m \frac{2.3RT}{nF} pH \quad (15a)$$

Analoge Beziehungen ergeben sich für irreversible Durchtrittsreaktion, wobei man aus der Neigung des stärker pH-abhängigen Teiles der $E_{1/2}$ -pH-Kurve zugleich α erhält, wenn n bekannt ist^{93,142}.

Liegt eine kinetisch bedingte Stufe vor, d.h., ist das vorgelagerte Dissoziationsgleichgewicht:

$AH \rightleftharpoons A + H^+$ nicht eingestellt, so ist in Gl. (15) bzw. (15a) noch der ebenfalls pH-abhängige und messbare Term $2.3RT/nF \log i_k/i_a$ hinzuzufügen^{92a}.

Unterlässt man das, so erhält man zwar eine $E_{1/2}$ -pH-Kurve vom gewohnten Typ, jedoch entspricht der Schnittpunkt beider Kurvenäste nicht dem wahren pK -Wert, sondern dem scheinbaren. Letzterer wird auch für $i_k = 0.5 i_{aHA}$ erhalten, wenn man die pH-Abhängigkeit von i_k aufträgt. Diese Methode wird öfters zum qualitativen Nachweis einer der Durchtrittsreaktion vorgelagerten Protonisierung der zu reduzierenden Substanz benutzt^{92b}.

Die Reduktion von Chinonen und chinoiden Systemen bzw. Oxydation der entsprechenden Hydrochinone erfolgt nach MICHAELIS⁹⁸ immer über den Zwischenzustand des Semichinons S, dessen Stabilität aber je nach System und Milieubedingungen unterschiedlich ist. Die Gleichgewichtskonstante der Semichinonbildung $2S \rightleftharpoons Red + Ox$ lässt sich ebenfalls aus $E_{1/2}$ -Messungen bestimmen. (Wegen der mathematischen Ansätze vgl.^{90,91}.)

Die sich aus der einfach und schnell durchführbaren polarographischen $E_{1/2}$ -Bestimmung ergebenden Möglichkeiten stellen übrigens eine wichtige Ergänzung potentiometrischer Messungen dar. Das gilt vor allem dann, wenn nur kleine Stoffmengen zur Verfügung stehen oder wenn es sich um die Identifizierung und Feststellung der Eigenschaften kurzlebiger, nicht isolierbarer, Zwischenprodukte einer Reaktionsfolge oder schwer trennbare Isomere handelt. Die polarographische pK -Bestimmung wurde daher bereits vielfach, vor allem bei organischen Verbindungen⁹⁴, angewandt. Hingegen ist die Potentiometrie wegen ihrer grösseren Exaktheit vorzuziehen, wenn beide Partner eines Redoxpaares in ausreichender Menge zugänglich sind.

D. ZUSAMMENHÄNGE ZWISCHEN HALBSTUFENPOTENTIAL UND KONSTITUTION

Besonders im organischen Bereich spielt das Halbstufenpotential eine bedeutende Rolle bei der Konstitutionsaufklärung und zur Lösung reaktionskinetischer Probleme.

Nehmen Angehörige der gleichen Stoffklasse, die sich nur durch verschiedene Substituenten unterscheiden, an einer Reaktion, die sich nur durch verschiedene Partner und unter konstanten Bedingungen teil, so gilt prinzipiell oft ein Zusammenhang entsprechend der Gleichung von HAMMETT⁹⁵:

$$\log k_i - \log k_j = \rho' \sigma$$

$k_i \equiv$ Geschwindigkeitskonstante des Stoffes i , $k_j \equiv$ Geschwindigkeitskonstante des Stoffes j , und ρ' ist ein für den jeweiligen Reaktionstyp charakteristischer Koeffizient, der unabhängig von der Substituentenart ist, und die Empfindlichkeit der betreffenden Reaktion auf Elektronendichteänderungen an verschiedenen Molekülpositionen infolge der Substitution wiedergibt. Er ist auch abhängig von der Natur der reagierenden Gruppe R, der Temperatur, den experimentellen Bedingungen und dem Reaktionsmilieu. ρ' ist also für eine Reaktionsserie, d.h. eine Gruppe strukturell gleichartiger Stoffe mit der gleichen reagierenden Gruppe R und verschiedenen Substituenten X, die der gleichen Reaktion (Durchtrittsreaktion) unter konstanten Mediumbedingungen (pH, T, Lösungsmittel, Ionenstärke) unterzogen werden, eine Konstante. Zwischen den $E_{1/2}$ -Beträgen der unsubstituierten Grundkörper einer Reaktionsserie und dem jeweiligen Betrag von ρ besteht bei konstanten Versuchsbedingungen ein *linearer* Zusammenhang^{99a}. σ ist eine vom jeweiligen Substituenten X abhängige Grösse, die sich bei Mehrfachsubstitution additiv verhält⁹⁶ und für viele Verbindungen tabelliert ist. Sie gibt die Änderung der Ladungsdichte an verschiedenen Stellen der Molekel als Folge der Substitution wieder. σ ist unabhängig von der Natur der reagierenden Gruppe R, dem Reaktionstyp und Reaktionsmilieu. Ist die betreffende Reaktion die Durchtrittsreaktion, so ergibt sich im irreversiblen Fall (der oft bei organischen Stoffen gegeben ist) unter den Voraussetzungen^{97,98}:

$$D_i = D_j; (n_a x)_i = (n_a x)_j;$$

und bei konstanter Tropfzeit t_1 aus

$$E_{1/2} = \frac{RT}{\alpha n F} \log 0.886 k / \sqrt{t_1 / D} \quad (17a)$$

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2_i} - E_{1/2_j} = \frac{2.3RT}{n_a x F} (\log k_i - \log k_j) \quad (17)$$

und nach Einsetzen in (16)

$$\Delta E_{1/2} = \rho \sigma; \rho = \rho' \frac{2.3RT}{n_a x F} \quad (18)^*$$

Gemäss der "transition-state-theory" des „aktivierten Komplexes“ nach EYRING enthält die Geschwindigkeitskonstante k die Aktivierungsenthalpie ΔH und Aktivierungsentropie ΔS der jeweiligen Reaktion:

$$k = \frac{\chi T}{h} \exp \Delta S / R \exp -\Delta H / RT \quad (19)$$

* σ_X -Werte können auch mit Hilfe der Standardreihe der Benzoessäurederivate, gemäss: $\log K_i / K_j = \sigma$; $\rho = 1$; K = Dissoziationskonstante; aus chem. Homogenreaktionen berechnet werden. Es gibt noch andere Standardreihen (vgl. ref. 95, 99a), z.B. für σ_X^+ acidobasische Hydrolyse mit $X = CH_3$.

χ = Boltzmannkonstante;

h = Planck'sches Wirkungsquantum.

Deshalb können über h die folgenden prinzipiell zu unterscheidenden Substituenteneinflüsse, von denen einer überwiegen kann, $E_{1/2}$ verschieben.

Für *meta*- und *para*-substituierte Aromaten mit R in Seitenkette oder umgekehrt in *p*- oder *m*-Position am Ring und x in Seitenkette gilt die einfache Hammett-Gleichung:

$$\Delta E_{1/2} = \rho_{\pi, R} \cdot \sigma_X \quad (18a)$$

σ_X ist tabelliert.*¹⁴⁵ Gl. (18a) wurde für über 550 Substanzen in 40 Reaktionsserien bestätigt. Es ist vorausgesetzt, dass nur polare und keine sterischen oder Resonanzeffekte auftreten.

Vornehmlich bei den aliphatischen Reihen (grundsätzlich natürlich auch bei den Aromaten) ist der Einfluss von polaren, sterischen und Resonanzeffekten zu unterscheiden, die sich in 1. Näherung additiv verhalten. Hierüber berichteten ZUMAN⁹⁹ und für Heterocyclen auch TIROUFLET und Mitarb.¹⁰⁰ zusammenfassend:

Bei vorwiegend polaren Einfluss gilt statt Gl. (18a), wenn R nicht an aromatischem Ring sitzt und direkte polare Wechselwirkung mit X besteht:

$$\Delta E_{1/2} = \rho_{R, \pi}^* \sigma_X^* \quad (20)$$

σ_X^* = Taft-Konstante (tabelliert in¹⁰¹) für polare Substituenten X (bezogen auf $X \equiv CH_3$); unabhängig von R, Milieu und Reaktionstyp.

σ_X^* verhält sich für mehrere Substituenten additiv.

$\rho_{R, \pi}^*$ = Reaktionskonstante im polaren Fall für bestimmte reduzierbare Gruppe R, bestimmten Reduktionstyp und bestimmte Milieubedingungen, unabhängig von X (Dimension: Volt).

Aus dem Vorzeichen von $\rho_{R, \pi}^*$ folgt der Typ des Reaktionsmechanismus der jeweiligen Gruppe R bei elektrochemischen und *chemischen* Reaktionen.

positives $\rho_{R, \pi}^*$ $\equiv$ nucleophiler Angriff geschwindigkeitsbestimmend (z.B. am C-Atom bei prim. Halogenalkylen und -Arylen).

negatives $\rho_{R, \pi}^*$ $\equiv$ elektrophiler Angriff geschwindigkeitsbestimmend (z.B. bei *sec.*- und *tert.*-Halogenalkylen für Halogenaldehyde und Halogensäuren, wo der geschwindigkeitsbestimmende Schritt — Dissoziation oder Radikalspaltung — ein bindungsaufbrechender ist.)

Oft kann dieselbe Gruppe R nach verschiedenen Mechanismen reduziert werden, je nach der Natur des Molekelrestes. Auch können Änderungen des Reaktionsmilieus (z.B. des pH-Wertes) vielfach (z.B. bei Nitrokörpern) ein Umklappen des Reaktionsmechanismus verursachen.

Durch Veränderung des Substituenten X findet im Molekül eine Variation der polaren Wechselwirkung zwischen X und der polarographisch aktiven Gruppe R statt. Hat z.B. X Elektronendonatoreigenschaften, wie eine Aminogruppe, so kann die Reduzierbarkeit erschwert werden; denn die Aktivierungsenergie E_A^{**} bzw. freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* der Durchtrittsreaktion wächst hierdurch und $E_{1/2}$ negativiert sich. Bei konstantem ΔS entspricht die Änderung von ΔH der der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^{*102} . X kann auch einen sterischen Effekt auf R ausüben, der eine Änderung von ΔS verursacht. Bei ausgeprägten sterischen Effekten kann die einfache Hammett-Gleichung versagen. Sie gilt nur solange sich ΔS proportional ΔH ändert. Am übersichtlichsten sind bisher die Verhältnisse bei den Aromaten und Heterocyclen¹⁰². Substituenten

* Analoge Beziehungen lassen sich bei reversibler Durchtrittsreaktion (z.B. bei chinoiden Systemen) mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten K_i und K_j aufstellen, die den freien Standardenthalpieunterschieden zwischen oxydiertem und reduziertem Zustand entsprechen.

** Wenn man den Begriff der Aktivierungsenergie E_A nach ARRHENIUS verwendet, ist Gl. (19) durch (19a) zu ersetzen:

$$k = f_0 \exp - E_A/RT; f_0 \equiv \text{Frequenzfaktor.} \quad (19a)$$

in *m*- und *p*-Position üben vorwiegend polare (vgl. (20)) in *o*-Stellung zusätzlich sterische Einflüsse aus (vgl. (21)). Je grösser die Zahl der konjugierten π -Elektronen ist, desto positiver liegt $E_{1/2}$. Voraussetzung für die Konjugation ist Koplanarität¹⁰².

Wirken sterische Effekte mit, (die sich meist nicht additiv verhalten) so gilt folgende erweiterte Beziehung⁹⁹

$$\Delta E_{1/2} = \rho_{R,\pi} \sigma_X^* + \delta_{R,\pi} (E_S)_X \quad (21)$$

$\delta_{R,\pi}$ = sterische Reaktionskonstante (vgl. $\rho_{R,\pi}^*$ bzw. ρ);
 $(E_S)_X$ = sterische Substituentenkonstante (vgl. σ_X^* bzw. σ ; ebenfalls tabelliert von TAFT¹⁰¹).
 Gl. (21) wurde für Reaktionsserien der Alkylbromide, Aldehyde und Disulfide sowie orthosubstituierte Aromaten experimentell bestätigt⁹⁹.

Bei ausgeprägter Mitwirkung von Resonanzeffekten, wie z.B. bei den 3-Phenylsydnonen, zwischen Phenyl- und Sydnoring, gilt⁹⁹:

$$\Delta E_{1/2} = \rho_{R,\pi}^* \sigma_X^* + \psi \quad (22)^*$$

ψ $\equiv$ Resonanzkonstante. Während sterische Effekte meist eine Negativierung von $E_{1/2}$ verursachen, bedingt Resonanz eine Positivierung.

Bei den Heterocyclen ist zu unterscheiden, ob die Reduktion am Ring (I) oder an einer Gruppe in der Seitenkette (II) erfolgt. Im Falle (I) gilt Gl. (20) bzw. Gl. (18), also die einfache HAMMETT-Beziehung, wenn der Substituent X am reduzierbaren Heterocyclen eine Phenylgruppe ist. Liegen reduzierbare Gruppe R und Substituent X in der Seitenkette, so gilt ebenfalls Gl. (20). Steht jedoch die reduzierbare Gruppe R am Ring in anderer Position zum Heteroatom als der Substituent X, so gilt:

$$\Delta E_{1/2} = \rho_{het,\pi} \sigma_{het-X} \quad (23)$$

σ_{het-X} ist abhängig von der Natur von X, seiner Position zum Heteroatom und zur reduzierbaren Gruppe R, sowie der Art des Heterocyclen. $\rho_{het,\pi}$ hängt ab von: Natur von R, seiner Position zum Heteroatom, der Natur des Heterocyclen, sowie den Reaktionsbedingungen, ist jedoch unabhängig von Natur und Position des Substituenten X.

Die σ_{het-X} Werte sind schwer zugänglich, lassen sich jedoch glücklicherweise für gewisse Stoffklassen (Thiophene, Pyrrole, Furane, Thiazole) durch die σ -Werte entsprechend substituierter *p*- oder *m*-Benzolderivate (σ_p oder σ_m) näherungsweise ersetzen, wie TIROUFLET^{108,109} zeigte.

Die Überlegungen konnten auch auf polycyclische Systeme aus Heterocyclen und Aromaten ausgedehnt werden.

Die Gl. (20) bis (23) sind in ihrer exakten Gültigkeit stärkeren Einschränkungen unterworfen als Gl. (18a).

Die Anwendungsmöglichkeiten dieses linearen Zusammenhanges der Hammett-Gleichung und ihrer modifizierten Formen sind vielfältig. Aus der Auftragung $\Delta E_{1/2}$ gegen σ (in Hammett-Einheiten) erhält man eine Gerade mit der Neigung ρ' (vgl. Abb. 11). Sie kann bei bekanntem σ zur Ermittlung von $E_{1/2}$ für unbekannte Derivate und Isomere dienen, und so zu deren Identifizierung bzw. zur Festlegung unbekannter σ - und ρ -Werte aus $E_{1/2}$ -Messungen^{97,99,100}. Aus den ermittelten $\Delta E_{1/2}$ -Werten** ergeben sich die Anforderungen an das Auflösungsvermögen und damit die zu wählende Registriermethode zur Simultananalyse mehrerer Verbindungen.

Andererseits gibt die $E_{1/2}$ -Bestimmung Aufschluss über den Typ des Reaktionsmechanismus des potentialbestimmenden (elektrochemisch) bzw. geschwindigkeitsbestim-

* Bei in *para*-Stellung substituierten Aromaten kann bei bestimmten Substituenten X Resonanz zwischen R und X über den Phenylkern auftreten. Sie wird durch besondere Substituentenkonstanten σ_{p-X}^- (tabelliert in ref. 101, 99a) mit berücksichtigt, so dass die einfache Beziehung $\Delta E_{1/2} = \rho_{R,\pi}^* \sigma_{p-X}^-$ resultiert, und zwar für: X = CHO, CN, COOH, COCH₃, COOH und R = CHO, COCH₃, COOCH₃, NO₂, NO.

** So erfordert die konventionelle Gleichspannungspolarographie mindestens $\Delta E_{1/2} = 120$ mV zur sauberen Stufentrennung, während bei der Impulspolarographie in Derivativschaltung nur 40 mV zur Trennung zweier "peaks" erforderlich sind⁹⁸.

menden (bei homogenen chemischen Reaktionen der betreffenden Gruppe) Schrittes (aus dem Vorzeichen von ρ); anomale Substituenteneffekte und den Potentialbereich in dem eine bestimmte funktionelle Gruppe R reduzierbar ist. Schliesslich können in günstigen Fällen polare, sterische und Resonanzeinflüsse unterschieden werden. Eine grundsätzliche Folgerung aus diesen Studien ist die Erkenntnis, dass man für die Diskussion des polarographischen Verhaltens organischer Verbindungen nicht einfach eine Einteilung nach der Art der funktionellen Gruppen vornehmen darf; denn z.B. für Nitroalkane und aromatische Nitrokörper oder Halogenfettsäuren und Arylhalogenide sind die Reaktionsmechanismen ganz verschieden^{99a}.

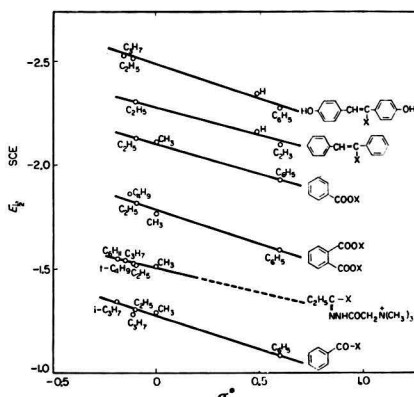
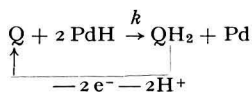


Abb. 11. Beispiel für die Anwendung der Hammett-Beziehung (hier in der Modifizierung nach TAFT, Gl. (20),) auf $E_{1/2}$ -Messungen von Reaktionsserien. X = Substituent. Nach ZUMAN⁹⁹.

Ausserdem kann der Hammett-Zusammenhang nach SCHWABE UND BERG^{86,117} zur Ermittlung chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten auf elektrochemischem Wege dienen. Reduziert man z.B. verschieden substituierte Chinonkörper Q unter gleichen Bedingungen mit wasserstoffbeladenem Palladium (Pd-H) zum Hydrochinon QH_2 und oxydiert dieses an der Tropfelektrode wieder zum Chinon, so gilt für die Geschwindigkeitskonstanten der eingelagerten katalytischen Hydrierung folgender Hammett-Zusammenhang:

$$\log k_i - \log k_j = B \Delta E_{1/2} \quad (24)$$



Da sowohl ρ als auch σ bzw. die entsprechenden Grössen in Gl. (20) bis (24) durch die Mediumbedingungen, und zwar besonders vom pH-Wert beeinflusst werden (σ vornehmlich, wenn es sich um stark pH-empfindliche Substituenten wie NH_2 - und $COOH$ -Gruppen handelt), ist bei solchen Vergleichsmessungen auf eine exakte Konstanz der Mediumbedingungen besonderer Wert zu legen.

Ausserdem muss das Produkt $n\alpha x$ unbedingt für eine untersuchte Reaktionsserie konstant sein. Daher ist auf konstante Neigung der Stufen zu achten. Auch muss die Anzahl der bei der Reduktion aufgenommenen Protonen für alle Angehörigen der Reihe konstant sein, d.h., man muss den pH-Bereich auswählen, in dem $dE_{1/2}/dpH$

konstant ist. Am besten sind natürlich die, nicht immer erreichbaren, Bedingungen, unter denen die Stufen pH-unabhängig sind. Grenzflächenaktive Stoffe sind möglichst auszuschliessen bzw. ihre Konzentration konstant zu halten. Die $E_{1/2}$ -Beträge verschieden substituierter Stoffe müssen sich um wenigstens 10 mV unterscheiden.

Systematisch untersucht wurden bisher Heterocyclen (Thiophene, Thiazole, Pyrrole, Pyridine, Tetrazoliumsalze)^{99,106} und aromatische¹⁰⁶ bzw. pseudoaromatische Reihen (Tropolone¹⁰⁷, Benzaldehyde¹⁰⁸, Acetophenone, Benzophenone, Anthrachinone¹⁰⁹, Anthrone¹⁰⁹, Nitrokörper¹¹⁰) und eine Anzahl aliphatischer Reihen⁹⁹ Azobenzole, jodierte Benzole, Phthalimide, Azulene*¹¹¹, Sydnone¹¹¹, Thiocarbaminsäuren^{111a}.

Bisher haben sich die Hammett-Zusammenhänge bei über 1000 polarographisch untersuchten organischen Verbindungen als gültig erwiesen.

Von grosser Bedeutung ist die Tatsache, dass sich für aromatische Stoffklassen mit gleichem Grundkörper und bei gleicher Durchtrittsreaktion (gleiches n_{ax}) ein linearer Zusammenhang zwischen $E_{1/2}$ und den nach der Methode der "molecular orbitals" berechneten Differenzen der niedrigsten unbesetzten π -Elektronenniveaus von oxydierter und reduzierter Form ergibt.

Es wird vorausgesetzt, dass Entropie- und Solvationsenergieänderungen für eine bestimmte Reaktionsserie konstant sind oder sich wenigstens proportional zu den Enthalpieänderungen verhalten. Die Energieänderung der σ -Elektronen wird für die gleiche Reaktionsserie dann als konstant angesehen, so dass ein linearer Zusammenhang zwischen $\Delta E_{1/2}$ und der Änderung der π -Elektronenenergie Δw resultiert¹¹².

Bei reversiblen Vorgängen ist $E_{1/2}$ eine thermodynamische Grösse und hängt von der Differenz der freien Energie zwischen Anfangs- und Endzustand linear ab. Analog wird bei irreversiblen Reaktionen für die gleiche Reaktionsserie ein linearer Zusammenhang zwischen der hier mit $E_{1/2}$ verknüpften Aktivierungsenergie und der Differenz der π -Elektronenzustände vorausgesetzt bzw. ein gemeinsames "transition-state"-Modell für die betreffende Reaktionsserie angenommen. Auf dieser Basis angestellte Rechnungen zeigen oft eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment¹¹²⁻¹¹⁴. Ladungseffekte an der reduzierbaren Gruppe (z.B. Protonisierung) bedingen jedoch charakteristische Abweichungen, denn sie können Orientierung und Abstand von der Elektrode im "transition-state" für die betreffende Molekel ändern, und somit einen Wechsel im Reaktionsweg veranlassen^{112,115}.

Ändert man durch Substitution bei Angehörigen homologer Reihen (z.B. Nitrosamine^{116a}, Thiamine^{116b}) die Elektronendichte, so ändert sich die Energielage des niedrigsten unbesetzten " π -orbitals". Gleichartig müssen sich daher $E_{1/2}$ und die Δw proportionale Wellenzahl ν der längstwelligen Absorptionsbande ändern; denn sowohl bei Reduktion als auch bei spektralen Anregung geht ein Elektron in den betreffenden " π -orbital", und zwar wird es im ersten Fall von aussen zugeführt, während durch Lichteinwirkung ein Innenelektron entsprechend angehoben wird. Erst wenn die Substitution den Konfigurationstyp der betreffenden homologen Reihe entscheidend verändert, treten Abweichungen von dem sonst linearen Zusammenhang zwischen $E_{1/2}$ und ν auf^{116a}.

ANHANG

GLEICHUNGEN KINETISCHER GRENZSTRÖME FÜR VERSCHIEDENE REAKTIONSTYPEN

In tabellarischer Form wird eine Übersicht über die zur direkten Anwendung auf Messergebnisse geeignete Form der exakten Gleichungen des *mittleren* kinetischen Grenzstromes i_k für die wichtigsten Reaktionstypen gegeben**, die im letzten Jahrzehnt durch KOUTECKÝ abgeleitet wurden. Die weitgehend analogen Beziehungen für den Momentanstrom im Grenzstrombereich und Stufenanstieg sowie den mittleren Strom im letzteren Bereich und die Gleichungen für das Halbstufenpotential sind der zitierten Originalliteratur zu entnehmen. Das Gleiche gilt für die mathe-

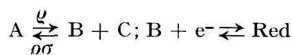
* In starken Säuren wurde hierbei die Bildung einer, auch bei manchen Ketonen und Aldehyden anzunehmenden, C-Säure durch vor der Reduktion erfolgende Protonisierung sicher erstmals nachgewiesen¹¹¹.

** Wegen einer allgemeinen Klassifizierung der Reaktionstypen, der grundlegenden Beziehung zwischen Materiefluss und elektrischem Strom bei einer Folge von Schritten eines Elektrodenprozesses und den Randbedingungen für die Elektrodenoberfläche vgl.¹¹⁸.

matischen Ableitungen sowie die numerische Tabellierung der jeweiligen Funktionen F oder G . Hingegen ist in den Fällen, für die keine explizite asymptotische Näherung abgeleitet wurde, die jeweilige Funktion F oder G abgebildet.

A. Der Durchtrittsreaktion vorgelagerte chemische Reaktionen*

1. Zweiseitig monomolekular



C im Überschuss, so dass die Rückreaktion zu A pseudomonomolekular verläuft.

(a)¹²² Voraussetzung: $D_A = D_B$; $D \equiv$ Diffusions-Koeffizient;

$$i_k = i_d F(\chi)$$

$$\text{mit } \chi = \sqrt{\frac{12}{7}} \sqrt{\frac{\varrho t}{\sigma}};$$

Asymptotische Lösung**:

$$i_k = i_d \frac{0.886 \sqrt{\varrho t / \sigma}}{1 + 0.886 \sqrt{\varrho t / \sigma}}$$

$i_d \equiv$ hypothetischer Diffusionsgrenzstrom der elektroinaktiven Form; $t \equiv$ Tropfzeit.

Es sei angemerkt, dass die von KOUTECKÝ benutzten Gleichgewichtskonstanten σ durch das Verhältnis des Produktes der Konzentrationen der Ausgangsstoffe zum Produkt der Konzentrationen der entstehenden Stoffe definiert sind. Mithin folgt für $A \rightleftharpoons B$ dann:

$$\frac{[A]}{[B]} = \sigma = \frac{\varrho\sigma}{\varrho} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{1}{k} \text{ bzw. } \frac{[B]}{[A]} = k = \frac{k_1}{k_2} = \frac{1}{\sigma} = \frac{\varrho}{\varrho\sigma}$$

ϱ und $\varrho\sigma$ bzw. σ sind aber nun Geschwindigkeits- bzw. Gleichgewichtskonstanten, in die die Konzentration der Überschusskomponente einbezogen sein kann, z.B. gilt in obigem Fall:

$$\frac{[A]}{[B]} = \sigma = \frac{\varrho\sigma}{\varrho} = \frac{[C]}{K} = \frac{k_2}{k_1} [C].$$

(b)¹²³ Voraussetzung:

$$D_A \neq D_B$$

Asymptotische Lösung:

$$i_k = \kappa \alpha D^{1/2} \frac{0.886 \sqrt{(\varrho t / \sigma) \cdot M}}{1 + 0.886 \sqrt{(\varrho t / \sigma) \cdot M}}$$

$$\kappa = 0.627 \cdot 10^{-3} n F m^{2/3} t^{1/6}$$

$$\alpha = \frac{D_A[A] + D_B[B]}{D}$$

* Inzwischen gelang auch eine Berücksichtigung der bei der Tropfenelektrode tatsächlich herrschenden sphärischen Diffusion für vorgelagerte¹¹⁹ und eingelagerte¹²⁰ chemische Reaktionen. Die Korrekturen sind tabelliert. Bei Nichtberücksichtigung erhält man etwas zu kleine bzw. zu grosse Geschwindigkeitskonstanten. Am grössten ist bei vorgelagerten Reaktionen der Fehler für $i_k/i_d = 0.6$. Er beträgt für ϱ etwa 25%.

Auch ergab sich im Zuge dieser verfeinerten Betrachtung, dass kinetische Grenzströme eine schwache Abhängigkeit von m besitzen und somit prinzipiell niemals völlig absissenparallel über einen grösseren Potentialbereich sein können.

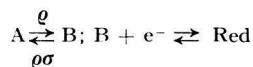
** Auf Grund exakter numerischer Rechnungen¹²¹ tritt bei allen asymptotischen Lösungen der Funktionen 0.886 statt wie früher 0.87 als Zahlenfaktor auf, während die mit Hilfe der Modellvorstellung der Reaktionsschichtdicke μ berechneten Näherungen 0.81 ergaben.

$$D = \frac{D_A + \sigma D_B}{1 + \sigma}$$

$$M = \frac{D}{D_B} \sqrt{\frac{D_A}{D_B}}$$

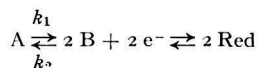
Beispiel: Dissoziation und Rekombination schwacher Säuren.

Natürlich gelten analoge Beziehungen für den einfachsten Fall einer zweiseitig monomolekularen Reaktion:



2. Zweiseitig bimolekular.

(a) Bimolekularer Typ¹²⁴ (Monomerisierung eines inaktiven Dimers)



$$i_k = i_a F(\alpha) \quad (\text{vgl. Abb. 12})$$

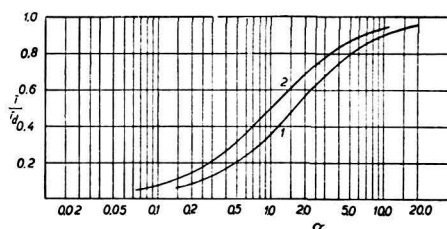


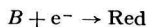
Abb. 12. $i_k/i_a = F(\alpha)$: (1) exakte; (2) angenäherte Lösung.

$$\alpha = \sqrt{\frac{k_1 t}{[A]^* K}}$$

$[A]^* \equiv$ Gleichgewichtskonzentration; $K = k_2/k_1$

Beispiel: Dithionitreduktion¹²⁵.

(b) Bimolekulare Dissoziation eines inaktiven Stoffes A in den Depolarisator B und einen inaktiven Stoff C¹²⁶



Voraussetzungen: $k_2 K t = k_1 t \gg 1$; $[A]^* \gg [B]^*$

Exakte Lösung:

$$i_k = i_a G(\beta) \quad (\text{vgl. Abb. 13})$$

mit

$$\beta = \frac{k_2 K^2 t}{[A]^*} \frac{D_B}{D_A} \sqrt{\frac{D_C}{D_A}}$$

und

$$k_1/k_2 = K$$

(Mit * sind hier die analytischen Konzentrationen der Reaktionspartner bezeichnet).

Beispiel: schwache Säuren, Komplexe.

Nach dieser exakten Methode und dem angenäherten Verfahren¹²⁷ erhält man für die Abhängigkeit von i_k/i_a von β Kurven der gleichen Gestalt, jedoch hat für $i_k/i_a = 0.5$ bei Anwendung der angenäherten Methode das Produkt $k_1 K$ um den Faktor 1.3 zu grosse Werte (maximaler Fehler).

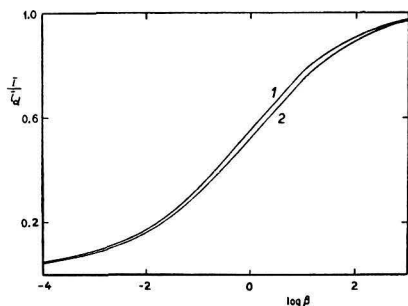


Abb. 13. i_k/i_a gegen $\log \beta$; (1) exakte; (2) angenäherte Lösung.

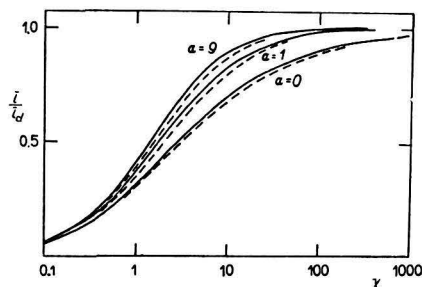
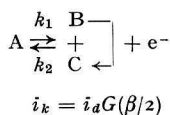


Abb. 14. $i_k/i_a = F(\chi, \alpha)$ für verschiedene α : ausgezogen: exakte; gestrichelt: angenäherte Lösung.

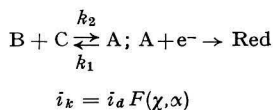
(c) *Intramolekulare Disproportionierung*¹²⁶



mit

$$\beta = \frac{k_2 K^2 t D_B}{[A]^* D_A} \sqrt{\frac{D_C}{D_B}}$$

(d) *Bimolekulare Rekombination inaktiver Stoffe zum Depolarisator*¹²⁸



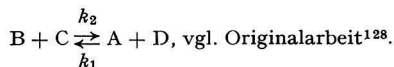
mit

$$\chi = \sqrt{\frac{12 t D_A k_2}{7 D_B K}} [C]^* (w_B + 1)$$

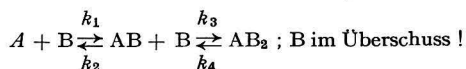
$$\alpha = \frac{[C]^* (w_A + 1)}{[B]^* (w_C + 1)} \sqrt{\frac{D_C}{D_A}} - 1 \quad (\text{vgl. Abb. 14})$$

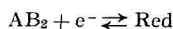
Mit w_i wird die Anzahl der Molekeln des Stoffes B oder C berücksichtigt, die evtl. bei der Durchtrittsreaktion von A mit verbraucht werden. Oft ist $w_i = 0$.

Wegen des allgemeineren 2-seitig bimolekularen Falles der Rekombination



3. *Konsequente monomolekulare vorgelagerte Reaktionen*¹²⁹





$$i_k = [\text{A}] \frac{0.886 m^{2/3} t^{1/6} D^{1/2}}{1 + 0.886 h t^{1/2}}$$

(allgemeine asymptotische Beziehung)

$$h = \frac{\frac{\bar{k}_1 \bar{k}_3}{D^{1/2} \bar{k}_4} (\lambda_{\text{AB}}^{1/2} + \lambda_{\text{AB}_2}^{1/2})}{\bar{l}_A + \frac{\bar{l}_A^2 + \bar{k}_2 \bar{k}_3}{(\lambda_{\text{AB}} \lambda_{\text{AB}_2})^{1/2}}}$$

$$\lambda_{\text{AB}} = {}^{1/2}(\bar{l}_A + \bar{l}_{\text{AB}}) \pm \sqrt{(\bar{l}_A - \bar{l}_{\text{AB}})^2 + 4 \bar{k}_2 \bar{k}_3}$$

(Eine entsprechende Beziehung gilt für λ_{AB_2})

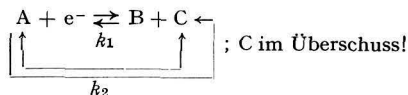
$$\bar{k}_1 = \frac{k_1}{D_A}; \quad \bar{k}_2 = \frac{k_2}{D_{\text{AB}}}; \quad \bar{k}_3 = \frac{k_3}{D_{\text{AB}}}; \quad \bar{k}_4 = \frac{k_4}{D_{\text{AB}_2}}$$

$$\begin{aligned} \bar{l}_A &= \bar{k}_1 + \bar{k}_2; \quad \bar{l}_{\text{AB}} = \bar{k}_3 + \bar{k}_4 \\ D &= \frac{D_A + D_{\text{AB}} \frac{k_1}{k_2} + D_{\text{AB}_2} \frac{k_1 k_3}{k_2 k_4}}{1 + \frac{k_1}{k_2} + \frac{k_1 k_3}{k_2 k_4}} \end{aligned}$$

Beispiel: Rekombination dibasischer schwacher Säuren.

B. Der Durchtrittsreaktion eingelagerte chemische Reaktionen

1. Monomolekularer Typ¹³⁰



$$\frac{i_k}{i_{d_A}} = F(\psi);$$

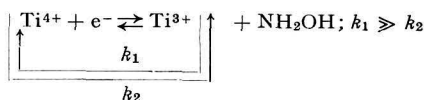
$$\psi = \varrho(1 + \sigma)t \quad (\text{Wegen } \varrho \text{ und } \sigma \text{ vgl. A.1.(a)})$$

Für $\psi > 10$ ist eine Darstellung in geschlossener Form möglich:

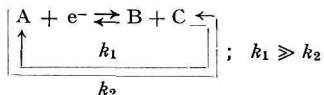
$$\frac{i_k}{i_{d_A}} = 0.812 \psi^{1/2} + 1.92 \psi^{-7/6}$$

Asymptotische Näherung: $i_k/i_{d_A} = 0.812 \psi^{1/2}$

Beispiel:



2. Bimolekularer Typ¹³¹



$$\frac{i_k}{i_a} = 0.812 \sqrt{[B]_0 k_1 \alpha t} \sqrt{1 + \frac{2D_A[C]_0}{3D_B \alpha [B]_0}} \bar{H}(u) \quad (\text{vgl. Abb. 15})$$

Bei Überschuss an C bleibt nur der erste Faktor von 1 verschieden (vgl. B.1.).

$[B]_0$; $[C]_0$ = Anfangskonzentrationen;

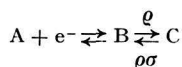
α = stöchiometrischer Faktor, der Änderung der Stöchiometrie berücksichtigt, wenn dem bimolekularen Schritt noch schnellere Teilreaktionen folgen. (Im obigen Fall ist $\alpha = 1$.)

$$u = [C]_0 \sqrt{\frac{k_1 t}{\frac{2}{3}[C]_0 + \frac{\alpha D_B [B]_0}{D_A}}}$$

C. Der Durchtrittsreaktion nachgelagerte chemische Reaktionen

Sie beeinflussen den Grenzstrom nicht, wohl aber das Halbstufenpotential. Es wird reversible Durchtrittsreaktion vorausgesetzt.*

1. Monomolekularer Typ¹³³



$$E_{1/2} - E_0 = -\frac{RT}{nF} \ln \left[0.886 \sqrt{\frac{D_B}{D_B \varrho \sigma t}} \right]$$

(Wegen ϱ bzw. σ vgl. A.1.(a))

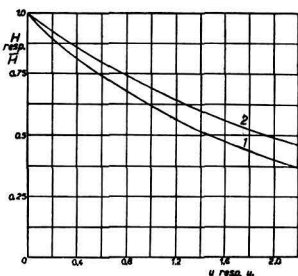


Abb. 15. Funktion $H(u)$ gegen u : (1) momentane Ströme bzw. $\bar{H}(u)$ gegen u ; (2) mittlere Ströme.

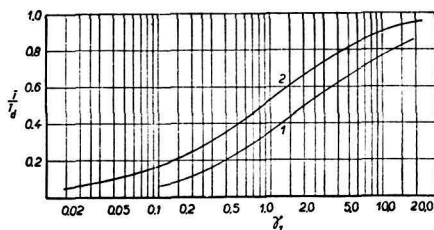


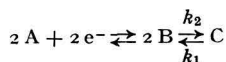
Abb. 16. $i_k/i_a = F(\gamma)$; (1) exakte; (2) angenäherte Lösung. Mit $F(\varepsilon) = F(\frac{2}{3}\gamma)$ folgt hieraus auch der Verlauf von $F(\varepsilon)$.

E_0 = Redoxnormalpotential für das Redox-Paar A und B. (Die Gleichung gibt auch die $E_{1/2}$ -Verschiebung bei reversibler vorgelagerter Reaktion wieder.)

Beispiel: vgl.¹³⁴.

2. Bimolekularer Typ

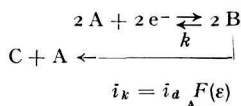
(a) Desaktivierung¹³⁵.



$$i_k = i_a F(\gamma)$$

$$\gamma = \sqrt{\frac{D_B}{D_A} k_2 [C]^* \lambda^2 t}$$

* Bei irreversibler Durchtrittsreaktion vgl.¹³².

(b) *Dismutation unter teilweiser Depolarisatorrückbildung*¹³⁵

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{[A]_0 kt}{(2\lambda + 1)^3}}$$

$[A]_0$ = Anfangskonzentration von A.

Beispiele:



sowie der durch Katalase bedingter Zerfall von H_2O_2 in O_2 und H_2O .

Bei 2(b) handelt es sich eigentlich um eine eingelagerte Reaktion, da ein Teil des Depolarisators zurückgebildet wird. Daher wird hier natürlich auch der Grenzstrom beeinflusst.

Für beide Fälle unter 2. gilt:

i_d = Diffusionsgrenzstrom;

i_k = mittlerer Strom im Stufenanstieg;

$[B]^*$; $[C]^*$ = Gleichgewichtskonzentrationen.

$$\lambda = \exp \frac{nF}{RT} (E - E_0)$$

$$K = \frac{k_2}{k_1} = \frac{[C]^*}{[B]^*{}^2}$$

KOUTECKÝ zeigte weiterhin¹³⁷, dass für beliebig komplizierte Systeme, die eine beliebige Anzahl von Stoffen enthalten, welche chemisch in der Lösung miteinander N Reaktionen eingehen, sowohl bei reversibler als auch irreversibler Durchtrittsreaktion immer folgende asymptotische Gleichung gilt:

$$i_k = 0.627 \cdot 10^{-3} F m^{2/3} t^{1/6} \sum_{j=1}^{j=N} M_j \frac{0.886 A_j t^{1/2}}{1 + 0.886 A_j t^{1/2}}$$

Damit ist die Tropfzeitabhängigkeit von i_k eindeutig festgelegt.

M_j sowie A_j sind Funktionen von D , q , σ , n der einzelnen Partner der jeweiligen chemischen Reaktion j und bei irreversibler Durchtrittsreaktion ausserdem der auf die Flächeneinheit bezogenen Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion. In diesem Jahr haben KOUTECKÝ UND KORYTA¹³⁸ schliesslich eine allgemein gültige exakte mathematische Formulierung der Theorie kinetischer Grenzströme veröffentlicht. Diffusion, chemische Reaktion und die Durchtrittsreaktion werden berücksichtigt. Grundsätzlich wird das jeweilige Problem auf ein Diffusionsproblem zurückgeführt, bei dem der Einfluss der chemischen Reaktionen in den jeweiligen Randbedingungen der Differentialgleichungen berücksichtigt wird und der Betrag der Gleichgewichtskonstante K festlegt, ob ein diffusionsbedingter oder kinetisch mitbeeinflusster Grenzstrom auftritt.

Die Zusammenhänge zwischen der exakten Methode der Ableitung der Beziehungen für kinetische Ströme und dem auf der Vorstellung einer Reaktionsschicht von der Dicke μ basierenden angenäherten Verfahren werden dargelegt. Nur bei hinreichend schnell verlaufenden chem. Reaktionen ist das angenäherte Verfahren brauchbar, während die exakte Ableitung mit Hilfe der mathematischen „Methodik der dimensionslosen Parameter“ bzw. der Laplace-Transformation diesen Einschränkungen nicht unterliegt. Schliesslich werden in ausführlichen Tabellen für die wichtigsten Typen mono- und bimolekularer vorgelagerter, eingelagerter und nachgelagerter chem. Reaktionen die für die Berechnung und Auswertung der jeweiligen kinetischen Ströme erforderlichen Randbedingungen, dimensionslosen Parameter und Linearkombinationen aufgeführt.

LITERATUR

- ¹ G. SEMERANO, *Proc. 1st Intern. Congr. Polarography, Prague, 1951*, Vol. 1, Pergamon Press. Ltd., London, S. 300.
- K. SCHWABE, *Abhandl. sächs. Wiss. Leipzig, Math. naturwiss. Kl.*, 44 (1955) (Sammelreferat).
- K. SCHWABE, H. BERG UND J. VOIGT, *Z. phys. Chem.*, 203 (1954) 3:8, 383; H. BERG UND

- K. SCHWABE, *ibid.*, 204 (1954) 78.
 L. HOLLECK UND G. A. MELKONIAN, *Z. Elektrochem.*, 58 (1954) 867.
 L. HOLLECK, G. A. MELKONIAN UND S. RAO, *Naturwiss.*, 45 (1958) 438.
 L. HOLLECK, G. A. MELKONIAN UND B. KASTENING, (*Fortschr. Intern. Polarograph. Koll., Dresden, 1957*), *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, Sonderheft (1958); *Z. Elektrochem.*, 60 (1956) 30.
 C. FURLANI, *Ricerca sci.*, 25, Suppl. (1956) 102.
 G. SARTORI UND C. FURLANI, *Ricerca sci.*, 25, Suppl. (1956) 267.
 J. TIROUFLET, J. DABARD UND E. LAVIRON, *Bull. soc. chim. France*, (1957) 534, 570.
 P. ZUMAN UND M. FEDORONKO; *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, 209 (1958) 376.
 W. RIED UND M. WILK, *Ann.*, 590 (1954) 91.
 P. ZUMAN UND J. KRUPÍČKA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 23 (1958) 598.
 R. G. PEARSON, D. H. ANDERSON UND L. J. ALT, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 527.
 R. DABARD UND J. TIROUFLET, *Ricerca sci.*, 29, Suppl. (1959) 211*; *Advances in Polarography***, (*Proc. 2nd Intern. Congr. Polarography, Cambridge, 1959*), Vol. I, Pergamon Press Ltd., London, 1960, S. 288 (Sammelreferat).
 2 H. BERG UND H. VENNERT, *Ricerca sci.*, 26, Suppl. (1957) 646.
 3 K. SCHWABE, (*Fortschr. Intern. Polarograph. Koll., Dresden, 1957*), *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, Sonderheft (1958).
 4 K. SCHWABE UND R. TÜMMLER, (*Fortschr. Intern. Polarograph. Koll., Dresden, 1957*), *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, Sonderheft (1958).
 5a I. SMOLER, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 19 (1954) 238.
 5b H. BERG UND H. KAPULLA, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 44.
 6 F. C. SNOWDEN UND H. T. PAGE, *Anal. Chem.*, 22 (1950) 969; 24 (1952) 1152.
 P. FAVERO, *Rend. Accad. Nat. Lincei, Cl. sci. fis., mat. e nat.*, 14 (1953) 433, 520.
 P. VALENTA, (*Fortschr. Intern. Polarograph. Koll., Dresden, 1957*), *Z. phys. Chem. (Leipzig)* Sonderheft (1958); *Advances in Polarography*, (*Proc. 2nd Intern. Congr. Polarography, Cambridge, 1959*), Vol. III, Pergamon Press Ltd., London, 1960, S. 1004; *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 25 (1960) 853.
 E. VIANELLO, A. MIRRI, P. FAVERO UND R. GUZMAN, *Ricerca sci.*, 27, Suppl. (1957) 124.
 7 W. KEMULA, *Advances in Polarography (Proc. 2nd Intern. Congr. Polarography, Cambridge, 1959)*, Vol. I, Pergamon Press Ltd., London, 1960, S. 135.
 W. KEMULA UND Z. KUBLIK, *Nature*, 182 (1958) 793.
 W. KEMULA, E. RAKOWSKA UND Z. KUBLIK, *J. Electroanal. Chem.*, 1 (1959/60) 205.
 W. KEMULA, Z. R. GRABOWSKI UND H. K. KALINOWSKI, *Naturwiss.*, 47 (1960) 514.
 8 K. WIESNER, *Z. Elektrochem.*, 40 (1943) 164.
 9 R. BRDIČKA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 19 (1951) 41 (Sammelreferat); *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 16 (Sammelreferat); *Advances in Polarography*, (*Proc. 2nd Intern. Congr. Polarography, Cambridge, 1959*), Vol. II, Pergamon Press Ltd., London, 1960, p. 655 (Sammelreferat); *Proc. 1st Intern. Polarograph. Conf., Warschau, 1956* (Sammelreferat), S. 31.
 10 J. KORYTA, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 23 (Sammelreferat).
 11 W. HANS, *Z. Elektrochem.*, 59 (1955) 623 (Sammelreferat).
 12 H. STREHLow, in *Technique of Organic Chemistry*, Vol. VIII, i. Druck 1959, herausgeg. von A. WEISSBERGER.
 12a H. W. NÜRNBERG, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 433 (Sammelreferat).
 13 R. BRDIČKA UND K. WIESNER, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 12 (1947) 39, 138.
 R. BRDIČKA UND J. KOUTECKÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 12 (1947) 337.
 14 K. WIESNER, *Anal. Chem.*, 27 (1955) 1712.
 15 J. KOUTECKÝ, *Anal. Chem.*, 19 (1954) 597.
 16 K. H. HENKE UND W. HANS, *Z. Elektrochem.*, 57 (1953) 591, 595.
 17 J. KOUTECKÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 18 (1953) 597; 19 (1954) 857.
 J. KOUTECKÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 21 (1956) 1056.
 J. KOUTECKÝ UND J. ČÍŽEK, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 21 (1956) 836.
 J. ČÍŽEK, J. KORYTA UND J. KOUTECKÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 24 (1959) 663.
 17a P. DELAHAY, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Publishers, New York, 1954, Chapters 4 und 5.
 18 J. KOUTECKÝ UND R. BRDIČKA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 12 (1947) 337.
 R. BRDIČKA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 12 (1947) 212.
 J. VOLKE UND V. VOLKOVA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 20 (1955) 1332.
 J. KUTA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 21 (1956) 697; J. VOLKE, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 21 (1956) 246.

* Die in *Contributi teoreci e sperimentali di polarografia* als Supplement zu *Ricerca sci.* veröffentlichten Arbeit sind wie folgt zitiert: *Ricerca sci.*, 29, Suppl. (1959).

** Wegen des späten Erscheinens von Vol. I-III von diesem Buch konnten dort veröffentlichte Beiträge nur teilweise berücksichtigt werden.

- E. G. CLAIR UND K. WIESNER, *Nature*, 165 (1950) 202.
V. HANUŠ UND R. BRDIČKA, *Chem. listy*, 44 (1950) 291; *Chimija*, 1 (1951) 28.
I. M. KOLTHOFF UND A. LIBERTI, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 1885.
P. RÜETSCHI UND G. TRÜMLER, *Helv. Chim. Acta*, 35 (1953) 1947.
J. H. GREEN UND A. WALKLEY, *Australian J. Chem.*, 8 (1955) 51.
19 M. BECKER UND H. STREHLOW, (*Fortschr. Intern. Polarograph. Koll.*, Bonn, 1958), *Z. anal. Chem.*, 173 (1960) 100; *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 42, 813.
20 M. BECKER UND H. STREHLOW, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 129, 818.
20a S. ONO, I. TAKAGI UND T. WASA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 26 (1961) 141.
21 H. W. NÜRNBERG, G. VON RIESENBECK UND M. V. STACKELBERG, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 130.
22 P. RÜETSCHI UND G. TRÜMLER, *Helv. Chim. Acta*, 35 (1952) 1957.
23 H. W. NÜRNBERG, G. VON RIESENBECK UND M. V. STACKELBERG, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 26 (1961) 126.
24 H. W. NÜRNBERG, *Österreich. Chem. Ztg.*, 1961, i. Druck.
25 H. W. NÜRNBERG, *J. Electroanal. Chem.*, 2 (1961) 181.
26 L. ONSAGER, *J. Chem. Phys.*, 2 (1934) 599.
27 V. HANUŠ, *Chem. Zvesti*, 8 (1954) 702; J. KUTA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 22 (1957) 1411.
28 J. KOUTECKÝ UND V. HANUŠ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 20 (1955) 124.
28a J. ČÍŽEK, J. KORYTA UND J. KOUTECKÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 24 (1959) 663, 3844.
29 P. RÜETSCHI, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, 5 (1955) 323.
30 H. STREHLOW, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 45.
31 J. KORYTA, (*Fortschr. Intern. Polarograph. Koll.*, Dresden, 1957), *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, Sonderheft 1958.
J. KORYTA UND I. KÖSSLER, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 15 (1950) 241; *Experientia*, 6 (1950) 136.
J. KORYTA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 19 (1954) 433.
32 P. VALENTA, Dissertation, Prag, 1959.
J. VOLKE UND P. VALENTA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 25 (1960) 1589.
33 W. VIELSTICH, (*Fortschr. Intern. Polarograph. Koll.*, Bonn, 1958), *Z. anal. Chem.*, 173 (1960) 84.
W. VIELSTICH UND D. JAHN, *Advances in Polarography*, (*Proc. 2nd Intern. Congr. Polarography*, Cambridge, 1959), Vol. I, Pergamon Press Ltd., London, 1960, p. 281; *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 43.
34 H. GERISCHER, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 29.
P. DELAHAY UND S. OKA, *Advances in Polarography*, (*Proc. 2nd Intern. Congr. Polarography*, Cambridge, 1959), Vol. I, Pergamon Press Ltd., London, 1960, p. 26; *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, i. Druck; *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 35.
35 P. DELAHAY UND W. VIELSTICH, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 4955.
36 R. BATES, *Chem. Revs.*, 42 (1948) 1.
37 V. ČERMAK, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 23 (1958) 1471, 1871.
38 P. DEBYE, *Trans. Electrochem. Soc.*, 82 (1942) 265.
M. EIGEN, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, 1 (1955) 176.
A. WELLER, *Discussions Faraday Soc.*, 27 (1959) 28.
38a P. ZUMAN, J. CHODKOWSKI UND F. ŠANTAVÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 26 (1961) 380.
39 K. VESELY UND R. BRDIČKA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 12 (1947) 313.
J. KOUTECKÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 21 (1956) 652.
R. BRDIČKA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 20 (1955) 387; *Z. Elektrochem.*, 59 (1955) 787.
J. VOLKE, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 23 (1958) 1486.
J. BIEBER UND G. TRÜMLER, *Helv. Chim. Acta*, 30 (1947) 706.
N. LANDQUIST, *Acta Chem. Scand.*, 9 (1955) 867.
40 J. M. LOS UND K. WIESNER, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 6346.
J. M. LOS, K. B. SIMPSON UND K. WIESNER, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 1546.
J. PALDUS UND J. KOUTECKÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 23 (1958) 376.
41 J. M. LOS UND N. J. GASPAR, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 41; *Can. J. Chem.*, 37 (1959) 495; *Rec. trav. chim.*, 1960, i. Druck.
42 B. KASTENING UND L. HOLLECK, *Z. Elektrochem.*, 63 (1959) 166, 177.
L. HOLLECK UND H. J. EXNER, *Z. Elektrochem.*, 56 (1952) 46.
43 J. KORYTA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 24 (1959) 3057.

- M. PRYSZCZEWSKA, R. RALEA UND J. KORYTA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 24 (1959) 3796.
- J. BIERNUT UND J. KORYTA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 25 (1960) 38.
- J. KORYTA, *Z. Elektrochem.*, 61 (1957) 423.
- J. KORYTA, *Electrochim. Acta*, 1 (1959) 26 (Sammelreferat).
- 44 H. FASSBENDER UND M. V. STACKELBERG, *Z. Elektrochem.*, 62 (1958) 834.
- M. V. STACKELBERG, W. HANS UND W. JENSCH, *Z. Elektrochem.*, 62 (1958) 839.
- E. KNOBLOCH, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 12 (1947) 407; G. HORN, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 27 (1961) 123.
- 45 J. PECH, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 6 (1934) 190.
- F. REIMERS, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 11 (1939) 377.
- H. F. W. KIRKPATRICK, *Quart. J. Pharm. and Pharmacol.*, 18 (1945) 245, 338; 19 (1946) 8, 127, 526; 20 (1947) 87.
- 46 H. W. NÜRNBERG, *Advances in Polarography, (Proc. 2nd. Intern. Congr. Polarography, Cambridge, 1959)*, Vol. II, Pergamon Press Ltd., London, 1960, p. 694.
- 47 H. W. NÜRNBERG UND M. V. STACKELBERG, *Polarograph. Ber.*, 4 (1956) 199.
- M. V. STACKELBERG UND H. W. NÜRNBERG, *Rev. Polarog. Japan*, 6 (1958) 27.
- H. W. NÜRNBERG, (*Fortschr. Intern. Polarograph. Koll., Bonn, 1958*), *Z. anal. Chem.*, Sonderheft, 173 (1960) 99.
- 48 H. W. NÜRNBERG, *Österreich. Chem. Ztg.*, i. Druck.
- 49 H. W. NÜRNBERG UND M. V. STACKELBERG, *Z. Elektrochem.*, 1961, i. Vorbereit.
- 50 B. E. CONWAY, J. O'M. BOCKRIS UND B. LOVRECEK, *Proc. 6th C.I.T.C.E. Meeting, Poitiers, 1954*, Butterworths Sci. Publ., 1955, p. 207.
- 51 H. WAGNER UND H. BERG, *J. Electroanal. Chem.*, 1 (1959/60) 61.
- 52 E. KNOBLOCH, *Advances in Polarography, (Proc. 2nd Intern. Congr. Polarography, Cambridge, 1959)*, Vol. III, Pergamon Press Ltd., London, 1960, p. 875.
- 53 P. ZUMAN, *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, Sonderheft 1958. (*Fortsch. Intern. Polarograph. Koll., Dresden, 1957*).
- 54 R. BRDIČKA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 5 (1933) 112.
- E. JURKA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 11 (1939) 243.
- R. BRDIČKA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 11 (1939) 614.
- K. KLUMPAR, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 13 (1948) 11.
- W. TRKAL, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 21 (1956) 945.
- P. ZUMAN, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 24 (1959) 2027; P. ZUMAN UND M. KUİK, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 24 (1959) 3861.
- A. G. STROMBERG, *J. phys. Chem. U.S.S.R.*, 20 (1946) 409.
- 55 M. BREZINA, *Collection, Czechoslov. Chem. Commun.*, 24 (1959) 3509, 4031; *Advances in Polarography, (Proc. 2nd Intern. Congr. Polarography, Cambridge, 1959)*, Vol. III, Pergamon Press Ltd., London, 1960, p. 933.
- 55a V. KALOUS, *Advances in Polarography, (Proc. 2nd Intern. Congr. Polarography, Cambridge, 1959)*, Vol. III, Pergamon Press Ltd., London, 1960, p. 924.
- 56 P. VALENTA UND J. WITWICKI, *Collection. Czechoslov. Chem. Commun.*, 24 (1959) 4029.
- 57 R. BRDIČKA, (*Fortschr. Intern. Polarograph. Koll., Dresden, 1957*), *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, Sonderheft 1958 (Sammelreferat).
- 58 R. BRDIČKA, *Klin. Wochschr.*, 18 (1939) B 05; *Acta Unio Intern. contra Cancrum*, 3 (1938) 13.
- R. J. WINZLER UND D. BURK, *J. Natl. Cancer Inst.*, 4 (1944) 417; *Cancer Research*, 3 (1943) 135.
- M. WHEATLEY UND Z. VALENTA, *Experientia*, 11 (1955) 438.
- E. BALLE-HELAERS, *Bruxelles med.*, 36 (1956) 339; (*Fortschr. Intern. Polarograph. Koll., Bonn, 1958*), *Z. anal. Chem.*, 173 (1960) 105.
- 59 V. KALOUS, (*Fortschr. Intern. Polarograph. Koll., Dresden, 1957*), *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, Sonderheft 1958.
- 60 V. KALOUS, *Advances in Polarography, (Proc. 2nd Intern. Congr. Polarography, Cambridge, 1959)*, Vol. III, Pergamon Press Ltd., London, 1960, p. 1067.
- 61 J. HOMOLKA UND V. KRUPICKA, *Proc. 1st Intern. Congr. Polarography, Prague, 1951*, Vol. III., Prag, 1952, p. 662.
- 62 S. JOMOUSEK, J. KROULIKOVA UND F. MALIS, *Časopis Lékarů Českých*, 94 (1955) 83.
- 63 K. MARKA, *Chem. Listy*, 49 (1955) 1896; 50 (1956) 1219.
- G. KUBIC, V. FELT, UND D. REICHL, *Nature*, 178 (1956) 210.
- J. SLENDYK, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 4 (1932) 335.
- V. VOJIR, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 26 (1961) 289.
- 64 A. BLÁŽEK UND J. KORYTA, *Collection. Czechoslov. Chem. Commun.*, 18 (1953) 326.
- 65 J. KORYTA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 19 (1954) 666.
- 66 J. KOUTECKÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 18 (1953) 311; 22 (1957) 160.

- J. KOUTECKÝ UND J. ČÍŽEK, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 21 (1956) 1063.
 K. H. HENKE UND W. HANS, *Z. Elektrochem.*, 59 (1955) 676.
 67 P. DELAHAY UND G. L. STIEHL, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 3500.
 S. L. MILLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 4130.
 68 Z. POSPIŠIL, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 18 (1953) 337.
 M. BREZINA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 22 (1957) 339.
 69 B. MATYSKA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 22 (1957) 1758.
 J. KORYTA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 20 (1957) 1125.
 E. PARRY, vgl. I. M. KOLTHOFF UND J. J. LINGANE, *Polarography*, Vol. I, Interscience Publishers, New York, 1952, p. 287.
 70 R. BRDIČKA UND K. WIESNER, *Naturwiss.*, 31 (1943) 247; *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 12 (1947) 39.
 B. SWEDIN, *Acta Chem. Scand.*, 1 (1947) 500.
 71 B. KASTENING, *Naturwiss.*, 47 (1960) 443.
 72 J. KORYTA UND J. TENGYL, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 19 (1954) 839.
 73 J. KORYTA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 20 (1955) 667.
 74 H. BERG UND H. KAPULLA, *J. Electroanal. Chem.*, 1 (1959/60) 108.
 H. BERG, (*Fortschr. Intern. Polarogr. Koll.*, Bonn, 1958), *Z. anal. Chem.*, 173 (1960) 95.
 75 R. BRDIČKA, K. WIESNER UND K. SCHÄFERNA, *Naturwiss.*, 31 (1943) 391.
 J. KOUTECKÝ, R. BRDIČKA UND V. HANUŠ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 18 (1953) 611.
 76 J. KORYTA UND J. KOUTECKÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 20 (1955) 423; 19 (1954) 845.
 F. ORLEMANN UND D. M. H. KERN, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 3058.
 77 W. KEMULA UND Z. GRABOWSKI, *Roczniki Chem.*, 26 (1952) 266.
 77a H. SCHMIDT UND M. V. STACKELBERG, *Z. Elektrochem.*, i. Vorbereitg.
 78 S. L. MILLER UND E. F. ORLEMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 2001.
 79 C. AUERBACH, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1723.
 80 L. SMITH, I. M. KOLTHOFF, S. WAWZONEK UND P. RUOFF, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 1018.
 80a D. M. H. KERN, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 2473; 76 (1954) 1011, 4234.
 80b Z. VAVRIN, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 14 (1949) 367.
 81 A. ANHALT UND H. BERG, *Z. Elektrochem.*, 63 (1959) 694.
 82 P. KIVALO, *Acta Chem. Scand.*, 9 (1955) 221.
 83 J. KOUTECKÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 20 (1955) 116.
 84a M. KALOUSEK, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 13 (1948) 105.
 84b M. KALOUSEK UND M. RALEK, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 19 (1954) 1099.
 84c R. KALVODA, J. MACHU, UND K. MICKA, (*Fortschr. Intern. Polarograph. Koll.*, Dresden, 1957), *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, Sonderheft 1958.
 85 H. SCHMIDT UND M. V. STACKELBERG, *J. Electroanal. Chem.*, 1 (1959/60) 133.
 86 H. BERG, E. BAUER UND D. TRESSSELT, *Advances in Polarography*, (*Proc. 2nd Intern. Congr. Polarography*, Cambridge, 1959), Vol. I, Pergamon Press Ltd., London, 1960, p. 382.
 87 H. BERG, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 1104; *Naturwiss.*, 47 (1960) 320.
 A. ANHALT UND H. BERG, *Z. Elektrochem.*, 63 (1959) 694.
 H. BERG UND H. SCHWEISS, *Monatsber. DAW (Berlin)*, 9 (1960) 546. *Naturwiss.*, 47 (1960) 513.
 H. BERG, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 25 (1960) 3404.
 H. BERG, *Naturwiss.*, 48 (1961) 100.
 H. BERG UND H. SCHWEISS, *Nature*, 1961, i. Druck.
 H. BERG, *Proc. 5th Intern. Symposium on Free Radicals*, Uppsala, 1961, i. Druck.
 88 L. MICHAELIS UND M. P. SCHUBERT, *Chem. Revs.*, 22 (1938) 437.
 89 M. V. STACKELBERG, *Polarographie organischer Stoffe*, in HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, Bd. III, S. 299.
 90 O. H. MÜLLER, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 40 (1940) 91.
 91 R. BRDIČKA, *Z. Elektrochem.* 47 (1941) 314; 48 (1942) 686.
 R. BRDIČKA UND E. KNOBLOCH; *Z. Elektrochem.*, 47 (1941) 721.
 92 J. TOMES, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 9 (1937) 12, 81, 150.
 P. HERASYMENKO, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 9 (1937) 104.
 G. DUYSKAERTS, *Bull. soc. roy. sci. Liege*, 17 (1948) 313.
 J. GOFFART, G. MICHEL UND G. DUYSKAERTS, *Anal. Chim. Acta*, 9 (1953) 184.
 92a H. MATSUDA UND Y. AYABE, *Z. Elektrochem.*, 63 (1959) 1164.
 92b R. BRDIČKA UND K. WIESNER, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 12 (1947) 138.
 93 H. W. NÜRNBERG UND M. V. STACKELBERG, *J. Electroanal. Chem.*, i. Vorbereitg.
 94 J. TIROUFLET, *Advances in Polarography*, (*Proc. 2nd Intern. Congr. Polarography*, Cambridge, 1959), Vol. III, Pergamon Press Ltd., London, 1960, p. 740.
 I. TACHI, H. SENDA, S. SHIBABE UND T. MARUYAMA, *Advances in Polarography*, (*Proc. 2nd*

- Intern. Congr. Polarography, Cambridge, 1959*), Vol. III, Pergamon Press Ltd., London, 1960, p. 1099.
- B. NYGÅRD, *Acta Chim. Scand.*, 1961, i. Druck.
- 95 L. P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1940, p. 184.
- 96 J. TIROUFLET, *Bull. soc. chim. France*, (1956) 274.
- 97 P. ZUMAN, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 19 (1954) 599.
- 98 J. TIROUFLET UND E. LAVIRON, (*Fortsch. Intern. Polarograph. Koll., Bonn, 1958*), *Z. anal. Chem.*, 173 (1960) 43.
- 99 P. ZUMAN, *Advances in Polarography, (Proc. 2nd Intern. Congr. Polarography, Cambridge, 1959)*, Vol. III, Pergamon Press Ltd., London, 1960, p. 812.
- 99a P. ZUMAN, *Ricerca sci.*, 30, Suppl. (1960) 229.
- P. ZUMAN, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 25 (1960) 3225 (Sammelreferat mit ausführlicher Bibliographie).
- 100 J. TIROUFLET, *Advances in Polarography, (Proc. 2nd Intern. Congr. Polarography, Cambridge, 1959)*, Vol. II, Pergamon Press Ltd., London, 1960, p. 1099.
- 101 R. W. TAFT, JR., in *Steric Effects of Organic Chemistry*, John Wiley, New York, 1956.
- 102 P. ZUMAN, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 18 (1959) 143 (Sammelreferat).
- 103 J. TIROUFLET UND J. P. CHANE, *Compt. rend.*, 243 (1956) 500; 245 (1957) 80.
- 104 E. IMOTO, Y. OTSUJI UND T. MIRAS, *J. Chem. Soc. Japan*, (1956) 804.
- 105 J. TIROUFLET UND E. LAVIRON, *Ricerca sci.*, 29 Suppl. (1959) 189 (Sammelreferat).
- 106 J. TIROUFLET UND R. DABARD, *Ricerca sci.*, 29 Suppl. (1959) 211 (Sammelreferat).
- 107 F. SANTAVY, B. JAMBOR, A. NEMECKOVA, J. MOLIN UND J. BARTEK, *Chem. listy*, 51 (1957) 704.
- F. SANTAVY, (*Fortschr. Intern. Polarograph. Koll., Dresden, 1957*), *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, Sonderheft 1958.
- 108 L. HOLLECK, H. MARSEN UND H. G. EXNER, *Z. Naturforsch.*, 96 (1954) 90.
- L. HOLLECK UND H. MARSEN, *Z. Elektrochem.*, 57 (1953) 944.
- 109 L. STARKA, B. STARKOVA UND A. VYSTRCIL, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 23 (1958) 206.
- 110 L. HOLLECK UND H. J. EXNER, *Z. Elektrochem.*, 56 (1952) 677.
- 111 P. ZUMAN, (*Fortschr. Intern. Polarograph. Koll., Dresden, 1957*), *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, Sonderheft 1958.
- 111a P. ZAHRADNIK UND P. ZUMAN, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 24 (1959) 1132.
- 112 G. RIGATTI, *Advances in Polarography, (Proc. 2nd Intern. Congr. Polarography, Cambridge, 1959)*, Vol. III, Pergamon Press Ltd., London, 1960, p. 904; *Ricerca sci.*, 30, Suppl. (1960) 309.
- 113 G. J. HOIJTINK, *Rec. trav. chim.*, 74 (1955) 1525.
- 114 R. ZAHRADNIK UND J. KOUTECKÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 26 (1961) 156.
- 115 E. FORNASARI, G. GIACOMETTI UND G. RIGATTI, *Advances in Polarography, (Proc. 2nd Intern. Congr. Polarography, Cambridge, 1959)*, Vol. III, Pergamon Press Ltd., London, 1960, p. 895; *Ricerca sci.*, 30, Suppl. (1960) 261.
- G. GIACOMETTI, *Ricerca sci.*, 27 (1957) 1146.
- 116a L. HOLLECK UND R. SCHINDLER, *Z. Elektrochem.*, 60 (1956) 1138, 1142.
- 116b O. STANIENDA, *Naturwiss.*, 47 (1960) 512.
- 117 K. SCHWABE UND H. BERG, *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, 204 (1954) 78.
- 118 J. KOUTECKÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 18 (1953) 11.
- 119 J. KOUTECKÝ UND J. ČÍŽEK, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 21 (1956) 836.
- 120 J. KOUTECKÝ UND J. ČÍŽEK, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 21 (1956) 1063.
- 121 J. WEBER UND J. KOUTECKÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 20 (1955) 980.
- 122 J. KOUTECKÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 18 (1953) 597.
- 123 J. KOUTECKÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 19 (1954) 857.
- 124 J. KOUTECKÝ UND V. HANUŠ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 20 (1955) 124.
- 125 V. ČERMAK, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 23 (1958) 1471.
- 126 J. ČÍŽEK, J. KORYTA UND J. KOUTECKÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 24 (1959) 663.
- 127 V. HANUŠ, *Chem. zvesti*, 8 (1954) 702.
- 128 J. ČÍŽEK, J. KORYTA UND J. KOUTECKÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 24 (1959) 3844.
- 129 J. KOUTECKÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 19 (1954) 1093.
- 130 J. KOUTECKÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 18 (1953) 311.
- 131 J. KOUTECKÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 22 (1957) 160.
- 132 J. KOUTECKÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 21 (1956) 1056.
- 133 J. KOUTECKÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 20 (1955) 116.
- 134 A. ANHALT UND H. BERG, *Z. Elektrochem.*, 63 (1959) 694.
- 135 J. KOUTECKÝ UND V. HANUŠ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 20 (1955) 124.
- 136 J. KOUTECKÝ UND J. KORYTA, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 19 (1954) 845.

- ¹³⁷ J. KOUTECKÝ, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 19 (1954) 1045.
¹³⁸ J. KOUTECKÝ UND J. KORYTA, *Electrochim. Acta*, 3 (1961) 318.
¹³⁹ H. BERG, K. H. KÖNIG, A. TRESSELT UND H. WAGNER, *Ricerca sci.*, 30, Suppl. (1960) 277.
¹⁴⁰ J. TIROUFLET UND M. PERSON, *Ricerca sci.*, 30, Suppl. (1960) 269.
¹⁴¹ P. ZUMAN, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 25 (1960) 3245, 3252.
¹⁴² H. W. NÜRNBERG, *Dissertation*, Bonn, 1959.
¹⁴³ G. PORTER, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 7.
¹⁴⁴ E. BAUER, *Z. anal. Chem.*, 1961, i. Druck (*Fortschr. Symp. Moderne elektrochem. Verf. d. Analyse, Aachen, 1961*).
¹⁴⁵ H. H. JAFFÉ, *Chem. Revs.*, 53 (1953) 191.

J. Electroanal. Chem., 2 (1961) 350–387

POLAROGRAPHIC ANALYSIS OF ALUMINIUM ALLOYS CONTAINING COPPER WITH LEAD AND IRON EQUAL OR LESS THAN THE COPPER CONTENTS*

DONALD S. TURNHAM

7, Holland Park, Clacton-on-Sea, Essex (Great Britain)

(Received December 14th, 1960)

INTRODUCTION

The polarographic analysis of iron, copper and lead in aluminium alloys has been attempted previously, and well known and tried methods are in use for their detection and estimation¹⁻³. The simultaneous determination of the three constituents suffers from the fact that, if a large amount of iron is present, the copper wave is obscured by the iron wave. Certain methods⁴ overcome this difficulty by reducing the iron and thus moving its half-wave potential from that of copper.

The half-wave potential of simple ions soluble in mercury^{5,6} is given approximately at 25° by the equation

$$(E_{1/2})_s = E_M^0 + E_c + \frac{0.059}{n} \log C_{\text{satd.}}/f_{\text{satd.}} \quad (1)$$

where E_M^0 is the metal standard electrode potential;
 $C_{\text{satd.}}$ the solubility of the metal in mercury;
 $f_{\text{satd.}}$ the amalgam activity coefficient;
 E_c the e.m.f. of metal/metal ion/amalgam cell.

As E_c is zero for metals insoluble in mercury the half-wave potential for these metals is

$$(E_{1/2})_s = E_M^0 + \frac{0.059}{n} \log Cf_s \quad (2)$$

where C is the concentration of metal ions; and f_s their activity coefficient.

For complex ions reduced to the metallic state

$$(E_{1/2})_c = E_a^0 + \frac{0.059}{n} \log A_{\text{Hr}} + \frac{0.059}{n} \log K_c - \frac{p}{n} 0.059 \log C_x f_x \quad (3)$$

* This paper was submitted as the author's M. Sc. Thesis at London University.

where A_{Hg}	is activity coefficient of mercury in amalgam;
K_c	dissociation constant of the complex;
p	is number of molecules of complexing agent combining with one molecule of metal;
C_x	is concentration of complexing agent;
f_x	activity of complexing agent.

Then the approximate shift of the half-wave potential by complex formation is

$$(E_{1/2})_c - (E_{1/2})_s = \frac{0.059}{n} (\log K_c - p \log C_x) \quad (4)$$

In solutions not forming complexes the $E_{1/2}$ for iron (3), copper and lead are approximately +0.50 V, -0.01 V and -0.40 V respectively. Thus, in order to develop an iron wave, the $E_{1/2}$ must be moved in a negative direction, and for this a large K_c compared with C_x is required.

EXPERIMENTAL DETAILS

Materials and solutions

All chemicals were supplied by British Drug Houses, Ltd., and were of "AnalaR" quality while the pure aluminium (99.99%) was supplied by the British Aluminium Company Ltd. Analysed samples were also donated by the same firm and also by Dr. STROSS of International Alloys.

The nitrogen used for deoxygenating purposes was of the commercial grade as supplied by the British Oxygen Company Ltd., and was used throughout without further purification.

As iron, copper and lead in aluminium alloys was the prime consideration, it was decided that solutions of nitrate were best suited. This will ensure complete solubility and no chance of complexation as for instance may occur with hydrochloric acid. The solutions were made as follows:

Standard aluminium solution. This was prepared according to the method recommended by KOLTHOFF AND MATSUYAMA¹. An accurately weighed 20 g sample of pure aluminium was dissolved in 220 ml of 15% sodium hydroxide, warming after the first initial reaction was complete to ensure complete solubility of the aluminium. 400 ml of 1:1 nitric acid were carefully added, with stirring, and the resulting solution boiled to remove oxides of nitrogen, and finally made up to exactly 1 litre.

Other solutions. The copper and iron solutions were made by dissolving a known weight of the pure metal in the minimum quantity of nitric acid and making up to a volume, so that, the final concentration was one gram of metallic ion per litre. The lead had a similar concentration prepared from lead nitrate.

Triton X 100. This was used as a maximum suppressor throughout all the experiments, and was prepared by dissolving 0.2 g of the Triton X 100, as supplied by Charles Lennig and Co. Ltd., London, in 100 ml of distilled water.

Apparatus

The instrument used was a Cambridge manually operated direct current Voltamscope, fitted with a water bath thermostatically controlled at $25^\circ \pm 0.1^\circ$ and incorporating four 2 ml cells.

All volumetric apparatus used was of Grade A specification and hard glass used wherever possible in other apparatus.

A model 30 portable pH-meter made by Electronic Instruments Ltd. was used and calibrated before use according to the makers instructions, at a pH of 4 and 9. The electrodes were of glass and standard calomel.

Operational procedure

10 ml of the standard aluminium solution was taken and a small quantity of the copper solution added, usually 0.5 ml to commence. The requisite amount of complexing agent was added followed by 0.25 ml of Triton X 100 and pH adjustment where necessary, and finally made to 25 ml. About 5 ml of this solution was placed in a polarographic cell and deoxygenated by passing a steady stream of nitrogen through it, for at least 10 min, and then polarographed. The maximum and minimum readings of the galvanometer were taken at regular voltage steps, and a graph drawn of the voltage against the average of the galvanometer readings. From this graph the half-wave potential and the wave height were determined. The procedure was repeated using different amounts of copper solution so that:

- (a) the $E_{1/2}$ could be ascertained as remaining reasonably constant with concentration;
- (b) the wave height was proportional to concentration.

The whole procedure was then repeated using varying amounts of ferric solution and then of lead. If the half-wave potentials were sufficiently removed from each other to give a possibility of non interference, then the sequence was repeated using mixtures of copper, iron and lead solutions.

The ferric solutions were also reduced to the ferrous state with hydroxylamine hydrochloride, and the half-wave potentials ascertained.

Generally it was assumed that, by making the solutions in an identical manner, the pH would be the same for all solutions. This was found in practice to be not strictly true, so that for accurate and comparable measurements when there seemed a possibility of separating the waves, the solutions were adjusted to a suitable pH (under pH 3 to prevent any aluminium hydrolysis).

The $E_{1/2}$'s were measured against the mercury pool.

Experimental results

The following reagents were tried: dimethylgloxime; pontochrome violet; cupron; thiourea; glycine; catechol; ethyldiaminetetraacetic acid; cacothaline; magnesium II. Of these, only the last named two gave suitable results, and will be dealt with in detail. The other results are shown in Table I.

Cacothaline. It is known that the nitrate ion tends to inhibit cacothaline complex formation, but in such solutions with 0.008 *M* cacothaline, copper and lead gave waves at -0.35 V and -0.82 V with diffusion currents of 0.02198 and 0.02918 $\mu\text{A}/\text{mg/l}$ respectively. Iron gave no wave.

With 0.1 *M* hydroxylamine hydrochloride, no iron wave was found, though the copper and lead were better defined and separated. The diffusion current of lead rose to 0.03259 $\mu\text{A}/\text{mg/l}$, while that of copper was $7.0475 + 0.06605 C$ μA (where *C* is mg/l) taking the two waves at -0.196 V and -0.318 V respectively. Unfortunately the lower level for the copper wave measured from an indistinct plateau at -0.1 V.

TABLE I

Reagent and concentration	Details of solution	Wave details — $E_{\frac{1}{2}}$ etc.		
		Iron(3)	Copper	Lead
0.05 M EDTA		—0.20 ill defined all waves interfere due to length	—0.41	—0.68
	+0.25 M Sodium citrate	—0.24	—0.43	—0.70
	+0.5 M Sodium citrate	—0.38 well defined but drawn out	—0.61	no wave
0.1 M EDTA		—0.22 unsatisfactory	—0.34 drawn out	—1.27 ill defined
0.025 M EDTA		+0.06	—0.39 very wide wave	—0.70
0.125 M EDTA		—0.21 drawn out	—0.38 good wave	no wave
Dimethylglyoxime 0.02 M in alcohol		no step	—0.39 very wide wave about 0.6 V	—0.73
Pontochrome violet		no satisfactory separations		
Cupron		+0.06	no wave	—0.54
Thiourea (1%)		(+0.10)	—0.45	(—0.21) —0.45 interference
Glycine 0.1 M		+0.06 lower level erratic	—0.23 drawn out	—0.46 erratic
	+0.1 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$		—0.22 good wave	—0.47
Catechol		—1.20	(—0.09) (—0.46)	—0.75
		not reproducible	—0.95	interferes with copper wave

Using aluminium chloride of the same aluminium ion concentration as that of the nitrate and hydroxylamine hydrochloride, the copper and lead waves at -0.255 V and -0.498 V are well defined and separated. The diffusion current for lead being $0.03259 \mu\text{A}/\text{mg/l}$, while that of copper is given by:

$$\frac{\text{total } i_d \text{ at } -0.25 \text{ V} - i_d \text{ for cacothaline}}{0.05444}$$

Magneson II (4 *p*-nitro-phenyl-azo-1-naphthol). This seems to give the greater likelihood of success in determining iron(3), copper and lead simultaneously.

A 1% solution of magneson was made in an alkaline (1:1) water, acetone mixture. To the aluminium solutions with copper, iron and lead was added 5 ml of 1% magneson, 2.5 ml of *M* ammonium citrate and bulked to 25 ml with pH adjustment to 2.5. The solutions were filtered before polarographing.

The half-wave potentials for iron, copper and lead are at +0.05 V, -0.22 V and -0.64 V respectively, and the good wave separation is illustrated by the recording made by an Automatic Pen Recording Polarograph (Fig. 1.).

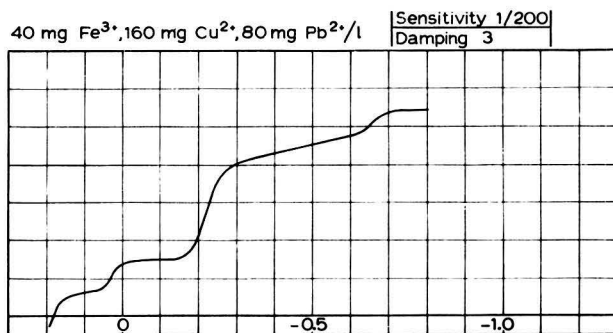


Fig. 1. D.C. polarograph of Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} in aluminium solutions.

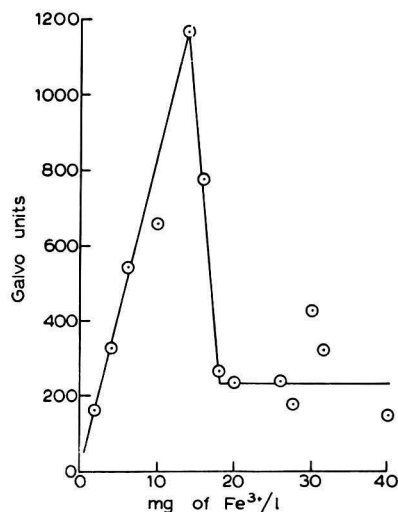


Fig. 2. Iron calibration graph with 40 mg copper/l.

The copper and lead give straight line calibration graphs of 0.06214 and 0.02652 $\mu\text{A}/\text{mg}/\text{l}$ respectively. The iron wave height is, however, dependent on the concentrations of copper and lead present (nickel also affects the iron wave) (Figs. 2 and 3).

A calibration graph of the iron wave is given in the presence of 320 mg copper/l and 80 mg lead/l in Fig. 4.

Thus, in order to find the copper, lead and iron present in an alloy, the alloy is polarographed with magneson reagent to determine the copper and lead content,

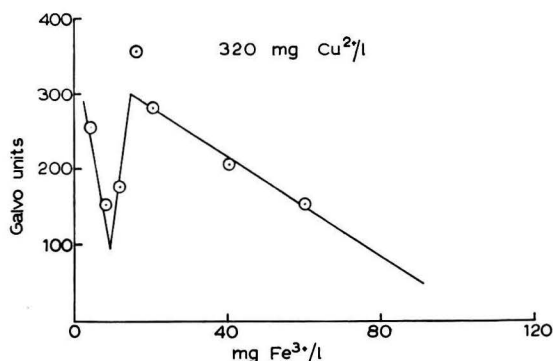


Fig. 3. Iron calibration graph with 320 mg copper/l.

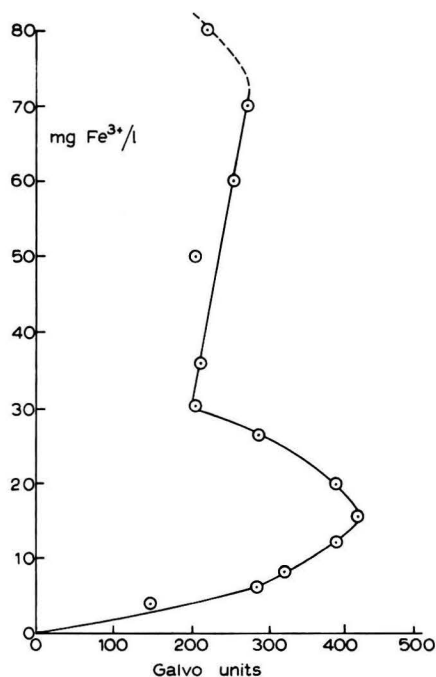


Fig. 4. Calibration graph of iron(3) with 320 mg copper/l + 80 mg lead/l.

and then sufficient standard copper and lead are added to make the contents 320 and 80 mg/l respectively. The iron content can then be read from the graph. Unfortunately, for certain wave heights three values for iron concentration are possible,

hence, a second determination using different copper and lead concentrations would be necessary or, a standard addition of iron(3) added and subtracted from graphical result.

Table II shows the results of tests with known alloys.

TABLE II

<i>Alloy</i>	<i>% Cu found</i>	<i>True % Cu</i>	<i>% Pb found</i>	<i>True % Pb</i>	<i>% Fe found</i>	<i>True % Fe</i>
U 51	0.012	0.006	0.004	0.005	0.42	0.22
U 1451	0.076	0.020	0.012	0.013	0.40	0.41
T 2356	0	0	0	0	1.05	1.09
U 2759	4.420	4.450	0.240	0.280	0	0
T 5311	13.700	13.920	0.250	0.170	0.81	1.01

The interesting feature of the iron calibration curve is that exhibited for concentrations up to 20 mg/l. It was thought there was not excess magneson, but the concentration is 0.0077 *M* and with 40 mg copper/l the molarity is 0.000628 *M* of copper. The iron molarity is 0.00033 for 20 mg iron and hence the magneson is in excess even assuming that three molecules of magneson complex with iron and two with copper. Even when the metal ions are in excess as with 320 mg copper/l and 80 mg lead/l, the calibration graph has the same general shape.

CONCLUSIONS

Cacothaline

Lead and copper may be determined in aluminium alloys with cacothaline using the following procedure. 1 g of alloy is dissolved in 11 ml of 15% sodium hydroxide followed by 14 ml of concentrated hydrochloric acid, and bulked to 50 ml. 10 ml of this alloy solution plus 1 ml of 0.02 *M* cacothaline plus 0.25 ml of 0.2% Triton X 100 plus 2.5 ml of *M* hydroxylamine hydrochloride is bulked to 25 ml. Oxygen is removed and the solution polarographed from 0 to -0.5 V.

The copper waves appear at -0.19 V and -0.32 V, the total height giving concentration in mg/l by the equation

$$\frac{\text{total copper diffusion current} - 7.0728}{0.05444}$$

The lead concentration in mg/l is

$$\frac{\text{lead diffusion current}}{0.03259}$$

Magneson II

1 g of alloy is dissolved in 11 ml of 15% sodium hydroxide followed by 20 ml of 1:1 nitric acid and bulked to 50 ml. 10 ml of this alloy solution plus 2.5 ml *M* ammonium citrate plus 5 ml of 1% magneson (1:1 acetone-water) plus 0.25 ml of 0.2% Triton X 100 made to a pH of 2.5 with sodium hydroxide is bulked to 25 ml. Oxygen is

removed and solution polarographed from 0 to -0.8 V.

The copper wave appears at -0.22 V and the concentration in mg/l is

$$\frac{\text{copper diffusion current}}{0.06214}$$

The lead wave is at -0.64 V and the concentration in mg/l is

$$\frac{\text{lead diffusion current}}{0.02652}$$

SUMMARY

The separation, by complex formation of the polarographic half-wave potentials of metal ions which normally interfere, is briefly discussed. The experimental results of the use of various complexing agents is given in table form, followed by a more detailed account of a method of analysis for copper, iron and lead in aluminium alloys, using either cacothaline or magneson II (4 *p*-nitro-phenyl-azo-1-naphthol).

REFERENCES

- ¹ I. M. KOLTHOFF AND G. MATSUYAMA, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17 (1945) 615.
- ² M. SPALENKA, *Z. anal. Chem.*, 128 (1947) 42.
- ³ A. S. NICKELSON, *Analyst*, 71 (1946) 58.
- ⁴ F. JABLONSKI AND H. MORITZ, *Aluminium*, 25 (1943) 291; 26 (1944) 38, 97.
- ⁵ J. HEYROVSKÝ AND D. ILKOVIČ, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 7 (1955) 198.
- ⁶ J. J. LINGANE, *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1939) 2099.

J. Electroanal. Chem., 2 (1961) 388-395

POLAROGRAPHIC OXIDATION AND REDUCTION OF
p-NITROANILINE AT CARBON PASTE ELECTRODES

CARTER OLSON, H. Y. LEE AND RALPH N. ADAMS

Department of Chemistry, University of Kansas, Lawrence, Kan. (U.S.A.)

(Received December 2nd, 1960)

The utility of carbon paste electrodes in anodic voltammetry has been reported^{1,2}, and a detailed description of metal ion reductions will soon be given. One of the most gratifying features of such electrodes is the wide cathodic-anodic range available. This is particularly valuable when a bifunctional organic molecule such as *p*-nitroaniline is studied. One can choose to oxidize the aromatic amino group or reduce the nitro function.

Actually, the polarographic oxidation of *p*-nitroaniline at Pt electrodes is barely evident — the anodic wave merges with the background in all media examined. At a C.E.-Nj.P. (Nujol paste) the oxidation proceeds well before background. The reduction of the nitro group is also well defined. Table I shows some results in selected background electrolytes, using the stationary (inverted pool) electrode configuration.

TABLE I
OXIDATION AND REDUCTION OF *p*-NITROANILINE AT A C.E.-Nj.P.

Background	Wave type	$E_{p/2}$ (V vs. S.C.E.)	i_p (μ A)	i_c/i_a
1 M NH ₃ , 1 M NH ₄ Cl (pH 9.2)	anodic	+0.78	4.5	2.94
	cathodic	-0.79	13.2	
1 M NaClO ₄ (pH 7.0)	anodic	+0.95	4.7	2.98
	cathodic	-0.79	14.0	
1 M HAc, 1 M NaAc (pH 4.3)	anodic	+0.97	4.7	3.44
	cathodic	-0.68	16.2	

It has been established that the reduction of *p*-nitroaniline at the D.M.E. involves 6e over the entire pH range³. Assuming the same reduction occurs at the carbon paste surface, it is then tempting to identify the anodic reaction with a 2-electron process, since the ratio of limiting currents, i_c/i_a , is approximately 3. In any event, the concept of using a bifunctional molecule (where one electrode process is known) to aid in assigning the other reaction has attractive possibilities in solid electrode voltammetry. This determination of n_T , the total number of electrons transferred, is often needed in solid electrode reactions and frequently is accomplished by comparison of

the limiting currents of two similar molecules. Here one presupposes identity of diffusion coefficients. In the present situation, working with a single molecule, this ambiguity is eliminated.

For the present argument it remains to be proven that a 6e reduction of the nitro group in *p*-nitroaniline (PNA) does occur at a carbon paste electrode. If this is the case the product clearly is the corresponding *p*-phenylenediamine (PPD). It can be shown that this reaction does proceed by applying the technique of cyclic voltammetry used so successfully by KEMULA AND KUBLIK in examining the PNA reduction at a hanging drop electrode^{4,5}.

Cyclic voltammetry, as used by KEMULA *et al.* and in the present investigation, is merely relatively slow sweep oscillographic polarography using an applied voltage having an isosceles triangle wave form. The term oscillographic polarography is not very apt and DELAHAY classifies this technique as a multi sweep type of voltammetry with continuously changing potential⁶. The less involved terminology (triangular wave) cyclic voltammetry is descriptive and useful.

In this investigation a cyclic voltage varying between +0.1 and -0.9 V was applied between a C.E.-Nj.P. and the usual S.C.E. The voltage sweep rate was about 800

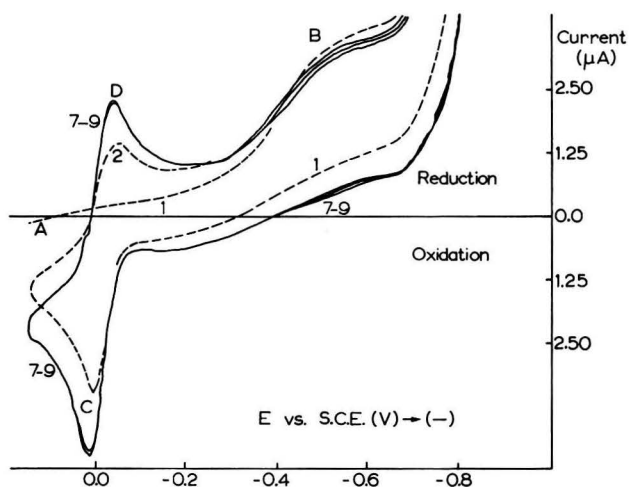


Fig. 1. Typical cyclic scan of PNA in 1 M NH₃, 1 M NH₄Cl background.

mV/min. The cell voltage was monitored with a Leeds and Northrup pH-meter whose output fed the X-axis of a Moseley Model 3 X-Y recorder. The polarographic current was measured as the *iR* drop across a series decade resistance box which provided the signal for the Y-axis of the recorder. The voltage scanner was a conventional 50 ohm Heliopot driven by a 10 rev/min synchronous motor. A cam with micro switches caused the motor to reverse at each end of the scan.

Fig. 1 shows a typical cyclic scan of PNA in 1 M NH₃, 1 M NH₄Cl background. The diagram, traced directly from the recorder chart paper, shows the first scan as a dotted line (1), part of scan (2), and then the cyclic scans 7, 8 and 9. Starting at point A, the first cathodic sweep (curve 1) shows a reduction process in region B

which is actually dissolved oxygen reduction. (Relatively high sensitivity was used in this recording and the last traces of oxygen were difficult to remove.) However, at about -0.6 V the reduction of PNA begins (from Table I, $E_{p/2} = -0.79$ V) and a large cathodic current is obtained. In order to keep more important features on scale without changing sensitivity during the sweep, the PNA reduction current was simply allowed to run off scale. At -0.9 V the scan reversed and curve 1 returns toward zero current and then shows a well defined anodic oxidation at about 0.0 V (point C). At about $+0.1$ V, the direction of the sweep again reverses and now at D a well defined peak polarogram for a new reduction process is obtained. These processes repeat on each successive scan and after a short time (scans 7, 8 and 9) have reached a relatively steady state. The almost reversible redox system formed at about 0.0 V is due to the *p*-phenylenediamine-phenylenediimine system. This is clearly established by Fig. 2 which shows the cyclic voltammetry of *p*-phenylenediamine in the same background medium. Here the cyclic sweep was only carried out over the range $+0.1$ V to about -0.2 V, the region of interest. There is no doubt about the identity of the processes occurring at about 0.0 V in Figs. 1 and 2.

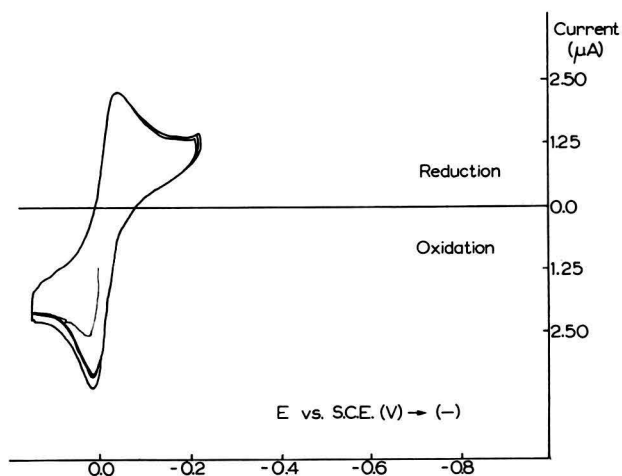


Fig. 2. Cyclic voltammetry of PPD in 1 M NH_3 , $1\text{ M NH}_4\text{Cl}$ background.

Thus, the cyclic voltammetry shows that the PNA reduction at carbon paste electrodes is the same as at a D.M.E.; a 6e process leading to *p*-phenylenediamine. The initial argument presented, namely, that the total number of electrons transferred in the oxidation of the amino group of PNA can be determined by comparing the limiting current with that obtained in the nitro reduction, seems valid. The product of this oxidation, as well as any detailed mechanism of the process, remains to be examined.

ACKNOWLEDGEMENTS

The support of the Atomic Energy Commission through contract AT-(11-1)-686 is gratefully acknowledged. The assistance of the Research Corporation in the form of a grant to one of the authors (C.O.) is also greatly appreciated.

SUMMARY

One of the most valuable features of carbon paste electrodes is the wide potential range available for both anodic and cathodic reactions. In the present study both the oxidation of the amino group and the reduction of the nitro function on *p*-nitroaniline are examined. The ratio of the limiting currents, i_c/i_a , is close to 3. The nitro reduction was shown to be a 6-electron process using the technique of cyclic voltammetry. Thus, it is established that the amine oxidation is an overall (n_T) 2-electron process. This novel determination of n_T using such a bi-functional molecule does not require the diffusion coefficient to be known and may be applicable to other solid electrode mechanism studies.

REFERENCES

- ¹ R. N. ADAMS, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1576.
- ² C. OLSON AND R. N. ADAMS, *Anal. Chim. Acta*, 22 (1960) 582.
- ³ O. D. SHREVE AND E. C. MARKHAM, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2993.
- ⁴ W. KEMULA AND Z. KUBLIK, *Nature*, 182 (1958) 793.
- ⁵ W. KEMULA AND Z. KUBLIK, *Bull. acad. polon. sci.*, 6 (1958) 653.
- ⁶ P. DELAHAY, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience, New York, 1954, chap. 6.

J. Electroanal. Chem., 2 (1961) 396-399

ÜBER EINE POLAROGRAPHISCHE METHODE ZUR BESTIMMUNG VON MANGANAT NEBEN PERMANGANAT

ROLF LANDSBERG, WERNER MÜLLER UND JÜRGEN HENDEL

*Institut für physikalische Chemie, Technische Hochschule für Chemie,
Leuna-Merseburg, Halle (D.D.R.)*

(Eingegangen den 29. November 1960)

EINLEITUNG

Für technische und reaktionskinetische Zwecke ist eine schnelle und sichere Bestimmungsmethode von Manganat neben Permanganat in alkalischen Medien wünschenswert. Während polarographische Bestimmungen von *Permanganat* in BaCl_2 als Leitelektrolyt zu schlechten Stufen führt¹, konnten ISSA, KHALLAFALLA UND ISSA in sauren, neutralen und in bis zu 0.1 N NaOH Lösungen gut ausgebildete Polarogramme erhalten². In sauren Lösungen fanden SONGINA UND ROZHDESTVENSKAYA³ einen konzentrationproportionalen Diffusionsstrom sowohl an der Quecksilbertropfelektrode wie an der rotierenden Platinelektrode. Das polarographische Verhalten des *Manganats* ist besonders von DEN BOEF UND POEDER⁴ untersucht worden. Für die Konzentrationsbestimmung eignet sich vor allem die Stufe, die der Reduktion $\text{Mn}^{6+}/\text{Mn}^{4+}$ entspricht. In dem Bereich von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l K_2MnO_4 sind Manganatbestimmungen mit der Quecksilbertropfelektrode dann mit einem Fehler von 2% möglich. Die Laugenkonzentration betrug 0.5 bis 4.0 N NaOH. An der rotierenden Platinelektrode erzeugt die Manganatreduktion einen Braunsteinbelag, der den Grenzstrom herabsetzt. Infolgedessen konnten Konzentrationen nur in weniger als $2 \cdot 10^{-4}$ M mit einer Genauigkeit von 5–10% gemessen werden⁴. MILLER UND ROGERS⁵ beobachteten die gleiche Stufe an stationären Platinkathoden und geben ein Halbwellenpotential von 0.34 V gegen G.K.E. an; DEN BOEF UND POEDER beobachteten eine anodische Stufe, die der Oxydation vom Manganat zum Permanganat entspricht mit einem Halbwellenpotential von 0.35 V gegen die ges. Kal. El. (G.K.E.); die Stufe wurde aber nicht zur Konzentrationsbestimmung benutzt. Das Standardredoxpotential $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$ wird von CARRINGTON UND SYMONS¹⁶ mit 0.32 V (G.K.E.) angegeben, bei höheren Ionenstärken beträgt das Redoxpotential nach diesen Autoren etwa 0.35 V (G.K.E.), d. h. die Stufe $\text{Mn}^{6+}/\text{Mn}^{7+}$ scheint weitgehend reversibel zu sein.

Der anodische Grenzstrom der Manganatoxydation ist für die Bestimmung von Manganat neben Permanganat besonders geeignet, jedoch kann die Quecksilbertropfelektrode hierfür nicht verwendet werden, da bei den betreffenden Potentialen schon eine Oxydation des Quecksilbers stattfindet. Es wurden deshalb im Rahmen der vorliegenden Arbeiten verschiedene Festelektroden geprüft. FERRETT UND PHILLIPS hatten bereits gezeigt, dass sich rotierende Platindrahteletroden als Ersatz für Quecksilbertropfelektroden in Spezialfällen sehr gut eignen, auf Grund

der stärkeren Konvektion lässt sich eine grössere Empfindlichkeit erzielen⁶. Die am besten geeignete Form der Festelektrode ist allerdings die Scheibe, für die LEWITSCH⁷ eine quantitative Beziehung für den Grenzstrom ableitete:

$$i_{gr} = \frac{nFD c_i}{\delta_N} = \frac{nFD c_i}{1.61 (D/\nu)^{1/3}(\nu/2 \pi m)^{1/2}} \quad (1)$$

n Zahl der ausgetauschten Ladungen, F Faradaysche Zahl, δ_N Nernst'sche Schichtdicke, c_i Konzentration im Lösungsinnen, D Diffusionskoeffizient, ν kinematische Viskosität, m Umdrehungszahl pro Sekunde. Eine bessere Näherung für die Diffusionsschichtdicke haben GREGORY UND RIDDIFORD berechnet. Für die Schichtdicke erhalten sie:

$$\delta = \delta' I = 1.805 (D/\nu)^{1/3}(\nu/2 \pi m)^{1/2} I \quad (2)$$

$$\text{mit } I = 0.8934 + 0.316 (D/\nu)^{0.36} \quad (3)$$

Dieses Ergebnis konnte mit genau bekannten Diffusionskoeffizienten auch experimentell bestätigt werden⁸, nachdem schon vorher von KABANOV UND SIWER⁹ die Proportionalität zwischen Grenzstrom und der Quadratwurzel der Umdrehungsgeschwindigkeit nachgewiesen worden war.

EXPERIMENTELLES

Das Kaliummanganat wurde nach einer Vorschrift von SCHOLDER UND WATERSTADT¹⁰ durch Zersetzung von umkristallisiertem Kaliumpermanganat hergestellt. Zu einer konzentrierten, auf 60° erwärmten Kalilauge (250 g Wasser zu 250 g KOH) werden langsam 20 g feinstgepulvertes KMnO_4 zugegeben, bei Nachlassen der Sauerstoffentwicklung zum Sieden erhitzt, langsam abgekühlt, auf einer Glasritze abgesaugt, erst mit 40%-iger dann bei -15° mit methanolischer Kalilauge und schliesslich mit Äther bei -15° gewaschen. Zur Bestimmung des Reinheitsgrades wurde nach einem Vorschlag von DEN BOEF, VAN DER BEEK UND BRAAF¹¹ verfahren; die Bestimmung erfolgte jodometrisch nach Abtrennung des Braunsteins und ergab einen Reinheitsgrad von 99.1–99.3%. In einigen Kalilaugen erwies sich das Kaliumpermanganat als sehr wenig haltbar, ohne dass das allein auf einen katalytischen Einfluss von Schwermetallspuren zurückgeführt werden konnte¹². Als sehr geeignet erwies sich Kalilauge belgischer Herkunft, die in diesen Versuchen verwendet wurde. Später zeigte es sich auch, dass direkt aus dem Elektrochemischen Kombinat Bitterfeld bezogene Lauge sehr geeignet ist. Das über P_2O_5 unter vermindertem Druck getrocknete, in einer abgeschmolzenen Ampulle aufbewahrte K_2MnO_4 wurde auf einer Analysenwaage mit einer Genauigkeit von 0.2 mg eingewogen und nach Herstellen der Lösung in einem Messkolben (unter Verwendung von über Permanganat bidestilliertem Wasser) filtriert. Für jede Messung wurde eine frische Lösung benutzt, der Reinheitsgrad von 99.3% wurde berücksichtigt. Es wurde eine vereinfachte polarographische Apparatur benutzt: die Zellspannung wurde einer Potentiometer-schaltung entnommen (eine 4 V Bleibatterie mit Kompensator), der Strom wurde mit einem Galvanometer gemessen, dessen Empfindlichkeit durch Änderung des Reihen- und Parallelwiderstandes variiert werden konnte. Als Messzelle (Abb. 1)

diente ein Kühlmantelgefäß mit einem inneren Durchmesser von 65 mm, es wurde mit 140 ml Messlösung gefüllt und auf 20° temperiert. Die Messelektrode wurde entweder mit einer Riemenscheibe angetrieben oder befand sich direkt auf der Achse eines Synchronmotors, der mit einem Tonfrequenzgenerator und Verstärker oder mit einem Klingeltransformator, das entspricht einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 12.5 Umdrehungen/Sek (U/s), betrieben wurde. Als Gegenelektrode diente ein etwa 35 cm² grosses Platinblech. Die Platinelektrode bestand aus einem Platindraht von 1.0 mm Durchmesser, der mit Hilfe von Epoxydharz in einer P.V.C.-Kappe (Durchmesser 0.6 bzw. 1.0 cm) blasenfrei eingeleimt wurde. Im Inneren der Kappe tauchte der Platindraht in eine Quecksilberfüllung, in die auch der an die Stahl-Achse angelötete Silberdraht tauchte. Die Kappe passte ganz fest auf eine P.V.C.-Hülse, die

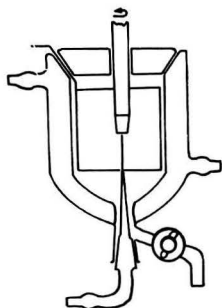


Abb. 1. Kühlmantelgefäß als Messzelle mit Scheibenelektrode, Lugginkapillare und Gegenelektrode.

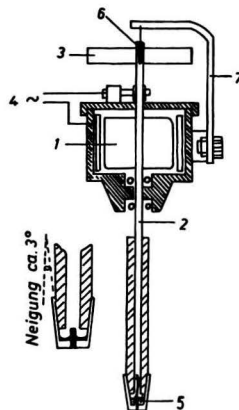


Abb. 2. Rührereinrichtung: 1, Synchronmotor; 2, gut zentrierte Achse; 3, Schwungscheibe; 4, Anschluss für den Motor; 5, 6, Quecksilberkontakte; 7, Kontaktbügel.

die Stahl-Achse umkleidete; die Verbindung zwischen Hülse und Kappe wurde noch mit Hartfett abgedichtet. Der elektrische Kontakt der die Umdrehungen übertragenden Achse mit dem Rest der Apparatur befand sich am oberen Ende der Stahlachse und wurde vor allem durch einen Quecksilberkontakt hergestellt (vgl. Abb. 2). Die Elektrode wurde vor jeder Messung mit 800er Schmirgelpapier abgerieben, da sonst ein merkliches Absinken des Grenzstromes nach 2–3 Messungen festgestellt werden konnte, die Werte streuen auf diese Weise nur innerhalb einer Fehlergrenze von 2%. Die anodische Stufe der Manganatoxydation war nicht ganz waagerecht, so dass als Mass für die Stufenhöhe der Wendepunkt genommen wurde, da der Grundstrom meist vernachlässigbar klein war, konnte er direkt auf die Galvanometernulllinie bezogen werden.

DIE ERGEBNISSE

Der Grenzstrom

Abb. 3 zeigt, dass in einem Konzentrationsbereich von $5 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l gute Konzentrationsproportionalität beobachtet wurde. Auf der Abszisse der

Polarogramme wurde zunächst nur die Zellspannung registriert. Abb. 4 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Grenzstromes und Abb. 5 seine Rührabhängigkeit.

In konzentrierteren Laugen wird eine Abnahme des Grenzstromes beobachtet,

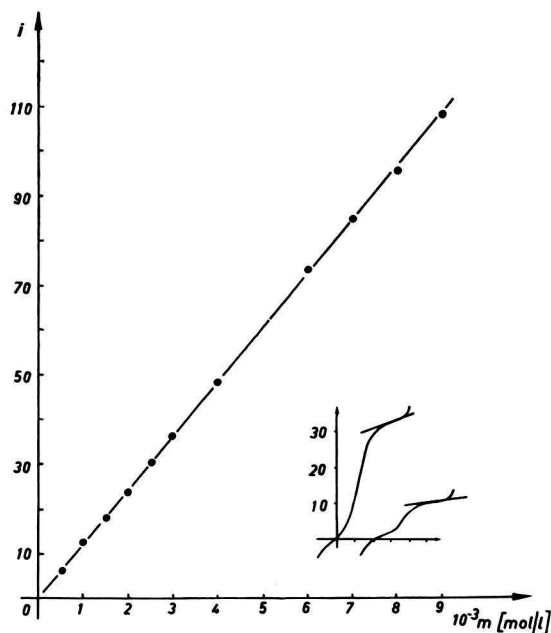


Abb. 3. Konzentrationsabhängigkeit des Grenzstromes in 0.83 N KOH: $\sqrt{U/s} = 3.61$; $i_{\text{Skt}} = 3.1 \cdot 10^{-7} \text{ A}$.

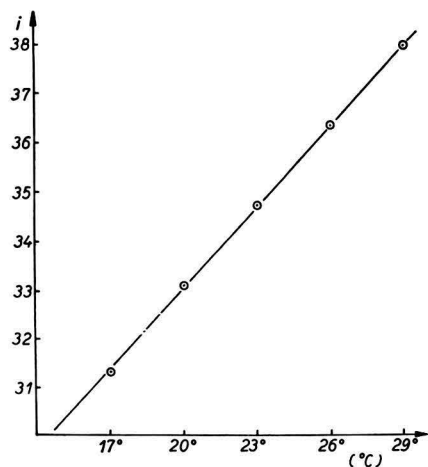


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit des Grenzstromes: Manganatkonzentration $= 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\sqrt{U/s} = 3.54$; $i_{\text{Skt}} = 3.1 \cdot 10^{-7} \text{ A}$.

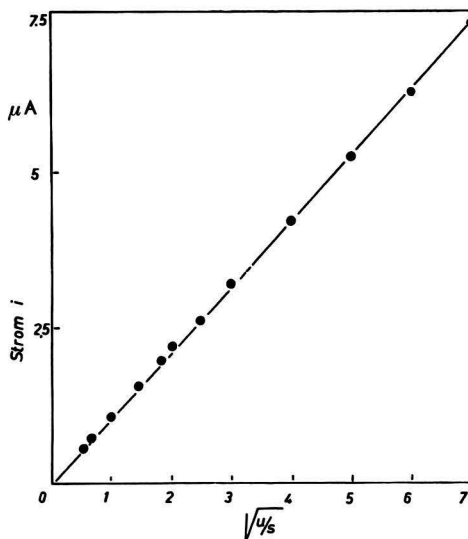


Abb. 5. Rührabhängigkeit des Grenzstromes an der Platinelektrode, Durchm. 1.00 mm: 0.83 N KOH; $1 \cdot 10^{-3} \text{ M K}_2\text{MnO}_4$.

sie ist der steigenden Viskosität der Lösung zuzuschreiben. Abb. 6 zeigt die Form des Grenzstromes in Kalilaugen fünf verschiedener Konzentrationen. Aus den Grenzströmen wurden auch die zugehörigen Diffusionskoeffizienten berechnet; dabei wurde das von GREGORY UND RIDDIFORD⁸ angegebene Verfahren der sukzessiven Näherungen angewandt. Gl. (1) mit der Schichtdicke nach LEWITSCH eingesetzt liefert zunächst einen groben Näherungswert für D . Aus der Gleichung

$$i_{gr} = \frac{nFD c_t}{1.805 (D/\nu)^{1/3} (\nu/2 \pi m)^{1/2} I} \quad (4)$$

kann mit dem aus D berechneten I ein besserer Wert für D ermittelt werden. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis sich D nicht mehr wesentlich ändert. Tabelle I zeigt die auf diese Weise für verschiedene Laugen erhaltenen Diffusionskoeffizienten. Das Produkt $D \cdot \eta$ bleibt näherungsweise konstant.

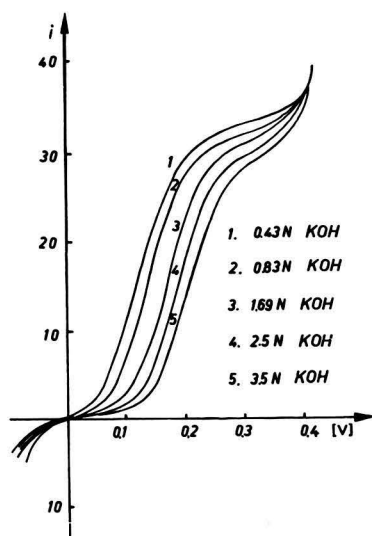


Abb. 6. Grenzstrom in Kalilauge verschiedener Konzentration, Manganatkonzentration = $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l: 1, 0.43 N KOH; 2, 0.83 N KOH; 3, 1.69 N KOH; 4, 2.5 N KOH; 5, 3.5 N KOH. $\sqrt{U/s} = 3.54$; $I_{Skt} = 3.1 \cdot 10^{-7}$ A.

TABELLE I
DIFFUSIONSKOEFFIZIENT DES MnO_4^{2-} -IONS IN KOH BEI 20°*

KOH c	$D \cdot 10^5$ cm^2/sec	η (cP)	$D \cdot \eta$
0.5 N	0.89	1.06	0.94
1 N	0.83	1.11	0.92
2 N	0.74	1.27	0.94
3 N	0.64	1.46	0.94

* Anmerkung: Nimmt man zur Ermittlung der Stufenhöhe nicht den Wendepunkt in Grenzstromgebiet, sondern den Schnittpunkt der Tangente am anstiegenden Ast mit derjenigen im Grenzstromgebiet, so werden die D -werte um 2–5% kleiner. Bei dem vorliegenden reversiblen Vorgang ist diese Methode wahrscheinlich korrekter.

Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ist in Abb. 7 dargestellt.

In halb-normaler und einnormaler Natronlauge sind die Diffusionskoeffizienten des Manganations praktisch gleich denjenigen in den analogen Kalilauge-lösungen.

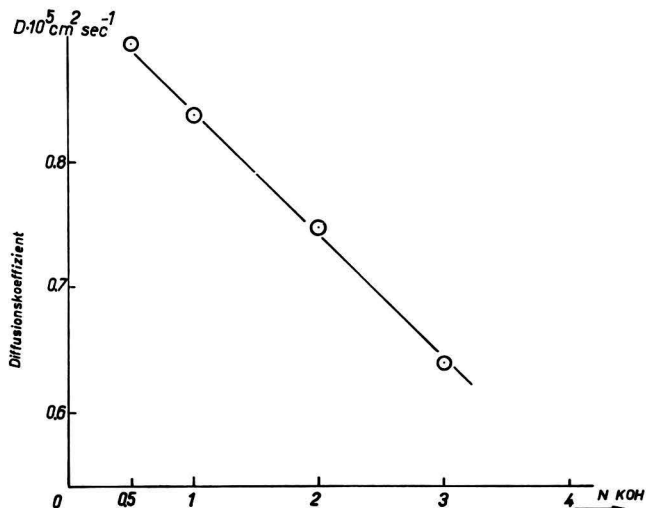


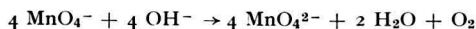
Abb. 7. Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten des MnO_4^- -Ions in KOH bei 20° .

Versuch einer amperometrischen Titration

Bekanntlich beträgt die Genauigkeit einer amperometrischen Titration etwa das 5-fache einer polarographischen Analyse. Das Manganat lässt sich mit Hilfe von Ba^{2+} -Ionen aus der Lösung entfernen, da das Löslichkeitsprodukt des Bariummanganats etwa $2.5 \cdot 10^{-10}$ beträgt¹³. Es wurde mit Bariumnitrat bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 735 U/min titriert, in Anwesenheit von Chloridionen entwickelt sich bei den verwendeten Potentialen bereits Chlor. In 0.5 N KOH konnte durch Extrapolation ein Knickpunkt festgestellt werden, der aber etwas hohe Werte lieferte. In konzentrierteren Laugen wird der Knickpunkt immer weniger scharf, und er verschwindet auch bei Zugabe von Karbonat, da das Bariumkarbonat und das Bariummanganat etwa gleich grosse Löslichkeitsprodukte besitzen. Der Ausschluss von Karbonat ist für eine technische Methode schwer durchführbar, und es wurde deshalb die Möglichkeit einer amperometrischen Titration nicht weiter verfolgt.

Der Einfluss von Permanganatzusatz

Der Zusatz von Permanganat zur Manganatlösung bewirkte ein Ansteigen des Grenzstromes. Es konnte auch in reiner Permanganatlösung eine Manganatstufe festgestellt werden, die durch den Zerfall des Permanganats nach der Bruttoreaktion (vgl. 14,15):



entsteht (vgl. Abb. 8). Die Zunahme der Manganatstufe entsprach quantitativ der Manganatstufe, die sich in der sonst gleichen und gleichaltrigen Permanganatlösung ohne Manganatzusatz beobachten liess.

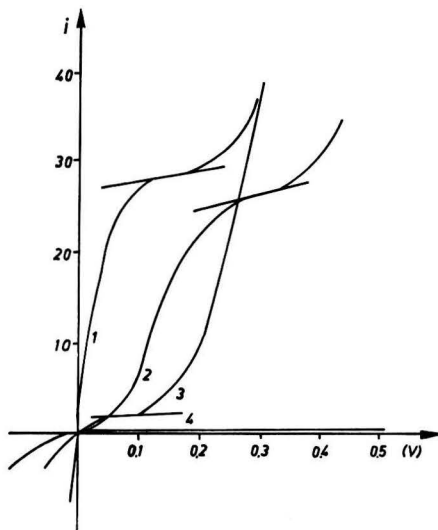


Abb. 8. Der Grenzstrom der Manganatoxydation in einem Manganat-Permanganatgemisch. Manganatkonzentration: 246.4 mg/250 ml; Permanganatkonzentration: 985.2 mg/250 ml. $\sqrt{U/s} = 3.54$; $i_{\text{Skt}} = 6.2 \cdot 10^{-7}$ A. 1, Mischung; 2, im reinen Manganat; 3, im reinen Permanganat; 4, Grundstrom in reiner 0.83 N KOH.

Zur analytischen Bestimmung von Manganat

An Hand der Bestimmung des Manganatgehaltes der aus einem Betrieb stammenden Ofenschmelze wurde die hier beschriebene Methode mit zwei anderen Verfahren verglichen, nämlich (1) die Titration mit Oxalsäure und (2) die Titration des durch Zugabe eines Überschusses an Kaliumjodid und Schwefelsäure entstehenden Jods mit Thiosulfatlösung.

Bei den sechs durchgeführten Bestimmungen lagen die Werte nach (1) um durchschnittlich 3.1% und die nach (2) um durchschnittlich 0.6% unter den Werten, die auf polarographischem Wege ermittelt wurden. Die Fehler mit Methode (1) steigen mit dem pH-Wert der Ausgangslösung, die hier verwendete Ausgangslösung war 1 N KOH. Ähnliche Beobachtungen machten CARRINGTON UND SYMONS¹⁶ beim Ansäuern alkalischer Manganatlösungen zum Zwecke der Konzentrationsbestimmung auf optischem Wege nach Entfernen des MnO_2 . Es wurden auch die eingewogenen Manganatmengen mit den polarographisch bestimmten verglichen. Hierbei wurde das Gewichtsverhältnis $\text{KMnO}_4 : \text{K}_2\text{MnO}_4$ von 5 : 95 auf 90 : 10 gesteigert. In 0.43 N KOH betrug die mittlere Abweichung 1.6%; in 0.83 N KOH stimmen vorgegebene und gefundene Manganatmenge bis auf 0.4–0.5% überein. Insgesamt lässt sich abschätzen, dass bei 12.5 U/S der mittlere Fehler der Einzelmessung bei ca. 1% liegt, wobei die gegenüber der üblichen polarographischen Methode erzielte grössere Genauigkeit hauptsächlich auf die stärkere, erzwungene Konvektion und die zeitlich konstante Elektrodenoberfläche zurückzuführen ist.

DANK

Herrn Diplom-Chemiker GEISSLER sind wir für anregende Diskussionen und Herrn cand.-chem. THIELE für einige ergänzende Messungen sehr dankbar.

ZUSAMMENFASSUNG

An einer rotierenden Platinscheibenelektrode kann der Grenzstrom der Manganatoxydation in einem Bereich von unter $5 \cdot 10^{-4}$ bis 10^{-2} M zur Konzentrationsbestimmung mit einer Genauigkeit von besser als 2% herangezogen werden. Das beschriebene Verfahren ist der Titration mit Oxalsäure überlegen. Die Abnahme des Grenzstromes in konzentrierteren Laugen ist auf die Viskositätszunahme zurückzuführen, die Waldensche Regel ist erfüllt. Der Diffusionskoeffizient des MnO_4^{2-} -Ions wurde in bis zu 3 N KOH bei 20° bestimmt.

Die Zunahme des Grenzstromes bei Anwesenheit von Permanganat entspricht quantitativ der Zersetzung des letzteren. Eine geeignete amperometrische Titration liess sich nicht finden.

SUMMARY

The concentration of the manganate ion may be determined by means of the diffusion current at a rotating platinum disc anode. In the concentration range between less than $5 \cdot 10^{-4}$ M and $1 \cdot 10^{-2}$ M this method is precise to better than 2 % and far superior to the titration with oxalic acid. In more concentrated solutions of KOH the diffusion current decreases, this being due to an increase in viscosity; Walden's rule is obeyed. At 20° in up to 3 N KOH the diffusion coefficient of the MnO_4^{2-} ion was determined.

The increased diffusion current observed when permanganate is present may be quantitatively traced to the decomposition of the latter. A suitable amperometric titration could not be found.

LITERATUR

- ¹ M. VON STACKELBERG, W. KOCH UND M. KRATH, *Tech. Mitt. Krupp, A. Forschungsber.*, 2 (1939) 59.
- ² I. M. ISSA, S. E. KHALLAFALLA UND R. M. ISSA, *Rec. trav. chim.*, 75 (1956) 1031.
- ³ O. A. SONGINA UND Z. B. ROZHDESTVENSKAYA, *Zhur. Anal. Khim.*, 11 (1956) 717.
- ⁴ G. DEN BOEF UND B. POEDER, *Rec. trav. chim.*, 77 (1958) 1071.
- ⁵ H. H. MILLER UND L. B. ROGERS, *Science*, 109 (1949) 61.
- ⁶ D. J. FERRETT UND G. S. G. PHILLIPS, *Trans. Faraday Soc.*, 51 (1955) 390.
- ⁷ W. G. LEWITSCH, *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, 17 (1942) 257.
- ⁸ D. P. GREGORY UND A. C. RIDDIFORD, *J. Chem. Soc.*, (1956) 3756.
- ⁹ JU. G. SIWER UND B. N. KABANOW, *Zhur. Fiz. Khim.*, 22 (1948) 53; 23 (1949) 428.
- ¹⁰ R. SCHOLDER UND H. WATERSTADT, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 277 (1954) 172.
- ¹¹ G. DEN BOEF, H. J. VAN DER BEEK UND TH. BRAAF, *Rec. trav. chim.*, 77 (1958) 1064.
- ¹² A. H. WEBSTER UND J. HALPERN, *J. Phys. Chem.*, 60 (1956) 280.
- ¹³ H. J. SCHLESINGER UND H. B. SIEMS, *J. Am. Chem. Soc.*, 46 (1924) 1965.
- ¹⁴ M. C. R. SYMONS, *J. Chem. Soc.*, (1953) 3956.
- ¹⁵ E. ABEL, *Monatsh. Chem.*, 86 (1955) 461.
- ¹⁶ A. C. CARRINGTON UND M. C. R. SYMONS, *J. Chem. Soc.*, (1956) 3374.

POLAROGRAPHIC MAXIMA PHENOMENA

I. INFLUENCE OF ELECTRODE SHAPE AND CAPILLARY SIZE

F. WILLEBOORDSE*

*Technological Laboratory of the National Defence Research Organisation T.N.O., Rijswijk
(The Netherlands)*

(Received December 10th, 1960)

INTRODUCTION

The maxima on current-voltage curves for the dropping mercury electrode were first observed and described in detail by HEYROVSKÝ and his collaborators^{1,2}. The appearance of these maxima phenomena is due to tangential motion on the surface of the mercury drop. This motion can have two different aspects according to prevailing conditions, and consequently two kinds of maxima can be distinguished corresponding to the origin of the motion:

(a) the motion produced by non-uniform polarization, as shown by FRUMKIN AND BURNS³;

(b) the vortex motion of the mercury in the drop as a result of the flow of mercury from the capillary into the growing sphere, as demonstrated by KRYUKOVA^{4,5}.

These two effects result in maxima which are referred to as maxima of the first and second kind, respectively.

Maxima of the first kind are due to the non-uniform distribution of current over the drop surface during polarization. Hence differences of potential between various parts of the drop surface lead to differences in surface tension, and the surface then moves from places where the surface tension is low to those where it is high³.

In cases where a maximum of the first kind cannot occur, a considerable current, possibly three times the diffusion current, was found. This maximum of the second kind is known to be caused by the flow of mercury from the capillary, which is reflected back from the bottom of the drop causing vortex motion within the drop, *i.e.*, the surface moves upward and carries the surrounding liquid with it, as indicated in Fig. 1.

These phenomena can be demonstrated after introduction of well-washed and strongly heated particles of carbon by determination of their motion. The tangential motion that produces the second kind of maximum is most pronounced when the mercury surface is not charged, *i.e.* at the electro-capillary maximum (see Fig. 1), at which potential no first-kind maximum is obtainable. The motion has been observed over a very wide range of concentrations of the supporting electrolyte⁶. At

* Present address: Dept. of Chemistry, Faculty of Science, University of Natal, Durban, South Africa.

other potentials than the electrocapillary maximum, the rate of surface motion depends on the concentration of the supporting electrolyte; in 0.1 mM KCl, the motion occurs only between -0.35 and $-0.65 \text{ V vs. N.C.E.}$, while as the concentration is increased the range widens until in 0.1 M KCl solution the motion occurs at all applied potentials. Its maximum value, however, remains at the electrocapillary maximum.

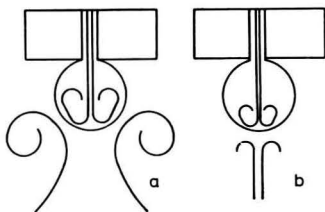


Fig. 1. Vortex motion in the mercury drop caused by the flow from the capillary, and motion of surrounding liquid^{4,5}: (a) in 0.1 N KCl at the electro-capillary maximum potential; (b) in the same solution at $-1.6 \text{ V vs. N.C.E.}$

Although the theory of maxima outlined describes correctly the origin of maxima, it is obvious that in the form given it is insufficient to explain certain aspects of the phenomenon. In order to obtain further information regarding the appearance of maxima, studies were carried out in which several other factors were taken into consideration. Special notice was given to the observed difference in behaviour of potential-current diagrams at the dropping mercury electrode (D.M.E.) and at the rotated dropping mercury electrode (R.D.M.E.). It was found⁷ that the R.D.M.E. — in the absence of capillary-active substances — does not exhibit maxima of the first kind which are ordinarily observed at the D.M.E.; however, maxima of the second kind were found to be very pronounced at the R.D.M.E., even when the electrode was not rotated. The shielding effect of the capillary causing current-density variation at different regions of the mercury drop⁸ was thought to be excluded since the tip of the capillary was ground in a conical form. In order to study the importance of this effect, experiments were carried out in which the shape and position of the capillary were varied.

EXPERIMENTAL

In all cases, AnalaR grade potassium chloride was used, dissolved in conductivity water. Tank nitrogen, specified as 99.99% pure, was obtained from Linde Air Prod. Co. The potentials applied were measured against the saturated calomel electrode (S.C.E.); all experiments were carried out at $25.0 \pm 0.2^\circ$.

Description of the electrode

For a fundamental study of different types of electrodes, it is expedient to use exchangeable parts (end tubes). Three different types of end tubes which are denoted as types *A*, *B* and *C* were used for the investigations. Each type was differentiated as to whether the tip of the capillary was ground or not, designated, respectively, by the subscripts *g* and *u* (illustrated in Fig. 2).

As shown by drawings C_u and C_g , a constriction is provided in the glass tubing so that the mercury issues dropwise from the tip. In some cases it was necessary, depending on the diameter of the end tube capillary or the width of its constriction, to insert an auxiliary capillary between the glass tubing holding the column of

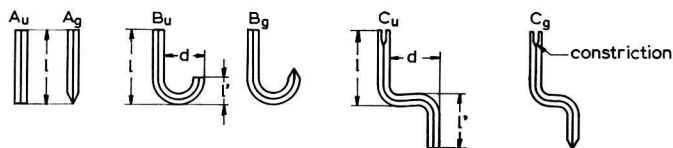


Fig. 2. Types of end tubes.



Fig. 3a. End tube C_g provided with auxiliary capillary. Fig. 3b. End tube B_g with edge e at its tip.

mercury and the end tube, as illustrated in Fig. 3a. In the case of a type B end tube, a thick edge e (Fig. 3b) of the tip often results in irregular fluctuations of the current, and in an abrupt decrease of the diffusion current at potentials more negative than -1.1 to -1.2 V. Tips with a "thin" edge e give more regular waves with a diffusion-current region which decreases in height gradually at more negative potentials. It is

TABLE I
DIMENSIONS OF END TUBES

Symbols used have the following meanings: l = vertical length of end tube; l' = length of downward or upward bent end piece; d = distance between orifice and main axis of end tube; σ = diameter of orifice. This diameter was measured with a microscope provided with an eye-piece micrometer; the distance between the orifice and the centre of rotation, d , was measured with a micrometer calliper. 1, 2 and 3 (subscripts) refer to different electrodes of the same type. a (superscript) refers to the fact that an auxiliary capillary was inserted between the end tube and the glass column; the length of this capillary tubing was adjusted to the drop time required.

Type	l (mm)	l' (mm)	d (mm)	σ (mm)	h (cm)	m (mg/sec)	t (sec)
A_u	84.3	—	—	—	56.0	1.932	5.37
A_g	91.4	—	—	0.5	56.0	2.165	4.92
B_u	35	20	13.4	—	100.5	1.14	8.56
B_g	64	12	10.5	0.6	22.0	27.54	1.10
C_u	62	14	12.9	—	50.0	14.47	7.63
C_{1g}	60	13	12.4	0.7	50.0	16.06	5.19
C_{2g}	59	12	12.3	0.7	19.0	43.84	2.08
C_{3g}	59	12	12.3	0.7	83.0	9.49	7.82
C_{3g}^a	60	14	14.0	1.2	103.5	11.81	9.58

therefore exceptionally difficult to get reproducible results from a type B_u electrode. In Tables I and II all data of the end tubes used are shown.

TABLE II

CHARACTERISTICS OF END TUBES

In this table h is the height of mercury corrected for back pressure⁹, $h_{\text{back}} = 3.1/(mt)^{1/3}$ cm.

Type	h (cm)	m (mg/sec)	t (sec)	m/h	ht	mt
A_u	56.0	1.932	5.37	0.03449	300.7	10.37
A_g	56.0	2.165	4.92	0.03866	275.5	10.65
B_u	100.5	1.14	8.56	0.01134	860.3	9.76
B_g	22.0	27.54	1.10	1.252	24.20	30.29
C_u	50.0	14.47	7.63	0.2894	381.5	110.4
C_{1g}	50.0	16.06	5.19	0.3212	259.5	83.35
C_{2g}	19.0	43.84	2.08	2.307	39.52	91.19
	49.5	113.50	0.80	2.293	39.60	90.80
C_{2g}^a	83.0	9.49	7.82	0.1143	649.1	74.21
	111.0	12.67	5.86	0.1141	650.5	74.25
C_{3g}^a	103.5	11.81	9.58	0.1141	991.5	113.1
	117.0	13.39	8.46	0.1144	989.8	113.3

As may be observed from Table II:

(1) m is proportional to h , and for the same auxiliary capillary used the ratio remains constant upon change of end tube, indicating that this capillary determines the rate of flow of mercury;

(2) t is inversely proportional to h ;

(3) t is also inversely proportional to m , the drop-weight value mt being practically constant upon change of the height of the mercury. These proportionalities have been observed to exist at type A and B end tubes¹⁰.

RESULTS

When maxima due to the reduction of oxygen were studied, air-saturated solutions of 0.001 N KCl were mostly used. This was done in accordance with the observations of VARASOVA¹¹ who stated that in air-saturated solutions at room temperature (containing approximately 0.0012 g equiv. of oxygen/l), the maxima were most pronounced when the specific conductance of the solution amounted to $2.5 \cdot 10^{-4}$ ohm⁻¹cm⁻¹, corresponding to a 0.0026 N KCl or 0.0007 N HCl solution. This condition for the optimum value of a polarographic maximum apparently held whether quick-dropping or slow-dropping electrodes were used.

Dependence of the maximum on the drop time of the electrode

It is often reported in the literature that long drop times favour sharp maxima, and fast dropping favours rounded maxima at the ordinary dropping mercury electrode. This phenomenon was also verified at electrodes with end tubes C_u and C_g . Typical polarograms obtained with end tube C_g are shown in Fig. 4.

Dependence of the maximum on the concentration of supporting electrolyte

Although we are primarily dealing with maxima of the first kind at the dropping

mercury electrode, the change in the shape of the current-voltage curve with the ionic strength of the solution accounts at least partly for the occurrence of maxima of the second kind too. FRUMKIN⁶ showed experimentally and theoretically that the tangential streaming of the solution around the drop transmitted by the vortex motion within the drop varies with the potential of the mercury and with the ionic strength of the solution.

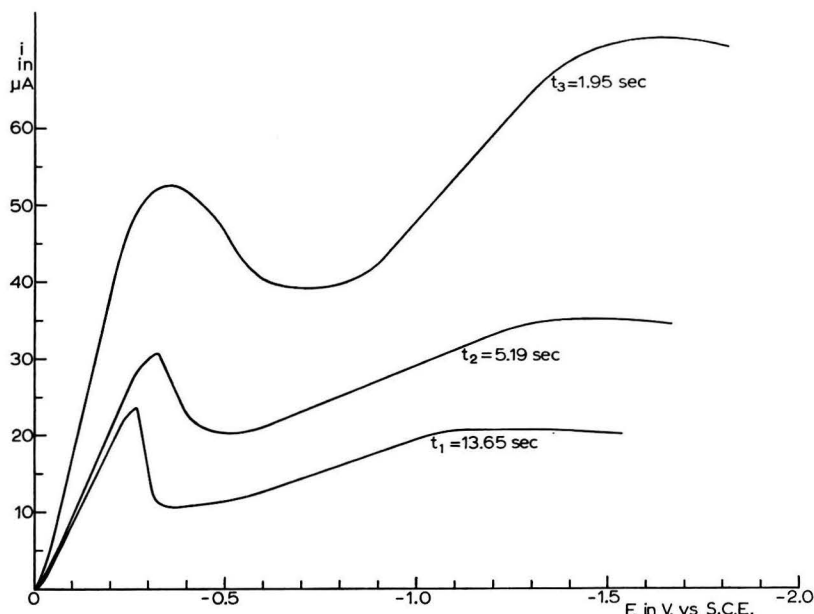


Fig. 4. Oxygen maxima with end tube C_{1g} in a 0.1 N air saturated KCl solution.

The streaming velocity proved to be always largest at the potential of the electrocapillary zero when no electrical double layer is present at the interface. The vortex motion inside the mercury drop, bringing about the streaming of the surrounding liquid, causes maxima of the second kind provided the drop time is small (smaller than about 3 sec) and the concentration of supporting electrolyte is relatively high (about 1 M or more).

In order to investigate the influence of the concentration of supporting electrolyte, polarograms were recorded with end tubes A_u , A_g , B_u and B_g (see Figs. 5a, b, c and d, respectively) using 0.001, 0.01, 0.1 and 1.0 N KCl solutions which were air saturated.

The current-voltage curves of end tube A_u exhibit — at least at lower concentrations of supporting electrolyte — a “pure” maximum of the first kind. This is shown by the sharp break-off and by the proportional increase of the current with applied potential. In the rising part of the curves, it is also evident that the slope increases as soon as the specific resistance of the solution decreases; that is, if the concentration of KCl increases. Quantitatively, this can be explained from ILKOVIČ’s assumption¹²

that on a polarographic maximum the dropping mercury electrode is completely depolarized, *i.e.*, the applied e.m.f. is related to the current by Ohm's Law

$$E_a = iR_e \quad (1)$$

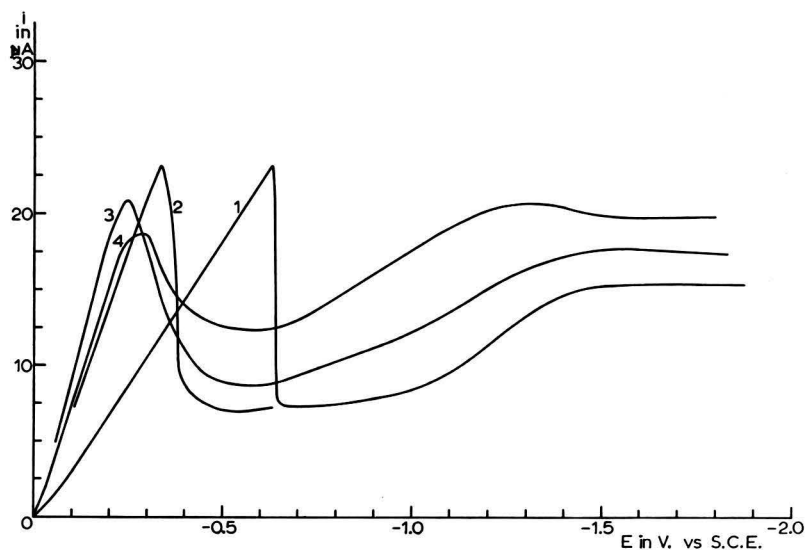


Fig. 5a.

Fig. 5a-d. Oxygen maxima at concentrations of supporting electrolyte of (1) 0.001 *N*, (2) 0.01 *N*, (3) 0.1 *N* and (4) 1.0 *N* KCl using the D.M.E. with (a) end tube A_u , (b) end tube A_g , (c) end tube B_u and (d) end tube B_g .

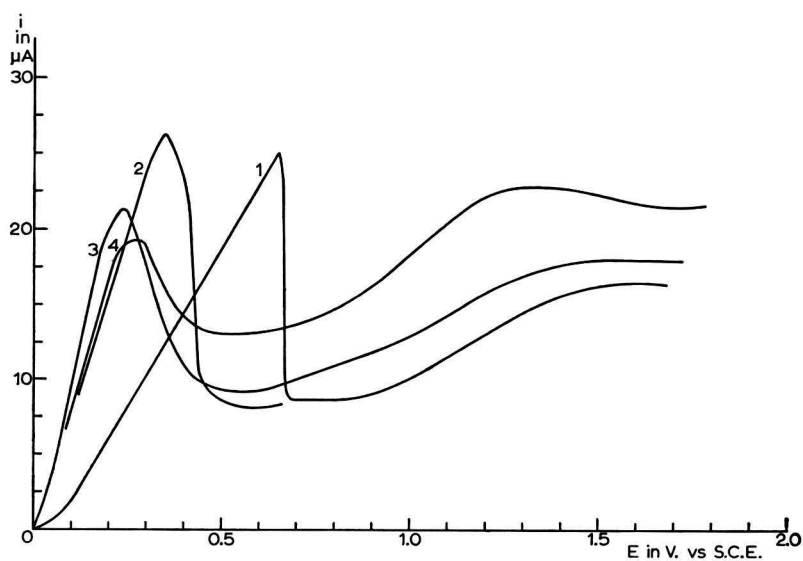


Fig. 5b.

where R_c is the resistance of the polarographic cell at time t . The electrolyte resistance depends upon the size of the mercury drop,

$$R_c = \frac{\rho}{4 \pi r} \quad (2)$$

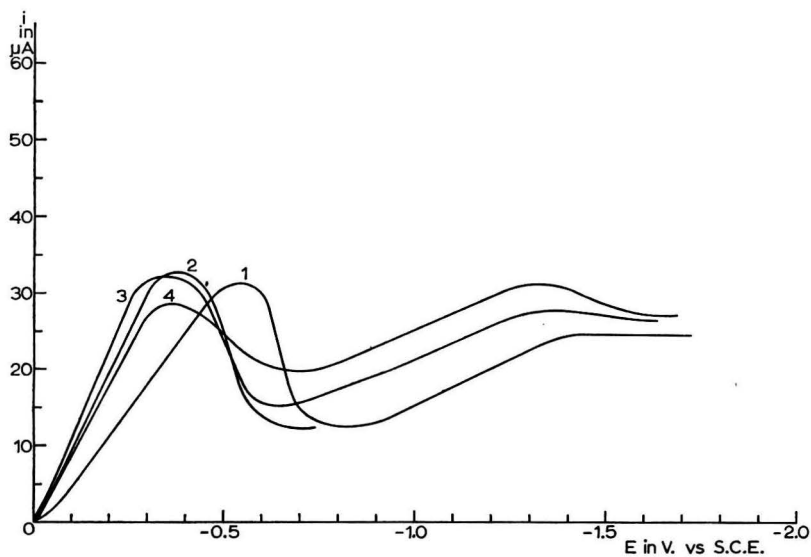


Fig. 5c.

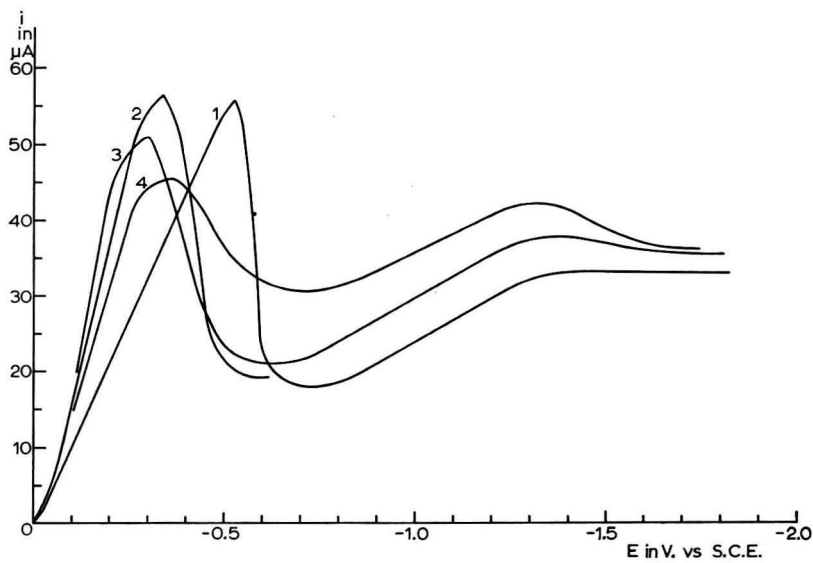


Fig. 5d.

in which ϱ denotes the specific resistance of the electrolyte and r the radius of the mercury drop considered to be spherical. On the other hand the drop radius is correlated to the drop weight, mt , in mg units, according to the following equation:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \times 13.59 = \frac{mt}{1000}$$

or

$$r = 0.026 (mt)^{1/3} \quad (3)$$

Therefore, with the aid of eqn. 1, we find from eqns. 2 and 3:

$$i = 0.325 \frac{E_a m^{1/3} t^{1/3}}{\varrho} \quad (4)$$

The current rises proportionally with applied potential, the slope becoming steeper as the value of the specific resistance of the cell solution decreases. This linear relationship is especially apparent in Fig. 5a, in which the maximum becomes steeper as soon as the concentration of the supporting electrolyte is increased. However, as soon as the concentration of the supporting electrolyte increases beyond the value 0.01 *N*, the consequences of the vortex motion within the drop are noticeable; this being in accordance with the observation that maxima of the second kind are promoted by a high conductivity of the electrolyte solution⁶. On the other hand, a high conductivity of the KCl solution is detrimental to the occurrence of a maximum of the first kind. Owing to the shielding effect of the neck of the mercury drop by the capillary tube from which it hangs, the current density is lower in this region than at the base of the drop. The iR drop between the top and the bottom of the mercury drop, however, can only be a fraction of the total potential difference in the solution, iR_c , and, hence, will decrease with decreasing R_c . Accordingly, when the concentration of supporting electrolyte amounts to 1.0 *N*, a non-break-off maximum of the second kind is observed. It is conceivable that at intermediate concentration values we have the influence of maxima of both kinds.

When the curves obtained under a and b (end tube type *A*, not ground and ground (A_u and A_g), respectively) are compared with those obtained under c and d (end tube *B*, not ground and ground (B_u and B_g), respectively) in Fig. 5, the following facts become evident.

First, whether we use a ground or unground type of end tube, there is no essential difference either for end tube *A* or for *B*. On the other hand, comparison of Fig. 5c with Fig. 5d shows that more rounded maxima are exhibited in the first case than in the case of the type *B* ground end tube, which is the commonly used capillary for the rotated dropping mercury electrode^{7,10}. This observation indicates that maxima of the second kind are more pronounced at type B_u than at type B_g end tubes. Obviously this phenomenon results from a stronger vortex motion in the case of B_u than with end tube B_g which has a wider orifice at its tip (see Table I). This effect may also be seen from Fig. 6.

This shows that the rate of the upward-directed flow of mercury is faster through a narrow passage at the tip of the end tube (as in case B_u) than through a wider one (as in case B_g), thus causing a more pronounced effect in favour of the occurrence of a maximum of the second kind.

Secondly, another conclusion from Fig. 5 by comparing a and b concerns the minute differences in the appearance of the peaks as obtained by the D.M.E. and the ground D.M.E. Especially at lower concentrations of supporting electrolyte, *e.g.*, 10^{-3} and 10^{-2} *N* KCl, typical break-off maxima are shown (more so in the case of A_u than of A_g)

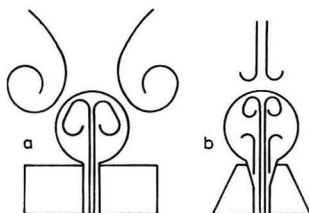


Fig. 6. Vortex motion in the mercury drop caused by the flow from the capillary: (a) with end tube B_u , small orifice at tip of capillary; (b) with end tube B_g , larger orifice at tip of capillary.

accounting for maxima of the first kind. Upon increasing the concentration of potassium chloride, the occurrence of the second kind of maxima is promoted. However, there is virtually no difference in the shapes of curves 3 and 4 between a and b in Fig. 5. Since the characteristics of both electrodes are not widely divergent, it is obvious that the vortex motion within the mercury drop is strongly reflected whether the end tube is ground or not. This fact indicates that vortex motion occurs largely at the base of the drop and does not extend to its neck (*cf.* Fig. 1), moreover, in this case the motion is not at all or only slightly affected by grinding of the capillary tip.

Thirdly, if the end tube has its tip bent upward, the appearance of maxima of the second kind is strongly promoted, even at low concentrations of supporting electrolyte (see Fig. 5c). Due to the construction of this type of capillary, the flow of mercury is more effectively exerted throughout the entire surface of the drop. In the case of a "hanging" drop (see Fig. 1) with end tubes types A and C, the existing gravitational force opposes the vortex motion, whereas in the case of a "sitting" drop (see Fig. 6) with a type B end tube, this force promotes the motion along the surface. Grinding the tip of the capillary requires some preliminary widening of the orifice of the end tube to prevent clogging.

Dependence of the maximum on the width of the orifice of the end tube

The importance of the width of the orifice upon the magnitude and distribution of the ejection of mercury at the tip of the end tube has already been discussed to some extent in the previous section. In order to investigate the effect of the orifice width, two considerably different end tubes were used, C_{2g}^a and C_{3g}^a , provided with an auxiliary capillary so as to control effectively the flow of mercury. Characteristics of these two end tubes were given in Tables I and II. The results obtained are plotted in Fig. 7a and b.

The relatively small orifice of end tube C_{2g}^a (0.7 mm compared to the width of 1.2 mm of C_{3g}^a) causes only a small change in the shape of the maximum in favour of the second kind upon increase of the mercury mass flow. With a wide orifice, however, in the case of end tube C_{3g}^a , there is not much vortex motion to begin with, as shown

by curve a of Fig. 7b, which was obtained with a mass flow of 11.81 mg/sec of mercury. Only a small increase in mass flow, to 13.39 mg/sec, has a large effect, changing the shape of the maximum to a much more rounded one. This indicates the occurrence of a much stronger vortex motion. A wide orifice consequently prevents a vigorous flow of mercury ejecting into the drop at "low" values of m .

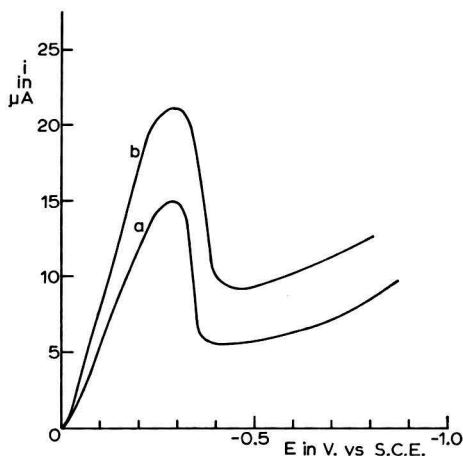


Fig. 7a. Oxygen maxima with end tube C_{29}^a in an air-saturated 0.1 N KCl solution: (a) $t = 7.82$ sec, $m = 9.49$ mg/sec; (b) $t = 5.86$ sec, $m = 12.67$ mg/sec.

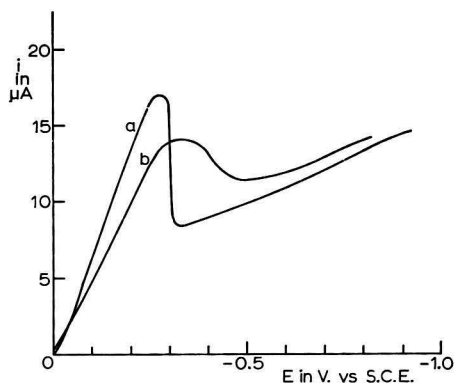


Fig. 7b. Oxygen maxima with end tube C_{39}^a in an air-saturated 0.1 N KCl solution: (a) $t = 9.58$ sec, $m = 11.81$ mg/sec; (b) $t = 8.46$ sec, $m = 13.39$ mg/sec.

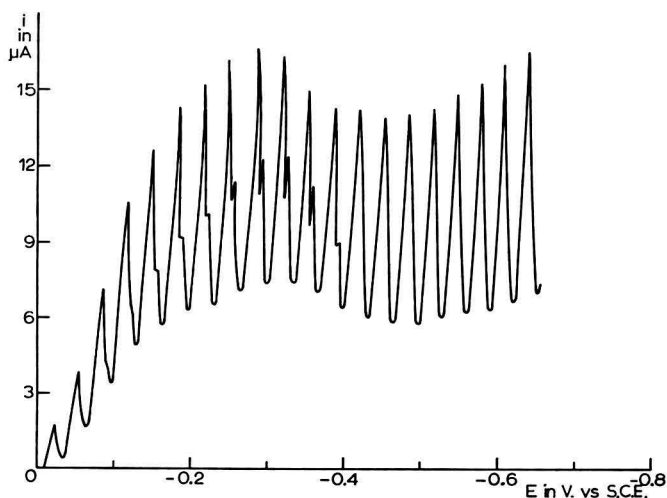


Fig. 8. Automatically recorded current-voltage curve of the oxygen maximum in 0.1 N KCl solution with end tube C_{39}^a (drop time 10.92 sec) showing premature dislodgement of the mercury drop.

ADDENDUM

During the experiments with end tube C_{39}^a , the following phenomenon was observed. Fig. 8 shows the situation as seen from the automatically recorded polarogram. At large drop times, due to the wide orifice and the weight of the droplet, the mercury thread broke off between the upper part of the drop and the lower part of the capillary towards the end of drop life; this phenomenon happened just before the drop fell. After a very short time the connection was restored momentarily, followed by the release of the drop. Then the growth of a new drop started again.

It is noteworthy that almost no maximum is observed in this particular case. After the moment of disconnection there is no flow of mercury into the drop; hence, no vortex motion will be created during these moments, and consequently no cause for a maximum of the second kind is present. A peak occurring in the current-voltage curve, therefore, would account for a maximum of the first kind. Only a small hump is observed, which has its maximum value at -0.30 V vs. S.C.E. It should also be noted that this phenomenon is only exhibited at and around the potential at which the maximum peak in the particular electrolyte solution is usually observed.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author is indebted to Prof. I. M. KOLTHOFF and Dr. L. A. KNECHT of the University of Minnesota (Minneapolis) for their interest and helpful discussions in the earlier part of the investigation.

SUMMARY

The occurrence and shape of maxima in current-voltage curves have been studied. Changes in the concentration of the supporting electrolyte, on the one hand, and in the shape of the end tube, its orifice diameter and the flow of mercury, on the other, are observed to influence the characteristics of the maxima phenomena. Many aspects of the phenomenon have been related to the motion of the solution around the mercury drop, which motion is due either to differences in interfacial tension on the surface of the drop or to vortices within the drop.

REFERENCES

- ¹ J. HEYROVSKÝ AND M. DILLINGER, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 20 (1930) 626.
- ² J. HEYROVSKÝ, A polarographic study of the electro-kinetic phenomena of adsorption, reduction and overpotential at the dropping mercury electrode, *Actualités scientifiques et industr.*, No. 90, Hermann, Paris, 1934.
- ³ A. FRUMKIN AND B. BURNS, *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, 1 (1934) 232.
- ⁴ T. A. KRYUKOVA AND B. N. KABANOV, *J. Gen. Chem. U.S.S.R.*, 15 (1945) 294; *Chem. Abstr.*, 40 (1946) 3345.
- ⁵ T. A. KRYUKOVA, *J. Phys. Chem. U.S.S.R.*, 21 (1947) 365; *Chem. Abstr.*, 41 (1947) 6160.
- ⁶ A. FRUMKIN AND B. LEVICH, *J. Phys. Chem. U.S.S.R.*, 21 (1947) 953, 1335; *Chem. Abstr.*, 42 (1948) 3243, 5355.
- ⁷ I. M. KOLTHOFF AND Y. OKINAKA, *Anal. Chim. Acta*, 18 (1958) 83.
- ⁸ W. HANS AND M. V. STACKELBERG, *Z. Elektrochem.*, 55 (1951) 43.
- ⁹ I. M. KOLTHOFF AND J. J. LINGANE, *Polarography*, Vol. 1, Interscience, New York, 1952, p. 79.
- ¹⁰ Y. OKINAKA AND I. M. KOLTHOFF, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 3326.
- ¹¹ E. VARASOVA, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 2 (1930) 8.
- ¹² D. ILKOVIČ, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 8 (1936) 13.

DÉFINITION DE LA TENSION STANDARD NON ISOTHERME

G. MILAZZO

Istituto Superiore di Sanità, Laboratorio di Chimica, Rome (Italie)

ET

R. DEFAY

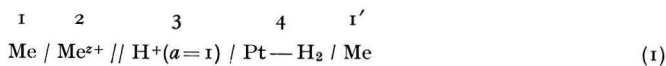
Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences Appliquées, et Centre National Belge de Chimie Physique Moléculaire, Bruxelles (Belgique)

SYMBOLES UTILISÉS (dans l'ordre alphabétique)

a_i^T	activité de l'espèce ionique i à la température T
f_i	coefficient d'activité de l'espèce ionique i
F	Faraday, 96,500 coulombs
m_i	molalité de l'espèce ionique i
Q_i^*	chaleur de transport ionique
R	constante des gaz
S_i^*	entropie de transport
s_i	entropie molaire
t_i	nombre de transport
T	température absolue
U	tension électrique
$U_{\text{hom.}}$	tension thermoélectrique homogène de la phase dont les extrémités sont à températures différentes
$U_{0, \text{Me}}$	tension électrique standard de l'électrode Me/Me^{z+}
$U_{\text{Me}}^{T, \text{abs}}$	tension électrique absolue de l'électrode Me/Me^{z+} à la température T
$U^{T, \text{iso}}$	tension électrique relative isotherme à la température T
$U_0^{T, \text{n.i.}}$	tension électrique standard non isotherme à la température T
$U^{\text{n.i.}}$	tension électrique non isotherme mesurée
z	valence électrochimique
Δ	différence
ε	pouvoir thermoélectrique d'un couple bimétallique
σ	coefficient Thomson
σ_S	coefficient Soret
Σ	somme
φ_α	potentiel électrique interne de la phase α

La tension d'électrode qu'on étudie habituellement est la tension électrique relative à l'électrode standard à hydrogène, c.-à-d., déduction faite, s'il y a lieu, de la tension

de jonction liquide, la tension électrique d'une cellule tensiométrique isotherme dans laquelle l'électrode de gauche est l'électrode qu'on veut étudier, et celle de droite une électrode standard à hydrogène, suivant le schéma



Si Me et Me^{z+} sont le métal et les ions de l'électrode à étudier, et si l'activité de ces ions Me^{z+} est égale à l'unité, on dit que la tension électrique U_0 de la cellule tensiométrique ci-dessus est la tension électrique standard* de cette électrode (cette définition est valable pour toute température). A partir de cette tension électrique relative,

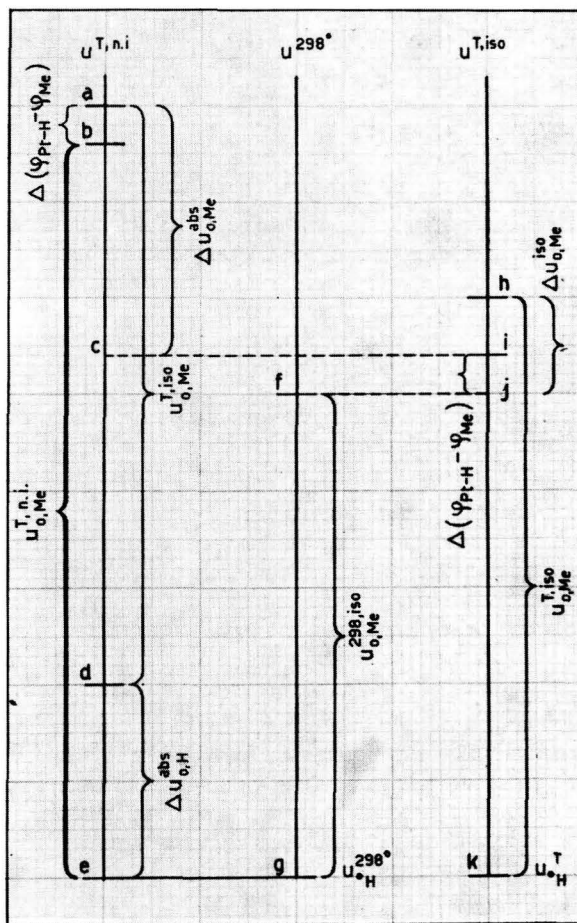


Fig. 1. Tension standard isotherme à 298°K (échelle centrale), tension standard isotherme à T degré (échelle de droite) et tension standard non isotherme (échelle de gauche).

* Le zéro en bas à droite, indique que les ions, déterminant la tension électrique de l'électrode considérée, et les ions H^+ de l'électrode de comparaison, se trouvent à l'activité 1, à la température considérée.

il est possible de calculer les grandeurs thermodynamiques se rapportant à la réaction globale de la cellule. Mais l'étude de la variation de cette tension électrique standard isotherme avec la température est insuffisante pour obtenir des informations valables sur le comportement séparé des deux réactions d'électrode, qui sont les composantes de la réaction globale de la cellule. Ceci apparaît clairement par l'examen de la Fig. 1.

Sur cette figure, l'échelle centrale représente la série des tensions électriques standard à 298°K (25°C)*, indiquées par le symbole U_0^{298} , l'échelle de droite indique la série des tensions standard à une température quelconque T , différente de 298°K, dénotées par le symbole $U_0^{T,iso}$, tandis que l'échelle de gauche indique, pour la même température $T \neq 298^\circ\text{K}$, la série des tensions où l'on a tenu compte du fait qu'il doit exister une variation de la tension galvanique intermétallique ($\varphi_{\text{Pt-H}} - \varphi_{\text{Me}}$) et une variation de la tension électrique absolue de l'électrode standard à hydrogène à la température choisie**, par rapport à la tension électrique absolue à 298°K. Ce déplacement est la conséquence du fait que l'enthalpie libre réactionnelle de la réaction d'électrode, pour l'électrode standard à hydrogène, est une fonction de la température. L'échelle de gauche représente ainsi, pour la température $T \neq 298^\circ\text{K}$, la série des tensions électriques relatives, par rapport à l'électrode à hydrogène standard à 298°K (au lieu de la température T). Les grandeurs de cette échelle portent l'indication n.i. (non isotherme).

Sur l'échelle centrale est portée la tension électrique standard d'une électrode du type Me/Me^{z+} à 298° ($U_0^{298,iso}$; hauteur gf). Pour fixer les idées, supposons que la mesure de la tension électrique standard, au moyen de la susdite cellule tensiométrique *isotherme* à $T \neq 298^\circ\text{K}$, donne une valeur $U_0^{T,iso}$ (hauteur kh), plus grande que celle correspondant à la cellule isotherme à 298°K. La différence $\Delta U_{0,\text{Me}}^{iso} = U_0^{T,iso} - U_0^{298,iso}$ (hauteur jh) comprend évidemment la contribution $\Delta(\varphi_{\text{Pt-H}} - \varphi_{\text{Me}})$ (hauteur ji), résultant de la variation de la tension Galvani intermétallique ($\varphi_{\text{Pt-H}} - \varphi_{\text{Me}}$), par suite de la variation de la température. L'ordre de grandeur de cette contribution peut être évalué à partir de l'effet Peltier¹ à différentes températures***. En première approximation, elle peut être prise égale à la tension thermoélectrique U_{th} d'un couple Pt-Me dont les soudures sont respectivement à 298°K et $T^\circ\text{K}$. On peut d'ailleurs éviter de faire l'évaluation de ce terme en utilisant la méthode indiquée à la fin de cet exposé.

Supposons que la variation d'enthalpie libre de la réaction d'électrode à hydrogène soit telle que sa tension électrique absolue vienne à varier de $\Delta U_{0,\text{H}}^{abs}$ et portons cette grandeur sur l'échelle de gauche (hauteur ed). Reportons à présent, à partir du point

* Pour la commodité, la température de 25°C, correspondant à 298.15°K, sera toujours indiquée simplement par 298°K, en omettant les décimales, sauf dans la définition même.

** La tension absolue $U_{\text{H}}^{T,abs}$ est la chute de potentiel $\varphi_{\text{Pt}} - \varphi_{\text{solution}}$ existant à $T^\circ\text{K}$, entre le Pt de l'électrode à hydrogène et la solution qui contient les ions H^+ . L'électrode à hydrogène est dite *standard* lorsque l'activité des ions H^+ vaut l'unité à la température considérée. Dans ce cas, la tension absolue est désignée par $U_{0,\text{H}}^{T,abs}$. Le symbole $\Delta U_{0,\text{H}}^{abs}$ désigne la différence entre la tension absolue d'une électrode d'hydrogène *standard* à T degré et celle d'une électrode d'hydrogène *standard* à 298°.

*** La différence entre les coefficients Peltier fournit en réalité un ordre de grandeur correspondant à la variation de la tension intermétallique ($\varphi_{\text{Pt}} - \varphi_{\text{Me}}$) dans le cas où le platine ne contient pas d'hydrogène. Mais il se pourrait que le coefficient Peltier varie en fonction de la température de manière différente suivant que le platine contienne ou ne contienne pas l'hydrogène dissous, rendant de ce fait incertaine l'utilisation du terme de la correction $\Delta(\varphi_{\text{Pt}} - \varphi_{\text{Me}})$ au lieu de $\Delta(\varphi_{\text{Pt-H}} - \varphi_{\text{Me}})$. Cette difficulté peut être éliminée au moyen d'une mesure expérimentale sur un type particulier de cellule triple (schéma 19), discutée dans la suite.

d de cette échelle de gauche, la tension électrique standard isotherme à T degré de l'électrode $\text{Me}/\text{Me}^{z+}(U_{0,\text{Me}}^{T,\text{iso}}; \text{hauteur } da = kh)$.

En écrivant que la tension électrique isotherme de la cellule (1) est égale à la somme des tensions aux interfaces successives, on a*

$$U_{0,\text{Me}}^{298,\text{iso}} = U_{0,\text{Me}}^{298,\text{abs}} - U_{0,\text{H}}^{298,\text{abs}} + (\varphi_{\text{Pt-H}} - \varphi_{\text{Me}})^{298} \quad (2)$$

On a une équation semblable à la température T et donc aussi

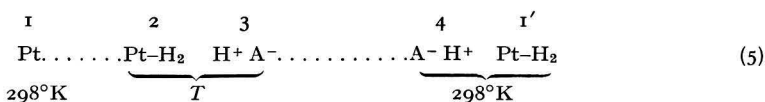
$$\Delta U_{0,\text{Me}}^{\text{iso}} = \Delta U_{0,\text{Me}}^{\text{abs}} - \Delta U_{0,\text{H}}^{\text{abs}} + \Delta(\varphi_{\text{Pt-H}} - \varphi_{\text{Me}}) \quad (3)$$

En écrivant cette relation sous la forme ci-dessous (4a), elle se traduit sur la Fig. 1 par la relation (4b) entre les hauteurs portées sur ce graphique:

$$\Delta U_{0,\text{Me}}^{\text{abs}} = \Delta U_{0,\text{Me}}^{\text{iso}} + \Delta U_{0,\text{H}}^{\text{abs}} - \Delta(\varphi_{\text{Pt-H}} - \varphi_{\text{Me}}) \quad (4a)$$

$$ca = jh + ed - ji = ih + ed \quad (4b)$$

La correspondance entre le second membre de (4a) et le graphique est évidente. L'équation (4b) montre donc que $\Delta U_{0,\text{Me}}^{\text{abs}}$ est bien représentée par ca . La tension électrique absolue de l'électrode $U_{0,\text{Me}}^{\text{abs}}$ est la gradeur dont la variation est réellement liée à la variation des gradeurs thermodynamiques de la réaction d'électrode en fonction de la température. Cela signifie que si l'on veut obtenir des informations sur le comportement de l'électrode en fonction de la température, sans être dérangé par ce qui se produit à l'électrode de comparaison, il est nécessaire de tenir compte de la variation de $U_{0,\text{H}}^{\text{abs}}$. Celle-ci, comme nous le verrons, pourra être évaluée en discutant le comportement d'une cellule non isotherme du type



Auparavant, introduisons la définition de la tension électrique standard non isotherme $U_0^{T,\text{n.i.}}$ d'une électrode et de son coefficient de température.

„La tension électrique standard non isotherme $U_0^{T,\text{n.i.}}$ d'une électrode à une température quelconque $T^\circ\text{K}$, différente de 298.16°K (25°C), par rapport à une électrode standard à hydrogène à la température de 298.16°K , est égale à sa tension électrique standard isotherme à la température T , diminuée de la différence $\Delta(\varphi_{\text{Pt-H}} - \varphi_{\text{Me}})$, entre les

* Dans ces relations, comme dans les précédentes, relatives à la cellule tensiométrique (1), ainsi que dans toutes les suivantes, on néglige l'éventuelle tension de jonction entre les solutions électrolytiques différentes. En accord avec les conventions du CITCE² (Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimique), lorsque l'on a fait choix d'un sens de numérotation des phases 1, 2, 3, 4, 1', la tension électrique entre deux phases successives, x et $(x+1)$, est $U = \varphi_x - \varphi_{x+1}$. Pour les phases soumises à un gradient de température, nous désignerons semblablement par U_{hom} la tension résultant de l'effet thermoélectrique homogène entre les deux extrémités de la phase, prises dans l'ordre de numérotation des phases.

La notation $U_{0,\text{H}}^{\text{abs}}$ n'est pas une tension comptée dans le sens général de la numérotation des phases: c'est la tension $(\varphi_{\text{Pt-H}} - \varphi_{\text{solution H}^+})$ correspondant à l'activité des ions H^+ égale à l'unité.

tensions galvani intermétalliques à $T^\circ\text{K}$ et à 298.16°K , et augmentée de la différence entre les tensions électriques absolues de l'électrode standard à hydrogène à $T^\circ\text{K}$ et à 298.16°K .

On a donc d'après cette définition

$$U_{0,\text{Me}}^{T,\text{n.i.}} = U_{0,\text{Me}}^{T,\text{iso}} - \Delta(\varphi_{\text{Pt-H}} - \varphi_{\text{Me}}) + \Delta U_{0,\text{H}}^{\text{abs}} \quad (6)$$

Nous discuterons plus loin la possibilité de calculer le dernier terme $\Delta U_{0,\text{H}}^{\text{abs}}$ et de connaître expérimentalement la tension non isotherme définie par cette relation.

Voyons d'abord une propriété importante de cette grandeur. Dans la cellule isotherme (1) à la température T , on a

$$U_{0,\text{Me}}^{T,\text{iso}} = U_{0,\text{Me}}^{T,\text{abs}} - U_{0,\text{H}}^{T,\text{abs}} + (\varphi_{\text{Pt-H}} - \varphi_{\text{Me}})^T = U_{0,\text{Me}}^{T,\text{abs}} - (U_{0,\text{H}}^{298,\text{abs}} + \Delta U_{0,\text{H}}^{\text{abs}}) + (\varphi_{\text{Pt-H}} - \varphi_{\text{Me}})^T \quad (7)$$

En portant cette expression dans (6), il vient

$$U_{0,\text{Me}}^{T,\text{n.i.}} = U_{0,\text{Me}}^{T,\text{abs}} - U_{0,\text{H}}^{298,\text{abs}} + (\varphi_{\text{Pt-H}} - \varphi_{\text{Me}})^{298} \quad (8)$$

La relation (8), comparée à la relation (2), apparaît comme la généralisation de celle-ci et la tension électrique standard non isotherme comme l'extension de la notion de tension standard d'électrode, au cas où l'électrode Me à la température T est comparée à l'électrode standard d'hydrogène à 298.16°K . Toutefois, elle n'est pas la tension directement mesurable entre ces deux électrodes, car toute mesure supposerait l'intervention d'un fil conducteur à température non uniforme, et serait de plus tributaire des phénomènes thermoélectriques homogènes dans les solutions ou dans la jonction liquide. Nous discuterons plus loin les possibilités de mesure.

Puisque dans (8) les deux derniers termes sont indépendants de la température arbitraire T , on a

$$\frac{d}{dT} U_{0,\text{Me}}^{T,\text{n.i.}} = \frac{d}{dT} U_{0,\text{Me}}^{T,\text{abs}} \quad (9)$$

c.-à-d. que le coefficient de température de la tension standard non isotherme de l'électrode Me est égal au coefficient de température de sa tension absolue. Ceci souligne l'intérêt qu'il y a à connaître ce coefficient de température.

Discutons à présent la possibilité de calculer le terme $\Delta U_{0,\text{H}}^{\text{abs}}$ de la formule (6). Pour cela considérons la cellule non isotherme (5) formée de deux électrodes à hydrogène dont les compartiments 3 et 4 sont respectivement à la température T et à 298°K et ont la même molalité globale en acide, celle-ci pouvant éventuellement être choisie de manière à avoir dans le compartiment 4, à 298°K , une activité des ions H^+ égale à 1. Cette cellule non isotherme n'est évidemment pas à l'état stationnaire, car l'électrolyte, soumis à un gradient de température, a tendance à perdre son homogénéité, par thermodiffusion. On aura soin de mesurer la tension de cette cellule à l'instant initial, avant que l'effet Soret n'ait altéré cette homogénéité. Désignons par

$U^{n.i.}$ la tension initiale de la cellule (5). En écrivant la succession des sauts des potentiels, on a directement

$$U^{n.i.} = U_{\text{hom. Pt}} + U_{0,H}^{T,\text{abs}} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}^T + U_{\text{hom. AH}} - (U_{0,H}^{298,\text{abs}} + \frac{R \cdot 298}{F} \ln a_{H^+}^{298}) \quad (10)$$

où $a_{H^+}^T$ et $a_{H^+}^{298}$ sont les activités des ions H^+ dans les solutions 3 et 4 de même molalité, respectivement à T degrés et à 298 degrés.

Si l'on connaissait les chutes de potentiels liées aux phénomènes thermoélectriques homogènes dans le platine et dans la solution de molalité uniforme, c.-à-d. les tensions $U_{\text{hom. Pt}}$ et $U_{\text{hom. AH}}$, la relation (10) permettrait, à partir de la mesure expérimentale de $U^{n.i.}$, de calculer la différence cherchée

$$\Delta U_{0,H}^{\text{abs}} = U_{0,H}^{T,\text{abs}} - U_{0,H}^{298,\text{abs}}$$

Dans le domaine de linéarité, on peut calculer cette différence en multipliant par T le coefficient de température $dU_{0,H}^{\text{abs}}/dT$. Le coefficient de température à 298°K de la tension de la cellule 5 est, par définition*, la limite du rapport

$$\frac{U^{n.i.}}{\Delta T} = \frac{\varphi_1 - \varphi_1'}{T - 298}$$

pour T tendant vers 298°. Nous le désignerons par $dU^{n.i.}/dT$.

En tenant compte de (10) et des résultats obtenus par divers auteurs^{3,4**}, par la thermodynamique des phénomènes irréversibles, on voit que le coefficient de température de la cellule non isotherme 5 vaut

$$\begin{aligned} \frac{dU^{n.i.}}{dT} = & \frac{dU_{\text{hom. Pt}}}{dT} + \frac{dU_{0,H}^{T,\text{abs}}}{dT} + \frac{RT}{F} \left(\frac{d \ln a_{H^+}}{dT} \right)_m + \frac{R}{F} \ln a_{H^+} - \\ & - \frac{RT}{F} \left(\sum_j \frac{t_j}{z_j} \frac{\partial \ln a_j}{\partial m} \right) \frac{dm}{dT} - \sum_j \frac{t_j}{z_j} \frac{Q_j^*}{FT} \quad (11) \end{aligned}$$

où t_j désigne le nombre de transport de l'ion j , z_j sa charge, $a_j = f_j m_j$ son activité, Q_j^* sa chaleur de transport, m la molalité globale en AH. Le rapport dm/dT désigne une dérivée dans l'espace égale à $(\text{grad } m)_x / (\text{grad } T)_x$ (gradients projetés sur l'axe x de la cellule). Nous n'avons donné ce terme que pour la généralité de la formule, car dans la cellule 5, la molalité m est uniforme à l'instant initial et l'on a $dm/dT = 0$.

En tenant compte de cette simplification, tirons de (11) la grandeur qui nous intéresse pour les besoins de notre définition (6), à savoir $dU_{0,H}^{T,\text{abs}}/dT$, à la température de 298.16°K (désignée ci-dessous par T_0). Il vient

$$\frac{dU_{0,H}^{T,\text{abs}}}{dT} = \frac{dU^{n.i.}}{dT} - \frac{RT_0}{F} \left(\frac{d \ln a_{H^+}}{dT} \right)_m - \frac{R}{F} \ln a_{H^+}^{T_0} - \frac{dU_{\text{hom. Pt}}}{dT} + \sum_j \frac{t_j}{z_j} \frac{Q_j^*}{FT_0} \quad (12)$$

* Semblablement le coefficient de température à 298° de la tension initiale entre les compartiments 3 et 4 est

$$\frac{dU_{\text{hom. AH}}}{dT} = \lim_{T \rightarrow 298^\circ} \frac{\varphi_3 - \varphi_4}{T - 298^\circ}$$

** v. notamment ref. 4c — formules (21) et (24). On trouvera aussi dans cette publication la manière de tenir compte de la solvation des ions et l'effet de ce phénomène sur la valeur des nombres de transport.

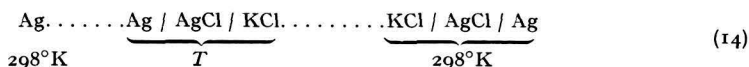
Dans cette expression le premier terme de droite est expérimentalement mesurable. Le second est connaissable dans la mesure où l'on peut connaître l'activité des ions H^+ d'une solution donnée, à une température donnée*. Le troisième terme est nul si l'on a choisi la molalité m_{AH} de manière à rendre standard l'électrode de droite de la cellule 5. Si l'on préfère utiliser une solution de molalité autre mais connue, ce troisième terme est connaissable. Il peut être commode de travailler à haute dilution de l'acide pour se trouver dans le domaine de l'applicabilité de la formule de Debye-Hückel. C'est la méthode suivie par TYRRELL ET HOLLIS^{5**}. L'avant dernier terme de (12) se rapporte à la tension thermoélectrique homogène du Pt. Cet effet est vraisemblablement très petit vis-à-vis du coefficient de température de l'ensemble de la cellule et pourra généralement être négligé. En effet, suivant la théorie classique pseudo-réversible et les expériences sur les piles thermoélectriques, le coefficient de Thomson σ de l'effet thermoélectrique homogène d'un métal (cf. 1 et 6) est de l'ordre de quelques unités ou dizaines de $\mu V/^\circ C$. Il doit vraisemblablement en être de même de la tension thermoélectrique homogène.

Quant au dernier terme de (12), qui contient les chaleurs de transport, son évaluation peut être abordée comme suit. Dans le cas d'un électrolyte uni-univalent ($z_+ = 1$ et $z_- = -1$), il prend la forme

$$\frac{1}{FT_0} (t_+ Q_+^* - t_- Q_-^*) = \frac{1}{FT_0} [t_+ (Q_+^* + Q_-^*) - Q_-^*] \quad (13)$$

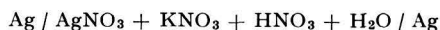
où l'on a tenu compte de ce que $t_+ + t_- = 1$. La somme $Q_{tot} = Q_+^* + Q_-^*$ est calculable à partir de mesures directes (non électrochimiques) de l'effet Soret⁷. Ces chaleurs sont de l'ordre de grandeur de 100 à 1000 cal/mole. Elles sont mieux connues pour les sels neutres que pour les acides et les bases. En outre, pour des sels neutres, avec des ions de même valence et de dimensions similaires, tels que t_+ soit voisin de t_- , il est vraisemblable que Q_+ et Q_- diffèrent peu l'un de l'autre. C'est pourquoi il sera préférable de ne pas déduire directement $dU_{0,H}^{abs}/dT$ de l'étude de la cellule 5, mais indirectement, en mesurant d'abord dU_0^{abs}/dT d'une cellule galvanique mieux adaptée, et en se servant ensuite d'une combinaison convenable d'électrodes pour obtenir $dU_{0,H}^{abs}/dT$.

Un élément galvanique particulièrement adapté semble être le suivant



* Cette connaissance est généralement liée à des méthodes d'extrapolation à dilution infinie, avec référence à la formule théorique de Debye-Hückel. Nous n'avons pas à nous occuper ici des difficultés que soulève ce problème, celles-ci étant du domaine classique de l'électrochimie isotherme.

** Ces auteurs ont étudié la cellule non isotherme



où l'ion Ag^+ joue le même rôle que l'ion H^+ dans la cellule 5. Ils ont constaté que, pour des rapports constants entre les trois corps dissous, la somme des trois premiers termes de (12) (avec Ag^+ au lieu de H^+) est sensiblement indépendante de la concentration des ions Ag^+ .

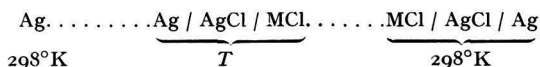
Comme le membre de gauche $dU_{0,Ag}^{T,abs}/dT$ ne peut dépendre de cette concentration, ces expériences indiquent une grande indépendance du terme final $\sum t_j Q_j^* / z_j FT_0$ vis-à-vis de la concentration dans ce type de système. Dans d'autres systèmes, TYRRELL ET COLLEDGE¹¹ ont montré que ce terme varie linéairement avec la racine carrée de la force ionique de la solution.

dans lequel un gradient thermique est réalisé dans une solution de KCl. Pour avoir l'ordre de grandeur de la tension électrique introduite par l'effet thermoélectrique homogène dans la solution de KCl, il est utile de faire, à titre d'exemple, un calcul de sa limite supérieure. Pour une solution de KCl de molalité 1, à 25°C, $Q^*_{\text{tot}} = 111$ cal/mole = 464 joule/mole⁸ et $t_+ = 0.49$, c'est pourquoi

$$\left(\frac{dU_{\text{hom, KCl}}}{dT}\right) = \frac{1}{FT} (0.49 \times 464 - Q^*)$$

Comme il est vraisemblable que Q^*_+ et Q^*_- sont de même signe, en posant $Q^*_- = 0$, on obtient la limite supérieure de cette expression égale à $7.9 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. En tenant compte de ce que Q^*_- n'est pas tout à fait nul et qu'il est probablement du même ordre de grandeur que Q^*_+ , on en déduit que la vraie valeur de l'effet thermoélectrique homogène initial dans une solution de KCl 1 M est probablement beaucoup moindre que la valeur limite supérieure calculée ci-dessus et sera peut-être de l'ordre de quelques unités en $10^{-7} \text{ V}/^\circ\text{C}$. D'ailleurs BONNEMAY⁹, par une toute autre voie, en choisissant opportunément la combinaison d'électrolytes, a également calculé pour cette grandeur une valeur de l'ordre de $10^{-7} \text{ V}/^\circ\text{C}$.

Une évaluation plus exacte de la grandeur Q^* ionique peut être faite selon IKEDA¹⁰, en prenant en considération en même temps le coefficient de Soret d'un électrolyte donné et la tension d'un élément galvanique non isotherme avec deux électrodes identiques et le même électrolyte unique. Par exemple, pour l'élément galvanique



IKEDA écrit pour le coefficient de température non isotherme initial

$$F \frac{dU^{\text{n.i.}}}{dT} = - \left(\frac{t_+}{z_+} S^*_+ + \frac{t_-}{z_-} S^*_- \right) - (S^*_{e1})_{\text{Ag}} + s_{\text{Ag}} - s_{\text{AgCl}} + t_+ s_{\text{MCl}} \quad (15)$$

où S^*_{e1} est l'entropie de transport de l'électron dans l'argent, s les entropies spécifiques molaires, et où les entropies de transport des ions sont :

$$S^*_+ = \frac{Q^*_+}{T} + s_+ \quad \text{et} \quad S^*_- = \frac{Q^*_-}{T} + s_- \quad (16)$$

avec :

$$s_+ + s_- = s_{\text{MCl}}$$

Cette dernière formule est valable pour un électrolyte unique entièrement dissocié.

D'ailleurs, pour le coefficient Soret, IKEDA utilise la formule approchée

$$-\frac{Q^*_+ + Q^*_-}{2RT^2} = \sigma_s \quad (17)$$

de laquelle résulte immédiatement : $S^*_+ + S^*_- = -2RT\sigma_s + s_{\text{MCl}}$.

En négligeant l'entropie de transport de l'électron, S^*_{e1} , les relations (15) et (17)

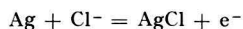
constituent un système de deux équations à deux inconnues S_+^* et S_-^* facilement résolu. La constance de la valeur obtenue par IKEDA pour S_- de l'espèce ionique Cl^- dans la série des électrolytes HCl , NaCl , KCl et NH_4Cl , constitue une bonne preuve de la crédibilité de la méthode. Une série d'expériences avec les électrolytes KCl , KBr et KI (en variant naturellement les électrodes de l'élément galvanique à AgCl , AgBr , AgI) permettrait de s'assurer de la constance de la valeur de S_+^* pour l'espèce ionique K^+ et d'atteindre ensuite, au moyen d'une combinaison convenable, à la connaissance de l'entropie de transport de tout autre ion.

De cette manière, l'évaluation du terme de correction

$$\sum \frac{t_j Q_j^*}{z_j F T}$$

pourrait être faite avec suffisamment de certitude.

A partir de la valeur de l'entropie réactionnelle de la réaction d'électrode



et en négligeant* le coefficient de température de la tension intermétallique Ag/Pt , qui est de l'ordre de 6 à 8 $\mu\text{V}/\text{deg}$, DE BÉTHUNE, LICHT ET SWENDEMAN¹¹ calculent la valeur de (v. leur équation 30)

$$dU_{0,\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\text{abs}}/dT = 214 \mu\text{V}/\text{deg}$$

Utilisant les données de la littérature sur les coefficients d'activité et leurs variations avec T , ils calculent $dU^{n.i.}/dT$ pour la cellule (14) contenant une solution de molalité 1 en KCl ou bien en NaCl . Ce calcul se fait par une opération analogue à (12), dans laquelle on néglige les deux derniers termes, relatifs aux tensions thermoélectriques homogènes. Ils trouvent ainsi $dU^{n.i.}/dT$ égal respectivement à 235 et 239 $\mu\text{V}/\text{deg}$, alors que l'expérience donne de 220 à 261 $\mu\text{V}/\text{deg}$, donc en moyenne 240 $\mu\text{V}/\text{deg}$, valeur bien proche de la valeur calculée.

Pour ces valeurs, les corrections dues aux effets thermoélectriques homogènes et intermétalliques sont donc de quelques pourcents et restent peut-être en dehors de la précision actuelle de la mesure expérimentale.

Avec d'autres électrolytes, spécialement ceux contenant des ions H^+ ou OH^- , étant donné la prédominance du terme contenant le nombre de transport du cation H^+ ou de l'anion OH^- , cette correction pourrait être plus importante et ne serait plus négligeable.

Il est possible de déduire la valeur de dU_0^{abs}/dT pour l'électrode à hydrogène de la mesure directe, au moyen d'un élément galvanique du type (5); mais il est préférable de la calculer par la relation (4a), en soustrayant de la valeur

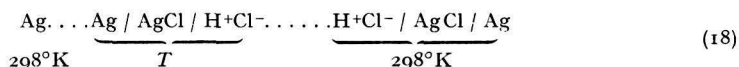
$$\frac{dU_{0,\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\text{abs}}}{dT}$$

obtenue par la mesure de l'élément galvanique (14), la valeur du coefficient de tem-

* Dans un exposé plus récent¹⁵ DE BÉTHUNE a tenu compte du rôle de l'entropie des électrons dans les métaux, qui était négligé dans le travail¹¹. Eu égard à sa petitesse, cette correction reste cependant négligée dans certains calculs numériques.

pérature isotherme de la tension relative standard de l'électrode Ag/AgCl, et en tenant compte de la correction ($\varphi_{\text{Pt-H}} - \varphi_{\text{Ag}}$).

La valeur du coefficient de température dU^{abs}/dT de l'électrode Ag/AgCl est évidemment indépendante de la nature du cation. Elle est donc la même pour un élément non isotherme de la composition



où l'électrolyte est un de ceux considérés dans la cellule (5) et peut y être mis à la même molalité et à la même température moyenne que dans cette cellule.

Désignons par Δ la différence entre les coefficients de température des cellules (18) et (5), c'est à dire

$$\Delta = \frac{dU^{\text{n.i.}}}{dT} (18) - \frac{dU^{\text{n.i.}}}{dT} (5)$$

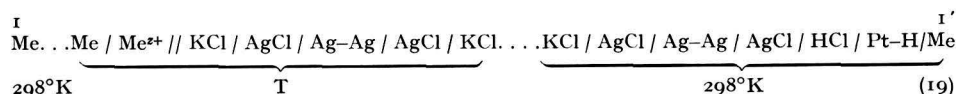
Cette différence est mesurable expérimentalement. Or, la tension homogène dans l'électrolyte étant la même, on a

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{dU_{\text{Ag/AgCl}}^{\text{abs}}}{dT} - \frac{dU_{\text{H}}^{\text{abs}}}{dT} + \frac{dU_{\text{hom.Ag}}}{dT} - \frac{dU_{\text{hom.Pt}}}{dT} \\ &= \frac{dU_{\text{Ag/AgCl/HCl/Pt-H/Ag}}^{\text{iso}}}{dT} - \frac{d(\varphi_{\text{Pt-H}} - \varphi_{\text{Ag}})}{dT} + \frac{dU_{\text{hom.Ag}}}{dT} - \frac{dU_{\text{hom.Pt}}}{dT} \end{aligned}$$

où les trois derniers termes valent ensemble le pouvoir thermoélectrique du couple Ag/Pt.

On a donc une relation, expérimentalement vérifiable, entre trois grandeurs mesurables. Ce contrôle a été fait par TYRRELL¹² qui obtient $-678 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ pour la valeur de dU^{iso}/dT de la cellule Ag/AgCl/HCl/Pt-H/Ag, calculée à partir des valeurs expérimentales des coefficients de température des tensions non isothermes des cellules (18) et (5). Ce résultat est en bon accord avec la valeur expérimentale de dU^{iso}/dT qui est de $-675 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ (valeur moyenne entre 20° et 40° ¹³). L'accord est bon aussi pour d'autres électrodes^{12,14}.

Enfin, pour éliminer la difficulté, déjà citée dans la note de la page 421, provenant de la possibilité que la tension galvanique intermétallique de l'électrode de platine varie, en fonction de la température, d'une manière différente suivant que le platine est, ou n'est pas, saturé par l'hydrogène, on peut revenir à une mesure directe, au moyen d'une pile non isotherme, constituée de la manière suivante:



La tension de la pile triple (19), après en avoir éliminé les termes dépendants de l'activité des électrolytes pour la rapporter aux conditions standard, peut être exprimée par la relation

$$\begin{aligned}
 U_0^{n.i.} = & U_{\text{hom.Me}} + U_{0,\text{Me}}^{T,\text{abs}} - U_{0,\text{Ag/AgCl}}^{T,\text{abs}} + U_{0,\text{Ag/AgCl}}^{T,\text{abs}} + U_{\text{hom.KCl}} \\
 (1) \quad (2) \quad (3) \quad (4) \quad (5) \quad (6) \\
 & - U_{0,\text{Ag/AgCl}}^{298,\text{abs}} + U_{0,\text{Ag/AgCl}}^{298,\text{abs}} - U_{0,\text{H}}^{298,\text{abs}} + (\varphi_{\text{Pt-H}} - \varphi_{\text{Me}})^{298} \quad (20) \\
 & (7) \quad (8) \quad (9) \quad (10)
 \end{aligned}$$

dans laquelle les termes (4), (5), (7) et (8) s'annulent réciproquement. Après soustraction des termes (2) et (6), évalués suivant le procédé déjà discuté, il reste

$$U_0^{n.i.} - U_{\text{hom.Me}} - U_{\text{hom.KCl}} = U_{0,\text{Me}}^{T,\text{abs}} - U_{0,\text{H}}^{298,\text{abs}} + (\varphi_{\text{Pt-H}} - \varphi_{\text{Me}})^{298} = U_{0,\text{Me}}^{T,n.i.} \quad (21)$$

où nous avons utilisé (8).

On voit comment la mesure de la pile triple (19), après y avoir apporté la correction discutée, fournit la valeur de $U_{0,\text{Me}}^{T,n.i.}$ correspondant à la définition.

De ce qui précède, et des valeurs recueillies actuellement dans la littérature, on peut déduire que la valeur du coefficient de température de la tension standard non isotherme de l'électrode à hydrogène, doit probablement être comprise, en première approximation, entre

$$+871 \text{ et } +913 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$$

Rappelons que, conformément à (9), ce coefficient de température est aussi celui de la tension absolue de l'électrode à hydrogène en présence d'ions H^+ d'activité égale à 1.

Cette valeur n'est cependant donnée ici qu'à titre indicatif, car le but de cette note n'est pas de donner une valeur exacte du coefficient de température de la tension standard non isotherme de l'électrode à hydrogène, mais plutôt de montrer l'utilité, et dans quelques cas la nécessité, de se servir de cette grandeur, et d'indiquer une voie possible pour l'évaluer. Evidemment, pour obtenir la valeur la plus exacte possible du coefficient de température de la tension de l'électrode à hydrogène, des mesures très précises seront nécessaires, à différentes températures et pour différents intervalles de température, soit de la tension électrique des éléments non isothermes, soit du coefficient Soret. On pourra calculer ensuite, sur cette base, la variation de la tension absolue de chaque électrode. Celle-ci, comme nous l'avons vu, est déterminante pour l'interprétation correcte de l'allure de la réaction d'électrode en fonction de la température. Il est évidemment probable qu'il résultera d'une série de telles mesures, non pas une valeur constante de la grandeur $dU_{0,\text{Me}}^{\text{abs}}/dT$, mais une fonction de la température même, comme pour tant d'autres grandeurs thermodynamiques, et en particulier pour le même coefficient de température de la tension électrique standard isotherme.

L'adoption de la tension électrique standard non isotherme et du coefficient de température de cette tension donne en outre l'avantage de simplifier la définition de l'électrode de référence, celle-ci étant unique et toujours prise à la température de 298.16°K, avec l'activité des ions H^+ égale à l'unité. Toutes les autres électrodes (utilisées à température et composition quelconque pour la mesure des tensions galvaniques) seraient des électrodes de *comparaison*, à chacune desquelles serait liée une tension électrique bien définie par rapport à l'électrode à hydrogène à 25°C. Il serait possible de lier entre elles, automatiquement si on le désire, toutes les mesures

faites à différentes températures. Cette adoption simplifierait aussi les tables de valeurs numériques dans lesquelles il serait suffisant de donner, pour chaque électrode, sa tension standard à 25°C, le coefficient de température de sa tension non isotherme et, si possible, le coefficient de température de la tension galvanique intermétallique ($\varphi_{Pt} - \varphi_{Me}$). Ce dernier aurait pour but de permettre le calcul de la tension isotherme des cellules galvaniques formées par deux électrodes quelconques à une température quelconque, sur la base des tensions standard d'électrode à 25°C et des coefficients de température. En effet, pour une cellule formée de deux métaux A et B suivant le schéma



on a

$$U_{0,A/B}^{T,iso} = U_{0,A}^{T,abs} - U_{0,B}^{T,abs} + (\varphi_B - \varphi_A)^{298}$$

et par conséquent

$$\begin{aligned} U_{0,A/B}^{T,iso} &= U_{0,A/B}^{298,iso} + \Delta U_{0,A}^{abs} - \Delta U_{0,B}^{abs} + \Delta(\varphi_B - \varphi_A) \\ &= U_{0,A/B}^{298,iso} + \Delta U_{0,A}^{abs} - \Delta U_{0,B}^{abs} + \Delta(\varphi_{Pt} - \varphi_A) - \Delta(\varphi_{Pt} - \varphi_B) \quad (22) \end{aligned}$$

où tous les termes du membre de droite se trouveraient dans cette table, puisque, dans le domaine de linéarité, on a, conformément à (9)

$$\Delta U_{0,Me}^{abs} = \frac{dU_{0,Me}^{T,n.i.}}{dT} dT \quad (23)$$

RÉSUMÉ

Les auteurs proposent une définition de la tension électrique standard non isotherme.

Le coefficient de température de cette tension est égal à celui de la tension absolue de l'électrode, ce qui le rattache à la réaction d'électrode qui intéresse le métal considéré, indépendamment de la réaction qui intervient à l'autre électrode de la cellule tensiométrique. L'adoption de cette tension non isotherme conduirait à des tables simples.

Les auteurs discutent les possibilités de sa détermination expérimentale.

SUMMARY

The authors propose a definition of the non-isothermic standard electric tension.

The temperature coefficient of this tension is equal to that of the absolute electric tension of the electrode, and is thus connected with the electrode reaction of the metal concerned, independently of the reaction occurring at the other electrode of the tensiometric cell. The adoption of this non-isothermic tension makes it possible to draw up simple tables.

The authors discuss the possibilities of determining it experimentally.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ (a) E. PERUCCA, *Physique générale et expérimentale*, IVe édit., UTET, Turin, 1942, p. 653-745;
 (b) A. EUCKEN, *Lehrbuch der chemischen Physik*, IIIe édit., Akademische Verlagsgesellschaft, Geest u. Portig, Leipzig, 1949, vol. II, partie II, p. 1308-1310;

- (c) H. A. WILSON, Thermodynamical theory of electricity, dans *Encyclopaedia Britannica*, Londres, 1950, vol. VIII, p. 207;
- (d) E. LANGE ET TH. HESSE, *Z. Elektrochem.*, 38 (1932) 428; E. LANGE, *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, 209 (1958) 162.
Pour les valeurs numériques v. LANDOLT-BÖRNSTEIN: *Zahlenwerte und Funktionen*, IVe édit., Springer Verlag, Berlin, 1959, vol. II, partie VI, p. 983-984.
- ² Rapport de la Commission no. 2 de Nomenclature, *Proc. IX Meeting CITCE Paris, 1957*, Butterworths Sci. Publ., Londres, 1959, p. 177 et suiv.
- ³ (a) H. J. V. TYRRELL ET G. L. HOLLIS, *Trans. Faraday Soc.*, 45 (1949) 411; 48 (1952) 893;
(b) H. J. V. TYRRELL ET R. COLLEDGE, *ibid.*, 50 (1954) 1056;
(c) H. J. V. TYRRELL, *ibid.*, 51 (1955) 383;
(d) ouvrages généraux: I. PRIGOGINE, *Etude Thermodynamique des Phénomènes Irréversibles*, 1 vol., Desoer, Liège, 1947;
S. R. DE GROOT, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, 1 vol., North-Holland Publishing Co, Amsterdam, 1951;
P. VAN RYSSELBERGHE, *Electrochemical Affinity*, 1 vol., Hermann, Paris (1955).
- ⁴ R. HAASE, (a) *Trans. Faraday Soc.*, 49 (1953) 724; (b) *Z. physik. Chem. (Frankfurt)*, 11 (1957) 379; (c) 13 (1957) 21; (d) 14 (1958) 292.
- ⁵ H. J. V. TYRRELL ET G. L. HOLLIS, *Trans. Faraday Soc.*, 45 (1949) 411.
- ⁶ (a) E. PERUCCA, *loc. cit.*, p. 539 et 653-656;
(b) A. EUCKEN, *loc. cit.*, p. 1308-1311;
(c) H. A. WILSON, *loc. cit.*, p. 207.
Pour les valeurs numériques v. LANDOLT- BÖRNSTEIN, *loc. cit.*, p. 984-985.
- ⁷ I. G. LONGSWORTH, Soret coefficients in electrolytes, in W. J. HAMMER, *Structure of Electrolytic Solutions*, John Wiley & Sons, New York, 1959, p. 183.
- ⁸ *Ibid.*, p. 194.
- ⁹ M. BONNEMAY, *Proc. VI Meeting CITCE, Poitiers 1954*, Butterworths Sci. Publ., Londres, 1955, p. 68.
- ¹⁰ T. IKEDA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32 (1959) 96.
- ¹¹ H. J. V. TYRRELL ET R. COLLEDGE, *Trans. Faraday Soc.*, 50 (1954) 1056;
A. J. DE BETHUNE, T. S. LICHT ET N. SVENDEMAN, *J. Electrochem. Soc.*, 106 (1959) 616.
- ¹² H. J. V. TYRRELL, *Trans. Faraday Soc.*, 51 (1955) 383.
- ¹³ R. PARSONS, *Handbook of Electrochemical Constants*, Butterworths Sci. Publ., Londres, 1959, p. 74.
- ¹⁴ H. HOLTAN ET J. KROGH MOE, *Acta Chem. Scand.*, 9 (1955) 1022.
- ¹⁵ A. J. DE BETHUNE, *J. Electrochem. Soc.*, 107 (1960) 829.

Short Communication

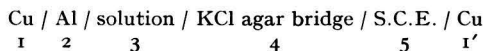
Determination of trace amounts of oxygen using the aluminium electrode. I.

The importance of the detection and determination of trace amounts of oxygen in gas and liquid samples has recently been increasingly recognized in connection with biological studies, public sanitation, polymer production, aquatic sciences, corrosion, etc.

Old methods, therefore, have been consistently improved and new ones developed, based on I_2 determination (WINKLER's method), the working of galvanic cells, and polarographic, colorimetric, spectrophotometric measurements, etc.^{1,2}

In a previous paper³ the author emphasized the great sensitivity of aluminium electrodes to oxygen in nearly neutral solutions. This property has now been investigated for analytical purposes.

Variations of oxygen content as small as $5 \cdot 10^{-9} M$ have been detected by measuring the changes of the electrical tension* of the following galvanic cell:



subsequent to the addition of aerated distilled water to the cell containing the de-oxygenated solution.

MATERIALS, APPARATUS AND PROCEDURE

The aluminium electrodes (Fig. 1) were prepared from 99.99% pure metal, as previously described^{5,6}.

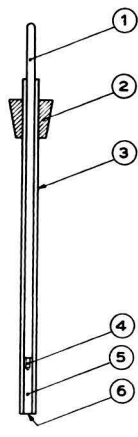


Fig. 1. Aluminium electrode: (1) brass rod (length 15 cm; diam. 4 mm); (2) rubber stopper; (3) polythene coating (thickness 1–2 mm); (4) screw joint; (5) aluminium rod (length 3 cm; diam. 4 mm); (6) active surface of the electrode.

* According to C.I.T.C.E.'s definition⁴, this electrical tension is defined as the inner electric potential of phase 1 minus the inner electric potential of phase 1': $U = \varphi^1 - \varphi^{1'}$.

The solutions were: 10^{-3} and 10^{-5} M HCl, buffer solution at pH 7 (phosphate and borax) and distilled water; the latter was used for most experiments.

The solutions were deoxygenated with tank hydrogen purified on kieselguhr containing 10–15% copper, at 250° – 270° . The rate of flow of hydrogen was 20–30 ml/min and the volume of the catalytic paste was about 400 ml. The purified hydrogen passed

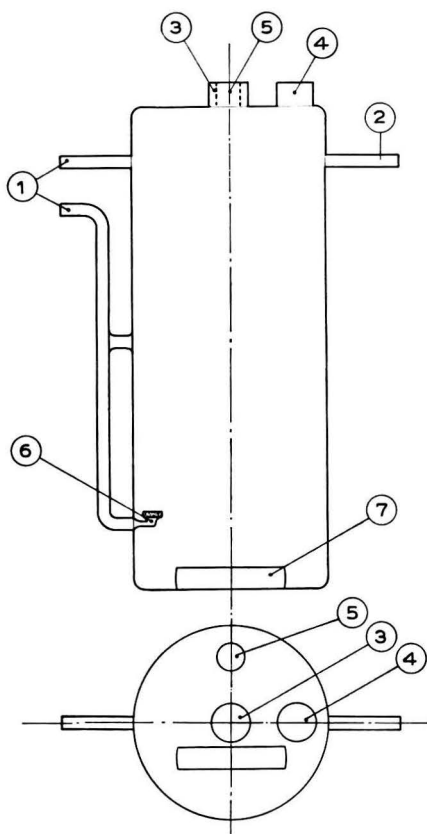


Fig. 2. Cell: (1) hydrogen inlets; (2) hydrogen outlet; (3) hole for aluminium electrode; (4) hole for burette; (5) hole for agar bridge; (6) sintered glass disk, G_3 ; (7) magnetic stirrer.

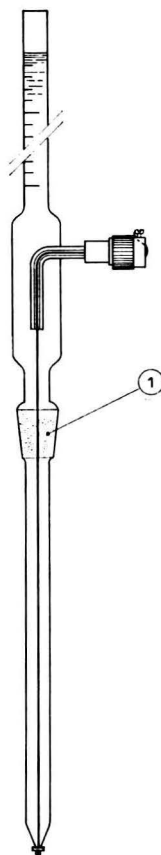


Fig. 3. Burette: (1) grinding.

into a washing bottle, filled with 50 ml of water. A three-way stopcock was placed between the washing bottle and the cell.

The cell (Fig. 2) had a volume of 750 ml. The solution was stirred magnetically inside it. The aluminium electrode was placed a few millimeters above the rotating ends of the stirrer, so that a thorough agitation on its active surface was obtained.

The KCl agar bridge tip was placed very near to the bottom of the cell in order to prevent the erosive effect of agitation and penetration of gas bubbles into the glass tube.

The burette having a closing device on the tip, as previously described⁷ (Fig. 3),

was dipped into the solution; its volume was 5 ml, with a 0.02 ml graduation scale.

A saturated calomel electrode, fibre type, was used as a reference electrode. A Cambridge valve potentiometer was used for electrical tension measurements.

The aluminium electrode underwent a pretreatment before each experiment. Its surface was scraped by a blade, avoiding deep furrows. The metallic particles were removed by a strong jet of tap water. After having been washed with distilled water the electrode was electrolysed for 30 sec in a 3% well stirred neutral ammonium tartrate solution at 20 V *vs.* a platinum cathode; a slight gas development was seen at the cathode, just for a moment at the very beginning. The electrode was again washed with distilled water, dried with filter paper, without touching the active surface, and then put into the cell containing the solution.

500 ml of the solution were added to the cell and the burette, agar bridge and aluminium electrode introduced; the bridge and the electrode were fixed by means of rubber stoppers, the burette by means of a ground glass joint. Care was taken that no openings were left between the stoppers and the hole walls.

The magnetic stirrer was started, the speed of which was kept uniform throughout the whole experiment. The purified hydrogen was then passed over the solution for 15 min. Hydrogen was then bubbled through the solution for 6–8 h. At the end of this period, when the tension was steady, hydrogen was passed over the solution, without changing its rate of flow.

After this passage the tension sometimes changed; if the variation was greater than 10 mV, the bubbling of hydrogen was protracted.

When, after a few minutes, the tension was again steady, a small amount of aerated water was added to the solution. The tension increased quickly and became steady within 4 min. Further additions produced smaller variations, but the steady state was reached in a shorter time. When the added amount was over 0.3 ml, the tension became steady in 1 min and then decreased again.

After a set of determinations, the hydrogen was again passed through the solution. The tension decreased rapidly and after 20–30 min it was stabilized or showed a variation of 1–2 mV/min. It was then possible to make further determinations. Generally, the tension reading was not the same as that of the previous set of determinations.

TABLE I

<i>Time (h.min)</i>	<i>Tension (mV)</i>	<i>Aerated water (ml)</i>	<i>ΔTension (mV)</i>
9.00	—740	0.02	8
		0.02	8
		0.02	11
		0.04	11
		0.10	25
11.00	—760	0.02	8
		0.02	8
		0.02	8
		0.04	15
		0.10	26
11.30	—742	0.10	30
		0.10	28

RESULTS

Some results obtained with distilled water are shown in Table I and in Fig. 4.

The results obtained with 10^{-3} and 10^{-5} M HCl and with the buffer solution showed the same trend, but the sensitivity was somewhat less.

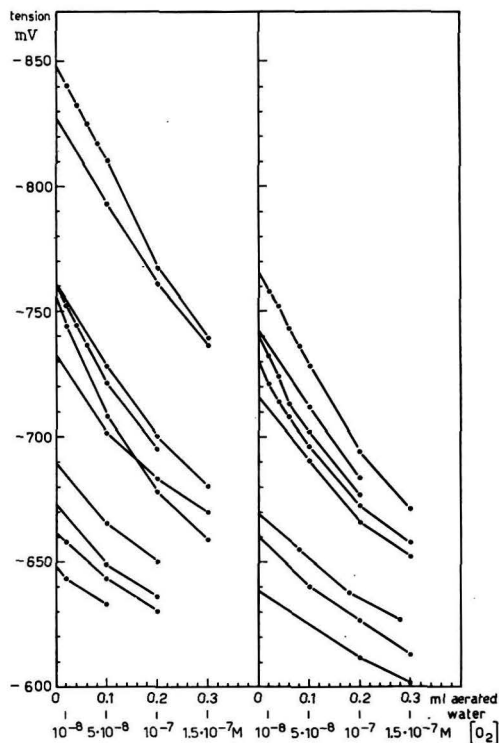


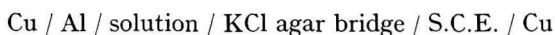
Fig. 4. Changes of the electrical tension, subsequent to the addition of aerated distilled water into the cell containing deoxygenated distilled water.

These results indicate the possibility of determining the oxygen content in a sample in a very simple way, based on the comparison of tension changes, subsequent to the addition of known amounts of the sample and aerated water.

The development of analytical methods and the interpretation of the behaviour of the aluminium electrode are now being investigated; reports on these subjects will be published in the near future.

SUMMARY

Variations of oxygen content as small as $5 \cdot 10^{-9}$ M have been detected by the measurement of tension changes in the following galvanic cell:



subsequent to the addition of aerated distilled water into the cell containing the deoxygenated solution.

Determinations took from 1 to 4 min and it was possible to repeat them every 30-40 min. A burette, having a closing device on the tip, was used for the delivery of aerated water.

*Institute of Analytical Chemistry,
University of Rome (Italy)*

E. SCARANO

¹ L. L. THATCHER AND R. T. KISER, *Anal. Chem.*, 31 (1959) 784.

² A. P. HOBBS, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 54R.

³ E. SCARANO, *Gazz. chim. ital.*, 88 (1958) 1195.

⁴ *Proceedings of the Ninth Meeting of C.I.C.T.E., Paris 1957*, Butterworths Scientific Publications, London, 1959, p. 176.

⁵ E. SCARANO AND S. SIGNORETTI, *J. Electroanal. Chem.*, 1 (1959/60) 218.

⁶ E. SCARANO AND I. LETIZIA, *Ricerca sci.*, 30 (1960) 1384.

⁷ E. SCARANO, *Ricerca sci.*, 30 (1960) 2159.

Received March 20th, 1961

J. Electroanal. Chem., 2 (1961) 432-436

1. Fundamental electrochemistry

1068 – Electroosmose en milieu hydrocarbure. J. Briant (Institut Français du Pétrole, Rueil Malmaison (Seine et Oise), France). *Compt. rend.*, 251 (1960) 2693.

Des mesures d'électroosmose réalisées avec des cellules en U à membrane de verre fritté, de dimensions de pores différentes (pyrex no. 3 et 4) montrent que les hauteurs de dénivellation h_1 et h_2 atteintes à l'équilibre n'obéissent pas à la loi classique qui veut que le débit d'électroosmose dans un capillaire soit inversement proportionnel au carré du rayon.

L'auteur publie les résultats obtenus avec des solutions de dioctylsulfosuccinate d'aluminium (la concentration d'aluminium variant de 0.004 à 40% en poids) dans du pétrole lampant; la tension entre électrodes est 1000 V. Les hauteurs d'équilibre h_1 et h_2 varient en fonction de la concentration du sel d'aluminium en suivant une loi classique trouvée par Mme Batique (Thèse présentée au C.N.A.M. Paris, mai 1960). Par contre le rapport h_1/h_2 est constamment croissant en fonction de cette même concentration. [Bad.Lam.]

1069 – Calcul de l'épaisseur de la double couche en milieu hydrocarbure. J. Briant (Institut Français du Pétrole, Rueil Malmaison (Seine et Oise), France). *Compt. rend.*, 251 (1960) 2924.

A partir de mesures d'électroosmose réalisées avec des cellules en U à membrane de verre fritté de dimensions de pores différentes et en faisant l'hypothèse simple d'une "double couche de Perrin", l'épaisseur de la double couche en milieu hydrocarbure est calculée. Celle-ci varie de 3.3μ à 0.88μ lorsque la concentration du sel d'aluminium varie de 0.004 à 11.4% en poids. La valeur absolue de l'épaisseur déterminée est discutable mais son ordre de grandeur est sans doute valable. [Bad.Lam.]

1070 – Investigation of thermogalvanic cells, consisting of hydrochloric quinhydrone electrodes (in Hungarian). N. Lohonyai and J. Proszt (Inst. of Inorg. Chemistry, Technical University, Budapest, Hungary). *Magyar Kém. Folyóirat*, 66 (1960) 423.

Die elektrische Spannung der aus salzsäuren Chinhydronelektroden zusammengestellter sog. thermogalvanischen Ketten konnte man — wegen der guten Reproduzierbarkeit der Elektroden — sehr genau messen. Die Änderung der Spannung von diesen Thermoelementen mit der Salzsäurekonzentration könnte mit Hilfe der auf Grund irreversibler Thermodynamik abgeleiteten Formel, gedeutet werden. Auf Grund einer von thermodynamischen Daten abgeleiteten Gleichung wurde der Temperaturkoeffizient der Spannung der entsprechenden isothermischen galvanischen Kette, mit der Zusammensetzung



berechnet. Abweichend von den in der Literatur mitgeteilten ähnlichen Berechnungen wurde hierbei jedoch auch das Thermodiffusionspotential der Elektronen im Elektrodenmetall berücksichtigt. Die so berechneten Werte stimmen mit den aus den gemessenen Spannungsdaten gewonnenen gut überein. [Ja.Inc.]

1071 – Beitrag zu den Fragen der Kinetik der Metallauflösung. J. Sekerka und G. Akimow (Staatl. Forschungsinstitut f. Materialschutz, Praha, C.S.R.). *Werkstoffe u. Korrosion*, 10 (1959) 383.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von Zn, Fe, Mg, Cu, Al in 0.05 N bis 1 N H_2SO_4 , HCl und NaOH und NH_4OH werden die entsprechenden Arrhenius'schen Aktivierungsenergien E_A bestimmt. In verdünnten Säurelösungen ($E_A \leq 4$ Kcal) ist die Diffusion der H^+ -Ionen geschwindigkeitsbestimmend, in konzentrierten Lösungen ($E_A \geq 10$ Kcal) die Entladung der H^+ -Ionen (Wasserstoffdurchtrittsüberspannung). Aus der Tatsache, dass bei grosser Elektrolytkonzentration für alle untersuchten Metalle etwa gleiche $E_A > 10$ Kcal gemessen werden, folgern die Autoren, dass der gleichzeitige (anodische) Ausbau der Metallionen immer schneller als die Wasserstoffabscheidung ist. Für 4 Kcal $< E_A < 10$ Kcal (verdünnte alkalische Lösung) sind beide Schritte geschwindigkeitsbestimmend. [H.W.Nür.]

1072 – Untersuchungen zur statistisch-mechanischen Theorie starker Elektrolyte. I–IV. G. Kelbg (Institut f. theoretische Physik, Universität Rostock, Deutschland). *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, 214 (1960) 8, 26, 141, 153.

Im Teil I werden die statistisch-mechanischen Grundgleichungen für das heute verwendete Modell einer Elektrolytlösung entwickelt. Für die radialen Verteilungsfunktionen der Ionen werden auf Grund eines allgemeinen Kraftgesetzes Integralgleichungen abgeleitet, die durch Fourier-Trans-

formationen lösbar sind. Man geht von folgender Modellvorstellung aus. Die Ionen werden als Gasmischung betrachtet, welche in ein kontinuierliches Medium, das freie Lösungsmittel (makroskopische D.K., Zähigkeit η), eingebettet ist. Wechselwirkungen zwischen Ionen und Wassermolekülen werden nur für die erste Hydrathülle berücksichtigt (wegen des starken elektrischen Feldes [10^6 V/cm]), die fest mit den Ionen verbunden ist. So werden nur Kraftwirkungen zwischen gelösten Teilchen behandelt, wobei in Erweiterung der Debye-Hückel-Theorie berücksichtigt wird, dass neben den weitreichenden elektrostatischen Kräften zwischen den Ionen bei grosser Annäherung Anziehungseffekte infolge von Dispersionskräften aber auch Abstossungskräfte hinzukommen. (Hinzutritt eines Herzfeld-Goeppert-Mayer-Potentials zum Coulomb-Potential.) Die Strukturveränderung des Lösungsmittels in Nähe der Ionen (hinter der ersten Hydrathülle) führt zu einer Modifizierung des Coulomb-Gesetzes, die ebenfalls erfasst wird. Osmotische und Aktivitätskoeffizienten werden so berechnet. Charakteristische Abweichungen zu beiden Seiten der Grenzgeraden nach Debye-Hückel treten so auf. So lassen sich bisher nicht erklärbare Fälle deuten, wie das ausgeprägte Sonderverhalten der Alkylammoniumionen und die speziellen Eigenschaften nitrathaltiger Elektrolyte, welche nicht mittels der einfachen Debye-Hückel-Theorie gedeutet werden können. Die entwickelten expliziten Näherungsgleichungen sind bis $c \leq 4 \cdot 10^{-2}$ Mol/liter gültig, mit grösster Genauigkeit für grosse Ionen, die keine zu grosse Strukturänderung des Lösungsmittels in ihrer Nähe verursachen. [H.W.Nür.]

1073 – The migration component of the limiting current on the rotating disc electrode (in Polish). Z. Zembura (Dept. of Phys. Chemistry and Electrochemistry, School of Mining and Metallurgy, Krakow, Poland). *Roczniki Chem.*, 34 (1960) 1509.

The relation between the limiting and diffusion currents for the rotating disc electrode are given. When the concentration of the supporting electrolyte is small a modified Eucken equation can be used for calculation of the migration current. The final equation

$$\frac{I_l}{I_d} = \left(1 + \frac{z_1}{z_2}\right)^{2/3} \left(1 + \frac{n_1^\circ}{n_2^\circ}\right)^{1/3} \left(\frac{v}{v_s}\right)^{1/6} \left[M - \sqrt{M(M-1)}\right]$$

where I_l and I_d are limiting and diffusion currents, respectively; z_1, z_2 — charges of ions; n_1°, n_2° — cation and anion transference numbers; v_1, v_s — the kinematic viscosity in the presence and in the absence of a supporting electrolyte; M — the ratio of total anion concentration to the concentration of reduced ion, was confirmed experimentally. [Ad.Hu.]

1074 – The total ionisation of strong electrolytes in concentrated solutions in relation to the hydration of the ions (in Dutch). B. H. van Ruyven (Meksterstraat 2, Deventer, The Netherlands). *Chem. Weekblad*, 55 (1959) 471.

The author compares the ideas of different physical chemists on the dissociation of electrolytes and the hydration of ions. It is stated that the coulombic forces are screened off by the hydration shells. The fact that in very concentrated solutions of NaCl, NaNO₃ and LiCl the water content is too small to form even a primary hydration shell necessitates a very high increase in the hygroscopicity.

This is one of the reasons which leads to the conclusion that electrolytes are only partly ionised in concentrated solutions; and thus the original idea of Arrhenius is still valid. [H.L.Ki.]

1075 – How can the existence of activity coefficients over one be explained? (in Dutch). P. Dingemans (Laboratory of Phys. Chemistry, Julianalaan 136, Delft, The Netherlands). *Chem. Weekblad*, 56 (1960) 445.

In this article the opinions of several well-known electrochemists on this question are given. Then the author gives his own view. He relates the activity coefficient with the extra hydration and electrostatic energy present in concentrated solutions. [H.L.Ki.]

1076 – The connection between electrical potential and free energy for concentration cells with transference. T. Förland and J. Krogh-Moe (N.T.N.F.'s Institut for Silikat-forskning, N.T.H., Trondheim Norway; Svenska Silikatforskningsinstitut, Göteborg, Sweden). *Acta Chem. Scand.*, 13 (1959) 520.

From knowledge concerning transport numbers the chemical changes which occur in a concentration cell when an electrical charge is transported through the cell have been calculated. For the case when the electrolyte is a good conductor and changes in the dipole layers can be neglected, a rigorous correlation between electromotive force and free energy of the components has been derived. [Sta.Bred.]

1077 – The influence of electrolyte and solute on ionic activity (in Swedish). Sulo Kilpi (Chemical Institute, University of Helsinki, Sweden). *Svensk Kem. Tidskr.*, 72 (1960) 178.

Both potentiometric and kinetic measurements can give values of $\log \gamma$, the activity coefficient of HCl from $m \rightarrow 0$ in water-ethanol mixtures with varying proportions, etc. An electrostatic relation is applied to the $\log \gamma$ values and to the B_m term of the Debye-Hückel formula. The dependence of the ionic activity on m can be expressed by taking into account the change of the dielectric constant with m .

The formulae obtained gave the influence of the solvent and electrolyte on the ion activity for uni-univalent electrolytes and was applied to solutions of HCl and alkali chlorides and to the dissociation constant of acetic acid in various water-ethanol mixtures and in alkali chloride solutions. [Sta. Bred.]

1078 – Interprétation théorique du potentiel d'électrodes de carbones adsorbants. R. Vignaud et J. Brenet. *Compt. rend.*, 250 (1960) 1255.

La tension d'une électrode de carbone adsorbant varie en fonction du temps même en milieu dégazé et en absence de toute trace d'oxygène. Ce phénomène est mis en évidence dans des solutions contenant des ions chlorures, ainsi que dans les solutions acides ou basiques. Les auteurs ne pensent pas être en présence d'un système oxydo-réducteur mais d'un système dispersé relevant de la loi de Debye et Hückel.

La tension est alors donnée par

$$\psi = \frac{nz\epsilon}{\epsilon r} \frac{1}{1 + rA\sqrt{I}}$$

(n nombre d'ions adsorbés, N leur nombre à saturation, z leur charge, ϵ la charge élémentaire, ϵ la constante diélectrique, I la force ionique,

$$A = \frac{4\pi e^2}{\epsilon kT}$$

En appliquant la conception de Langmuir, on obtient

$$\psi = \sum \psi_i \text{ avec } \psi_i = \frac{N_i z_i \epsilon}{\epsilon r} \frac{1}{1 + \frac{K'}{Ka}} \frac{1}{1 + rA\sqrt{I}} \times [1 - \exp - (Ka + K')t]$$

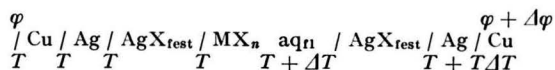
ψ_i potentiel de chaque sorte d'ions adsorbés. K et K' des constantes et a l'activité des ions.

L'expérience donne les mêmes courbes que celles obtenues en calculant l'expression précédente. [J. Des.]

1079 – Über die Kinetik der Phasenbildung von kondensierten Systemen. M. Kahlweit (Max-Planck-Institut f. Physikal. Chemie, Göttingen, Deutschland). *Z. physik. Chem. (Frankfurt)*, 25 (1960) 1. An Hand der Fällung schwerlöslicher Elektrolyte aus wässriger Lösung wird das Problem der Niederschlagsstruktur in Abhängigkeit von den Bildungsbedingungen behandelt und Aussagen über die jeweils gebildete Zahl der Kristalle pro cm^3 gemacht. Diese ist abhängig von der Keimbildungs-, Wachstums- und Alterungsgeschwindigkeit des Niederschlages. Es wird eine quantitative Theorie entwickelt und durch Messungen an AgCl und anderen schwerlöslichen Elektrolyten geprüft. Hier ergibt sich, dass das Kristallwachstum durch Diffusion der Gitterbausteine (Ag^+ und Cl^- z.B.) aus dem Inneren der Lösung zur Kristalloberfläche bestimmt ist. Bei allen anderen schwerlöslichen Elektrolyten (Erdalkalisulfate) ist hingegen der Einbau in das Gitter (Phasengrenzreaktion) geschwindigkeitsbestimmend. Grenzflächenaktive Stoffe können dabei inhibierend aber auch katalysierend wirken (Stabilisierung von kolloidalem BaSO_4 mit Th^{4+}). Zur kontinuierlichen Erzeugung der übersättigten Lösung (etwa an AgCl) wurde eine neue Apparatur entwickelt. Unter der Wirkung eines elektrischen Feldes zwischen zwei Elektroden treten durch eine Kationenaustauschermembran Ag^+ aus dem Anodenraum bzw. Cl^- durch eine Anionenaustauschermembran aus dem Kathodenraum in einen Mittelraum, der zur Aufrechterhaltung der Leitfähigkeit eine geringe Menge indifferentes Leitsalz ($10^{-5} M \text{ NaNO}_3$) enthält. Der gewählte Strom dosiert die Geschwindigkeit der Konzentrationszunahme (dc/dt) an schwerlöslichem Elektrolyt (AgCl). Die Zahl der gebildeten Kristalle ist um so grösser, je grösser dc/dt und je unlöslicher das betreffende Salz ist. [H. W. Nür.]

1080 – Untersuchungen an Thermoketten. R. Haase und H. Schöner (Institut f. physikal. Chemie, Techn. Hochschule, Aachen, Deutschland). *Z. physik. Chem. (Frankfurt)*, 25 (1960) 193.

Gemäss folgendem Schema werden Thermoketten mit jeweils homogenen Konzentrationen in beiden Halbzellen aufgebaut:



Für einen grossen Bereich von Konzentrationen (MX_n) und Temperaturen (verschieden thermostatierte Halbzellen) wurde die E.M.K. = $\Delta\varphi$ für folgende Stoffkombinationen gemessen (Kompensationsmethode): (AgCl , AgBr , AgJ)_{fest}; MX_n aq_{r1} = HCl , NH_4Cl , LiCl , NaCl , KCl , RbCl , CsCl , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 ; HBr , NaBr , KBr ; NaJ , KJ .

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta\varphi}{\Delta T} = E$$

ist die Thermokraft der Zelle. Ihr Anfangswert E_0 (zu Beginn des Experiments, also bei noch homogenen Lösungen, da der Soret-Effekt noch nicht wirksam ist) folgt der Beziehung:

$$E_0 = \Delta\varphi/\Delta T$$

Bei positivem Vorzeichen von E_0 ist somit die wärmere Elektrode der positive Pol. Die Ergebnisse sind ausführlich tabelliert. [H.W.Nür.]

1081 – Metal–solution exchange reactions and adsorption at electrified interfaces. J. O'M. Bockris (John Harrison Laboratory of Chemistry, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pa., U.S.A.). *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, 215 (1960) 1.

The author gives a summary of his investigations in the two fields during recent years. Numerical calculations of the heat of activation on the basis of Eyring's transition-state theory lead to the fundamental conclusion that the transfer of an ion from solution directly to a lattice defect is very improbable, while it seems relatively probable that it forms at first an "adion" (retaining part of its charge and hydration sheath) at the surface, which diffuses into it until it collides with the proper growth site of the metal crystal, where it can be incorporated, losing the rest of its charge and hydration sheath. Transfer of two or more electrons at once seems very improbable, at least for metals with high exchange current density i_0 (i.e. Cu^{2+} will be reduced in two steps, of which $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$ is slow and $\text{Cu}^+ + e \rightarrow \text{Cu}$ is fast). Examples (Ag^+ , Ga^{3+}) of rate-determining surface diffusion of adions is discussed in detail. Profiles for the "adion concentration" (variation of "adion concentration gradient" in the surface with the distance from a growth step) and the distribution of the net current are described. The concept of adions is verified at solid interfaces by investigations with solid and liquid Ga electrodes (only small differences in i_0). At solid Ga surfaces a limiting current due to the surface diffusion rate is found, while at liquid Ga no deviation from the linear overvoltage (η)—log current density (i) relationship is observed. The author tries to give an explanation for the experimental observed increase in surface diffusion flux v_0 with current density i . If v_0 is sufficiently high ($i \gg i_0$), that is at high values of η , the limiting current observed under these circumstances cannot be controlled by the surface diffusion of adions. As normal concentration polarisation in the solution can also be excluded in this case the author suggests the possibility of transfer-controlled limiting currents. They become possible, if one assumes that the transfer coefficient α in the Butler–Volmer equation for the current–tension-relationship is a decreasing function of η for deposition or dissolution at solid electrodes and tends to reach zero for high values of η , which can also be explained on the basis of the transition-state theory. In the reaction path for electrocrystallisation discussed dislocations are involved. In principle there exists also the parallel path of direct two-dimensional nucleation of two particles, but this way is far too slow for real surfaces (dislocation density 10^8 – $10^{11}/\text{cm}^2$). Only at special surfaces (whiskers) may direct nucleation be the preferred path.

In the adsorption section possibilities for the evaluation of a number of parameters (constitution of the double layer, adsorption range and quantity, kind and orientation of adsorbed particles, interactions between them in the interface) by electrocapillary measurements at Hg are reviewed. Interesting suggestions for adsorption measurements at solid electrodes using a tracer method (washing before counting unnecessary) are made. Finally methods for the determination of steady-state of hydrogen adsorption during hydrogen evolution are discussed which are essential for differentiating between the possible reaction paths at different metal electrodes. [H.W.Nür.]

1082 – Über die Anwendung elektrochemischer Methoden in der heterogenen Katalyse. W. Forker (Institut f. Physikalische Chemie u. Elektrochemie, Techn. Hochschule Dresden, Deutschland). *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, 212 (1959) 87.

Es werden grundsätzlich theoretische Ansätze und zu beachtende allgemeine Grundsätze beim Einsatz elektrochemischer Methoden zur Klärung von Problemen der heterogenen Katalyse an

der Grenzfläche Elektrode/Lösung diskutiert. Prinzipiell lassen sich aus elektrochemischen Messungen Aussagen erwarten über die Natur der Elementarprozesse und die Art sowie den Konzentrationsverlauf an der Oberfläche adsorbierter Zwischenprodukte, falls diese definierte elektrochemische Potentiale ausbilden. [H.W.Nür.]

1083 – Elektrochemische Energieerzeugung durch indirekte Brennstoffelemente. E. Justi und A. Winsel (Institut f. Technische Physik, Techn. Hochschule Braunschweig, Deutschland). *Naturwissenschaften*, 47 (1960) 289.

Die Verfasser geben einen Überblick über erzielte Resultate auf diesem Gebiet, welches in den letzten Jahren technische Anwendungsreife erlangt hat. Die Idee des direkten Brennstoffelementes (feste Kohle) ist praktisch nicht durchführbar, vornehmlich wegen der geringen Lebensdauer der Werkstoffe bei der erforderlichen hohen Betriebstemperatur ($> 1000^\circ$). Ausserdem ist zur Aufrechterhaltung der Betriebstemperatur mehr Energie erforderlich als das Element liefern könnte. Ebenfalls unbrauchbar sind die grössere Lebensdauer besitzenden Elemente mit festem Elektrolyt, da sie bei Belastung schnell zerstört werden. Von fundamentaler Bedeutung für die verwendbaren indirekten Elemente (z.B. Knallgaszelle) war die Entwicklung von Gasdiffusionselektroden geeigneter Porosität, so dass möglichst viele Stellen mit der reaktionsfähigen Dreiphasengrenze (Gas–Elektrolyt–Elektrode) entstehen, was Elektrodenpresslinge aus geeigneten Mischungen von Raney- und Carbonyl-Nickelkörnern optimaler Grösse für die H_2 -Seite erreicht wird (D.S.K.-Elektroden). Für O_2 werden D.S.K.-Elektroden auf Ag-Basis hergestellt. Nur die Polarisation der letzteren ist noch nennenswert. Während Ni–D.S.K. für H_2 bei 80° für $i > 700 \text{ mA/cm}^2$ nur um 40 mV vom reversiblen H_2 -Potential abweicht, beträgt die Polarisation der O_2 -Elektrode noch 500 mV für nur 500 mA/cm^2 . Bei einer Dauerbelastung des Elementes mit 100 mA/cm^2 wird eine Spannung von $U = 0.94 \text{ V}$ erreicht, entsprechend einem Wirkungsgrad $\eta = 76\%$ (für $i = 500 \text{ mA/cm}^2$; $U = 0.7 \text{ V}$ und $\eta = 57\%$). Die D.S.K.-Elektroden verleihen dem Element infolge ihrer Gasadsorptionsfähigkeit Akkumulatoreigenschaften und können schnell durch Begasung wieder aufgeladen werden. Dies kann durch Wasserelektrolyse auch geschehen, wofür die mit geringer Überspannung arbeitenden D.S.K.-Elektroden (0.16 V bei $i = 400 \text{ mA/cm}^2$, 23°) sehr geeignet sind. Infolge des hohen Kapillardruckes in den engen Poren sind die in den an die Elektroden angeschlossenen Gasometern gespeicherten Gase komprimiert. Gleichzeitig wird eine Schwerwasseranreicherung erzielt, da der Trennfaktor der nahezu für Wasserstoff reversiblen D.S.K.-Elektrode gross ist. Auch andere Niederdruck- H_2/O_2 -Elemente (bei denen teilweise der flüssige KOH-Elektrolyt durch eine Ionenaustauschermembran ersetzt ist) sowie die Hochdruckzelle nach Bacon (200 at , 200° , da Elektroden weniger aktiv) und ihre technische Anwendung werden besprochen. Erzeugt man H_2 durch katalytische Dehydrierung von mit dem Elektrolyt mischbaren Kohlenwasserstoffverbindungen (z.B. Glykol) an Ni–D.S.K., so lassen sich die dabei gebildeten H_{ad} -Atome gemäss: $H_{ad} + OH^- \rightarrow H_2O + e$ direkt elektrochemisch umsetzen. Man kann so im Zweiphasensystem arbeiten (wesentlich einfacher herstellbare Elektroden) und erhält überdies leichter transportable Elemente. Als O_2 -Elektrode dient eine Luftdiffusionselektrode aus Aktivkohle. Auch Dieselöle, Heptan usw. können nach Solubilisation mit Detergentien so "kalt verbrannt" werden. Besonders geeignet zur "Verbrennung" von Kohlenstoffverbindungen sind Zellen mit Gleichgewichtselektrolyt, d.h. für CO_3^{2-} eingestelltes Hydrolysegleichgewicht und ausserdem eingestelltes Carbonat/Bicarbonat-Gleichgewicht, also konstantes pH trotz OH^- -Verbrauch. Die organische Verbindung (etwa Methanol) wird bei niedriger Temperatur katalytisch dehydriert und liefert die elektrochemisch umsetzbaren H_{ad} -Atome. [H.W.Nür.]

1084 – The influence of the double layer on the kinetics of the proton transfer reactions preceding the electroreduction of some substituted benzaldehydes (in English). Z. R. Grabowski and E. T. Bartel (Dept. of Inorganic Chemistry, University of Warsaw, Poland). *Roczniki Chem.*, 34 (1960) 611.

The comparison of the polarographic kinetic currents of *p*-dimethylamino-, *p*-amino- and *p*-oxybenzaldehyde led the authors to the conclusion that the chemical reaction preceding the electron transfer step can be identified with the proton attachment to the carbonyl group. The reaction differs from the homogeneous one; the shift of the reactive center in the molecule, and the corresponding change in *pK* value, is ascribed to the strong electric field within the double layer. A new effect was found, i.e., the increase of the kinetic current with dilution of the electrolyte. The effect is satisfactorily explained by introducing into the kinetic equations the concentrations of ionic species multiplied by $\exp(-zF\psi/RT)$ where ψ is the potential in the Helmholtz plane against the bulk of solution, calculated from the Stern theory. It appears that some other kinetic current should reveal analogous properties for a heterogeneous process. [Ad.Hu.]

1085 – Application of the hanging mercury drop electrode to the investigation of anodic passivation of mercury (in English). W. Kemula, Z. Kublik and J. Taraszewska (Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland). *Bull. acad. polon. sci.*, 8 (1960) 269.

The anodic passivation of mercury in Cl^- , Br^- , F^- , I^- , SO_4^{2-} and OH^- solutions was investigated by means of a hanging mercury drop electrode. Voltammetric curves were recorded using a polarograph with various concentrations of the anions. The observed curves show minima of two types. In Cl^- , Br^- and F^- solutions a rather small minimum was observed and passivation occurs over a narrow range of electrical tensions. In I^- , SO_4^{2-} and OH^- solutions a broad anodic minimum was recorded. In Br^- two minima were noted. After the second minimum a somewhat larger current was observed. At small concentrations of Cl^- more than one minimum was observed. Taking into account the total quantity of electricity and the electrode surface area it was possible to evaluate the thickness of the calomel layer which in 0.1 N KCl was about 120 Å. Comparing the anodic and cathodic current maxima it was possible to estimate whether the passivation layer adheres to the electrode or diffuses away. Increase of Cl^- concentration caused the majority of the products formed to diffuse away. These observations were supported by the microscopic observations of the electrode during anodic polarization. [Ad.Hu.]

1086 – Standard potentials in aqueous hydrochloric acid solutions containing boric acid (in English). H. Sadek and T. F. Tadros (Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Alexandria University, Egypt). *Z. physik. Chem. (Frankfurt)*, 22 (1959) 179. By comparing the measured standard tension (U_0) of an Ag/AgCl electrode in aqueous HCl with and without certain additions of boric acid (0.1–0.3 moles/liter) at 25° and using the Debye–Hückel equation for U_0 , an ion size parameter $a_0 = 7$ Å for hydrogen ions in solutions containing boric acid was obtained. This indicates a preferential solvation of hydrogen ions by boric acid molecules. Since the variations in U_0 are very small (0.5–1 mV) no change in the dielectric constants is caused by adding boric acid. [H.W.Nür.]

1087 – Correlation of standard electrode potentials with atomic and ionic radii of metals (in English). K. S. Rajagopalan and P. B. Mathur (Central Electrochemical Research Institute, Karakudi, India). *Naturwissenschaften*, 47 (1960) 374. While seeking an atomistic explanation for the arrangement of standard electrode potentials (E_h^0) of metals it was concluded that the electrostatic force between the (free) metal electrons and the positive nucleus determines the ease with which positive ions or electrons can be removed. The force must be generally inversely proportional to the distance, i.e., in this case the difference, between the atomic and ionic radii ($R_a - R_i$). Plotting first this difference and then E_h^0 against a number of metals in order of their increasing electropositivity two strikingly corresponding curves are obtained, with the exception of some polyvalent metals. But generally ($R_a - R_i$) seems to be an important parameter for the reactivity of metals which was until now explained by thermodynamics only. [H.W.Nür.]

1088 – Über Normalpotentiale von Oxydationsprodukten der Chlorogensäure. G. Rummen (Institut f. allgem. Botanik, Univ. Jena, Deutschland). *Naturwissenschaften*, 46 (1959) 140. Durch Redox-Titration in Stickstoffatmosphäre mit Dithionit der durch Polyphenoloxidasen (im Kartoffelgewebe) erhaltenen Oxydationsprodukte der Chlorogensäure konnten drei Redoxsysteme nachgewiesen werden, mit den Normalspannungen E_h^0 : +0.108; +0.160; +0.339 V (S.C.E.) bei pH = 4.02. Die pH-Abhängigkeit von E^0 beträgt 59 mV/pH. [H.W.Nür.]

1089 – Estimating standard oxidation potentials. László J. Csányi (University of Szeged, Hungary). *J. Chem. Educ.*, 37 (1960) 147. It is shown that when the various standard electrical tension values of an element are plotted against the sum of the oxidation numbers of the species which take part in the equilibria, straight lines are obtained, i.e., $E_i^0 = f(\sum n_i)$. The use of this rule, and the Luther–Wilson rule is discussed using chromium as an example. [D.S.Ru.]

1090 – Transference numbers for concentrated aqueous sodium chloride solutions, and the ionic conductances for potassium and sodium chlorides. D. J. Currie and A. R. Gordon (Dept. of Chemistry, University of Toronto, Canada). *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 1751. Transference numbers for concentrated NaCl solutions have been determined by the adjusted indicator technique, the Hittorf values for KCl serving as a reference. The transference numbers and the known equivalent conductances give at once the ionic conductances for the two salts. The marked differences between the values of λ_{Cl} for KCl and NaCl in concentrated solution cannot be explained on the basis of viscosity alone. [D.S.Ru.]

1091 – On the concentration-dependence of the mobility of incompletely dissociated unsymmetrical electrolytes in diffusion. J. M. Creeth and R. H. Stokes (Dept. of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin, U.S.A. and Dept. of Chemistry, University of New England, Armidale, N.S.W., Australia). *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 946.

A solution has been derived for the mobility of 1 : 2 or 2 : 1 electrolytes, taking into account their concentration dependence in terms of incomplete dissociation. For the case, $M_2X \rightarrow M^+ + MX^- \rightleftharpoons 2 M^+ + X^{2-}$, the following expression was developed:

$$\mu = \frac{\mu_1\mu_3(1+\sigma)(1-\sigma) + \mu_1\mu_2\sigma(1+\sigma) + \mu_2\mu_3\sigma(1-\sigma)}{\mu_1(1+\sigma) + 4\sigma\mu_2 + \mu_3(1-\sigma)}$$

where σ indicates the degree of the second dissociation and μ represents the mobility of the ion species. [D.S.Ru.]

1092 – Investigation of the migration mechanism of hydrogen and hydroxyl ions. III. The effect of the composition of ethanol–water mixtures on the conductivity and viscosity of dissolved HCl, KOH, KF and KCl at 5 and 25° (in Hungarian). T. Erdey-Gruz, E. Kugler and J. Hidvégi (Inst. Phys. Chem., Eötvös Univ., Budapest, Ungarn). *Magyar Kém. Folyóirat*, 65 (1959) 114.

Die Äquivalentleitfähigkeiten von in Gemischen aus Äthanol und Wasser gelösten HCl, KOH, KF und KCl wurden in Abhängigkeit von dem Wassergehalt und Temperatur untersucht. Die Leitfähigkeiten von HCl und KOH weisen in Lösungen mit 6 Mol%-igen Wassergehalt Minima auf, während die Leitfähigkeiten der KF und KCl-Lösungen bis zu einem Wassergehalt von 50 Mol% von letzterem praktisch unabhängig sind, bei weiteren Wassergehaltserhöhung nimmt jedoch die Leitfähigkeit zu. Das Produkt aus der Äquivalentleitfähigkeit (Λ) und der Viskosität (η) weist in den HCl, KOH, KF, KCl-Lösungen bei einem Wassergehalt von 90 Mol% ein Maximum auf. In einer HCl-Lösung mit einem 4 Mol%-igen Wassergehalt hat das $\Lambda\eta$ Produkt ein Minimum. Die Temperaturkoeffizienten von Λ und $\Lambda\eta$ weisen in 77–90 Mol%-igen Gemischen Maxima auf. Aus den Ergebnissen kann gefolgert werden, dass das Kraftfeld der Ionen eine voneinander abweichende Wirkung auf die sich im Wasser und Alkohol ausbildende Nachordnung ausübt. Die Solvation der Ionen wird durch die Bildung von Wasser-Äthanol-Assoziaten verändert. Aus der Änderung des Produktes $\Lambda\eta$ sowie der des Temperaturkoeffizienten kann gefolgert werden, dass auch ein $C_2H_5OH \cdot 8 H_2O$ Assoziat gebildet wird, während die Maxima der Viskosität und der Äquivalentleitfähigkeit auf die Bildung eines Assoziates $C_2H_5OH \cdot 4 H_2O$ hinweisen. [Ja.Inc.]

1093 – Beitrag zur Ermittlung der Überföhrungszahlen stark konzentrierter Magnesiumchlorid-lösungen. E. Schmidt (Arbeitsstelle f. Mineralsalzforchung, DAW, Berlin, Deutschland). *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, 211 (1959) 93.

Mittels Spannungsmessungen der Konzentrationsketten, Ag–AgCl/MgCl₂/KCl ges./MgCl₂/AgCl–Ag und Ag–AgCl/MgCl₂/MgCl₂/AgCl–Ag, (Methode nach McInnes und Beattie) wurde die Konzentrationsabhängigkeit des Mg-Ions für das Konzentrationsgebiet $5 \cdot 10^{-4} M$ bis gesättigte MgCl₂-Lösung ermittelt. Durch geeignete Konstruktion der Messzelle wurde der Innenwiderstand klein gehalten, um eine Verfälschung der Resultate bei verdünnten Lösungen auszuschalten. Die Methodik dürfte auch für Überföhrungsmessungen bei anderen Chloriden geeignet sein. [H.W.Nür.]

1094 – Nichtstationäre anodische Strom–Spannungskurven am Nickel. M. Hollnagel und R. Landsberg (Institut f. Physikal. Chemie, Universität Greifswald, Deutschland). *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, 212 (1959) 94.

Die Messungen in Abhängigkeit von Lösungszusammensetzung und Elektrodenvorbehandlung unter Sauerstoffausschluss ergaben für $10^{-2} N$ Ni²⁺-Lösungen Austauschstromdichten (i_0) der Grössenordnung $10^{-9} A/cm^2$. Gl⁻- und OH⁻-Ionen vergrössern i_0 . Versuchsweise wird dies als Anionenkatalyse gedeutet. Der die anodische Nickelauflösung als Nebenreaktion begleitende Bedeckungsvorgang wird durch die Cl⁻-Ionen gehemmt. [H.W.Nür.]

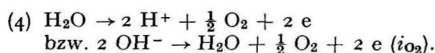
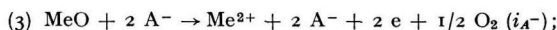
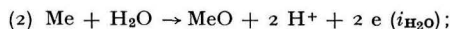
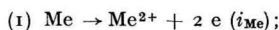
1095 – Über das anodische Verhalten der geschliffenen Eisenelektrode. K. Schwabe (Institut f. Elektrochemie u. Physikal. Chemie, Techn. Hochschule, Dresden, Deutschland). *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, 214 (1960) 343.

Der Vergleich der Untersuchungsergebnisse an Ni- und Fe-Elektroden im Spannungsbereich der Passivierung unter gleichzeitiger ständiger Abschleifung eines Teiles der Passivschicht (Korundspitze) führt zur Entwicklung einer allgemeinen Theorie über die Passivierungskinetik und die verschiedenen Möglichkeiten für den Ablauf des Passivierungsmechanismus.

Jede saubere Metalloberfläche bedeckt sich bei anodischer Polarisation zunächst mit Sauerstoff (Chemisorbiert oder Oxydbildung). Entweder verdrängt nun das Anion der Lösung den Sauerstoff und hebt die Passivierung damit auf oder das ist unmöglich und es kommt schliesslich zur Sauerstoffentwicklung (infolge Wasserzersetzung), wobei gegebenenfalls die Deckschicht verstärkt wird. Zwei Fälle sind denkbar: (a) das Metalloxyd ist ein Ionenleiter (Al, Ta, u.dgl.) und ist nur entsprechend der Wanderung der Fehlstellen stromdurchlässig (Sperrschicht) unter gleichzeitigen Wachstum der Oxydschicht; (b) es hat Halbleitercharakter, d.h. weder Metallionen noch O²⁻-Ionen

wandern in der Schicht; es kommt zur Sauerstoffentwicklung ohne Anlagerung desselben und damit Dickenwachstum der Oxydschicht.

Der Passivierungsvorgang selbst stellt grundsätzlich ein kinetisches Phänomen dar, bei dem aktivierende (1 und 3) und passivierende (2 und 4) Teilschritte mit einander konkurrieren:



4 dominiert, wenn (2) sich infolge Vollbedeckung mit MeO selbst hemmt. Ist jedoch i_{A^-} sehr gross (z.B. mit Cl^-), so kommt es gar nicht zum Anlaufen von 4. Bei Metall mit niedriger Austauschstromdichte i_0 kann wegen der erforderlichen hohen Überspannung (Fe, Co, Ni, Cr) für 1 ($i_{\text{H}_2\text{O}}$) von vorne herein in Konkurrenz zu i_{Me} treten. Je grösser i_0 ist, um so grösser muss für gegebenes Anion (wegen 3) die Passivierungsstromdichte ($i_{\text{H}_2\text{O}}$) sein. Metalle mit grosser Austauschstromdichte i_0 (wie Ag, Zn, Cu, Cd) zeigen wegen der kleinen Differenz $i_{\text{Me}} - i_0$ keine „chemische Passivität“; denn der resultierende Überspannungsbetrag reicht nicht aus, um den Spannungsbereich von 2 zu erreichen, ausser in reinen Laugen. Schleift man die Passivschicht nun ab (V_s = Schleifgeschwindigkeit) so muss $i_{\text{H}_2\text{O}} > i_{\text{A}^-} + V_s$ gelten, um Passivität zu erreichen. Das ist bei Ni (ausser bei Zusatz von Cl^-) der Fall, hingegen bei Fe nicht, für Passivierungsstromdichten bis 300 mA/cm². Auf Grund dieser Vorstellungen konnten auch die ersten quantitativen Näherungsbeziehungen abgeleitet werden. [H.W.Nür.]

1096 – Zur quantenmechanischen Begründung der Tafel'schen Gleichung. St. G. Christov (Lehrstuhl f. Physikal. Chemie u. Elektrochemie, Chem.-Technolog. Institut, Sofia, Bulgarien). *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, 212 (1959) 40.

Mittels der Wigner'schen Korrekturenformeln wird gezeigt, dass die Tafelgleichung unter gewissen Voraussetzungen bei beliebigen Potentialschwellen gilt, wenn die Quanteneffekte klein sind beim Ionenübergang Lösung/Metall bzw. umgekehrt. Der wahrscheinlich bei der Wasserstoffabscheidung bedeutsame Tunneleffekt wird ebenfalls behandelt. [H.W.Nür.]

See also abstracts nos. 1203, 1204, 1257, 1282, 1290, 1291.

2. Apparatus and accessories

1097 – Electrode holder for the work in controlled atmospheres. A. M. Pommer and J. F. Abel (U.S. Geological Survey, Washington 25, D.C., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 31 (1959) 1443.

An electrode holder of methyl acrylate plastic for work in controlled atmospheres is described. A diagram is given and some construction details. [Kl.Gr.]

1098 – Eine Palladium-Membran als Wasserstoffdiffusionsanode. A. Küssner und E. Wicke (Institut f. physikal. Chemie, Universität Münster, Deutschland). *Z. physik. Chem. (Frankfurt)*, 24 (1960) 152.

Metallartige Hydride wie UH_3 katalysieren die Wasserstoffaufnahme durch hydridbildende Metalle (Pd) aus der Gasphase. So wurde eine Wasserstoffdiffusionsanode aus Pd mit UH_3 als Katalysator konstruiert und die vorläufige Belastbarkeitsgrenze zu 70 mA/cm² in 1 N NaOH bestimmt. Diese Stromausbeute, die 25% der berechneten entspricht, vorausgesetzt, dass die Diffusion durch die β -Phase und α -Phase des Palladiums geschwindigkeitsbestimmend ist, wird sich durch Verbesserung des Kontaktes des Katalysators (UH_3) mit der Palladiumoberfläche noch beträchtlich steigern lassen. Derartige Elektroden könnten eine wichtige Rolle bei der elektrochemischen Nutzbarmachung von Gasreaktionen in Brennstoffketten spielen. [H.W.Nür.]

1099 – Potentiostat for electrochemical analysis (in Russian). I. A. Kliatshko, I. D. Labutiev and

V. A. Miltshv (Central Research Institute of Ferrous Metallurgy, U.S.S.R.). *Zavodskaya Lab.*, 26 (1960) 217.

The instrument is designed primarily for anodic dissolution of metals at controlled tension. The instrument consists of a controllable direct current source which polarises the electrodes. The electrode tension is measured by a potentiometer which is connected to an indicator of the equilibrium and regulating mechanism, which controls the polarisation current applied to the electrodes. A block diagram is included in the paper. [Ot.So.]

1100 – Einfache Platinelektrode mit Kunststofftauchüberzug zur O₂-Druckmessung im Blut. H. Bartels, W. Reinhardt und H. Bürger (Physiologisches Institut, Universität Tübingen, Deutschland). *Naturwissenschaften*, 46 (1959) 672.

Eine Platindrahtelektrode wird mit einem Polystyroltauchüberzug (1 bis 10% Polystyrol in CCl₄) versehen. Diese Membran verhindert, dass neben gelöstem auch chemisch (locker) gebundener Sauerstoff (z.B. am Hämoglobin) die Elektrode erreicht. Zur Messung werden 0.5 ml Blut benötigt und der O₂-Gehalt bei -0.55 V (N.C.E.) gemessen. $6 \cdot 10^{-8}$ A entsprechen 100 Torr p_{O_2} . Der mittlere Fehler beträgt ± 0.7 bis 1 Torr. Die Elektrode ist monatelang verwendungsfähig und zeigt über Wochen konstante Eichwerte. Sie wurde bei Messungen von Menschen- und Tierblut erprobt, auch zur O₂-Druckmessung in der Haut. Auch für Dauerversuche in konstant strömendem Blut bzw. im Gewebe ist sie geeignet. Variation des Blutzellgehaltes ist ohne Einfluss, jedoch zeigt sich eine geringe CO₂-Empfindlichkeit (35 Torr CO₂ entsprechen $+1$ Torr Fehlanzeige). [H.W.Nür.]

1101 – Controlled-potential polarographic polarizing unit with electronic scan and linear residual current compensation. M. T. Kelley, D. J. Fisher and H. C. Jones (Analytical Chemistry Div., Oak Ridge National Lab., Oak Ridge, Tenn., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1262.

An improved polarographic polarizing unit has been developed that uses electronic operational amplifiers instead of the conventional electromechanical circuits for the voltage scan and the linear residual current compensation circuits. The use of this polarizing unit is advantageous for high sensitivity polarography. A block wiring diagram is given. The function of the voltage control system, the electronic scan circuit, the electronic linear residual current compensator, and the performance of the electronic controlled polarizing unit is described. Some installation details are discussed. [Kl.Gr.]

1102 – Purification of tetrabutylammonium iodide for polarographic use. L. Silverman and W. G. Bradshaw (Atoms International, A Div of North American Aviation, Inc., Canoga Park, Calif., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 31 (1959) 1672.

5 g of tetrabutylammonium (TBA) iodide are dissolved in 50 ml 1–3 methanol in acetone. The solution is filtered through a filter paper. The filtrate is stored overnight to allow evaporation to ca. 25 ml. 5 ml water are added to precipitate the TBA crystals. The crystals are filtered off and dried in a vacuum desiccator. [Kl.Gr.]

1103 – Über eine selbsttätige Polarisationsspannungstitration mit Wechselstrom. P. Dickens und P. König (Chem. Lab., Mannesmann A.G., Duisburg-Huckingen, Deutschland). *Arch. Eisenhüttenw.*, 31 (1960) 603.

Es handelt sich um eine amperometrische Titration (2 polarisierbare Pt-Elektroden) die nach dem potentiostatischem Prinzip mit konstanter Wechsellspannungsamplitude arbeitet und voll automatisiert ist; denn der im Äquivalenzpunkt als Sprunghafte Änderung einer Wechsellspannungsamplitude messtechnisch wirksam werdende plötzliche starke Anstieg des Polarisationswiderstandes schliesst ein Relais (Schmitt-Trigger), das die Schliessung der Bürette mittels eines Magnetventils bewirkt. Die verbrauchte Menge Titriermittel wird an der Bürette abgelesen. Arbeitsvorschriften für die Untersuchung von Erzen, Schlacken und feuerfestem Material mit dieser Schnellmethode werden angegeben (Komplexometrie von Ca und Mg). [H.W.Nür.]

1104 – Studies on the vibrated dropping mercury electrode. I. The theory of the limiting current and its application to the electrocapillarity. H. Imai, S. Inouye and S. Chaki (Laboratory of Chemistry, Minami College, Hiroshima University, Japan). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32 (1959) 994.

An expression has been derived for the increase of the polarographic limiting current when the dropping mercury electrode is vibrated by the application of an a.c. field between two platinum electrodes situated on opposite sides of the capillary (an arrangement previously described: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31 (1958) 767). It was shown that the increase of the current depends, *inter alia*, on the charge of the mercury-solution interface and is zero at the electrocapillary maximum. Measurement of the value of the electrocapillary maximum in 0.1 M KCl, using this effect, gave a figure which was in good agreement with Grahame's result. [H.H.Ba.]

1105 – Studies on the vibrated dropping mercury electrode. II. Electrocapillary characteristics of

the current-voltage curve. H. Imai, S. Chaki and S. Inouye (Laboratory of Chemistry, Minami College, Hiroshima University, Japan). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33 (1960) 296.

The vibrated dropping mercury electrode was previously proposed (see preceding abstract) as a means of increasing the sensitivity of polarographic determinations, since the limiting current obtained, i_l , is greater than the polarographic diffusion current at the dropping mercury electrode, i_d . The ratio i_l/i_d was nearly independent of depolarizer concentration for Hg^{2+} and Cd^{2+} in 0.1 M KCl and for Tl^+ in 0.1 M KNO_3 , but varied considerably with concentration for Ni^{2+} and Zn^{2+} in 0.1 M KNO_3 ; the latter effect was ascribed to the effect of Zn^{2+} on the surface charge density of the electrode. Progressive addition of surfactants (gelatin, methyl cellulose, polyoxyethylene lauryl ether) lowered the ratio i_l/i_d to a value of unity; the effect of octyl alcohol was complicated by the adsorption/desorption of the alcohol within the potential range studied. Various vibration rates and the effect of vibration on polarographic maxima were studied. The rate of flow of mercury affected the results near the electrocapillary maximum. [H.H.Ba.]

1106 – Synchronisation of the rate of dropping of drops of mercury and electrolyte in a flow-through drop electrode (in Czech). V. Vojř (Institute of Organic Syntheses, Pardubice, Czechoslovakia). *Chem. Listy*, 54 (1960) 608.

A simple arrangement is described for regularly tearing off electrolyte drops in the flow-through drop electrode. Tearing off is carried out by contact with the level of liquid under the mouth of the capillary electrode. An apparatus for the continuous analysis of gases using this arrangement is also described. [Ot.So.]

1107 – Rapid purification of tetrabutylammonium iodide for polarographic use (in Polish). J. Paściak (Research Laboratory, Chemical Works, Oświęcim, Poland). *Chem. Anal. (Warsaw)*, 5 (1960) 657.

A rapid procedure for tetrabutylammonium iodide purification is described, which is based on crystallization from benzene–dimethylformamide (10:1) mixture. For this purpose 5 g of crude tetrabutylammonium iodide is added to 50 ml of boiling benzene. After dissolution 5 ml of dimethylformamide should be added and the solution cooled. Crystals which separate should be filtered off, washed with 5 ml of benzene–dimethylformamide mixture, and dried under reduced pressure (<5 mm Hg) at a temperature less than 60° . [Ad.Hu.]

1108 – Micro range iodometry by combining precision null-point potentiometry and electrolytic generation of iodine. H. V. Malmstadt and H. L. Pardue (Dept. of Chemistry and Chem. Eng., University of Illinois, Urbana, Ill., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1034.

The accurate determination of hydrogen peroxide, iodate, arsenic(III) is possible without the use of standard iodine and thiosulfate by applying the method described in this paper. A new precision null-point potentiometric technique with electrolytic generation of iodine is elucidated. Oxidants (or reductants) are reacted with an excess of iodide (or iodine) to liberate (or consume) an equivalent amount of iodine and the change in iodine is measured by the null-point technique. Oxidants or reductants can be determined in concentrations equivalent to 0.5–5 p.p.m. of iodine with an accuracy and reproducibility better than 0.02 p.p.m. of iodine. A block diagram of the null system, a drawing of the generating cell and the wiring of the constant current source are given. The procedure for the anions named above is described in detail. The equations for the determination are evaluated. [Kl.Gr.]

1109 – Potentiometric behavior of a silver-plated platinum microelectrode pair. R. B. Hanselman, G. H. Schade, Jr. and L. B. Rogers (Union Carbide Plastics Co., River Road, Bound Brook, N.J., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 761.

Two microelectrodes of different sizes can be used to produce a derivative-type peak suitable for detection of the equivalence-point in an iodide titration. The peak is shown to be due to differences in stress corrosion at the two electrodes. The microelectrodes are constructed from platinum wire. The preparation of the electrodes is described in detail. The electrodes are plated with a ca. 6-micron silver layer from a cyanide solution of silver nitrate. A saturated calomel comparison electrode is used in this investigation. The tensions during the titration of silver nitrate with 0.1 and 0.01 M sodium iodide in a nitrogen atmosphere are measured with a Beckman Zeromatic pH-meter. Figures showing the tension changes (peaks) are given and the electrode reactions and polarization are discussed with respect to the thermodynamical equations. [Kl.Gr.]

1110 – Sur une électrode de comparaison utilisable en bains de sels oxygénés à haute température. J. Hesson, C. Desportes et M. Darcy. *Compt. rend.*, 251 (1960) 1630.

L'électrode présentée ici est une électrode de comparaison pour hautes températures (700 – 1700°) qui remplace l'électrode platine/oxygène, inutilisable dès 1000° (corrosion du métal). L'électrode décrite est constituée de la demi-chaine Pt/O_2 (1 atm)/ $ZrO_2 + CaO$ (bain)/...

Le contact électrique intérieur est réalisé avec la limaille de platine. La zircone commerciale (stabilisée à la chaux) sert de gaine. Les auteurs montrent que sous réserve que les ions du bain ne puissent pas migrer dans la zircone, l'électrode prend la tension du système: $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{O}^{2-}$. A 1200°, dans le métasilicate de sodium, la tension ainsi obtenue est reproductible à 5 mV près, il revient à l'équilibre à 1 mV près moins d'une minute après une rupture du circuit. Enfin il a été vérifié que la courbe $U = F(I)$ est une droite jusqu'au point 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 18 mV.

Comme pour toutes les électrodes à oxygène gazeux le fonctionnement de cette électrode nécessite la présence d'ions O^{2-} dans le bain. [J.Des.]

1111 – The properties of the platinum powder electrode in the system $\text{Cl}_2\text{--Cl--H}_2\text{O}$ (in Polish). W. Tomassi, H. Jankowska and A. Lutze-Birk (Dept. of Physical Chemistry, Politechnika, Warsaw, Poland). *Przemysł Chem.*, 39 (1960) 418.

The behaviour of a powder electrode composed of platinum black with a platinum wire contact was examined in an aqueous solution of potassium chloride in the absence and presence of chlorine. The characteristics of the platinum powder electrode are different from that of the platinum wire electrode, and its behaviour is rather similar to that of the powdered activated carbon electrode. The mechanism of the electrode processes is different for the powder electrode from that of the wire electrode and probably occurs without the adsorption stage. [Ad.Hu.]

1112 – Storing the electrical tension standards at the I.E.N.G.F. (in Italian). R. Marenesi and M. Careggio ("G. Ferraris" Electrotechnical Institute, Turin, Italy). *Ricerca sci.*, 29 (1959) 2314.

Measurements of electrical tension standards are carried out in the "G. Ferraris" Italian Electro-technical Institute. The storage as well as the checking of such standards has to be performed with a high degree of accuracy. The heating control ($\pm 0.02^\circ$) devices and the measuring apparatus are widely illustrated. Some results obtained are shown. [Fr.Pan.]

1113 – The use of high speed digital computers for the least squares calculation of complexity constants. James Sullivan, Jan Rydberg and William Miller (Chem. Div. and Applied Mathematics Div., Argonne National Laboratory, Lemont, Ill., U.S.A.). *Acta Chem. Scand.*, 13 (1959) 2023.

Some general aspects are given of the calculation of stability constants for mononuclear complexes by means of a weighted least squares technique. Computer (the IBM 704, and the GEORGE) programs are developed for the treatment of solvent extraction and potentiometric titration data. The results of the use of these programs are compared in a number of examples with results of earlier (usually graphical) calculations. [Sta.Bred.]

1114 – Arrangement for the determination of electroconductivity and composition of solutions (in Russian). V. I. Yermakov (D.I. Mendeleev Institute of Chemical Technology, Moscow, U.S.S.R.). *Zavodskaya Lab.*, 26 (1960) 229.

An arrangement has been designed for measuring the electroconductivity of solutions the concentration of which varies during the experiment. It includes three main parts: an arrangement for diluting the solutions, the measuring circuit and a potentiometer for registering the results of the measurements. The diluting arrangement consists of a vessel surrounded by an induction coil, and is closed by double-bored plug with two tubes: through one of these the solvent is added from a Mariotte bottle and through the second surplus liquid is drawn off by suction. The tubes are so arranged that the volume of liquid in the vessel remains constant. Concentrations are then calculated from the known volume, the rate of adding solvent and time. The variation of electroconductivity of the solution being diluted causes variation in the amplitude of the vibrations of the generating current in the coil, which are finally registered by the potentiometer. [Ot.So.]

1115 – Electrode-less measurement of resistance of electrolytes (in Italian). B. Iavagnino and B. Alby ("G. Ferraris" Electrotechnical Institute, Turin, Italy). *Ann. chim. (Rome)*, 49 (1959) 1272.

An apparatus is described for conducting resistance measurements on electrolytes without using electrodes in order to avoid polarization phenomena. The solution practically constitutes a turn distributed around a toroidal transformer dipping in the solution. The current is linked with another differential transformer, so that the resistance of the solution may be directly compared with a standard.

Low frequency measurements can be performed as well, in which case, if electrodes are used electrolysis phenomena should appear. [Fr.Pan.]

1116 – Expansion of Nakano's results on high frequency titration using the resistance-type instrument (in English). S. Toyoda (Shigengijutsu-Shikenjo Resources Research Institute, Kawaguchishi, Saitama, Japan). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33 (1960) 504.

The work of Nakano (*J. Chem. Soc. Japan*, 75 (1954) 776) included theoretical treatments for condenser and coil-type high-frequency titration instruments as well as experiments with a

resistance-type instrument. The latter contains a variable resistance which does not figure in the equivalent circuits used in connection with the other instruments. The present work concerns itself with calculations based on an equivalent circuit containing a variable resistance. [H.H.Ba.]

1117 – Electronic potentiostat for electrochemical investigations (in Russian). A. K. Samilin and E. S. Sidash (Ukrainian Research Institute for Pipes). *Zavodskaya Lab.*, 26 (1960) 223.

An instrument is described which is suitable for keeping constant or for varying in a predetermined manner the electrical tension on the clamps of an electrolytic vessel which is to be used in coulometric titrations, anodic dissolution of metals, investigation of intercrystallite corrosion, etc. Detailed wiring diagrams are given in the original paper. [Ot.So.]

1118 – Optimal staining conditions for the quantitative analysis of human serum protein fractions by cellulose acetate electrophoresis. C. J. Brackenridge (Biochemistry Dept., Royal Perth Hospital, Perth, Western Australia). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1353.

The optimal conditions for staining with Lissamine green on cellulose acetate have been elucidated as a basis for the quantitative electrophoretic analysis of five major human serum protein fractions. The effects of pH on dye elution, and of pH, ionic strength, staining time and staining temperature on dye uptake are examined and applied to the measurement of dye-binding capacities of five plasma proteins. See also next abstract. [Kl.Gr.]

1119 – Optimal fractionation conditions for the quantitative analysis of human serum protein fractions by cellulose acetate electrophoresis. C. J. Brackenridge (Biochemistry Dept., Royal Perth Hospital, Perth, Western Australia). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1357.

Several variables affecting the electrophoretic separation of human serum protein fractions on cellulose acetate have been studied and optimal conditions have been deduced. The choice of buffer, and the effect of ionic strength, pH and volume of buffer, length of the membrane, position of serum application, voltage and running time are shown to influence the overall migration of the pattern and separation of the protein bands. A complete procedure has been evaluated for the quantitative analysis of five fractions to yield results in $5\frac{1}{2}$ h. See also preceding abstract. [Kl.Gr.]

1120 – Microelectrophoresis on cellulose acetate membranes. B. W. Grunbaum, P. L. Kirk and W. A. Atchley (Cancer Research Inst. and Dept. of Medicine, University of Calif. Med. Center and School of Criminology, Berkeley, Calif., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1361.

Cellulose acetate is tested as a supporting medium in a new microelectrophoresis apparatus. After special preparation of the film the membrane is wetted with Veronal buffer at pH 8.6. Samples of approximately 0.05 to 0.5 μ l are placed on the membrane. 100 V are applied for periods from 90 to 120 min. After the separation the films are dried at 100° for 5 min. The staining dye is Ponceau S. There is no visible change in staining intensity between 2 min and 1 h. The membrane is in 5% acetic acid until the background is clear and dried at 100°. A number of serum samples have been processed in the apparatus to test the procedure. [Kl.Gr.]

1121 – Simple electrophoresis arrangement for various applications (in Czech). M. Štastný and E. Nováková (Laboratory for the Metabolism of Proteins, Charles University, Prague, Czechoslovakia). *Chem. Listy*, 54 (1960) 850.

The arrangement may be used for orientative as well as routine electrophoresis with decreased separation times. The electrodes are placed in two shallow vessels of glass or polyvinylchloride measuring 105 × 75 × 65 mm. The vessels are filled with sponge blocks. The sponges are then saturated with buffer solution and platinum wires are stuck into them. When using paper or agar carriers in the electrophoresis these were pressed directly into the sponge. [Ot.So.]

1122 – Circular instrument for the evaluation of results of electrophoresis of blood serum on paper (in Czech). O. Quadrat (Central Laboratory, Bulovka Hospital, Prague, Czechoslovakia). *Chem. Listy*, 54 (1960) 851.

A logarithmic circular slide rule is described, consisting of a circle and two rings rotating on a common axis. The circles carry logarithmic scales, giving the extinction of dyes eluted from protein fractions, percentage of relative protein content of the fractions and g% of protein in the fraction. Reading is facilitated by a pointer which also rotates around the common axis. [Ot.So.]

1123 – Starch electrophoresis. I. Starch block electrophoresis. H. Bloemendal (Dept. of Biochem., The Neth. Cancer Institute, Amsterdam, The Netherlands). *J. Chromatog.*, 2 (1959) 121.

After emphasising the advantages of starch as a supporting medium, various methodological aspects of starch block electrophoresis are considered in detail: apparatus; electrode vessels;

preparation of starch; insertion of the protein mixture; typical working conditions for various substances; influence of temperature; location of substance; cutting; elution; protein and nucleic acid determination; correction for electroosmosis. Practical applications are reviewed under the following titles: (a) protein and protein hormones; (b) enzymes; (c) ribonucleoproteins and nucleic acids; (d) proteins from cell fractions. Possible causes of poor separation are considered and discussed. [L.Gi.]

1124 – Electrodes for continuous electrophoresis (in Italian). F. Savoia (Lab. terapia sperm. A. Bruschettini, Genoa, Italy). *Ann. chim. (Rome)*, 50 (1960) 952.

In continuous paper electrophoresis a uniform electric field is rarely obtained. A simple, home-made electrode is briefly described (one platinum wire or three graphite cylinders) which overcomes this difficulty. In the electrode cell the continuous flowing of the electrolyte can be regulated. [Fr.Pan.]

See also abstracts nos. 1205, 1258, 1292, 1301.

3. Polarography

1125 – Measurement of half-wave potentials with cylindrical electrodes. E. Morgan, J. E. Harrar and A. L. Crittenden (International Business Machines Corp., Poughkeepsie, N.Y., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 756.

Cylindrical electrodes are most suitable for the measurement of oxidation tensions of ions in which mass transfer is diffusion-controlled. Current-tension relationships are only slightly different from those obtained by assuming linear diffusion at small times of electrolysis. The mathematical relationships are evaluated and the observed formal oxidation tensions of hexacyanoferrate(II) in various concentrations of KCl and those of iodide, bromide and bromine in sulfuric acid are measured and compared with the literature values. Experimental data are given. [Kl.Gr.]

1126 – Simultaneous polarographic determination of lead and azide ions of lead azides in aqueous media. J. I. Bryant and M. D. Kemp (U.S. Army Eng. Research and Devt. Lab., Fort Belvoir, Va., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 758.

A polarographic method is developed for the determination of the lead and azide ions of lead azide in aqueous solutions at safe low concentrations. The analysis can be made in a fraction of the time required by classical methods. The electrode reaction of the azide ion is: $\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^+ + \text{e}^-$; $\text{Hg}^+ + \text{N}_3^- \rightarrow \text{HgN}_3$. Electro-analysis is carried out in a conventional H-cell at 25° with a saturated Hg-Hg sulfate comparison electrode since chloride interferes. The dropping mercury electrode is of the usual type. Deaeration is carried out with nitrogen or hydrogen. 0.1 M potassium nitrate acts as supporting electrolyte with Triton X-100 as the suppressor at a cell concentration of 0.002%. The azide is destroyed by saturated ceric ammonium sulfate solution after electrolysis. Determinations are made of solutions of $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ from 10^{-3} to $2 \cdot 10^{-4}$ N. The standardizing of the polarographic method by gravimetric determination of the azide is described. The dependence of the diffusion current of the azide and lead ions on time and storage conditions is studied. The accuracy is within 1%. [Kl.Gr.]

1127 – Polarographic determination of technetium and ruthenium radionuclides in fission products.

D. L. Love and A. E. Greendale (Analysis and Standards Branch, Chem. Technology Div., U.S. Naval Radiological Defense Lab., San Francisco 24, Calif., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 780. The fission product sample containing an equilibrium mixture of Mo-99 and Tc-99 is evaporated to dryness and exactly 1 ml of a supporting electrolyte of 1 M sodium citrate and 0.1 M sodium hydroxide is added. The solution is transferred to the cell which is described in the paper and -1.55 V vs. S.C.E. are applied. The drop time should be 4 sec. A 3-min fraction of the drops containing the amalgam formed during electrolysis is collected and washed. The mercury is dissolved in 1 ml conc. nitric acid and the activity is assayed in a sodium iodide-thallium crystal well counter. The counting data are evaluated in the paper. The parameters in the analysis are studied and discussed. [Kl.Gr.]

1128 – Indirect polarographic determination of amino acids by the copper phosphate method. W. J. Blaedel and J. W. Todd (Chemistry Dept., University of Wisconsin, Madison, Wis., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1018.

The optimum amino acid concentration in this method is about $0.0002\ M$. A measured portion of the sample is transferred to a 100 ml volumetric flask, 2 drops of phenolphthalein are added and neutralized with NaOH or sulfuric acid. Water is added to about 70 ml and 10 ml conc. borate buffer, and 10 ml of copper phosphate reagent. The solution in the flask is then diluted with water to the mark and shaken. After $1/2\ h$ two 35 ml portions are centrifuged and 25 ml aliquots are taken without disturbing the precipitate and combined with 5 ml $1.1\ M$ EDTA reagent in 125 ml bottles. 3 drops of 0.5% gelatine are added and an adequate portion is placed in the H-cell, deaerated and polarographed. The copper-EDTA complex has a half-wave value of $-0.4\ V$. The diffusion current is proportional to the content of amino acids after correction for the blank solution. The completeness of the reaction as a function of the pH is studied. The reaction of copper phosphate with other substances and interfering factors are investigated. [Kl.Gr.]

1129 – Direct titration of potassium with tetraphenylborate. D. L. Smith, D. R. Jamieson and P. J. Elving (University of Michigan, Ann Arbor, Mich., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1253. The electroactivity of tetraphenylborate (TPB) is used for the amperometric titration of potassium. TPB gives two anodic voltametric waves at a graphite electrode in aqueous solutions. The procedure is applied to the direct determination of potassium in silicates and other refractory samples after hydrofluoric acid dissolution and fuming. The potassium concentration should be at least $0.2\ mg/ml$. Volumes of 25–100 ml are convenient. An impregnated electrode-graphite electrode is used as the cathode. A fresh electrode surface is prepared before each run. Complete wetting of the electrode is ensured by dipping it into Triton X-100. A sodium chloride calomel electrode is used as the comparison electrode. The content of sodium acetate should be about $0.25\ M$ and the pH should be about 5. Correction is made with acetic acid. The effect of pH and storage time of the TPB solution is studied. The average error of the method is 0.82%. Five N.B.S. samples are taken as examples for the amperometric determination of potassium. [Kl.Gr.]

1130 – Determination of molybdenum in nitrilotriacetic acid medium by derivative polarography. D. L. Manning, R. G. Ball and O. Menis (Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1247. A supporting electrolyte composed of $0.15\ M$ nitriloacetic acid at a pH of 3.0 is utilized for the determination of molybdenum by derivative polarography. The method is applicable to the determination of molybdenum in thorium oxide samples which also contain uranium. Cr(VI), Cu(II), Sn(IV) and Ni(II) interfere. Three waves of Mo occur at half-wave values of -0.22 , -0.35 and $-0.48\ V$ vs. S.C.E. A wave at $-0.65\ V$ is caused by the reduction of Mo(V). None of the waves is reversible. The Mo content is determined by use of a standard calibration curve or by the method of standard addition. The effect of pH and NTA content is studied. The precision of the method is about 6%. [Kl.Gr.]

1131 – Polarographic determination of terephthalic acid in mixtures of phthalic acid isomers. M. E. Hall and R. C. McNutt (The Chemstrand Corp., Decatur, Ala., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1073. A polarographic procedure is described for the determination of terephthalic acid at concentration levels as low as 0.1% . For terephthalic acid concentrations less than 1% a $0.5\ g$ sample is weighed into a 50 ml beaker, 10–15 ml of $1.0\ M$ LiOH are added and the solution stirred until the sample dissolves. The solution is then transferred to a 25 ml volumetric flask and diluted to the mark with $1.0\ M$ LiOH solution. A portion is transferred to the polarographic cell and deaerated with an inert gas. The polarogram is recorded between -1.7 and $-2.1\ V$ vs. S.C.E. The amount of terephthalic acid is calculated from a calibration curve. [Kl.Gr.]

1132 – A polarographic study of organic peroxides. E. J. Kuta and F. W. Quackenbusch (General Foods Corp., 555 South Broadway, Tarrytown, N.Y., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1069. The polarographic behavior of 23 commercial organic peroxides is studied. The compounds have the following functional peroxide groups: hydroperoxides; peroxy acids; peroxyesters; six-membered bicyclic peroxides; diacyl peroxides; and ketone peroxides. The peroxides are separated into five groups. A linear relationship exists between diffusion current and concentration for all the compounds except peroxyacetic acid and peroxybenzoic acid. A Sargent Model XXI polarograph is used in this investigation. A mercury pool anode serves as the unpolarisable electrode. A mixture of equal volumes of benzene and absolute methanol with lithium chloride ($0.3\ M$) is used as the supporting electrolyte. Methylene blue and ethyl cellulose act as maximum suppressors. The concentration of the peroxide which is investigated in the polarographic cell is $1\ mM$. The effect of suppressors and solvents is studied. A table of the half-wave values is given. [Kl.Gr.]

1133 – Polarographic determination of metal driers in a non-aqueous solution. E. J. Kuta (General Foods Research Center, Tarrytown, N.Y., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1065.

0.025–0.05 g of metal drier is weighed into a volumetric flask. The sample is dissolved in a solution of 0.3 *M* sodium acetate in benzene–methanol (1 : 1) and diluted to 50 ml with the mixture. A portion is deaerated in a polarographic cell, mercury for the mercury pool anode is added and deaeration is continued for 1 min. The nitrogen is presaturated with the solvent. The polarogram is recorded between 0 and 2 V vs. a mercury pool anode. The wave height is corrected for the blank. The metal concentration is calculated from a calibration curve obtained under the same conditions using a drier with known metal content. Results for the analysis of cobalt, copper, iron, lead, manganese, nickel and zinc driers are given. [Kl.Gr.]

1134 – Cathodic polarographic wave of trivalent arsenic in alkaline media. W. B. Swann, J. F. Hazel and W. M. McNabb (Dept. of Chemistry, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pa., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1064.

Trivalent arsenic gives a polarographic wave in a supporting electrolyte of lithium chloride–lithium hydroxide. The wave is irreversible but is well-defined and proportional to the concentration of As. A Leeds and Northrup Electrochemograph Type E is used for this investigation with a silver–silver chloride comparison electrode. The supporting electrolyte has a pH of 12 and consists of 0.1 *M* lithium chloride and 0.01 *M* lithium hydroxide. The reduction starts at about –1.75 V and the limiting current appears at –2.0 V. The effect of pH and As concentration is studied. [Kl.Gr.]

1135 – Polarographic determination of tin in stannic oxide. S. L. Phillips (Dept. of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, Wis., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1062.

The tin content in stannic oxide is determined by dissolving the oxide in 57% hydroiodic acid in a rotating Carius bomb at a temperature between 110 and 130°. The dissolution time is about 10–20 min. After cooling, the contents of tube are the transferred to a beaker containing *ca.* 2 ml conc. hydrochloric acid and washed with 1 : 1 hydrochloric acid. The solution is then transferred to a 50 ml volumetric flask and made up to the mark with 1 : 1 acid. An appropriate portion is pipetted into a 50 ml volumetric flask containing 2 ml of 70% perchloric acid. 5 drops 0.5% gelatine are added and the solution diluted to the mark. An aliquot is transferred to the polarographic cell, 7.6 g (for 25 ml solution) ammonium iodide are added and deaerated with nitrogen. The polarographic wave starts at about –0.4 V vs. S.C.E. The tin content is determined from a calibration curve made with known amounts of tin. For samples up to 20 mg a supporting electrolyte of 1 *M* hydrochloric acid, 4 *M* ammonium chloride, and 2–5 mg of ascorbic acid is used. The effects of iodide, pH, gelatine, phosphate and ascorbic acid are studied. [Kl.Gr.]

1136 – Etude polarographique de quelques cyclohexanones- α -chlorées. Dang-Quoc-Quan (Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, Paris 5e, France). *Compt. rend.*, 251 (1960) 2927.

La chloro-2-cyclohexanone et la dichloro-2-2-cyclohexanone ainsi que les isomères 2,6 *cis* et *trans* ont été étudiés dans l'eau, dans le dioxane 75% et dans le diméthylformamide (DMF). Les polarogrammes indiquent une hydratation du groupe carbonyle, dans l'ordre *trans* > *cis* > géminée > monochlorée. Dans l'eau (pH 6) le dérivé monochloré est caractérisé par deux vagues: la première $E_{1/2} = -1.06$ V/E.C.S. et correspondant à une réduction localisée sur l'halogène, la seconde ayant lieu à la même tension que pour la cyclohexanone. Les dichlorocyclohexanones sont plus réductibles: les tensions de demi vague sont respectivement –0.89 V, –0.74 V et –0.25 V/E.C.S. (pH 7) pour les isomères *cis*, *trans* et gem. Ce dernier possède en outre une seconde vague à –1.20 V/E.C.S. L'auteur signale le caractère cinétique de ces vagues en milieu aqueux, caractère qui serait lié à une tendance à l'hydratation. La différence entre les isomères *cis* et *trans* tient à leur hydratation plus qu'à leur facilité propre de réduction car dans le diméthylformamide les deux polarogrammes sont très voisins bien que fortement atypiques. [Bad.Lam.]

1137 – Amperometric determination of glucose, fructose and saccharose at zero applied potential. E. Michalski, K. Czarnecki and M. Ignaczak (Inorg. Chem. Dept., University of Lodz, Poland). *Talanta*, 5 (1960) 137.

An indirect amperometric determination of mg quantities of glucose, fructose and saccharose has been developed. The sugars were oxidised with a 2-fold excess of 0.1 *N* solution of cerium(IV) perchlorate in 1 *N* perchloric acid medium at 60°. The time of heating was 45–50 min. After cooling the excess oxidant was titrated with 0.15 *N* sodium oxalate solution. The end-point was determined amperometrically. During the titration the solution was stirred vigorously. Platinum wire electrodes were used. The potential difference applied to the electrodes was 50 mV. The μ A deviations of a $7.8 \cdot 10^{-8}$ A/scale galvanometer were plotted against the volume of the titrant, the breaking-point of the curve corresponding to the equivalence-point. In a series of determinations the mean deviation from the mean % error amounted to about 0.2% for several mg quantities of sugar. [Ja.Inc.]

1138 – Determination of lead, cadmium and zinc ions in large excess of indium ion using the alternating current polarograph. T. Takahashi and H. Shirai (Inst. Ind. Sci., University of Tokyo, Japan). *Talanta*, 5 (1960) 193.

Lead, cadmium or zinc ions can be determined in the presence of a large excess of indium ion without removal of excess indium and dissolved oxygen by means of the alternating current polarograph using nitric acid or phosphoric acid solutions as supporting electrolytes. In 1 M phosphoric acid solution indium is present as the $[\text{In}(\text{HPO}_4)]^{n+}$ soluble complex and in nitric acid solution as the $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ aquo-complex; these complexes cause the disappearance of the indium wave. An irreversible reduction wave for indium appears at -0.6 V vs. N.C.E. in ammonium nitrate solution (pH 2) but this disappears when the solution is acidified by nitric acid. [Ja.Inc.]

1139 – The application of the cathode ray polarograph to the analysis of explosives. III. Simultaneous determination of nitroglycerine and dinitroglycol. J. S. Hetman (Southern Instruments Ltd., Camberley, Surrey, Great Britain). *Talanta*, 5 (1960) 267.

A polarographic method for the determination of nitroglycerine (NG) and dinitroglycol (EGDN) in mixtures is described.

Procedure: Introduce 0.5 g of the sample (consisting mainly of ammonium nitrate and sodium chloride) into a 50 ml flask, shake with 25 ml methanol and make up to the mark with water. Transfer 1 ml to a 10 ml flask, make up to the mark with basic electrolyte (10 ml of N KCl, 50 ml of 2 N NH_4Cl and 40 ml of water) and after deaerating record the polarogram on a 5 ml aliquot. Record the NG wave and the first EGDN wave with a starting tension of -0.15 V and the two EGDN waves with a starting tension of -0.3 V. The concentrations of NG and EGDN can be obtained from calibration graphs prepared from synthetic samples.

The mechanisms of the reductions involved are discussed.

[Ja.Inc.]

1140 – The mechanism of the polarographic reduction of kotarnin (in Hungarian). K. Györbiró (Inst. Inorg. Chem., Techn. University, Budapest, Hungary). *Magyar Kém. Folyóirat*, 66 (1960) 408.

Es wurde auf Grund weiterer Untersuchungen des polarographischen Verhaltens des Kotarnins und einiger Kotarnin-Derivate in verschiedenen Lösungsmitteln (Äthylalkohol, Dioxan, Wasser) und bei verschiedenen pH-Werten, für die polarographische Reduktion des Kotarnins ein neuer Reduktionsmechanismus aufgestellt. Nach diesem ist das Kotarninium-Kation die polarographisch aktive Form, das an der Quecksilber-Tropfelektrode in saurer Lösung in einer einzigen 2-Elektronen-Stufe und in neutralem und alkalischem Medium in zwei Stufen mit je einem Elektronen-übergang zu Hydrokotarnin reduziert wird. In Abwesenheit von organischen Lösungsmitteln in wässriger Lösung können sich die Stufen infolge der stärkeren Adsorptionskräfte und der geringeren Löslichkeit verzerren. Bei diesem Reduktionsmechanismus muss die Teilnahme undissoziierter Kotarnin-Moleküle im Elektrodenprozess nicht angenommen werden, und die Gegenwart der Aminoaldehyd-Form des Kotarnins ist demnach nicht polarographisch bewiesen zu betrachten. Diese letztere Feststellung entspricht auch den Ergebnissen der sonstigen neueren Forschungen bezüglich der Tautomerieverhältnisse des Kotarnins.

[Ja.Inc.]

1141 – A rapid and simple method for the determination of alkaloids and potassium. C. W. R. Phaff (Pharm. Laboratory, State University, Utrecht, The Netherlands). *Pharm. Weekblad*, 95 (1960) 517.

The article begins with a very detailed review of the different procedures given in the literature for determinations making use of the reagent tetraphenylborate (TPB). The author then describes the procedure which he used for determining potassium, morphine, reserpine and papaverine. The solution is brought to a pH between 5 and 7. An excess of TPB is added and after some time the precipitate is filtered through a G-4 crucible and washed with a minimum quantity of water. The precipitate is dissolved in acetone and titrated with silver nitrate. Biamperometry (dead-stop) is applied for the indication of the end-point. Except for small amounts (less than about 0.01 mM) the agreement is good.

The article ends with an explanation of the indication method. 88 references are given.

[H.L.Ki.]

1142 – Polarographic methods and their applications to food analysis (in German). H. Woggon (Nutrition Institute, Potsdam-Reizbrücke, Germany). *Ernährungsforsch.*, 5 (1960) 119.

Review of the application of polarographic analysis to foods.

1143 – Polarographic determination of boron: application of the cathode-ray polarograph for the mannitol-sulfite system (in Italian). G. F. Reynolds and E. A. Terry (Chem. Inspectorate, Ministry of Supply, London, Great Britain). *Ann. chim. (Rome)*, 50 (1960) 177.

Two polarographic steps are obtained in solutions of boric acid in the presence of mannitol and

sodium sulfite, owing to the reduction of the sulfurous acid formed during the displacement reaction between the relatively strong mannito-boric acid and sulfite. The first step is suitable for analytical purposes, as the square root of the diffusion current is proportional to the boron concentration. By using an oscillographic polarograph, more sensitive determinations can be performed; under certain conditions, e.g. adding HCl to give a pH of 3.9, boron can be determined in as low concentrations as $0.1 \mu\text{g/ml}$. [Fr.Pan.]

1144 – Oscillographische Untersuchung über die Bildung eines basischen Bleisulfates ($\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$) als Zwischenprodukt bei intermittierender galvanostatischer Belastung am Stoffsystem $\text{Pb}/\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2$. R. W. Ohse (Institut f. Physikal. Chemie, Universität Erlangen, Deutschland). *Werkstoffe u. Korrosion*, 11 (1960) 221.

Die Methode erlaubt die gleichzeitige Aufnahme des Spannungs-Zeit-Verlaufes ($E-t$) bei konstantem Strom und der Ruhespannung (U_R). Durch Vergleich mit thermodynamisch berechneten Gleichgewichtsspannungen konnte das mittlere der drei erhaltenen $E-t$ -Plateaus dem Übergang in den passiven Zustand ($\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$) zugeordnet werden. [H.W.Nür.]

1145 – Die Anwendung der Polarisationsspannungs-Titration im Eisenhüttenlaboratorium. K. Abresch und E. Büchel (Chem. Hauptlabor, August-ThyssenHütte A.G., Duisburg, Deutschland). *Arch. Eisenhüttenw.*, 31 (1960) 595.

Es handelt sich hierbei um die sonst unter der Bezeichnung "voltametric titration" bekannte galvanostatische mit zwei bzw. einer polarisierbaren Elektrode arbeitende Titrationsmethode. (Endpunktsanzeige durch Spannungssprung.) Es wird über die Grundlagen der Technik sowie über spezielle Erfahrungen im Hüttenlaboratorium berichtet, die Apparatur beschrieben und Vorschriften zur Bestimmung von Cr, V, Pb in Stahl und Zink sowie von As, Sn und Mn angegeben. Wegen ihrer Vorteile und hohen Empfindlichkeit verdrängt diese Methode die altbekannte Potentiometrie. [H.W.Nür.]

1146 – Polarographische Studie der Reaktion des Pyridoxals mit Pyridoxamin. O. Manoušek (Zentral-Forschungsinstitut f. Lebensmittelindustrie, Prag, Č.S.R.). *Naturwissenschaften*, 46 (1959) 323.

Die bei der Reaktion entstehende Schiff'sche Base ergibt bei positiverer Spannung ebenfalls eine Stufe, die vor der des ohnehin polarographisch aktiven Pyridoxals liegt. Das Gleichgewicht der chem. Reaktion stellt sich schnell ein (Trimethylaminpuffer, pH = 9.9). Die Gleichgewichtskonstanten bei pH = 9.9 betragen: $K = 53$ bzw. $K = 378$ je nachdem, ob man vom Pyridoxal oder Pyridoxal-5-phosphat ausgeht. [H.W.Nür.]

1147 – Polarographic study of copper-biuret complex (in English). W. U. Malik and A. A. Khan (Muslim University, Aligarh, India). *Naturwissenschaften*, 46 (1959) 378.

A phosphate buffer (pH = 10.97–12.04) serves also as the supporting electrolyte. The violet biuret complex of copper is reduced reversibly ($n = 1$). The plot $E_{1/2}/\text{pH}$ gives a straight line with a slope of 0.24. That means that two hydroxyl groups take part in forming the complex. The slope of 0.055 obtained when plotting $E_{1/2}/\lg[\text{biuret}]$ indicates that one copper atom combines with one biuret molecule. This suggests the probable structure of the complex. The results are in agreement with spectrophotometric measurements. [H.W.Nür.]

1148 – L'étude polarographique de l'effet des radiations ionisantes sur les solutions des protéines. L. M. Burniana et V. Pavlu (Lab. de Biochimie animale, Fac. Méd. Vétérinaire et Lab. de Physiologie, Institut Polytechnique, Bukarest, Rumänien). *Naturwissenschaften*, 46 (1959) 426.

Mittels charakteristischer Änderungen der katalytischen Wasserstoffdoppelstufen der Proteine (Albumine, Globuline, Hämoglobin von Pferden und Ochsen) wird der Einfluss einer ionisierenden Strahlung (^{60}Co) und ihrer Einwirkungsdauer studiert. Unter anderem wächst das Dämpfungsvermögen für polarographische Maxima nach der Bestrahlung, was auf eine gewisse Polymerisation deutet. Nach 24 Stunden ohne Bestrahlung haben sich die Proteine wieder erholt, was durch Auftreten des ursprünglichen Polarogrammes bzw. der Normalisierung der Maxima-Dämpfungs-wirkung bewiesen wird. Dieses Regenerationsvermögen zeigt sich auch bei mehrfacher Wiederholung des Experiments. [H.W.Nür.]

1149 – Polarographische Untersuchungen meta-substituierter Nitrobenzolderivate in wasserfreiem Acetonitril. L. Holleck, R. Schindler und O. Löhr (Institut f. physikal. Chemie d. Universitäten Hamburg u. Freiburg/Brsg., Deutschland). *Naturwissenschaften*, 46 (1959) 625.

Es wurde vor allem die lineare Beziehung für die pH-Abhängigkeit des Halbstufenwertes $E_{1/2}$ untersucht: $-E_{1/2} = a + b \text{ pH}$. Genauso wie in Wasser zeigt sich in Gegensatz zu den *para*- und *ortho*-Derivaten für die *meta*-Derivate in Acetonitril eine auffällige Konstanz von a , d.h. es resultiert für alle *m*-Derivate ein annähernd gleiches $E_{1/2}$. Der Grund wird darin gesehen, dass für *m*-Derivate

kein mesomerer sondern nur ein relativ kleiner induktiver Effekt sich auswirkt, der zudem für oxydierte und reduzierte Form gleich gross ist und sich somit kompensiert. [H.W.Nür.]

1150 – Photokinetische Ströme in der Polarographie. H. Berg (Institut f. Mikrobiologie u. experimentelle Therapie, DAW, Jena, Deutschland). *Naturwissenschaften*, 47 (1960) 320.

Die photosensibilisierte Reduktion von Ketonen und Chinonen in gepufferter isopropanolhaltiger Lösung kann bis herab zu Halbwertszeit $t_{1/2} > 15$ sec direkt durch Aufnahme des jeweiligen Diffusionsgrenzstromes der Ausgangssubstanz (Reduktionsstufe) bzw. des im Photoprozess entstandenen Reduktionsproduktes (Oxydationsstufe) kontinuierlich verfolgt werden. Bei kleineren $t_{1/2}$ erhält man aber kinetische Grenzströme, die gemäss den Ansätzen von Koutecky ausgewertet werden. Für das neue Gebiet wird der Begriff "Photopolarographie" eingeführt. [H.W.Nür.]

1151 – Katalyse der inhibierten polarographischen Reduktion anorganischer Anionen durch den Primärprozess der Nitrogruppenreduktion. B. Kastening (Institut f. physikal. Chemie, Univ. Hamburg, Deutschland). *Naturwissenschaften*, 47 (1960) 443.

Je nach Substitution werden aromatische Nitrokörper RNO_2 bei -0.6 bis -0.9 V (S.C.E.) reversibel mit $n = 1$ zunächst zu Radikalanionen $R\overset{\times}{NO}_2(-)$ reduziert. Sie sind in alkalischer Lösung stabil und werden bei Anwesenheit von Inhibitoren (z.B. Campher) in diesem Potentialbereich nicht weiter reduziert. Gewisse anorganische Anionen (JO_4^- Cu(II)-Tartrat) mit positiverem Reduktionsspannung, deren elektrochemische Reduktion durch den Inhibitor aber völlig unterdrückt wird, können in einer chem. Reaktion durch $R\overset{\times}{NO}_2(-)$ reduziert werden, wobei sich $R-NO_2$ zurückbildet, welches dann wieder ein Elektron aufnehmen kann. Es handelt sich also um eine eingelagerte Reaktion mit entsprechendem kinetischem Grenzstrom (vgl. Katalyse der Fe^{3+} -Reduktion durch H_2O_2). Die durch pH-Erniedrigung (< 10.5) auftretenden Komplikationen lassen sich ebenfalls deuten. [H.W.Nür.]

1152 – Amperometric study on reaction between mercurous nitrate and sodium molybdate (in English). R. S. Saxena and C. M. Gupta (Chemical Laboratory, Government College, Kota (Rajasthan), India). *Naturwissenschaften*, 47 (1960) 201.

Since only $Hg_2(NO_3)_2$ is polarographically reduced Na_2MoO_4 can be determined by amperometric titration with $Hg_2(NO_3)_2$ which precipitates the molybdate even in acidic solutions (up to pH = 4). The end-point is indicated by the reduction current of Hg^{2+} at zero applied voltage. 10 ml 10^{-2} M $Hg_2(NO_3)_2$ plus 5 ml 1 M KNO_3 and 2 ml 0.1% gelatine are diluted to 25 ml. [H.W.Nür.]

1153 – Über das Halbstufenpotential des Prometheums. K. Schwabe und G. Anders (Zentralinstitut f. Kernphysik, Rossendorf b. Dresden, Deutschland). *Naturwissenschaften*, 47 (1960) 201.

In konzentrationsproportionaler Stufe wird Pm^{3+} zum Metall polarographisch reduziert. $E_{1/2} = -1.52$ V in Tetrabutylammoniumjodidlösung; bzw. in KCl-Lösung (wegen Komplexbildung): $E_{1/2} = -1.61$ V gegen Normalwasserstoffelektrode. Das ^{147}Pm wurde als Sulfat chromatographisch an Dowex 50 von seinem stabilen Zerfallsprodukt ^{147}Sm und ^{144}Ce getrennt, mit 3.6%-iger Milchsäure eluiert und in einer Mikrozelle (0.1 ml) polarographiert. Die Konzentration betrug so 2 bis $4 \cdot 10^{-5}$ M $Pm_2(SO_4)_3$ in einer $5 \cdot 10^{-3}$ M Leitsalzlösung. [H.W.Nür.]

1154 – Kinetics of hydrolysis. II. Phthalimide and its N-aryl-substituted compounds (in Italian). P. Papoff, U. Mazzucato, A. Foffani and G. Piazza (Phys. Chem. Inst., University of Padua, Italy). *Ann. chim. (Rome)*, 50 (1960) 530.

Phthalimide solutions were studied polarographically and spectrophotometrically in order to obtain data on the kinetics of alkaline hydrolysis over a large range of pH. The process is a first-order reaction. The influence of both temperature and percentage of ethyl alcohol was taken into account: as the latter is increased, the rate constant decreases. The aryl substitution at the N-atom causes the rate of hydrolysis to increase. Some compounds derived from N-phenyl-phthalimide are also investigated. [Fr.Pan.]

1155 – Oscillopolarographic reduction of tetra-alkylammonium ions. F. Cappellina ("G. Ciamician" Chem. Inst., University of Bologna, Italy). *Ann. chim. (Rome)*, 50 (1960) 744.

When investigating 0.001–0.1 M tetra-methyl and tetra-ethylammonium salts, two sharp peaks were observed in the oscillopolarographic patterns; the first appeared at -2.28 to -2.65 V, the second in the range -2.59 to -3.03 V, the difference varying from 310 to 390 mV. The peak current of the first electrode process depends on the sweep rate, while the second is not affected. [Fr.Pan.]

1156 – On the solubility of zinc ferrocyanide in water and in aqueous solutions (in Polish). A. Basiński and J. Mucha (Dept. of Physical Chemistry, Kopernik University, Toruń, Poland). *Roczniki Chem.*, 34 (1960) 811.

The solubility of $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in water, HCl , HNO_3 , acetone, methanol and ethanol solutions was investigated at 25° . The solubility calculated from polarographic measurements of the Zn^{2+} concentration ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ supporting electrolyte) in a saturated solution was found to be $1.14 \cdot 10^{-5} M$ and hence the solubility product was equal to $6.0 \cdot 10^{-15}$. From colorimetric measurements using dithizone, the solubility was found to be $0.98 \cdot 10^{-5} M$. Addition of HCl and HNO_3 over the pH range 1–3 caused an increase in the solubility, but acetone, methanol and ethanol decreased the solubility; this was especially noticeable in the case of more than 60% of methanol and ethanol. [Ad.Hu.]

1157 – Influence of surface-active substances on polarographic waves. The comparison of the influence of non-polar hydrocarbons and polar camphor on the polarographic curves of cupric ions (in Polish). W. Kemula and E. Weroński (Dept. of Inorganic Chemistry, University of Warsaw, Poland). *Roczniki Chem.*, 34 (1960) 1023.

The influence of non-polar hydrocarbons (benzene) on the polarographic curves of cupric ions in HCl and H_2SO_4 solutions was investigated. In H_2SO_4 the influence was similar to that found previously in H_3PO_4 (*Roczniki Chem.*, 30 (1956) 1275). The electrode process was not suppressed by hydrocarbons in HCl solutions. Under the same conditions the effect of camphor was studied in H_2SO_4 solutions, and it was found that hydrocarbons in ethanol–water solutions containing electrolytes suppress the reduction of cupric ions similarly to the camphor in the absence of ethanol. The suppressing effect of camphor when the electrolyte contains similar concentrations of ethanol was considerably less pronounced. The experiments have confirmed previously given conclusions that adsorption of surface-active substances on a mercury drop electrode depends on the charge of the electrode, adhesion energies of these substances towards mercury and water, and the cohesion energy between themselves. [Ad.Hu.]

1158 – Preliminary polarography studies on the nature and stability of the complexes of Np(IV) and Np(III) with EDTA. E. N. Jenkins. H. M. Stationery Office, London, 1960, 8 pages.

1159 – The determination of the G value of radiation-induced reactions by polarographic electrolysis at constant potential. Z. P. Zagórski (Dept. of Radiation Chemistry, Institute of Nuclear Research, Warsaw, Poland). *Nukleonika*, 5 (1960) 253.

The G value, defining the yield of the reaction in radiation chemistry was determined polarographically. The polarographic cell was placed in the working compartment of the activity source, about 6000 Curies of ^{60}Co and average dose rate 120 r/sec. Currents were recorded with a Radiometer PO_4 polarograph. The general equation for the determination of the G value from polarographic measurements is as follows:

$$G_x = \frac{i_A C_x G_{\text{Dose}} d_{\text{Dose}}}{i \Delta_{\text{Dose}} d_x}$$

where i = intensity of current at the initial (final) concentration of the reacting substance of concentration C_x ; i_A = change in current intensity; G_{Dose} , G_x = G values of the conventional dosimeter used, and reaction investigated, respectively; Δ_{Dose} = change in concentration of the constituent of the conventional dosimeter in a unit of time; t = time during which the change i_A takes place; d_{Dose} , d_x = densities of the dosimeter and liquid investigated, respectively. Examples are given in which the consumption of oxygen as a result of various radiation-induced reactions was measured polarographically at constant potential. [Ad.Hu.]

1160 – Polarographic studies of metallic complexes. III. Pentammine series of Co(III) complexes. N. Maki, Y. Shimura and R. Tsuchida (Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University, Kita-ku, Osaka, Japan). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32 (1959) 23.

Most of the Co(III) complex ions of the pentammine series are irreversibly reduced at the dropping mercury electrode in two steps, Co(III) to Co(II) and Co(II) to Co(o), the heights of the steps being linearly proportional to the concentration. Complexes which contain a reducible ligand, or which hydrolyse, behave differently — the later showing a pre-step to the second main polarographic step. The stabilities of the complexes were determined by measurement of the potential of the first step, and led to the following order of increasing stability (in 0.5 M K_2SO_4): I^- , Br^- , Cl^- , CrO_4^{2-} , CNS^- , NO_3^- , N_3^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CH_3COO^- , NH_3 , H_2O , OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- ; the order was slightly different in 0.1 M KCl (NH_3 , CO_3^{2-} , H_2O , OH^-) and did not agree with spectroscopic data. See following two abstracts. [H.H.Ba.]

1161 – Polarographic studies of metallic complexes. IV. Bisethylenediamine series of Co(III) complexes. N. Maki, Y. Shimura and R. Tsuchida (Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University, Kita-ku, Osaka, Japan). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32 (1959) 150.

Most Co(III) complex ions of the bisethylenediamine series are irreversibly reduced at the dropping mercury electrode in two stages, Co(III) to Co(II) and Co(II) to Co(o); the second step gives a maximum. The order of increasing stability of the complexes was found to be, for the $[\text{Co}(\text{en}_2\text{X}_2)]$ complexes, $\text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{CNS}^- < \text{NO}_2^- < \text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{CN}^-$; and for the $[\text{Co}(\text{en}_2\text{Y})]$ complexes, leucine $<$ oxalate $<$ glycine $<$ $\text{SO}_3^{2-} <$ $\text{CO}_3^{2-} <$ en. These series were independent of the supporting electrolyte used, but did not agree with spectroscopic data. See preceding and following abstracts. [H.H.Ba.]

1162 – Polarographic studies of metallic complexes. V. Tetrammine series of Co(III) complexes. N. Maki, Y. Shimura and R. Tsuchida (Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University, Nakanoshima, Osaka, Japan). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32 (1959) 833.

All the Co(III) complexes of the tetrammine series were irreversibly reduced in two steps at the dropping mercury electrode, corresponding to the electron transfer stages Co(III) to Co(II) and Co(II) to Co(o). The half-wave values of the first step were all more positive than those of the corresponding bisethylenediamine Co(III) complexes. In the tetrammine series, the order of stability of the complexes was found to be, for complexes of the type $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]$, IO_3^- , $\text{Cl}^- < \text{NO}_2^- < \text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{SO}_3^{2-}$; and for complexes of the type $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Y}]^3$, leucine $<$ oxalate $<$ alanine $<$ carbonate $<$ glycine $<$ ethylenediamine (in solutions of 0.5 M K_2SO_4). See preceding two abstracts. [H.H.Ba.]

1163 – Polarography of tetracyano- and dithiooxalato-nickel(II) complexes. N. Maki, S. Kida and R. Tsuchida (Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University, Kita-ku, Osaka, Japan). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32 (1959) 573.

The complex ion $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{S}_2\text{O}_2)_2]^{2-}$ was irreversibly reduced in two steps in a solution of 1 M KCl; the maximum observed was suppressed by addition of Tween-80 (0.0032%). The two steps were of equal height; the total step-height was higher than that obtained with other complexes of Ni(II) and was not a linear function of concentration; it was suggested that discharge of H^+ enhanced the step-height. The complex $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ was irreversibly reduced in a single step whose height was roughly proportional to concentration. In solutions originally containing both complexes, only very small steps corresponding to reduction of these species were observed, and a new step appeared which was attributed to the mixed complex species $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{S}_2\text{O}_2)(\text{CN})_2]^{2-}$; the rate of formation of this species was too rapid to be followed by the conventional polarographic method used. In solutions originally containing the species $[\text{Cu}(\text{en}_2)]^{2+}$ and $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, no step attributable to a mixed complex species was observed, although the existence of such mixed species was detected spectroscopically. [H.H.Ba.]

1164 – Polarographic half-wave reduction potentials of vinyl compounds and their molecular orbital computation. T. Fueno, K. Asada, K. Morokuma and J. Furukawa (Dept. of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto, Japan). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32 (1959) 1003.

The polarographic half-wave values of several vinyl compounds were determined in a 3 : 1 dioxane-water mixture containing 0.05 M tetra-*n*-butylammonium iodide or hydroxide, at 25°. A linear correlation between the half-wave values and the lowest vacant π -electron energy levels (calculated by the LCAO-MO method) was found. The compounds studied were: acrylonitrile, acrolein, methyl vinyl ketone, methyl acrylate, methyl methacrylate, styrene, α -methyl styrene, β -methyl styrene and phenyl vinyl ether. [H.H.Ba.]

1165 – Polarographic studies on the rare earths. II. Europium. S. Misumi and Y. Ide (Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University, Hakozaki, Fukuoka, Japan). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32 (1959) 1159.

In solutions of pH less than 3.9, containing Eu(III), three polarographic steps were obtained, the middle one being attributed to the discharge of hydrogen and the other two to the reduction processes Eu(III) to Eu(II) and Eu(II) to Eu(o) respectively. The one-electron transfer was irreversible and the two-electron process irreversible or quasi-reversible. The heights of both steps were linearly proportional to the depolarizer concentration. The half-wave values shifted with changing pH, an effect attributed to the formation of hydroxocomplex ions by hydrolysis. In solutions containing halide ions, the steps shifted to more positive values and the log plots indicated an increased degree of reversibility. [H.H.Ba.]

1166 – The kinetics of the complex-forming reaction between nickel(II) and ethylenediaminetetraacetate. N. Tanaka and Y. Sakuma (Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University, Katahira-cho, Sendai, Japan). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32 (1959) 578.

Polarographic measurements, using the rotated dropping mercury electrode, were used to study the reaction between Ni(II) and EDTA by observation of the limiting current for the reduction

of Ni(II). In acetate buffers of pH between 3.8 and 5.2 the reaction proceeded *via* four different paths; the rate constants for these paths were measured at 0° at an ionic strength of 0.2. The rates of the reactions were found to be much smaller than those for the reaction of Cu(II) with EDTA. [H.H.Ba.]

1167 – Formation constants of metal acetate complexes. II. Polarographic determination of the formation constants of acetocopper(II), acetolead(II) and acetozinc(II) complexes. N. Tanaka and K. Kato (Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University, Katahira-cho, Sendai, Japan). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33 (1960) 417.

A new procedure was developed (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 32 (1959) 516) for the determination of the formation constants of metal acetate complexes: the sum of the equilibrium concentrations of the hydrated metal ions and the metal acetate complexes was measured polarographically in the presence of an appropriate auxiliary complexing agent and of reference metal ions for which the formation constants of the acetate complexes are known. By this procedure, using EDTA as the auxiliary complexing agent, the formation constants $K_{M(OAc)_n}$ (for $n = 1$ and 2) were determined ($M = \text{Cu(II)}$, Pb(II) and Zn(II)), in solutions of ionic strength 0.2, at 15°, 25° and 35°. [H.H.Ba.]

1168 – A new application of neutron activation analysis of the polarography of holmium. H. Hamaguchi, J. Hashimoto, K. Hosohara and Y. Narusawa (Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Education, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33 (1960) 562. The method used involved collecting a drop of mercury from the electrode and determining the amount of holmium present in it by neutron activation analysis. It was found that the amount of holmium present was much smaller than would be expected if the polarographic reduction leads to the metallic state, and consequently the alternative explanation of catalytic hydrogen discharge is invoked to explain the polarographic steps obtained. [H.H.Ba.]

1169 – Kinetics of substitution reactions involving metal complexes. III. Reaction between Cu(II) and Zn-EDTA complexes in aqueous solutions. K. Kato (Women's Dept., Tokyo College of Pharmacy, 31 Uenosakuragi-cho, Taito-ku, Tokyo, Japan). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33 (1960) 600.

The previously described polarographic method (Tanaka *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31 (1958) 283; 32 (1959) 1376) was used to study the substitution reaction of Cu(II) and Zn-EDTA complexes in acetate buffer solutions. The reaction was found to proceed simultaneously *via* three different reaction paths; the rate constants for these paths were determined at 0° and 15°, and the heats and entropies of activation calculated. See following abstract. [H.H.Ba.]

1170 – Kinetics of substitution reactions involving metal complexes. IV. Reaction between lead and zinc-EDTA complexes in aqueous solution. N. Tanaka and K. Kato (Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University, Katahira-cho, Sendai, Japan). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33 (1960) 1236.

The previously described polarographic method (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 31 (1958) 283; 32 (1959) 1376; 33 (1960) 600) was used to study the kinetics of the substitution reaction of lead ions and zinc-EDTA complexes in acetate buffer solutions. The reaction proceeded simultaneously along three different reaction paths and the rate constants for these paths were determined in solutions of ionic strength 0.2 at 15° and 25°; the heats and entropies of activation were calculated. See preceding abstract. [H.H.Ba.]

1171 – Simultaneous titration of antimony and arsenic by dead-stop method (in Chinese). Nan-Sun Young, T'sing-Chuan Tien and Sheau-Schya-Schya Kao (University of Peking, China). *Acta chim. sinica*, 25 (1959) 106.

Trivalent antimony can be oxidized by Ce^{4+} at 0° in 6 *M* HCl; trivalent arsenic does not interfere. However, if the HCl concentration is lowered to 4 *M*, the temperature raised to room temperature and ICl added as catalyst, trivalent arsenic can also be titrated. [C.de An.]

1172 – The polarographic reduction of trivalent arsenic (in German). R. Geyer and M. Geissler (Technical College for Chemistry, Leuna-Merseburg, Germany). *Wiss. Z. Tech. Hochsch. Chemie Leuna-Merseburg*, 2 (1959/60) 117.

At a temperature between 19 and 21° and in nitrogen-deaerated solutions trivalent arsenic shows different behaviour in acid and in alkaline media if gelatin or methylene blue are added as maxima suppressors. In 0.1 *M* sodium bicarbonate solution (pH = 8.4) containing 0.002% gelatin, As_2O_3 gives a well-defined wave at -1.74 ± 0.01 V which corresponds to the reduction of the trivalent arsenic compound to AsH_3 and which is useful for the quantitative determination of As_2O_3 in the range 0–1.5 mmol/l with an error of 2–3%. The same results can be obtained in 0.01 *M* ammonium carbonate solution. In 0.1 *M* glycine solution (pH = 7.2) the same wave is obtained and its height

is proportional to the arsenic concentration over the range 0.2–3.0 mmol/l. In acid solutions (pH = 2) two waves are obtained which are related to the step-wise reduction: H_3AsO_3 (or AsO^+) $\rightarrow$ As and $\text{As} \rightarrow \text{AsH}_3$. [G.de An.]

1173 – Estimation of cysteine and cystine at mercury pool electrode (in English). R. C. Kapoor (Chemical Lab., University of Allahabad, India). *Z. anal. Chem.*, 166 (1959) 1.

In order to increase the sensitivity of the mercury indicator electrode a mercury pool electrode is proposed instead of the dropping mercury electrode. The sensitivity of the amperometric titration of cysteine and cystine is increased but the accuracy and reproducibility are not. The cell has a 15×10 mm trough, sealed at the bottom, which is half filled with the mercury indicator pool electrode; the comparison electrode is the saturated calomel electrode. All the titrations are performed under a nitrogen atmosphere.

Cysteine is titrated with 10^{-3} M mercuric chloride solution in concentrations ranging from $5 \cdot 10^{-6}$ to 10^{-5} M; the solution has a pH of 5 (0.1 M acetate buffer) and is 0.1 M in KCl; the determination is performed at -0.1 V. The end-point is taken as the intersection of the excess reagent line with the line corresponding to the residual current. The error lies between ± 2 and 5%. Titrations performed at the same pH in the presence of 2 M KCl or with phenyl mercuric chloride give less accurate results; the same happens when the titration is carried out at a pH of 9.2 (borax buffer) in the presence of 0.1 M KCl.

Cystine ($5 \cdot 10^{-6}$ – 10^{-5} M) is titrated with mercuric chloride in the presence of 0.01–0.02 M Na_2SO_3 and 0.02–2 M KCl at pH 9 and at -0.2 V. The results are 8–9% higher than the theoretical value ($\text{Hg}:\text{cystine} = 1:2$) in KCl up to 0.1 M and 15% lower for $\text{Hg}:\text{cystine} = 1:1$ in 2 M KCl.

The complete polarograms of the solutions investigated are also reported.

[G.de An.]

1174 – Contribution to the electrometric indication of the equivalence-point using two polarisable electrodes in irreversible redox systems (in German). A. Tockstein and K. Komers (Institute of Chemical Technology, Pardubice, Czechoslovakia). *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 24 (1959) 2328.

The titration curves of irreversible systems in dead-stop titrations and using the derivative method have been calculated. It was found that the precision of the determination of the end-point depends on the degree of irreversibility of the titrated redox system. The calculations are described and illustrated by drawings showing the graphical procedure. [Ot.So.]

1175 – Problems in the analytical determination of the carbonyl group (in Czech). B. Budešinský (Research Institute of Pharmacy and Biochemistry, Prague, Czechoslovakia). *Chem. Listy*, 54 (1960) 916.

A critical review, describing the relative merits and applications of all known methods for the determination of the carbonyl group. Polarography is mentioned directly or indirectly among the physico-chemical methods, using the determination of excess sulphur dioxide (SO_2 forms a non-reducible product with carbonyls). The review contains 295 references about 20 of which describe the polarography of various individual compounds. [Ot.So.]

1176 – Electrolytic reduction of vetivone on the Hg drop electrode in media with various pH values (in Russian). E. V. Zobov and V. A. Tsipliakova (Moldavian Research Institute of the Food Industry). *Zhur. Obschei Khim.*, 30 (1960) 1417.

The polarographic properties of vetivone in media with differing pH's have been investigated. A visual polarograph was used in conjunction with a type GZS 47 galvanometer with a maximum sensitivity of 10^{-9} A/mm. Two Hg drop electrodes with different characteristics and a saturated calomel electrode were used. The pH dependence of $E_{1/2}$ for vetivone was investigated in the pH range 1.2–9.0. A hypothesis is proposed as to the mechanism of the reduction of vetivone on the Hg drop electrode. [Ot.So.]

1177 – Polarographic investigation of aminoacetophenones (in Russian). V. D. Bezuglii, V. N. Dimitrova and V. V. Dorofeev (Kharkov Polytechnical Institute, U.S.S.R.). *Zhur. Obschei Khim.*, 30 (1960) 38.

The polarographic determination of three isomers of N,N-dimethylaminoacetophenone and of three isomers of N-acetylaminoacetophenone on the Hg drop electrode has been investigated. The main polarographic parameters have been determined in buffered as well as non-buffered solutions. The new facts are presented in 3 tables (dependence of half-wave values of various isomers on pH in different buffers, pH dependence of the diffusion current constant for various isomers and the diffusion current constants for various aminoacetophenones in a medium of $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$). The authors suggest a connection between the influence of the character of the substituent of the amino group and of the polarographic characteristics of the aminoacetophenone. [Ot.So.]

1178 – A.c. polarization titrations with two hanging mercury drop electrodes — application to the chelatometric titration of cadmium. T. Kitagawa (Dept. of Chemistry, Faculty of Education, Kobe University, Japan). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33 (1960) 1124.

A titration method similar to that first described by Franck (*Z. Elektrochem.*, 58 (1954) 348) is used; however, two hanging drop mercury electrodes are used, the alternating tension between these being measured as a function of the amount of titrant added. The titration of cadmium with EDTA is studied; the end-point is indicated by a change of the mercury ion concentration in the neighbourhood of the equivalence-point. Pretreatment of the electrodes is not necessary. Cadmium solutions of concentration 10^{-2} to 10^{-3} M can be titrated with errors of less than 1%. [H.H.Ba.]

1179 – Polarographic determination of hydroxylamine, alone and in comparison with hydroxamic acid (in English). Th. Østerud and Milda Prytz (University Pharmaceutical Institute, Blindern, Oslo, Norway). *Acta Chem. Scand.*, 13 (1959) 2114.

Hydroxylamine has been polarographically reduced in ethanol–water solutions of tetraethylammonium iodide. The pH of the supporting electrolyte was increased by addition of small amounts of tetraethylammonium hydroxide. [Sta.Bred.]

1180 – Electro-organic preparations. IV. Reduction of compounds containing the azomethine group (in English). Henning Lund (Leo Pharmaceutical Products, Copenhagen, Denmark). *Acta Chem. Scand.*, 13 (1959) 249.

The polarographic reduction in a buffered medium of a number of ketimines, anils, oximes, azines, phenylhydrazones, and semicarbazones has been investigated by the use of controlled tension reductions. The number of electrons participating in the electrode reactions and the reduction products are reported and some indications of a probable reduction path are presented. [Sta.Bred.]

1181 – The polarography of 4-arylozo-1-naphthylamines. G. Catchpole and R. A. Knaust (Derby and District College of Technology, Great Britain). *J. Chem. Soc.*, (1960) 4241.

Eight para-substituted arylozo groups have been studied. For each of the substituents, a plot of $E_{1/2}$ against the Hammett σ -function is essentially linear. The reduction is favoured by increasing acidity, and it has been found that the reducibility is enhanced by the presence of electron-attracting groups, but only to a relatively small extent. [L.Gi.]

1182 – Polarographic study of Cl(I) in aqueous chloride solutions (in Spanish). J. Sancho and J. Ortega Abellan (Laboratory for Chem. and Electrochem., University of Murcia, Spain). *Annales real soc. espan. fis. y quim. (Madrid)*, 56B (1960) 701.

It is shown that the polarographic reduction $I(+I) + e = I_0$ proceeds reversibly, and that the complex formed has the structure ICl_3^{2-} , in agreement with deductions drawn from spectrophotometric measurements. [L.Gi.]

1183 – Titration with polarized electrodes (in Polish). Z. Lisowski. *Farm. Polska*, 16 (1960) 298. A review with 16 references. [Ad.Hu.]

1184 – Polarography in pharmaceutical analysis. II. Determination of cations and anions (in Polish). J. Terpiłowski and R. Starościk (Dept. of Inorganic Chemistry, Academy of Medicine, Wrocław, Poland). *Farm. Polska*, 16 (1960) 211.

A review with 38 references. [Ad.Hu.]

1185 – Polarography in pharmaceutical analysis. III. Determination of vitamins (in Polish). R. Starościk (Dept. of Inorganic Chemistry, Academy of Medicine, Wrocław, Poland). *Farm. Polska*, 16 (1960) 408.

A review with 30 references. [Ad.Hu.]

1186 – Chromato-polarographic investigations. XIV. Separation and quantitative evaluation of DDT isomers (in Polish). W. Kemula and A. Krzemińska (Dept. of Inorganic Chemistry, University of Warsaw, Poland). *Chem. Anal. (Warsaw)*, 5 (1960) 611.

Reversed-phase partition chromatography was used for the separation of *p-p'* and *o-p* DDT isomers. The column was filled with rubber swollen with *n*-hexane, and as a mobile phase 87% dimethylformamide in water was used. The eluate was analysed using chromato-polarographic equipment. The diffusion current was measured at -1.2 V without deaeration of the solution. Best results were obtained when the area under the elution curve was measured and the concentration ratio for both isomers was calculated. The mean deviation was about 5%. The time of total analysis was 4 h. [Ad.Hu.]

1187 – Quantitative interpretation of polarographic waves for ion concentrations of an organic depolarizer, using test solutions of adenine (in Polish). H. Panusz, M. Gross and B. Filipowicz (Dept. of Physiological Chemistry, Academy of Medicine, Łódź, Poland). *Chem. Anal. (Warsaw)*, 5 (1960) 645.

Using standard solutions of adenine it was found that it was impossible to obtain polarographic curves limited by parallel lines. Beyond the diffusion current the rise of the current results from hydrogen ion discharge. The subtraction of the height of the blank curve from the test sample curve gave an ideal differential curve of theoretical shape, but corresponding tensions on both curves must be taken into account. These were obtained when points on both curves tangent to the 45° line were compared. The polarographic wave heights so evaluated were proportional to the adenine concentration in the range 2.65–10.8 µg/ml. This procedure gives more precise results than other methods based on purely empirical graphical constructions. [Ad.Hu.]

1188 – Limiting diffusion current–concentration relationship in the zinc–mercury drop electrode cell without external voltage (in Polish). A. Piotrowski and B. Belski (Dept. of Metals, Institute of Fundamental Technical Problems, Kraków, Poland). *Chem. Anal. (Warsaw)*, 5 (1960) 581.

A simple electrolytic cell has been devised which consists of a dropping mercury electrode and a zinc disc electrode (13 mm diameter, covered with collodion). The diffusion current was measured without external voltage in dilute solutions of Ag⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ in the presence of KCl or KNO₃ as the supporting electrolyte. It was found that this current depends linearly on the ion concentration. This method can be used as a basis for quantitative analysis by means of a calibration curve. Addition of sodium sulphite or deaeration by means of nitrogen removes the oxygen reduction current, but no maxima were observed. Some experiments were performed with iron and aluminium anodes and promising results were obtained. These results could be used under suitable conditions for the analysis of complex mixtures. [Ad.Hu.]

1189 – Polarographic studies of 5-nitrofurane derivatives. II. Quantitative determination of N-(5-nitro-2-furfurylideno)-1-aminohydantoine (furin) in drugs and in urine (in Polish). H. Marciszewski (Analytical Lab., Pharmaceutical Institute, Warsaw, Poland). *Acta Polon. Pharm.*, 17 (1960) 23.

The polarographic characteristics of N-(5-nitro-2-furfurylideno)-1-aminohydantoine (I) have been studied in Britton–Robinson buffer solutions in the pH range 1.9–6.7. The wave-height was constant in this pH range but the half-wave potentials gradually changed. For various pH values the following $E_{1/2}$ values were obtained: pH 1.9, $E_{1/2} = -0.08$ V; pH 2.35, $E_{1/2} = -0.08$ V; pH 3.35, $E_{1/2} = -0.12$ V; pH 4.15, $E_{1/2} = -0.15$ V; pH 5.0, $E_{1/2} = -0.21$ V; pH 6.0, $E_{1/2} = -0.22$ V; pH 6.72, $E_{1/2} = -0.28$ V vs. S.C.E. For quantitative determination about 100 mg of I was taken, dissolved in 200 ml of 10% sodium salicylate. 10 ml of this solution was diluted with Britton–Robinson buffer of pH 6.72 to 100 ml. After deaeration the polarographic curve was recorded using a Radiometer PO 3k polarograph. The error of the determination was $\pm 2\%$ for pure substance and $\pm 4\%$ for tablets. The same method can be used directly for I determination in urine. [Ad.Hu.]

1190 – Oscillopolarographic characteristics of *Veratrum* alkaloids (in Polish). L. Molnar and K. Molnarova (Laboratory of Physical Chemistry, Institute of Chemistry, Slovakian Academy of Sciences, Bratislava, Czechoslovakia). *Acta Polon. Pharm.*, 17 (1960) 1.

Alkaloids of *Veratrum album* and *Sabadilla* in various electrolytes give clearly defined oscillograms. These may be used for the identification of individual esters, alkalamines and glucoalkaloids. The above-mentioned substances appear simultaneously and are subject to several chemical reactions, e.g. jervine, rubijervine and izo-rubijervine can be distinguished in the presence of each other. The speed of saponification of the ester may be observed oscillopolarographically. After saponification of the ester the alkalamine composition of the unknown ester can be identified. The oscillograms of pseudojervine, jervine, veratridine, protoveratrine, germinine, cevine, protocevine, rubijervine and isorubijervine are described in unbuffered electrolytes. The depolarisation potentials are shown as vectors corresponding to individual substances. [Ad.Hu.]

1191 – Polarographie des halogeno et cyanopyridines. E. Laviron (Laboratoire de Chimie Générale, Faculté des Sciences, Dijon, France). *Compt. rend.*, 250 (1960) 3671.

Dans le cadre d'une étude polarographique des pyridines monosubstituées, les auteurs étudient les bromo-, chloro- et cyanopyridines.

Seuls les trois dérivés bromés et la chloro-4-pyridine donnent une vague à une tension accessible. En milieu acide la réduction correspond à 2 électrons et le $E_{1/2}$ est indépendant du pH. A partir du pK_a du composé considéré, le $E_{1/2}$ croît avec le pH. A partir de pH 8, la vague décroît d'amplitude et disparaît vers pH 10. La méthylation de l'azote hétérocyclique fait disparaître ces anomalies. La vague obtenue pour pH > pK_a est donc une vague cinétique de combinaison base-proton. Les pK_a sont indiqués. Ils sont compris entre 0.9 et 4.

Dans le cas des cyanopyridines, les dérivés 2 et 4 ont une vague à 4 électrons en milieu acide et à 2 électrons en milieu alcalin. Le dérivé 3 a une vague à l'électron jusqu'à pH 9.

La disparition de la vague des cyano pyridines en milieu alcalin a permis aux auteurs de suivre l'hydrolyse du nitrile. La constante de vitesse de la cyano 2-pyridine est $0.70 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ moles}^{-1} \text{ l.}$

[J.Des.]

1192 – Polarographie des dérivés du ferrocène et synthèse de ferrocényl alcoyl propénomes. J. Tirouflet et J. Boichard (Faculté des Sciences, Dijon, France). *Compt. rend.*, 250 (1960) 1861.

Les dérivés substitués (FcX) du ferrocène (Fc) peuvent donner deux types de vagues polarographiques. Une vague anodique due à l'oxydation du squelette ferrocène en sels de ferricium et une vague cathodique caractéristique du substituant X, si X est réductible.

La vague anodique du ferrocène lui-même peut-être étudiée sur électrode de mercure ($E_{1/2} = +0.20 \text{ V}$). Par contre si X a un effet $-I$ ou $-M$, FcX s'oxyde plus loin que le mercure. La vague correspondante ne peut être observée que sur platine. Si X représente $\text{CCH}_3=\text{NOH}$, $\text{CH}=\text{NOH}$, CHO , COCH_3 ou CN la tension de demi vague varie entre 0.40 et 0.58 V vs. E.C.S.

Les caractéristiques de la vague cathodique de réduction de X sont les mêmes que celles de la vague du dérivé correspondant en série benzénique.

Enfin, dans le cas où X représente $\text{COCH}=\text{CHR}$ (I) ou $\text{CH}=\text{CHCOR}$ (II) les auteurs ont condensé fCX avec des aldéhydes $\text{R}'\text{CHO}$. Dans la série I, les chalcones ainsi obtenus présentent une vague cathodique caractéristique de $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$. L'influence du pH varie avec le squelette R' de l'aldéhyde condensée. On met ainsi en évidence le cas particulier où R' correspond au squelette de la pyridine.

[J.Des.]

1193 – Etude polarographique d'un aldéhyde α - β dichloré. A. Kirrmann et D. Haas (Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, Paris, France). *Compt. rend.*, 250 (1960) 1492.

Les résultats précédemment obtenus sur les aldéhydes α -halogénés (*Bull. soc. chim. France*, (1958) 944) sont étendus au méthyl 2-dichloro 2-3 pentanal. Les mesures sont faites en milieu eau-dioxanne à 50% en tampons boriques et citriques. La première vague de réduction (dont la position dépend du pH) présente les mêmes caractéristiques que celles observées pour les aldéhydes monochlorés.

La deuxième vague présente un caractère différent dans les deux séries. Dans le cas examiné ici la tension de demi-vague dépend du pH en milieu acide et en est indépendant en milieu basique. On est amené à conclure que la réduction électrolytique ne se limite pas seulement à l'halogène en α mais qu'elle élimine celui en β .

Pour les deux vagues précédentes, les auteurs indiquent les potentiels de demi-vague et les courants limites de diffusion en fonction du pH.

Pour 14 valeurs de pH (de 12.2 à 3.25) les deux $E_{1/2}$ varient respectivement de -1.02 à -0.86 V E.C.S. et de -1.72 à -1.21 V E.C.S.

[J.Des.]

1194 – Effect of adsorbable substances on polarographic currents. IV. Instantaneous and mean currents of irreversible processes in the presence of rapidly adsorbable charged and uncharged surface active substances (in German). J. Kůta and I. Smolef (Polarographic Inst., Czechoslovak Acad. Sci., Prague, Czechoslovakia). *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 25 (1960) 2376.

Beim Studium der hemmenden Wirkung, den sehr rasch an der Hg-Tropfelektrode der Adsorption unterliegende oberflächenaktive Stoffe auf irreversible Durchtrittsreaktionen ausüben, wurden zwei Arten von $i-t$ -Kurven beobachtet: Bei Vorgängen, bei welchen der Wert der Geschwindigkeitskonstante der Durchtrittsreaktion an der besetzten Oberfläche gleich Null ist oder sich Null nähert, sinkt der momentane Strom nach Erreichen des Maximums im Zeitpunkt, wo es zur vollständigen Besetzung der Elektrode gelangt, auf den Nullwert. Bei Vorgängen wo sich die gehemmte Durchtrittsreaktion an der besetzten Elektrodenoberfläche geltend macht, fällt der momentane Strom ebenfalls nach Erreichen des Maximalwertes, steigt jedoch wieder in annähernd parabolischer Gestalt, wobei der Wert des Exponenten grösser ist als bei den $i-t$ -Kurven des Depolarisators allein. Bei mittleren Strömen der gewöhnlichen polarographischen Strom-Spannungs-Kurven beobachten wir in beiden Fällen Abfall des Grenzstromes, Verringerung der Stufensteilheit, sowie Verschiebung der Stufe zu negativeren Spannungswerten. An der gedämpften Stufe ist die Vergrößerung der Stromoszillationen auffallend. In zweitem Fall kann sich eine zweite Stufe bei negativeren Spannungen ausbilden, die dem Elektrodenprozess an der besetzten Oberfläche entspricht. Das Spannungsgebiet, in welchem der Stromanstieg und der Anstieg der Geschwindigkeitskonstante der Durchtrittsreaktion an der besetzten Oberfläche stattfindet, muss nicht mit dem Desorptionspotential des oberflächenaktiven Stoffes zusammenhängen, hängt aber vom Charakter des Elektrodenvorganges ab. Es wurden Beziehungen für die Verschiebungen der Halbstenfenspannung bzw. anderer Spannung sowie für die Abnahmen der mittleren Ströme nach Zugabe oberflächenaktiver Stoffe abgeleitet. Für ungeladene oberflächenaktive Stoffe (z.B. Polyvinylalkohol) wurde gute Übereinstimmung der Experimentalwerte mit der theoretisch berechneten gefunden.

Bei oberflächenaktiven Kationen (Tribenzylammoniumion, Tetrabutylammoniumion) wurden grössere Verschiebungen der Halbstufenspannungen, grössere Unterdrückung der Ströme, sowie niedrigere $i-t$ -Kurven beobachtet. Diese Abweichungen wurden durch den Einfluss der Veränderung des ψ_1 -Potentials in der Elektroden Doppelschicht (infolge der Kationen, adsorbierten an der besetzten Oberfläche) auf die Durchtrittsreaktion an der freien Oberfläche. Die bei der Stufenferse berechneten Veränderungen des ψ_1 -Potentials sind in Übereinstimmung mit der Grundvoraussetzung der Theorie von dem Besetzungsgrad unabhängig. Als Depolarisatoren wurden irreversible Systeme wie $\text{CO}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, VO^{2+} und H_2O_2 studiert. Neben den Halbstufenspannungen eignen sich zum Vergleich mit der Theorie vor allem Spannungsverschiebungen und Stromabnahme bei der Stufenferse, wo die Konzentrationspolarisation noch nicht zur Geltung kommt. [P.Zu.]

1195 – Oscillographic polarography of components of nucleic acids (in German). E. Paleček (Biophysical Inst., Czechoslovak Acad. Sci., Brno, Czechoslovakia). *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 25 (1960) 2283.

Adenin (I), Adenosin (II), Adenylsäure (III), Desoxyadenylsäure (IV), Cytidin (V), Cytidylsäure (VI), Desoxycytidylsäure (VII) und Hypoxanthin (VIII) erzeugen in saurem Milieu auf den oszillographischen dE/dt - E -Kurven einen scharfen kathodischen Einschnitt mit $Q_k \approx 0.9$. Der Einschnitt ermöglicht den Nachweis von I–VIII in Lösungen von 10^{-5} bis 10^{-6} mol Konzentration. Bei V–VIII zeigen sich 2 positivere Einschnitte, die den Artefakten angehören. Einschnitte in HCOONH_4 , KCl und NaOH haben für analytische Zwecke geringere Bedeutung. Reversible Einschnitte in NaOH gehören wahrscheinlich der Hg-Salzbildung an. Harnsäure (IX) verhält sich ähnlich wie VIII und gibt charakteristische Einschnitte in NaOH. Zum Unterschied von I–IX äussern sich Guanin (X), Guanisin (XI), Guanylsäure (XII), Desoxyguanylsäure (XIII) und Xanthin (XIV) in HCOONH_4 durch einen scharfen irreversiblen Einschnitt im anodischen Ast mit $Q \approx 0.2$, der für den Nachweis von X–XIV in 10^{-6} M Konzentration geeignet ist. Diese Einschnitte sind Kapazitätserscheinungen, die von der Konzentration der Substituenten abhängig sind. Die Tiefe dieser anodischen Einschnitte verringert sich mit wachsender Temperatur und wachsender Frequenz. Auf dem kathodischen Ast kann ein weniger empfindlicher Einschnitt mit $Q_k \approx 0.8$ beobachtet werden. Thymin (XV) und Uracil (XVI) liefern bei niedrigeren pH-Werten keine Einschnitte von analytischer Bedeutung. In NaOH ist bei XV und XVI ein reversibler Einschnitt mit $Q_R \approx 0.10$ sichtbar, der der Hg-Salzbildung angehört. Diese Reaktion wurde weder bei Desoxyuridin (XVII) und Uridylsäure (XVIII) noch bei Thymidin (XIX) und Thymidylsäure (XX) beobachtet. Die dE/dt - E -Kurven können zur Analyse der Eluate der papierchromatographischen Flecken und bestimmten Gemischen angewendet werden. [P.Zu.]

1196 – Über Halbstufenpotentiale von Thiocyaninen. A. Stanienda (II. Chemisches Institut, Humboldt-Universität, Berlin, Deutschland). *Naturwissenschaften*, 47 (1960) 512.

Anodische und kathodische Halbstufenspannungen dieser Stoffklasse hängen linear von der Wellenzahl $\bar{\nu}$ der längstwelligsten Absorptionsbande ab (an Hg: $E_{1/2} = -1.11 + 0.975 \cdot 10^{-4} \bar{\nu}$ V (N.C.E.); an Pt: $E_{1/2} = 0.15 - 0.714 \cdot 10^{-4} \bar{\nu}$ V (N.C.E.)). Man kann so $E_{1/2}$ vorausberechnen mittels spektroskopischer Daten. Ausserdem ergeben sich Beziehungen zur Struktur dieser Körper, die „ π -Elektronengas“-Modelle darstellen. [H.W.Nür.]

1197 – Radikalbestimmung durch Photopolarographie. H. Berg und H. Schweiss (Institut f. Mikrobiologie u. experimentelle Therapie, DAW, Jena, Deutschland). *Naturwissenschaften*, 47 (1960) 513. Die im Verlauf der UV-Bestrahlung von Ketonen (Campherchinon, Benzil, Anthron, Benzophenon, Acetophenon, Fluorenol) in alkalischer Isopropanollösung entstehenden Radikale bzw. Radikalanionen ergeben Oxydationsstufen. Ihr Konzentrationsverlauf bei der Aufzehrung der Radikalstrukturen durch der Bestrahlung folgende Dimerisierung lässt sich mit oszillographisch registrierten Strom–Zeit-Kurven am Einzeltropfen bei konstanter Spannung verfolgen. Nachweisgrenze 10^{-6} Mol/Liter. [H.W.Nür.]

1198 – Electrochemical method of studying the reactions of free ketyl radicals (in English). W. Kemula, Z. R. Grabowski und M. K. Kalinowski (Dept. of Inorganic Chemistry, University of Warsaw, Poland). *Naturwissenschaften*, 47 (1960) 514.

Aromatic ketones are reduced primarily to ketyl radicals which can then dimerize to pinacoles. By cyclic voltammetry at a hanging mercury drop electrode the ketyl radicals give oxidation currents due to the fact that they form reversible redox couples with the corresponding ketones, while the pinacoles can be oxidized irreversibly only. From the ratio of the two oxidation currents the rate of formation of pinacole, and from the kinetic oxidation current of the ketyl radical, the rate of dissociation of the pinacole to the corresponding radicals can be determined. [H.W.Nür.]

1199 – Polarographic study on the interaction of asparagine with copper (in English). W. U. Malik and A. A. Khan (Dept. of Chemistry, Muslim University, Aligarh, India). *Z. physik. Chem., (Frankfurt)*, 25 (1960) 130.

Copper complexes with asparagine have been found to be reversibly reducible. Studies in the pH range 7.2 to 12.04 showed by plotting $E_{1/2}$ versus log of concentration of asparagine for different pH values that two asparagine molecules combine with one copper ion up to pH about 11, but at higher pH only one asparagine molecule combines with copper. The formation constants K_f calculated from the plot ($\log c_{asp}$ vs. $E_{1/2}$) show that the highest stability of the complex with two asparagine molecules is reached at pH ≈ 11 but this decreases very rapidly at higher pH. Also the structure of the different complexes could be deduced from the value of K_f by comparing with those of copper complexes with amino acids of known structure. [H.W.Nür.]

1200 – Polarographic investigation of concentrated solutions of acetaldehyde and determination of crotonaldehyde in technical acetaldehyde (in Polish). J. Paściak (Research Laboratory, Chemical Works, Oświęcim, Poland). *Chemia anal.*, 5 (1960) 797.

On the basis of polarographic investigations of acetaldehyde solutions a method for the determination of crotonaldehyde in acetaldehyde has been developed. It was confirmed that in dilute acetaldehyde solutions the lowering of the acetaldehyde polarographic wave takes place as a result of aldol condensation. In concentrated solutions crotonaldehyde was formed, which was polarographically reduced in two steps. The amount of crotonaldehyde formed depends on the time, concentration of acetaldehyde, composition of the solution and pH. Some ions or compounds exert a retarding effect on this reaction. In highly acid solutions $> 0.4\%$ of acetaldehyde, an adsorption wave was observed, which could be suppressed with gelatine. The $E_{1/2}$ for this wave has the value -1.10 V. After removal of this wave a well-developed wave of crotonaldehyde was observed, with $E_{1/2} = -1.04$ V vs. the internal anode, in the supporting electrolyte composed of a mixture of 0.25 N HCl and 0.25 N LiCl (1:1). For pH's below 2.3 the height of this wave was independent both of the pH value and of time. In Britton–Robinson buffers at pH < 5 one wave of crotonaldehyde was observed, corresponding to the α -form, but at pH > 5 , two waves were observed, the second corresponding to the hydrated β -form. In the intermediate range, when pH = 5 three waves exist which indicate the conditions for which α and β forms coexist. In analytical determinations the acid solutions were used. When oxygen was removed, the calibration curve was linear. The relative error of determination was about 1%, and down to 0.001% of crotonaldehyde could be determined. A single determination takes only 15 minutes. [Ad.Hu.]

1201 – Polarographic determination of magnesium in spheroidal graphite cast iron (in Polish). J. Marcinkowska. *Przegląd Odlewnictwa*, 10 (1960) 53.

A method for the polarographic determination of magnesium in spheroidal graphite cast iron is described. It consists in the electrolysis, using a mercury cathode, of the sample dissolved in HCl, precipitation of magnesium with excess 8-hydroxyquinoline in a buffer solution (15 g $\text{NH}_4\text{Cl} + 250$ ml conc. NH_3 to 1 l), and polarographic measurement of the remaining 8-hydroxyquinoline. The polarographic wave was obtained after deaeration of the solution, the $E_{1/2}$ being about -1.5 V vs. S.C.E. A polarograph of the Heyrovsky type LP 55 was used. Magnesium content was in the range 0.01–0.20%. The average error was about 3–5%. [Ad.Hu.]

1202 – The course of the reduction of dehydroascorbic acid by means of gaseous H_2S depending upon the pH range and time (in Polish). Z. Bożyk and S. Krauze (Dept. of Food Investigation, Academy of Medicine, Warsaw, Poland). *Roczniki Państwowego Zakładu Hig.*, 11 (1960) 143.

The reduction of dehydroascorbic acid (DA) by H_2S was investigated in the pH range 1.8–6.7. The rate of reduction increases with rising pH, and at pH 6.7 DA is quantitatively reduced after 15 min. These results indicate that in some analytical methods attention should be paid to completeness of reduction at lower pH's. On this basis it can be seen that the most reliable method for DA and ascorbic acid determination is the polarographic method. [Ad.Hu.]

'203 – Oscillographic study of the kinetics of electrode processes on metallic electrodes. The copper electrode (in Russian). V. I. Kravtsov. *Zhur. Fiz. Khim.*, 33 (1959) 165.

The φ - t oscillograms of small amounts of polarisation of a copper electrode in 1 N $\text{CuSO}_4 + 1$ N H_2SO_4 have been investigated by the switching on and off of a direct current. The extent of agreement of the oscillograms with equations derived using the slow discharge theory has been examined. It has been shown that the polarisation of a Cu electrode is due both to the slow rate of the discharge-ionisation stage, as well as to the changes in concentration of solutions at the active parts of the surface of the copper electrode. The value of the exchange current on the copper electrode and an approximate value for the active parts of the surface have been determined. [Ot.So.]

1204 – Sur l'électrode à gouttes de mercure utilisée en courant alternatif — modification de la loi de croissance en relation avec le déplacement du maximum électrocapillaire. D. Laforge-Kantzer (Laboratoire d'électrolyse du C.N.R.S., Bellevue (Seine-et-Oise), France). *Compt. rend.*, 250 (1960) 521.

L'auteur examine la loi de croissance d'une goutte de mercure polarisée en courant alternatif.

En première approximation le volume de la goutte de mercure polarisée par un courant continu est une fonction linéaire du temps. La relation $v = Kt^{1/2}$ vient d'être confirmée par cinématographie rapide (A. M. Baticle, *Thèse Doc. Sc. Phys.*, Paris, 3 Juin 1959).

La loi de croissance d'une électrode à gouttes polarisée alternativement est déterminée par cinématographie à 440 images/sec dans divers milieux (H_2SO_4 N, KCl N, CdSO_4 N/1000, H_2SO_4 N). L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée varie entre 50 et 1,500 mV, sa fréquence entre 40 et 400 Hz. La relation trouvée dans le cas d'une goutte polarisée est $v = Kt^{1/2}$.

L'auteur montre que ce résultat s'interprète théoriquement si, comme il l'a montré dans une note précédente, la position du maximum électrocapillaire se déplace au cours du temps de vie de la goutte (*Compte. rend.*, 248 (1959) 1166). [J.Des.]

1205 – Formation de gouttes de mercure à l'extrémité inférieure d'un capillaire. Cas des très faibles pressions. F. Chao-Ortega et D. Laforgue-Kantzer (Laboratoire d'électrolyse du C.N.R.S., Bellevue (Seine-et-Oise), France). *Compt. rend.*, 251 (1960) 219.

Les auteurs proposent une étude expérimentale du comportement d'une électrode à gouttes de mercure aux très faibles surpressions de mercure. Il est admis généralement que l'écoulement du mercure dans un capillaire cesse lorsque la surpression P du mercure au dessus de l'orifice est égale ou inférieure à $2 \sigma/\rho$ (ρ rayon intérieur du capillaire, σ tension interfaciale mercure/solution). Or dans ces conditions les auteurs ont observé un écoulement par gouttes séparées par un temps de non écoulement.

Il semble que contrairement aux opinions de Lingane et de Elving, le mercure ne remonte pas dans le capillaire pendant le temps de non-écoulement (vérifié par cinématographie à 500 images/sec).

Les auteurs estiment discutables les hypothèses employées pour mener à bien le calcul mathématique (qui reste possible lorsque la pression est inférieure à $2 \sigma/\rho$). Toutefois, ainsi conduit, celui-ci donne des valeurs non en accord avec l'expérience. Cette divergence peut venir, soit de la non vérification des hypothèses énoncées plus haut, soit de certains phénomènes analogues à celui du "ménisque restant" observé dans le cas des liquides mouillants. [J.Des.]

1206 – Potentiometric and amalgam-polarographic investigation of the system $\text{Zn}(\text{Hg})/\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$. W. Kemula, B. Behr and J. Dojlido (Dept. of Inorganic Chemistry, University of Warsaw, Poland). *Roczniki Chem.*, 34 (1960) 741.

The system $\text{Zn}(\text{Hg})/\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$ has been investigated polarographically and potentiometrically. The equilibrium electrical tensions of $10^{-3} M$ zinc amalgam in solutions of $10^{-3} M$ ZnSO_4 in 0.1–1 M NaOH without or with 0.2 M KCl were measured. The polarographic anodic and cathodic Zn waves were measured in 0–1 M NaOH solutions. On the plot of half-wave values vs. $\log c_{\text{NaOH}}$, a discontinuity was observed at $\sim 3 \cdot 10^{-3} M$ NaOH. Below this concentration hydrated Zn ions were reduced and the half-wave values of the anodic and cathodic wave differed by more than 200 mV. With increasing NaOH concentration up to $3 \cdot 10^{-3} M$ the cathodic wave height decreased because of $\text{Zn}(\text{OH})_2$ precipitation but for higher concentrations up to $6 \cdot 10^{-2} M$ NaOH the wave height increased. In solutions without constant ionic strength the wave height increased over the range 0.1–1 M NaOH, although no precipitate was observed, and the depolarizer concentration was constant. Potential changes in the outer Helmholtz layer were probably responsible for this effect. The height of the anodic wave was constant over the whole NaOH concentration and no damping of the current by the $\text{Zn}(\text{OH})_2$ precipitate was observed. [Ad.Hu.]

1207 – Polarographische Untersuchungen an N-Äthylchinoliniumverbindungen. O. Neunhoeffer und A. Stanienda (II. Chem. Institut, Humboldt-Universität, Berlin, Deutschland). *Naturwissenschaften*, 46 (1959) 491.

Mit N-Äthylchinoliniumbromid werden 4 Stufen erhalten. (1) $E_{1/2} \sim +0.2$ bis $+0.3$ V (N.C.E.), Oxydationsstufe des Halogenions.

(2) $E_{1/2} = -0.84$ V (N.C.E.), pH = 13, entspricht der ein-elektronigen Reduktion der N-Äthylchinoliniumstruktur (ohne Beteiligung von H^+ -Ionen) zu einem Radikal, welches teilweise dimerisieren kann. Das adsorbierte Reduktionsprodukt (Adsorptionsvorstufe!) hat am N-Atom ein freies Elektronenpaar.

(3) $E_{1/2} \sim -1.2$ V (N.C.E.), erst ab pH > 4.5 voll ausgebildet. Bei pH < 4.5 wird nur eine Herabsetzung der Wasserstoffüberspannung (~ 300 mV) festgestellt. Die vom Hg-Druck unabhängige Stufe ist eine katalytische Wasserstoffstufe. Die Katalyse wird durch das im Verlauf von Schritt (2) am N gebildete freie Elektronenpaar ermöglicht. Diese katalytische Stufe verschwindet bei pH > 8.5.

(4) $E_{1/2} = 1.81$ V (N.C.E.), pH = 13. In dieser ein-elektronigen Stufe nimmt das in (2) gebildete Radikal am β C-Atom ein weiteres Elektron auf. Bei dieser ebenso wie (2) diffusionsbegrenzten Stufe sind wieder keine Protonen am potentialbestimmenden Schritt beteiligt. Die Ergebnisse wurden durch potentiostatische Elektrolyse an der Hg-"pool"-Elektrode bestätigt. [H.W.Nür.]

1208 – Electrode processes of Ni(II) ions at the mercury electrode in concentrated calcium chloride solutions. N. Tanaka, R. Tamamushi and M. Kodama (Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University, Katahira-cho, Sendai, Japan). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33 (1960) 14. The reduction of Ni(II) in 6 M CaCl₂ solution (half-wave tension -0.462 V vs. S.C.E.) has been studied by d.c. and a.c. polarography, by Kalousek's polarographic method (*Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 13 (1948) 105), by coulometry and electrolysis at controlled tension. It was concluded that the reaction is quasireversible (in contrast to the irreversible reduction of hydrated Ni(II) ions) and can be described by the equation: $\text{NiCl}_4^{2-} + 2\text{e} + \text{Hg} = \text{Ni}(\text{Hg}) + 4\text{Cl}^-$. Careful purification of the supporting electrolyte was required to remove surface-active substances, particularly in view of the use of a mercury pool in the electrolysis experiments. The reduction was irreversible in 0.2 M KCl or 0.2 M KNO₃; however, results obtained with Kalousek's technique indicated that oxidation of Ni(Hg) occurred at almost the same potential in 0.2 M KCl, 0.2 M KNO₃ and 6 M CaCl₂. [H.H.Ba.]

1209 – Trace analysis. Summer Symposium of the Analytical Division, Houston, Texas, 1960. W. W. Brandt. *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1595.

Summary of papers presented during symposium concerning the following techniques for trace analysis: X-ray emission spectrography, activation analysis, emission spectroscopy, electrochemical methods, gas chromatography. Papers dealing with electrochemical methods are devoted to high sensitivity polarography, scanning voltage coulometry and electrochemical stripping. [Red.]

1210 – Polarographic investigations on heterocyclic substances. V. Polarography of phthalazine (in Italian). C. Furlani, S. Bertola and G. Morpurgo (Institute of General Chem., University of Rome, Italy). *Ann. chim. (Rome)*, 50 (1960) 858.

A sharp irreversible polarographic step is observed in aqueous solutions of phthalazine. The process is found coulometrically to be a six-electron reduction, probably giving *o*-aminomethylbenzylamine. $E_{1/2}$ (-0.767 V at pH = 0) is shifted to more negative values by 69 mV per unit pH. At a pH higher than 10 this wave is observed no longer, while a second one appears with more negative $E_{1/2}$ values, corresponding to a two-electron reduction. In the chronopotentiometric and oscillo-polarographic examination two electrode processes can be seen. Some u.v. absorption spectra are given. [Fr.Pan.]

See also abstracts nos. 1084-1089, 1093, 1101-1107, 1259, 1293.

4. Potentiometry

1211 – Determination of glyoxals and their sodium bisulfite addition products by potentiometric titration. J. G. Baldinus and I. Rothberg (Smith Kline & French Lab., Philadelphia 1, Pa., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1176.

The method for the potentiometric titration of aromatic glyoxals is based on the Cannizarro reaction: $\text{ArCOCHO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{ArCHOHCOONa}$. After the reaction has gone to completion the excess alkali is back titrated potentiometrically with acid using a glass and a calomel electrode. The sodium bisulfite addition product also undergoes the Cannizarro reaction and this proceeds concurrently with the neutralization reaction of the bisulfite. Thus the end-point location is difficult. To get a satisfactory end-point, hydrogen peroxide is added just after the phenolphthalein becomes colorless. [Kl.Gr.]

1212 – Determination of organic halides with dispersed sodium. R. L. Menville and W. W. Parker (Ethyl Corp., Baton Rouge, La., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 31 (1959) 1901.

An appropriate sample containing 25 to 150 mg halogen is added to 50 ml technical grade benzene in a 400 ml beaker. After dissolution 2-3 ml dispersed sodium (0.5-1.0 g) and 10-15 drops 2-propanol are added. After 5 minutes sufficient methanol is cautiously added to react with the excess sodium. The solution is neutralized with 10% nitric acid to methyl orange red and 10 ml excess acid is added. A glass and a silver electrode pair is immersed into the aqueous layer and the halide ions are titrated potentiometrically with silver nitrate. The average deviation from the mean is in most cases below 1%. [Kl.Gr.]

1213 – Determination of silver in photographic papers and films by wet ashing. E. E. Gansel (Research Anal. Lab., Ansco Research Dept., Binghamton, N.Y., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 31 (1959) 1366.

For the micro-procedure an area of 2 sq. cm of the film is cut into 5×5 mm squares which are then placed in a 30 ml Kjeldahl flask and 0.5 ml conc. sulfuric acid and 6-8 drops of conc. nitric acid are added. After heating until the evolution of brown fumes and cooling, 6-8 drops of nitric acid are added and the operation repeated until all the base material is decomposed. The heating is continued until white fumes are given with no evidence of a precipitate. The silver is titrated according to the Volhard procedure directly in the Kjeldahl flask or, after transferring into a 50 ml beaker, potentiometrically with 0.001 to 0.005 *N* potassium bromide solution. The precision is similar to the established silver determination methods. [Kl.Gr.]

1214 – Mercuric acetate as an analytical reagent in nonaqueous titrimetry. K. K. Kundu and M. N. Das (Phys. Chem. Dept., Jadavpur University, Calcutta 32, India). *Anal. Chem.*, 31 (1959) 1358. Mercuric acetate is used in the determination of halogen acid salts of organic bases and inorganic salts by titration with perchloric acid in glycolic solvent. The mercury acetate is indirectly titrated in the presence of an added halide such as sodium or potassium chloride. A pH-meter is used with a saturated calomel electrode and a glass electrode for indication. Cationic soaps, acetates, binary mixtures of mineral acids and mercaptans are titrated. Typical titration curves are given. The standard deviation is in most cases below 3%. [Kl.Gr.]

1215 – Microdetermination of silver and copper in silver-copper alloys using precision null-point potentiometry. H. V. Malmstadt, T. P. Hadjiioannou and H. L. Pardue (Dept. of Chem. and Chem. Eng., University of Illinois, Urbana, Ill., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1039. The technique described in *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1034 is applied for the determination of silver and copper in alloys on the micro-scale. Silver is determined at concentrations between 20 and 100 p.p.m. with an average error of about 0.1 p.p.m. and relative deviation of 0.1%. Copper is determined at concentrations between 0.3 and 4.5 p.p.m. with an accuracy better than 0.005 p.p.m. In the determination of silver, copper in concentrations up to $5 \cdot 10^{-3} M$ does not interfere. Under the conditions of the copper determination, silver, mercury(II) and manganese(II) in concentrations up to $2 \cdot 10^{-3} M$ do not interfere. Variations in the hydrogen ion concentration of the order of $1 \cdot 10^{-3} M$ cause noticeable errors in both cases. Solution of the alloy and the procedure for the determination is described. Test analyses are carried out with synthetic silver-copper alloys. [Kl.Gr.]

1216 – Potentiometric determination of sulfide ions and the behavior of silver electrodes at extreme dilution. M. W. Tamele, V. C. Irvine and L. B. Ryland (Emeryville Research Center, Shell Dev. Co., Emeryville, Calif., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1002. The behavior of silver electrodes in the potentiometric titration of sulfide with silver nitrate is studied over a broad concentration range of sulfide and silver ions. The optimum conditions and the true end-point location are established. Polished sulfide-coated silver electrodes are used in combination with a saturated calomel comparison electrode. Sodium acetate is used as the inert electrolyte. The electrode tension changes regularly with the silver ion concentration down to 10^{-7} and then gradually approaches the tension determined by the inert electrolyte. A diagram of the apparatus and typical titration curves are given. [Kl.Gr.]

1217 – Simultaneous determination of hydrogen sulfide and mercaptans by potentiometric titration. M. W. Tamele, L. B. Ryland and R. N. McCoy (Emeryville Research Center, Shell Dev. Co., Emeryville, Calif., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1007. Accurate results for the simultaneous determination of mixtures of hydrogen sulfide and mercaptans of low molecular weight are obtained by titration using an aqueous electrolyte which is 1 *N* in sodium hydroxide and 0.05 *N* in ammonium hydroxide. For the determination of water-insoluble samples sodium acetate in ethyl alcohol is used as the solvent. The results are correct for the total determination of the two compounds. If separation is necessary the amount of mercaptan is determined by titration of a sample from which hydrogen has been removed by precipitation with cadmium sulfate solution. Elementary sulfur interferes. The apparatus and procedure are described in detail. [Kl.Gr.]

1218 – Galvanic cell for determining oxygen in gases containing carbon dioxide. K. Koyama (General Atomic Div., General Dynamics Corp., San Diego 12, Calif., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1053. A cell suitable for the galvanic determination of oxygen in reactor gases is described. A diagram of this cell and details of its construction are given. The gas flows through a flow meter, a humidifier containing saturated potassium bicarbonate and then directly through the oxygen cell. A cadmium anode and a silver plate cathode are mounted in the cell which contains saturated potassium bicarbonate as the electrolyte. For calibration of the cell the gas passes through a solution of chromous sulfate and then through an oxygen generator. A 100 ohm load resistance is connected

to the cell, and the potential drop across this resistance, measured with a recording potentiometer, enables the current to be determined. Actual results of the method are discussed. [Kl.Gr.]

1219 – Influence of chromium(III) on the determination of manganese. W. G. Scribner (Research Eng. Div., Monsanto Chem. Co., Dayton, Ohio, U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 970.

The potentiometric method of Lingane and Karplus is studied in the presence of large amounts of Cr(III). The titration error depends on the oxidation of a less stable Cr(III) complex with pyrophosphate and on the pH of the solution. The conditions for the optimal titration results for the determination of manganese in the presence of Cr(III) are described. [Kl.Gr.]

1220 – Über Ruhepotentiale und Korrosion des Nickels in saurer Lösung. M. Hollnagel und R. Landsberg (Institut f. Physik. Chemie, Universität Greifswald, Deutschland). *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, 212 (1959) 127.

Die Aufnahme von Strom–Spannungs-Kurven und Ruhespannungsmessungen erfolgte bei Variation von pH, Anionenart (SO_4^{2-} , Cl^-) Sauerstoffgehalt und Rührung. Aus dem Korrosionsverhalten lässt sich die bekannte der Wasserstoffelektrode analoge pH-Abhängigkeit der Ruhespannung sowie der veredelnde Einfluss des Luftsauerstoffes deuten. In chlorionenhaltigen Lösungen findet man höhere Korrosionsströme als bei Anwesenheit von Sulfationen, wozu auch die unterschiedliche pH-Abhängigkeit der anodischen Teilstrom–Spannungs-Kurven in beiden Fällen beitragen dürfte. [H.W.Nür.]

1221 – Potentiometric determination of titanium in the presence of aluminium (in Italian). L. Giuffré and F. M. Capizzi (Gen. Chem. Inst., Polytechnic, Milan, Italy). *Ann. chim. (Rome)*, 50 (1960) 405.

In the range of pH 1.6–1.9 Al^{3+} is not complexed by EDTA, while a stable compound $\text{Ti}^{4+}\text{--H}_2\text{O}_2\text{--EDTA}$ is formed. Under such conditions it is possible to determine Ti^{4+} by the following procedure: the sample solution containing both Al and Ti is diluted with 3% H_2O_2 . A suitable volume is adjusted to pH 1.6–1.9 and a known amount of 0.1 M EDTA is added, so that it is in excess with respect to titanium. Then back-titration of the excess EDTA is carried out with 0.01 M ferric alum. Titrations can be performed either potentiometrically or with salicylic acid as the external indicator. [Fr.Pan.]

1222 – Potentiometric determination of organic gases and mixed bases in non-aqueous solvents (in Italian). C. Bertoglio-Riolo and C. Molteni (Gen. Chem. Inst., University of Pavia, Italy). *Ann. chim. (Rome)*, 50 (1960) 220.

Thirteen common organic bases were determined potentiometrically in 7:1 benzene–methyl alcohol solution by 0.1 N HClO_4 in dioxane. In such a solvent the investigated compounds show a high basic strength. The $\text{p}K_a$ values are determined for each base and they appear to be relatively lower than when determined in aqueous solution. When mixed with one another the bases can be determined provided that there is a difference of 2.55 (strong bases) or 2.05 (weak bases) between their $\text{p}K_a$ values. [Fr.Pan.]

1223 – The first hydrolysis constant of Ni^{2+} ion (in Italian). F. Achenza (Gen. Chem. Inst., University of Cagliari, Italy). *Ann. chim. (Rome)*, 49 (1959) 624.

Two sets of determinations under different experimental conditions have been made with the glass electrode, to determine the first hydrolysis constant of Ni^{2+} ion. In both cases the same value for K_1 was obtained.

The nickel salt is added to a solution of 10^{-2} M K_2SO_4 or KClO_4 made slightly alkaline by sodium hydroxide, the $\text{p}a_{\text{H}^+}$ being 7.3 and 7.5 respectively in the two cases.

According to an analytical treatment of the problem the curve representing the equation $\text{p}(a_{\text{H}^+} + K_{\text{w}^+} + c_{\text{Na}} + a_{\text{H}^+}) = f(\text{p}c_{\text{Hf}}')$ is a straight line with a slope of one, and the intercept for $\text{p}c_{\text{Hf}}' = 0$ gives the value for $\text{p}K_1$.

The experimental results are in accord with the theoretical treatment, and the proposed value for $\text{p}K_1$ at 25° is 10.92. [Gio.Ser.]

1224 – Chlorite as an oxidising agent in titrimetric analysis. J. Minczewski and V. Glabisz (Dept of Anal. Chem., Techn. University, Warsaw, Poland). *Talanta*, 5 (1960) 179.

The possibilities of using a solution of sodium chlorite as an oxidising agent in titrimetric analysis have been investigated. It was found that 0.1 N chlorite solution remains perfectly stable even for 3 months if light is excluded. The standardisation of sodium chlorite solution was carried out iodometrically. The titration of reducing substances was carried out potentiometrically using a platinum–sat. calomel electrode system.

The use of sodium chlorite solution was convenient for the direct titration of sulphite in a buffered solution (pH 4–4.6), of iodide in a sulphuric acid medium (0.01–4 N H_2SO_4). In a medium of 5.5

or 2 *N* HCl, using potassium iodate as catalyst, quantitative determination of arsenite can be carried out. Iron can be titrated, after its reduction to iron(II) with tin(II) chloride, in 2 *N* HCl solution with sodium chlorite solution in the presence of potassium iodide as catalyst. During the titration two distinct tension jumps were obtained, the first one for tin(II), the second for iron(II). [Ja.Inc.]

1225 – Sur l'acidité des paranitrophénylhydrazones. C. Gadet, R. Schaal et P. Souchay. *Compt. rend.*, 251 (1960) 2529.

L'étude de l'acidité de quelques *p*-nitrophénylhydrazones dans l'éthanol et dans des mélanges d'eau et d'éthylène diamine permet de vérifier pour ce groupe et dans le premier solvant la relation $pK_H^a - pK_a = -16.44 \pm 20^\circ$. L'étude a été faite par spectrophotométrie mais les auteurs signalent une application analytique. Les *p*-nitrophénylhydrazones peuvent être dosées potentiométriquement dans le diméthylformamide comme solvant en utilisant une électrode de platine anodisée: les neutralisations correspondent à un équivalent de base (isopropoxyde de sodium dans l'isopropanol) sauf pour le dérivé du glyoxal qui nécessite deux équivalents. [Bad.Lam.]

1226 – Application of redox potential measurements for control of municipal sewage treatment station (in Polish). J. Gańczarczyk and Z. Glagla (Dept. of Water and Sewage Technology, Politechnika, Gliwice, Poland). *Gaz, Woda i Tech. Sanit.*, 34 (1960) 221.

Redox tension, pH and temperature of municipal sewages was measured in the course of various types of purification. The redox tensions in general were badly established; a sample of 50 ml should be used, the best surface area of the platinum electrode being about 100 mm². Unpurified sewages differ greatly in their redox tensions, but after biological purification the redox tension was relatively constant. The redox tension may be used for the characterisation of sewages but in co-ordination with other measurements. [Ad.Hu.]

1227 – Kinetics of the hydrolysis of N-substituted amides. I. N-Methyl- and N-N'-dimethyl-acetamide and acetanilide (in Italian). U. Mazzucato, A. Foffani and G. Cauzzo (Phys. Chem. Inst., University of Padua, Italy). *Ann. chim. (Rome)*, 50 (1960) 521.

Potentiometric titrations were carried out on N-methyl- and N-N'-dimethyl-acetamide as well as on acetanilide in aqueous and water-ethyl alcohol solutions. From the experimental data the rate of the hydrolysis reaction was computed; this is larger in alkaline media than in acidic media. Addition of ethyl alcohol also reduces the rate. The process appears to be a second-order reaction in each case. Not very different phenomena were obtained in 8–33% dioxane solutions. [Fr.Pan.]

1228 – Acidic properties of polynitro-benzene compounds in ethylenediamine (in Italian). G. Favini and I. R. Bellobono (Phys. Chem. Laboratory, University of Milan, Italy). *Ann. chim. (Rome)*, 50 (1960) 825.

Sixteen polynitro-aryl compounds are investigated potentiometrically in anhydrous ethylenediamine in order to obtain data about their acidic properties. Titrations are performed by using sodium aminoethoxide. Potentiometric titration curves are given and a comparison is made with the ones obtained for benzoic acid and phenol in the same solvent. Four compounds are also studied spectrophotometrically both in ethylenediamine and in water-ethylenediamine mixed solvents. The ionic species present in solution are discussed. [Fr.Pan.]

1229 – Polynuclear vanadium (III) complexes. IV. Determination of the stability of polynuclear complexes (in Polish). L. Pajdowski and B. Jeżowska-Trzebiatowska (Dept. of Inorg. Chem., University of Wrocław, Poland). *Roczniki Chem.*, 34 (1960) 775.

A potentiometric method for the estimation of the total instability constant K_N and equilibrium constant of the reaction for the formation of polynuclear complexes has been developed. This method was based on the knowledge of the analytical concentrations of the components, hydrolysis constants of the metal, dissociation constant of the ligand and measurement of the actual hydrogen ion concentration. The equations given permit the treatment of a relatively simple case, when one complex predominates, whose structure and reaction has been previously determined by independent methods. See following abstract. [Ad.Hu.]

1230 – Polynuclear vanadium(III) complexes. V. Determination of the instability and equilibrium constants in the nonbuffered system: $VCl_3 - ClCH_2COOH$ (in Polish). B. Jeżowska-Trzebiatowska and L. Pajdowski (Dept. of Inorg. Chem., University of Wrocław, Poland). *Roczniki Chem.*, 34 (1960) 787.

Using previously derived equations [*Roczniki Chem.*, 34 (1960) 115] the instability constant of

$[V_3(OH)_2(ClCH_2COO)_6]^+$ was calculated on the basis of pH measurements. For this complex the instability constant

$$K_N = \frac{[V^{3+}][VOH^{2+}]^2 - [ClCH_2COO^-]^6}{[V(VOH)_2(ClCH_2COO)_6]} = (3 \pm 0.3) \cdot 10^{-18}$$

was found at a temperature of 22.5° and $\mu = 1$ (KCl). Good constancy of this value was found in the vanadium concentration range 10–60 mM. See preceding abstract. [Ad.Hu.]

1231 – A special case of the Hammett equation. I. The ionization constants of the ortho-substituted derivatives of benzoic acid (in Polish). M. J. Malawski and T. Drapała (Dept. of Organic Chemistry, University of Warsaw, Poland). *Roczniki Chem.*, 34 (1960) 1371.

Using the series of 4'-substituted biphenyl-2-carboxylic acids verification of the Hammett equation was carried out. These acids can be treated as *ortho*-derivatives of benzoic acid (I) with C_6H_4X substituents, where X is —H (II), —NO₂ (III), —COCH₃ (IV), —Br (V), —OH (VI), —OCH₃ (VII) and —OC₂H₅ (VIII). The apparent ionization constants were calculated from potentiometric measurements in equal volumes of water and ethanol at 25° and $\mu = 0.010$. The following values of pK_a were obtained: I, 5.35; II, 5.03; III, 4.62; IV, 4.84; V, 4.95; VI, 5.16; VII, 5.11; VIII, 5.10. Logarithms of K plotted against the Hammett substituent constant fall on the line with a slope = +0.43, with standard deviation 0.04. The results indicate that the effect of substituents on the reactivity is similar to but quantitatively less than in *meta*- and *para*-derivatives of benzoic acid. The substituent constant for *ortho*-C₆H₄- equals +0.80 and is constant through the whole series. [Ad.Hu.]

1232 – Potentiometric determination of divalent and trivalent titanium (in Italian). L. Giuffré and F. M. Capizzi (Ind. Chem. Inst., Polytechnic, Milan, Italy). *Ann. chim. (Rome)*, 50 (1960) 1150. In perfectly anhydrous methyl alcohol, over the temperature range from -15° to 0° , fairly stable solutions of Ti²⁺ and Ti³⁺ can be obtained when oxygen is completely removed. Under such conditions redox potentiometric titrations can be carried out by using a 0.01–0.05 M FeCl₃ solution in methyl alcohol. A sharp step in the titration curves occurs at the end-point, but no difference can be observed practically when using either Ti²⁺ or Ti³⁺ owing to the fact that the redox normal potentials of the Ti(II)/Ti(III) and Ti(III)/Ti(IV) systems are quite similar. [Fr.Pan.]

1233 – Amylose–iodine complex. III. Potentiometric and spectrophotometric studies. T. Kuge and S. Ono (Laboratory of Biophysical Chemistry, College of Agriculture, University of Osaka Prefecture, Sakai, Osaka, Japan). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33 (1960) 1273.

A potentiometric method similar to that of Bates *et al.* (*J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 142) has been used to study the amylose–iodine reaction over a wider range of temperature than hitherto reported. The enthalpy change obtained from potentiometric data was -15.5 kcal at 16° and was independent of chain length and of the parent starch; at 50° , the enthalpy change was -20.8 kcal. [H.H.Ba.]

1234 – Determination of 5-acetylamino-1,3,4-thiadiazole-2-sulphonyl chloride in a technical product (in Polish). N. Bellen and M. Szlagowska (Analytical Laboratory, Institute of General Chemistry and Analytical Laboratory, Pharmaceutical Institute Warsaw, Poland). *Chemia anal.*, 4 (1959) 9. A method for the determination of 5-acetylamino-1,3,4-thiadiazole-2-sulphonyl chloride in a technical product has been developed. The total chloride content was determined, after hydrolysis of 0.5 g of the sample with 2 ml pyridine + 2 drops of water, by means of potentiometric titration with silver nitrate in nitric acid solution. The correction for free chloride ion present in the sample was obtained when the aqueous solution of the 0.5 g sample was extracted with ether and titrated with silver nitrate as mentioned above. A silver electrode was used as the indicator electrode; a mercury–mercurous sulphate electrode as the comparison electrode. See following abstract. [Ad.Hu.]

1235 – Analytical control of 2-sulphonamide-5-acetylamino-1,3,4-thiadiazole production (in Polish). Z. Bellen and M. Szlagowska (Analytical Laboratory, Institute of General Chemistry, and Analytical Laboratory, Pharmaceutical Institute, Warsaw, Poland). *Chemia anal.*, 4 (1959) 29.

Analytical methods have been developed to provide a full control of raw-materials, intermediate products and the final product. Determination of dithiurea was performed iodometrically on the basis of thiourea determination methods. Determination of 2-mercapto-5-amine-1,3,4-thiadiazole consists in the alkalimetric determination of the sum of the acids found after hydrolysis, and subtraction of the water-extractable acids. Methods were given for testing the product purity. Determination of 2-mercapto-5-acetylamino-1,3,4-thiadiazole was performed alkalimetrically. The method of determination of 5-acetylamino-1,3,4-thiadiazole-2-sulphonic acid chloride has been

described separately (*Chemia anal.*, 4 (1959) 9, see preceding abstract). Determination of 2-sulphonamido-5-acetylamino-1,3,4-thiadiazole in the presence of ammonium salts consists in the distillation of the sample with sodium hydroxide and with magnesium oxide. In the latter case only ammonium salts are decomposed. The distillate is absorbed in standard hydrochloric acid and the difference in the NaOH consumption in the potentiometric titration of both distillates corresponds to the content of the product. In the determination of this substance in pharmaceutical preparations distillation with sodium hydroxide was used. The same determination can be performed when 0.2 g of the sample is dissolved in 50 ml acetone and titrated with standard NaOH using phenolphthalein or thymolphthalein as indicators, or potentiometrically with calomel and anti-monny electrodes. [Ad.Hu.]

1236 – Complexometric determination of calcium and magnesium with potentiometric indication of the end-point (in German). F. Štráfelda and J. Říhová (Institute of Chemical Technology, Prague, Czechoslovakia). *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 25 (1960) 1444.

A procedure for the determination of calcium in the presence of excess magnesium down to concentrations of $5 \cdot 10^{-4} M$ Ca^{2+} is described, using potentiometric titration by EDTA with a mercury electrode. Magnesium is precipitated as $MgNH_4PO_4$ and excess EDTA is re-titrated without previous separation of the precipitate by a volumetric solution of a calcium salt. The influence of foreign ions has been investigated. [Ot.So.]

1237 – Polynuclear vanadium (III) complexes. III. Potentiometric investigations of equilibrium and stoichiometric coefficients of hydroxo-complexes in solution (in Polish). L. Pajdowski (Dept. of Inorg. Chem., University of Wrocław, Poland). *Roczniki Chem.*, 34 (1960) 763.

A theory for the reaction resulting in the formation of hydroxo-complexes in solution has been worked out and discussed. Equations have been derived which enable the interpretation of potentiometric titrations, using a gold indicator electrode, of metals which form hydroxo-complexes in the redox system. In the system investigated containing vanadium(III) and chloroacetate ions the presence of trinuclear complexes has been established with the formula $[V_3(OH)_2(CICH_2COO)_6]$. [Ad.Hu.]

1238 – Potentiometric titration of alloys. D. R. W. McLaren (Bragg Lab., Naval Ordnance Inspection Establ., Sheffield, Great Britain). *Metallurgia*, 59 (1959) 257.

A report on the application of potentiometric methods to alloy analysis. The use of calomel and polarized platinum electrodes for redox reactions is explained using the theory of Reilley, Cooke and Furman (*Anal. Chem.*, 23 (1951) 1223, 1226) and of Willard and Fenwick (*J. Am. Chem. Soc.*, 44 (1922) 2504, 2516). Some practical examples are given. [G.de An.]

1239 – Analytical procedure for the determination of the nitration solution required for organic compounds (in German). G. Halfter (J. R. Geigy AG, Grenzach/Baden, Germany). *Z. anal. Chem.*, 165 (1959) 275.

A potentiometric determination of the end-point for the nitration of organic compounds is proposed. A platinum–calomel couple is used and the method can be useful also for determining the reaction velocity. [G.de An.]

1240 – Dissolution of barium sulphate by gaseous hydrochloric acid and barium determination by titration of bonded chloride ions (in German). J. Agterdenbos, Y. C. de Wijs and J. E. Ordelman (Lab. of Anal. Chem., University of Amsterdam, The Netherlands). *Z. anal. Chem.*, 165 (1959) 421.

Barium sulphate is converted into barium chloride by a continuous stream of gaseous hydrochloric acid in a quartz tube heated at 1000° . The conversion of 2 mg of finely divided $BaSO_4$ is performed in 15 min. The $BaCl_2$ is dissolved and the chloride ions are potentiometrically titrated with silver nitrate solution. The standard deviation for six determinations is 0.9%. If $BaSO_4$ is heated with HCl at 1100° there is a loss of about 8–10% during 1 h heating.

If other non-volatile chlorides are formed the potentiometric titration must be replaced by other methods for the determinations of barium ions. [G.de An.]

1241 – Potentiometric derivative titration of melamine (in German). V. Kaláb and J. Repiš (W. Pieck Chemical Works, Žilina, Czechoslovakia). *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 25 (1960) 2237.

The apparatus includes a saturated calomel electrode, a Pt–Ir electrode, a $20 \mu F$ condenser, sensitivity reductor and galvanometer ($1 \cdot 10^{-8}$ A sensitivity) as well as facilities for the automatization of the procedure; the apparatus is shown in a drawing in the original paper. The titrant is 1 N HCl. The mean error of the determination is $\pm 0.10\%$ and the analysis of a melamine sample obtained from British Oxygen Ltd. was $100.02 \pm 0.07\%$. The presence of ammeline does not decrease the sensitivity of the determination and it could be determined in melamine in contents of up to 5% by weight with a sensitivity of $\pm 3\%$. [Ot.So.]

1242 – The oxidation of tollyl blue SB. I. Potentiometric and chromatographic investigation of the course of oxidation (in German). A. Tockstein and R. Pecka (Institute of Chemical Technology, Pardubice, Czechoslovakia). *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 25 (1960) 2115.

The oxidation of tollyl blue SB in acid media differs from that of other azo-dyes. During the oxidation with cerium(IV) sulphate, potassium bromate and potassium permanganate three two-electron equivalence-points were found and were also confirmed by a chromatographic study of the course of the titration curve. The various products of the higher oxidation states are formed by subsequent reactions of the products of lower states. The electro-active forms of the oxidation products undergo non-reversible reactions and are not identical with the substances found by chromatography. In acid media the course of the oxidation is independent of the oxidising agent. [Ot.So.]

1243 – The oxidation of tollyl blue SB. II. Potentiometric investigation of the one- and two-electron oxydation products (in German). A. Tockstein and R. Pecka (Institute of Chemical Technology, Pardubice, Czechoslovakia). *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 25 (1960) 2124.

The author has succeeded in elucidating a formal scheme for the oxidation of tollyl blue SB from the potentiometric titration curves and from an investigation of the dependence of the electrical tension at half-equivalence on time. The oxidation takes place via a non-stable one-electron intermediate product and includes a non-reversible reaction, by which the electro-active forms are transformed into one- and two-electron oxidation products which can be detected chromatographically. See preceding abstract and following 2 abstracts. [Ot.So.]

1244 – The oxidation of tollyl blue SB. III. Isolation and oxidation of the oxidation products (in German). A. Tockstein, V. Pechanec, V. Říha and M. Nepraš (Institute of Chemical Technology, Pardubice, Czechoslovakia). *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 25 (1960) 2135.

A one- and two-electron oxidation product of tollyl blue SB has been isolated. By its reductive splitting, 1-*p*-tolyl-amino-4-aminonaphthalene-8-sulphonic acid and a dinaphthyl-derivative have been obtained and by hydrolytic splitting *p*-toluidine, 1,4-naphthoquinone-8-sulphonic acid and a dinaphthyl derivative have been obtained. On the basis of these results a constitution formula for the oxidation products has been proposed. The chromatographic and electrophoretic methods are described in detail. See preceding 2 abstracts and following abstract. [Ot.So.]

1245 – The oxidation of tollyl blue SB. IV. Tolyl blue SB as a redox indicator (in German). A. Tockstein and J. Chlebný (Institute of Chemical Technology, Pardubice, Czechoslovakia). *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 25 (1960) 2147.

The possibilities of the use of tollyl blue SB as a redox indicator have been investigated. The dye is especially useful in the bromatometric determination of Sn(II), As(III), Sb(III), Cu(I) and hydrazine and in the cerimetric determination of Sn(II), Cu(I) and Fe(II). Good results have also been obtained for some two-component systems. By one-electron oxidation in an acid medium a sharp colour change is produced from blue-green to rose-violet. By four-electron oxidation a cherry-red colour is formed, which is decoloured by further addition of the oxidising agent. The first colour change is reversible, the second and subsequent ones are not. The violet semiquinoid form is useful for the indication of equivalence-points but further colour changes cannot be used because the values of their normal electrical tensions are too close to each other. See preceding 3 abstracts. [Ot.So.]

1246 – Argentometric determination of aldehydes. I. Determination of formaldehyde in technical urotropine (in Polish). Z. Bellen and B. Sękowska (Anal. Dept., Institute of General Chemistry, Warsaw, Poland). *Chem. Anal. (Warsaw)*, 4 (1959) 25.

Determination of formaldehyde in urotropine must be carried out in alkaline media to prevent hydrolysis of urotropine. The analysed sample, containing approximately 0.06 g of formaldehyde was added to a solution of 50 ml 0.1 *N* standard AgNO₃ mixed with 1 ml 6 *N* NaOH and conc. ammonia in amounts sufficient to dissolve the silver oxide precipitate. The excess of silver ion was titrated potentiometrically with potassium iodide using silver and mercury-mercurous sulphate electrodes. Satisfactory results were obtained. [Ad.Hu.]

1247 – Potentiometric titrations of bases in SOCl₂ with Lewis acids (in Italian). C. Bertoglio-Riolo and T. Soldi (Gen. Chem. Inst., University of Pavia, Italy). *Ann. chim. (Rome)*, 50 (1960) 1540. Organic bases such as various amines, pyridine- or quinoline-derivatives and tetramethylammonium chloride can be titrated potentiometrically in anhydrous thionyl chloride solutions by using SbCl₅, AlCl₃, SnCl₄, TiCl₄ and SbCl₃ as Lewis acids. Concentrations as low as 0.001 *M* can be used. A sharp end-point is observed with a platinum electrode and a comparison electrode similar to that used by E. Müller (*Z. physik. Chem.*, 135 (1928) 102), filled up with 0.1 *M* (CH₃)₄NCl in SOCl₂. Tetraalkylammonium halides can be separated potentiometrically from any other compound investigated, as they are the strongest bases in SOCl₂. [Fr.Pan.]

1248 – Electrical tension of the aluminium electrode in 0.1 N NaOH (in Italian). E. Scarano and I. Letizia (Anal. Chem. Inst., University of Rome, Italy). *Ricerca sci.*, 30 (1960) 1384.

Following previous works on the aluminium electrode (see *Anal. Chim. Acta*, 16 (1957) 365; *J. Electroanal. Chem.*, 1 (1960) 218), the behaviour of such an electrode is investigated in electrolytically purified, stirred 0.1 N NaOH; the solution must be carbonate- and oxygen-free. Different behaviour is observed when using either spectrographically pure or 99.99% pure aluminium: only the first is suitable and the value obtained is $-1.948\text{ V vs. S.C.E.}$, at room temperature, after 5–20 min, stable 1 h. Details of this electrode as well as the maintenance are discussed widely.

[Fr.Pan.]

1249 – Substituted benzidines and related compounds as reagents in analytical chemistry. XVI. Anthranilic, orthanilic, benzidine-3,3'-dicarboxylic, and benzidine-3,3'-disulphonic acids as redox indicators. D. I. Rees and W. I. Stephen (Chem. Dept., Birmingham University, Great Britain). *J. Chem. Soc.*, (1960) 4225.

These compounds undergo reversible reduction in acid solution. In the titration of Fe(II) by Ce(IV) very sharp end-points (colourless to yellow) are obtained with orthanilic and benzidine-3,3'-disulphonic acids.

[L.Gi.]

1250 – Potentiometric titration of small amounts of uranium with vanadate (in Polish). T. S. Urbański (Dept. of Chemical Technology, Institute of Nuclear Research, Warsaw, Poland). *Chemia anal.*, 5 (1960) 687.

Uranium samples were reduced by means of a cadmium reductor. Titration was performed with 0.015 N or 0.0075 N NaVO₃ solution using Pt–W electrodes. When 1 ml of 85% H₃PO₄ was added the tensions were established faster and the extent of the end-point break larger. The total time of determination was about 1 h. Using this method 1 mg of uranium in 100 ml can be determined with 1.5% precision, and above 10 mg with 0.5% precision. The samples before reduction should be devoid of nitrate, phosphate, iron and other ions which tend to reduce by means of cadmium.

[Ad.Hu.]

1251 – Potentiometric determination of calcium lactate (in Polish). W. Mizgalski and J. Płotkowiak (Dept. of Pharm. Chem., Academy of Medicine, Poznań, Poland). *Acta Polon. Pharm.*, 17 (1960) 159.

Calcium lactate was determined by potentiometric titration with 1 N H₂SO₄ using a quinhydrone electrode and a saturated calomel electrode. Various media were used, but the best results were obtained with a mixture of isopropyl alcohol and dioxane (1:1). The results were somewhat lower than those obtained by oxidimetric determinations.

[Ad.Hu.]

1252 – Studies on powder electrode properties in the system: Cl₂–Cl–H₂O (in Polish). W. Tomassi and H. Jankowska (Dept. of Phys. Chem., Politechnic, Warsaw, Poland). *Przemysł Chem.*, 39 (1960) 496.

The empirical relationship between the tension of a carbon powder electrode with a chlorine adsorption layer on its surface and the concentration of the chlorine on the carbon was determined at 25°. Two carbon CH fractions were examined and in both cases the relation between the electrode tension π and surface concentration of chlorine Γ was found to be $\pi = 0.935 \Gamma^{0.12}$. Solid graphite electrodes and powder electrodes with activated carbon or powdered graphite were compared with platinum wire electrodes in the same chlorine and potassium chloride solutions. The carbon electrodes, both solid and powder, always exhibited a lower tension than platinum electrodes. This tension decrease was about 0.8 V for activated carbon electrodes, and lasted over a long period of time. A stationary state with a restrained adsorption process of chlorine was established on these electrodes.

[Ad.Hu.]

1253 – Experiments on the application of the powder electrode to the examination of the course of a chemical reaction on a catalyst (in Polish). W. Tomassi and R. Duś (Dept. of Phys. Chem. Politechnic, Warsaw, Poland). *Przemysł Chem.*, 39 (1960) 13.

The tension of the powder electrode, containing a vanadium catalyst as the powdered phase, was examined during the oxidation of sulphur dioxide in aqueous solution at 25°. On the basis of tension change measurements and observation of the colour of the catalyst it is possible to suggest an explanation of the processes occurring.

[Ad.Hu.]

1254 – Etude de l'hydrolyse du diméthyléthylphosphate, du méthyldiéthylphosphate et du triméthylphosphate en fonction du pH. J. Masse et L. Domange (Laboratoire National de la Santé Publique, Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté de Pharmacie, Paris, France). *Compt. rend.*, 250 (1960) 4177.

L'hydrolyse des composés (I), (II) et (III) a été étudiée à 101°–102° à différents pH entre 0 et 12. (I) diméthyléthylphosphate, (II) méthyldiéthylphosphate, (III) triéthylphosphate].

Les auteurs montrent que la quantité $K = 1/t \log Co/c$ est une constante. La réaction est donc du premier ordre. Les valeurs de K sont indiquées pour 6 valeurs du pH (entre 0 et 7.1). La substitution d'un radical éthyl à un radical méthyl s'accompagne d'une diminution de K (pour un même pH).

Enfin par dosages spectrophotométriques de l'alcool méthylique, on détermine le diester formé dans l'hydrolyse. Pour (I) on trouve seulement du méthyléthylphosphate tandis que pour (II), il y a du méthyléthylphosphate et du diéthylphosphate en quantités équivalentes. [J.Des.]

1255 – Contribution à l'étude potentiométrique des acides carboxyméthyl celluloses. M. Bouttemy. *Compt. rend.*, 250 (1960) 2717.

Après un rappel de certaines notions théoriques, et en particulier des travaux de Pals et Hermans (*Rec. trav. chim.*, 71 (1952) 513) l'auteur expose ses résultats sur les titrages potentiométriques à l'électrode de verre des trois acides carboxyméthylcelluloses qu'il a préparé. Il trace en particulier les droites $pK = pH + \log (1 - \alpha)/\alpha$ en fonction de α . Par extrapolation, il obtient $pK_{\alpha=0} = 3.40$ ce qui est en accord avec la valeur de Pals et Hermans (3.45). En outre il montre qu'une seule formule de la forme $pH = pK_m - n \log (1 - \alpha)/\alpha$ permet de représenter les phénomènes. Il n'y aurait donc qu'un seul domaine d'acidité. [J.Des.]

1256 – Untersuchung von Elektrodenreaktionen am Stoffsystem Kupfer/wässrige Lösung durch intermittiert galvanostatische Belastung und oscillographische Aufnahme der Spannungs-Zeit-Kurven. R. W. Ohse (Institut f. physikal. Chemie, Universität Erlangen, Deutschland). *Z. physik. Chem. (Frankfurt)*, 21 (1959) 406.

Eine Kupferelektrode wird in alkalischer Lösung mit einer periodischen Folge von Strom-Rechteckimpulsen galvanostatisch belastet und der Spannungs-Zeit-Verlauf registriert. Man erhält so sowohl die Spannungswerte (U) unter Stromfluss als auch die Ruhespannungen (U_R) (während der Abschaltintervalle). Der Vergleich der so gemessenen U_R -Werte für die verschiedenen Plateaus in den U - t -Kurven mit den für die möglichen Elektrodenreaktionen des Systemes thermodynamisch berechneten U_R -Betragen lässt auf die Bildung von Cu_2O , CuO , $Cu(OH)_2$ und höhere Oxyde im Verlauf der anodischen sowie CuH bei kathodischer Belastung schliessen. Unterschiedliche Spannungsniveaus bei der Passivierung zwischen gerührten und nicht gerührten Lösungen machen eine Änderung im Mechanismus wahrscheinlich. Während in gerührter Lösung CuO die Passivschicht bildet, könnte diese in nicht gerührten Lösungen durch Ausfallen von $Cu(OH)_2$ aus der übersättigten Grenzschicht (verlangsamter Abtransport der Cu^{2+}) hervorgerufen werden. [H.W.Nür.]

1257 – The general equation for equivalence-point potential in oxidation-reduction titrations. Allen J. Bard and S. H. Simonsen (University of Texas, Austin 12, Texas, U.S.A.). *J. Chem. Educ.*, 37 (1960) 364.

A general equation is developed for the equivalence-point electrical tension which is valid for all oxidation-reduction titrations in which no additional equilibria exist. Such examples as MnO_4^- versus Fe^{2+} , Fe_2^{3+} versus $Cr_2O_7^{2-}$ and $S_2O_3^{2-}$ versus I_3^- are given. [D.S.Ru.]

1258 – Eine neue titrimetrische Methode zur Bestimmung von Morphin. S. Wolf (Physikal.-Chem. Lab. der Metrohm A.G., Herisau, Schweiz). *Naturwissenschaften*, 46 (1959) 649.

Vorteilhafter als die unspezifische Titration mit Perchlorsäure ist die basische Titration der OH-Gruppe in nichtwässrigen Lösungsmitteln (KOH in Isopropanol). Die Titration wird potentiometrisch mit einem Gerät durchgeführt, welches automatisch Titrimittel zugibt und die Titrationskurve schreibt (Potentiograph E 336, Metrohm A.G.). [H.W.Nür.]

1259 – Contribution à l'étude des complexes de l'histidine et du cuivre en milieu alcalin. S. Valladas-Dubois (Laboratoire de Chimie, Sorbonne, France). *Compt. rend.*, 250 (1960) 3995.

Les complexes cupriques de l'histidine donnent en milieu neutre une solution d'un bleu profond. Quand l'alcalinité augmente, les solutions en vieillissant virent au vert, même au brun et il se dépose souvent un produit brun.

Conjointement aux courbes spectrophotométriques, l'auteur réalise des dosages des mélanges $CuSO_4$ histidine par la soude. Il les suit par potentiométrie à l'électrode de verre. Suivant les conditions opératoires, les courbes de titrage mettent en évidence deux complexes dont les formules peuvent être déterminées, soit: $((AH)_2Cu(OH)_2)$ (I) et $(A_2Cu(OH))^-$ (II).

La réduction polarographique du complexe (II) permet de mesurer le vieillissement des solutions. En effet, si, de suite après préparation, il existe une vague à -0.368 V E.C.S., avec le temps, cette vague se dédouble (-0.312 et -0.625 V E.C.S.). Le composé brun qui précipite semblerait comporter un produit d'oxydation de l'histidine (avec du cycle au niveau du groupe imine). [J.Des.]

1260 – Studies of the decrease of the tension of electrodes and of the intensity of electrolysis (in

Polish). W. Tomassi, H. Jankowska, J. Wojtowicz and R. Milek (Dept. of Phys. Chem., Politechnic, Warsaw, Poland). *Przemysl Chem.*, 39 (1960) 160.

A preliminary report is given on experiments with carbon powder electrodes. Their application can, to a large extent, lower the electrolysis voltage due to decrease of the overvoltage. The principal cause for this behaviour is assumed to be the adsorption energy of gases on the activated carbon. [Ad.Hu.]

See also abstracts nos. 1093, 1108-1113, 1206, 1283.

5. Conductometry

1261 – Conductometric titration of very weak bases in aqueous medium. F. Gaslini and L. Z. Nahum (Research Div., Cartiera Vita Mayer & Co., Milan, Italy). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1027.

Twenty five weak bases with ionization constants between 10^{-8} and 10^{-12} have been conductometrically titrated. The determinations were carried out by dissolving the samples in an excess of aqueous acetic acid and titrating with trichloroacetic acid. Sharp angles were obtained at the equivalence-point and the results were found to be accurate. The method has also been applied to the differential titration of di-acidic bases and mixtures of mono-acidic bases which have been resolved in the presence of ethyl alcohol. In all titrations 40 ml of aqueous or 50% ethyl alcohol solution containing acetic acid and the sample were used. Titrations were made at room temperature under a nitrogen atmosphere with 2 *N* trichloroacetic acid. The measured resistance values were between 1000 and 20,000 ohms. Their reciprocals were corrected for volume variations. The mean deviation was 0.62%. [Kl.Gr.]

1262 – Continuous conductometric determination of acetaldehyde. I. A. Capuano (Special Instrumentation Div., Eng. Dept., Union Carbide Olefines Co., South Charleston 3, W. Va., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1025.

The analysis, which is based on Schiff's test for aldehydes, involves the conductometric determination of sulfurous acid which is formed as one of the products of this chemical reaction. The Schiff's reagent and the acetaldehyde sample are pumped by means of a metering pump into a mixing chamber. The Schiff's reagent passes through a reference cell before reacting with the aldehyde. After the reaction the mixture passes through the measuring cell. The difference of conductivity is a measure for the amount of aldehyde present. The instrument is calibrated with standards. A wiring diagram and a drawing of the conductivity cell is shown in the paper. Both the cells are temperature controlled at 35°. The reproducibility is about 1%. [Kl.Gr.]

1263 – Mise en évidence par conductimétrie des complexes du cuivre et de l'histamine. J. Zarembovitch et M. Quintin (Laboratoire d'Electrochimie de la Sorbonne, Paris, France). *Compt. rend.*, 251 (1960) 2015.

Les auteurs vérifient ici le nombre et les formules des complexes que l'ion cuivrique donne avec l'histamine. Pour cela, ils effectuent des dosages de l'histamine par une solution du sulfate de cuivre. Les résistances sont mesurées à 25° au pont de Kohlrausch. La précision est de 0.1%, le détecteur un téléphone. L'eau perméutée à une conductibilité de $3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. L'histamine est préparée en ajoutant à une solution de bichlorhydrate d'histamine, la quantité nécessaire de potasse.

Les auteurs publient une courbe conductimétrique de titrage dans laquelle ils considèrent deux points remarquables, correspondant à la formation des deux complexes $\text{Cu}(\text{histamine})_2$ et $\text{Cu}(\text{histamine})$. Dans la première partie de la courbe, le pH varie de 10.10 à 7.26; dans la seconde, de 7.26 à 6.05. Dans la dernière portion (pH < 6.05) le complexe 1-1 existe seul.

Les titrages de CuSO_4 par l'histamine sont caractérisés par des courbes de conductibilité dont les "cassures" sont moins nettes. [J.Des.]

1264 – Obtention d'éthanol ioniquement pur. G. Brière et N. Félici (Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble, France). *Compt. rend.*, 251 (1960) 1004.

Les auteurs déterminent la constante d'ionisation de l'éthanol $K = [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-][\text{H}^+]$ par mesure de la résistivité de l'éthanol pur à 25°; la mobilité des ions H^+ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ dans l'éthanol ayant été déterminée par ailleurs (M. Barak et H. Hartley, *Z. physik. Chem.*, 165 (1933) 290). L'influence d'impuretés conductrices a été éliminée par purification du solvant sur résines échangeurs d'ions; la teneur maximum en eau de l'éthanol utilisé étant de 0.05%. Dans ces conditions, la résistivité

maximum obtenue est 43,500 M Ω cm. Cette valeur est indépendante de la tension (50 à 1000 V/cm) appliquée entre deux électrodes de métal poli (tungstène, nickel, platine). Les valeurs de la constante K obtenue par de détermination de tensions de piles conduisent à une résistivité comprise entre 31,200 et 59,000 M Ω cm.

Les auteurs retiennent la valeur de 50,000 M Ω cm soit $K = 6 \cdot 10^{-12}$ à 10% près. [Bad.Lam.]

1265 – Influence de l'eau sur la conductibilité des liquides diélectriques. N. Félici (Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble, France). *Compt. rend.*, 251 (1960) 953.

L'auteur évalue l'énergie d'un ion dans un liquide hydraté, compte tenu de la concentration de l'eau autour de l'ion. La valeur trouvée pour la constante de dissociation (K) de l'eau répond assez bien aux ordres de grandeur observés sur les liquides désionisés: dans l'eau pure $-\log K = 16$; dans l'alcool à 1% d'eau $-\log K = 22$. L'eau dans l'alcool serait 10⁸ fois moins ionisée qu'à l'état pur. Les auteurs expliquent ainsi la grande influence de petites quantités d'eau sur la résistivité des solvants de faible constante diélectrique ($\epsilon \leq 5$) lorsque ceux-ci sont pollués par des impuretés électrolytiques. Au contraire l'influence de l'eau est faible pour les solvants de plus grande constante diélectrique ($\epsilon \geq 20$): l'ionisation des impuretés électrolytiques pouvant avoir lieu même en l'absence d'eau. [Bad.Lam.]

1266 – Conductometric titration of cobalt as tungstate and selenite (in Italian). G. S. Deshmukh, V. D. Anand and A. K. Vishwanath (Chemical Lab., Banaras Hindu University, Vanarasi-5, India). *Ann. chim. (Rome)*, 50 (1960) 439.

Solutions of Co²⁺ can be titrated conductometrically by using a sodium tungstate or sodium selenite solution. Beyond the end-point a sharp increase in the conductance is observed. The molar ratio in every case is 1:1, showing the formation of the low-solubility compounds CoWO₄ and CoSeO₃. The addition of 50% ethyl or methyl alcohol respectively in the tungstate or selenite titration is useful in order to obtain a sharp end-point. [Fr.Pan.]

1267 – Radiochemische Untersuchungen über die Teilvorgänge der Bariumsulfatfällung. IV. K. H. Lieser und A. Fabrikanos (Eduard-Zintl-Institut, Techn. Hochschule, Darmstadt, Deutschland). *Z. physik. Chem. (Frankfurt)*, 22 (1959) 406.

Zum Vergleich mit radiochemischen Messungen wurden ergänzend Leitfähigkeitsuntersuchungen vorgenommen. Sie sind einfacher und zu dem kontinuierlich durchführbar (logarithmische Leitfähigkeits-Zeit-Kurven), während für radiochemische Messungen höchstens alle 30 sec Proben entnommen werden können. Andererseits ist über markierte Partikel auch der Stoffaustausch Lösung/Bodenkörper verfolgbar. Hingegen erfasst die Leitfähigkeitsmessung nur die gelösten Ionen. Bei der Fällung lassen sich (nach kurzer Anlaufzeit) zwei Vorgänge 1. Ordnung unterscheiden, die nicht durch Diffusion in der Lösung, sondern Reaktion in der Grenzfläche Kristall/Lösung bedingt sind. Der schnellere Vorgang wird dem Wachstum, der langsamere der Ostwald'schen Reifung zu grösseren Kristallen zugeordnet. [H.W.Nür.]

1268 – Polynuclear complex ions of cadmium acetate (in Polish). J. Bocheńska and A. Rokosz (Dept. of Inorganic Chemistry, Jagiellonian University, Kraków, Poland). *Roczniki Chem.*, 34 (1960) 1145.

The existence of polynuclear cadmium acetate complexes in concentrated solutions has been proved by a preparative chemical method and also by molar conductivity measurements. By treating cadmium acetate with HClO₄ a solid phase was isolated, the composition of which corresponds to [Cd₂(CH₃COO)₂](CH₃COO)ClO₄·2.5 H₂O. On the basis of conductivity measurements, cadmium acetate was formulated as [Cd₂(CH₃COO)₂](CH₃COO)₂·4 H₂O. [Ad.Hu.]

1269 – Sulphuric acid solvent system. I. Acid-base reactions. R. H. Flowers, R. J. Gillespie and E. A. Robinson (Dept. of Chem., University College, London, Great Britain, and Dept. of Chem., McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada). *Can. J. Chem.*, 38 (1960) 1363.

Reactions are studied by electrical conductivity measurements. A relation between the composition at which the conductivity has a minimum value and the strengths of the acid and base is derived. Values for the dissociation constants of acids and bases obtained in this way are shown to be in good agreement with values obtained by other methods. [D.S.Ru.]

1270 – Chemical and physico-chemical studies on pyrone derivatives. XVII. Ionization constants of some γ -pyrone-2- or 3-carboxylic acids. M. Sanesi (Phys. Chem. Inst., University of Pavia, Italy). *Ann. chim. (Rome)*, 50 (1960) 997.

The following acids have been studied conductometrically at 25° and their ionization constants computed. In aqueous solution: 5-hydroxy- γ -pyrone-2-carboxylic, $pK_a = 1.62$; 5-methoxy- γ -pyrone-2-carboxylic, $pK_a = 1.53$; 1-thia- γ -pyrone-3-carboxylic, $pK_a = 4.10$; β -acetyl-acrylic, pK_a

= 3.24. In 50% water-ethyl alcohol, conductometrically: 6-phenyl- γ -pyrone-2-carboxylic, $pK_a = 2.51$; 6-phenyl-1,4-dithio- γ -pyrone-2-carboxylic, $pK_a = 2.59$; 1-phenyl-1,3-epidithio-hexadien(5)-one-(6)ic, $pK_a = 2.75$. In the same solvent, spectrophotometrically: 2,6-dimethyl- γ -pyrone-3-carboxylic, $pK_a = 5.20$; 1-thia- γ -pyrone-3-carboxylic, $pK_a = 5.76$. [Fr.Pan.]

1271 - Electrical conductance of concentrated aqueous solutions of copper sulphate (in English). C. V. Suryanarayana and S. Alamelu (Physicochemical Laboratory, Annamalai University, Annamalaiagar, South India). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32 (1959) 333.

The electrical conductance of aqueous solutions of copper sulphate has been measured over a wide range of concentrations, up to saturation. The relationship between conductance and concentration was used to test the equation of Suryanarayana and Venkatesan (*Nature*, 178 (1956) 1461; *Acta Chim. Hung.*, 17 (1958) 327). The equation was found to be valid for concentrations between ca. 0.39 *M* and saturation, and temperatures between 30° and 60°; at lower concentrations, slight deviations occurred. [H.H.Ba.]

1272 - Electric conductivity of polycrystalline phthalic anhydride. T. Heydel-Życzkowska (Institute of Phys. Chem., Polish Academy of Sciences, Kraków, Poland). *Roczniki Chem.*, 34 (1960) 601. The electric conductivity of phthalic anhydride has been investigated at various temperatures. It changes exponentially with changes of temperature. Within the range 60–100°, one kind of conductivity was found with a thermal activation energy of about 4 eV. At lower temperatures a conductivity with a lower activation energy, within 2.2–3.2 eV, appears. This is possibly connected with some phase transition. In order to compare the thermal and optical activation energies, the absorption of light by phthalic anhydride in hexane solution was considered. From the threshold of the long-wave part of the absorption spectrum (~ 3000 Å) an activation energy of about 4.1 eV was obtained. Taking into account the fact that single-ring organic compounds have similar spectra in solution and as crystals, it seems justifiable to assume an agreement between the thermal and optical activation energies. [Ad.Hu.]

1273 - The high frequency titration of trivalent iron and its application to the determination of oxytetracyclin (in German). K. Hochmann and I. Bayer (Lab. of Hungarian Pharmacopoeia Commission, Budapest, Hungary). *Z. anal. Chem.*, 166 (1959) 88.

The experimental technique is that described by Pungor (*Z. anal. Chem.*, 154 (1957) 1). The method is very useful when colorimetric or potentiometric methods cannot be applied. The iron titration is performed as follows: 10 ml of a 0.01 *M* $FeCl_3$ solution are diluted to 120–130 ml with water and titrated with a 0.01 *M* EDTA solution. The titration curve (μA vs. ml) is V-shaped and shows a sharp end-point at the intersection of two straight lines. The method is in agreement with the corresponding colorimetric procedure in the presence of glycine and sulphosalicylic acid and with the corresponding potentiometric procedure involving the platinum-calomel couple.

The oxytetracyclin is titrated as follows: a 0.1 g sample is dissolved in 10 ml of 0.1 *N* HCl and diluted to 25 ml with water. 5 ml of the solution are neutralized with NaOH using bromophenol blue as the indicator. 10 ml of 0.01 *M* $FeCl_3$ are added and the solution is diluted to 120–130 ml with water. The titration with the 0.01 *M* EDTA solution is performed after 10 min. A blank without the oxytetracyclin is also titrated. The titration curve shows two sharp end-points: the first one (end of a descending straight line) is the titration of excess Fe^{3+} ions (exchange between Fe^{3+} and EDTA H^+ ions); the second one is the end of an horizontal straight line and is related to the exchange between the Fe^{3+} ions in the oxytetracyclin complex and the EDTA H^+ ions; after the second end-point an ascending straight line appears which is related to excess EDTA. The results are in good agreement with those obtained by the perchloric acid titration of the compound (*J. Pharm. Pharmacol.*, 4 (1952) 636. [G.deAn.]

1274 - Investigation on mixed complexes. V. A conductometric study of cyano-ethylenediamine complexes (in English). S. Kida (Dept. of Chem., Wakayama University, Masagocho, Wakayama, Japan). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33 (1960) 1365.

Conductometry has been used to study the formation of mixed complexes in solution. It was shown that $[Ni(en)_3]^{2+}$ reacts with CN^- to form $[Ni(CN)_4]^{2-}$; that $[Pt(en)_2]^{2+}$ forms only a tetracyano complex, but no mixed dicyano complex; and that $[Pd(en)_2]^{2+}$, $[Zn(en)_3]^{2+}$ and $[Cd(en)_3]^{2+}$ form dicyano-ethylenediamine complexes in solution. [H.H.Ba.]

1275 - Solutions in sulphuric acid. XXX. Conductivities of some electrolyte solutions: metal sulphates, ketones and tetra (hydrogen sulphato) boric acid. J. Bass, R. Flowers, R. Gillespie, E. Robinson and C. Solomons (W. Ramsay and R. Forster Lab., University College, London, Great Britain). *J. Chem. Soc.*, (1960) 4315.

Values of the specific conductances (25°) (for some: also 10° and 40°) and interpolated values are tabulated. The shape of the conductivity vs. concentration plots is discussed, taking into account autoprotolysis. See following 2 abstracts. [L.Gi.]

1276 – Solutions in sulphuric acid. XXXI. Temperature-dependence of the self-dissociation equilibria and the heats of autoprotolysis and ionic self-dehydration. R. Gillespie, E. Robinson and C. Solomons (W. Ramsay and R. Forster Lab., University College, London, Great Britain). *J. Chem. Soc.*, (1960) 4320.

Calculations based on the data of part XXX (see preceding and following abstracts), obtained at 10°, 25° and 40°. The ratio of the mobilities of H_3SO_4^+ and HSO_4^- is calculated and the composition at minimum conductance established. Values of the self-dissociation constants of sulphuric acid are determined (autoprotolysis constants and ionic self-dehydration constants), and related thermodynamic quantities are derived. [L.Gi.]

1277 – Solutions in sulphuric acid. XXXII. Molar conductivities of some acids and bases. Proton-transfer conduction by the H_3SO_4^+ and HSO_4^- ions. R. Flowers, R. Gillespie, E. Robinson and C. Solomons (W. Ramsay and R. Forster Lab., University College, London, Great Britain). *J. Chem. Soc.*, (1960) 4327.

A development of Part XXX (see preceding 2 abstracts). Taking into account the small contribution to the conductivity from other ions the molar conductivities of H_3SO_4^+ in solutions of acids and of HSO_4^- in solutions of bases have been determined. The influence of concentration and composition is discussed in terms of the proton-transfer mechanism for conduction. Comparison is made between the activation energies for the proton-transfer mechanism in sulphuric acid and in water. [L.Gi.]

1278 – Some addition compounds of bis(trifluoromethylthio)mercury. F. Jelinek and J. Lagowski (University Chem. Lab., Cambridge, Great Britain). *J. Chem. Soc.*, (1960) 810.

Conductivity measurements in an acetone medium show that the 1:1 addition compounds with tetramethylammonium chloride and iodide are respectively $\text{Me}_4\text{N}^+[\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2\text{Cl}]^-$ and $\text{Me}_4\text{N}^+[\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2\text{I}]^-$. The existence of the compound $\text{K}^+[\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2\text{I}]^-$ has been ascertained by conductometric titrations. [L.Gi.]

1279 – Liquid HCl as ionizing solvent. I. Conductivities of materials. T. C. Waddington and F. Klanberg (University Chem. Lab., Cambridge, Great Britain). *J. Chem. Soc.*, (1960) 2329.

The various halides investigated (particularly of Group III–V elements) can be classified as follows:

(1) readily soluble with large increase of conductance, Me_4NCl , PCl_5 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$, pyridine; (2) readily soluble with moderate increase of conductance, Et_4NCl , POCl_3 , CH_3COCl , SbF_5 , HSO_3Cl ; (3) readily soluble with small or very small increase of conductance, NOCl , SOCl_2 , PCl_3 , SiCl_4 , AlCl_3 , BCl_3 , BF_3 , BEt_3 ; (4) sparingly soluble with small increase of conductance, SbCl_5 , PH_4Cl , PH_4I , ICl_3 , H_2O ; (5) insoluble, GeCl_4 , SnCl_4 , PbCl_4 , AsCl_3 , SbCl_3 . [L.Gi.]

1280 – Liquid HCl as ionizing solvent. II. Neutralization reactions in the solvent and applications in preparative work. T. C. Waddington and F. Klanberg (University Chem. Lab., Cambridge, Great Britain). *J. Chem. Soc.*, (1960) 2332.

Neutralization reactions, studied by conductometry, have given the following new coordination compounds: $\text{Me}_4\text{NSO}_2\text{Cl}$, $\text{PCl}_4\text{SO}_2\text{Cl}$, $\text{PCl}_4\text{BF}_3\text{Cl}$, $\text{PH}_4\text{BF}_3\text{Cl}$, PH_4BCl_4 , $\text{POCl}_3\cdot\text{BF}_3$. Reactants are classified as strong solvo-bases, medium-strong solvo-bases and weak solvo-acids. [L.Gi.]

1281 – The study of the conductivity of sulphur dioxide solutions in different solvents (in Polish). A. Swinarski and E. Danilczuk (Dept. of Inorg. Chem., Kopernik University, Toruń, Poland). *Przemysł Chem.*, 39 (1960) 20.

The electrical conductivity of sulphur dioxide solutions in H_2SO_4 , Na_2SO_4 and NaHSO_4 has been investigated. On this basis some suggestions were given for the mechanism of dissolution of sulphur dioxide in these solvents. With concentrations less than 0.4 M H_2SO_4 no interaction was observed except the acidic dissociation of sulphur dioxide. At higher acid concentrations an addition compound should be formed with the formula $(\text{SO}_4\cdot\text{SO}_2)^{2-}$ or $(\text{HSO}_4\cdot\text{SO}_2)$. [Ad.Hu.]

1282 – Electroconductivity of semiconductors in the chemisorption of molecules, atoms and radicals (in Russian). I. A. Miasnikov. *Zhur. Fiz. Khim.*, 34 (1960) 395.

The chemisorption of atoms and radicals on the surface of *n*-type semiconductors ZnO and TiO_2 is accompanied by considerably more ionisation (i.e. the formation of both positive and negative particles) than takes place in the chemisorption of molecules, the degree of ionisation of which is, in a number of cases, evidently determined by the degree of dissociation of the chemisorbed molecule into atoms. The method of measuring the electroconductivity of semiconductors under conditions of formation of atoms and free radicals may be used to identify the atoms and radicals and in studies of the mechanism of heterogeneous catalytic reactions on semiconductor contacts. Small size crystal indicators will probably find application in various fields of chemistry. Examples of the method are described. [Ot.So.]

1283 – Etude des complexes de l'histidine et du cuivre en milieu neutre. S. Valladas-Dubois (Laboratoire de Chimie, Sorbonne, Paris, France). *Compt. rend.*, 250 (1960) 121.
L'auteur détermine les formules des complexes cuivre-histidine (symbolisée par AH). Il trouve $(\text{AH})_2\text{Cu}(\text{OH})_2$ et $(\text{AH})_2\text{Cu}(\text{OH})^+$. Les courbes de titrages conductimétriques de solutions d'histidine par l'ion Cu^{2+} se composent de plusieurs segments de droites. Leurs intersections correspondent à des solutions telles que le rapport (histidine/ Cu^{2+}) soit respectivement de 4, 2 et 1. L'auteur a ensuite déterminé les constantes de dissociation

$$k_1 = \frac{[\text{AH}]^2 [\text{Cu}][\text{OH}]^2}{\text{Cu}_t} \quad (\text{p}k_1 = 29)$$

et

$$k_2 = \frac{[\text{AH}]^2 [\text{Cu}][\text{OH}]}{[(\text{AH})_2\text{Cu}(\text{OH})^+]} \quad (\text{p}k_2 = 20; \text{force ionique } 1).$$

Ces déterminations ont été effectuées par potentiométrie à une électrode de cuivre associée à des déterminations de pH. Le complexe $[(\text{AH})_2\text{Cu}(\text{OH})]^+$ est formé au voisinage de pH 5 alors que le complexe $[(\text{AH})_2\text{Cu}(\text{OH})_2]$, très stable, possède un domaine d'existence très étendu. Ces résultats ont été confirmés par spectrophotométrie. [Bad.Lam.]

See also abstracts nos. 1090-1093, 1114-1116.

6. Electrolysis

1284 – Studies on the possibility of electrolytic evolution of gases at a voltage below the decomposition voltage (in Polish). W. Tomassi and R. Milek (Dept. of Phys. Chem., Politechnic, Warsaw, Poland). *Przemysł Chem.*, 39 (1960) 288.

Electrolysis of 0.5 N HCl was performed with carbon, platinum and carbon powder electrodes. In the latter case a very significant decrease of voltage, down to several percent of the decomposition voltage, was observed. These phenomena were explained as the effect of adsorption energy change which was confirmed by the fact that no gaseous products were evolved. To continue this process, the electrode surface must be renewed periodically. [Ad.Hu.]

1285 – Die primären Reduktionsprodukte des Ninhydrins. L. Holleck, O. Lehmann und A. Manul (Institut f. physikal. Chemie, Univ. Hamburg, Deutschland). *Naturwissenschaften*, 47 (1960) 108.
Zur Identifizierung diente die potentiostatische Elektrolyse des Ninhydrins in verschiedenen pH-Bereichen: pH < 4, farbloses Produkt, Reduktion einer C=O-Gruppe; pH = 4 bis 8, Reduktion einer C=O-Gruppe zur ionischen C—O(−)-Form und nachgelagerte Einstellung eines Dehydratisierungsgleichgewichtes mit roter chinoider Verbindung; pH = 9 bis 11, eine OH-Gruppe des hydratisierten Ninhydrins ist zur O(−)-Gruppe ionisiert (Abdissoziation des H⁺). Bei diesem Anion wird wieder eine C=O-Gruppe zur ionischen C—O(−)-Form reduziert und in nachfolgender Umlagerung entsteht eine blaue chinoide Struktur. Immer werden bei der Durchtrittsreaktion zwei Protonen und zwei Elektronen aufgenommen. Oberhalb pH = 11 zersetzt sich Ninhydrin sehr schnell. [H.W.Nür.]

1286 – Der Einfluss des pH-Wertes der Elektrolytlösung auf Menge und Zusammensetzung der isolierten Oxideinschlüsse vollberuhigter Thomasstähle. E. Piper, H. Hagedorn und M. Fröhlich (Röchling'sche Eisen- und Stahlwerke, Völklingen/Saar, Deutschland). *Arch. Eisenhüttenw.*, 31 (1960) 355.

Ca-Si-beruhigter Thomasstahl wird im Citrat-Bromidbad elektrolysiert unter Variation des pH von 6.8 bis 1.0 mit Citronen- oder Salzsäure. Der pH-Wert wird kontinuierlich (schreibend) registriert (Glaselektrode). Er nimmt um maximal eine Einheit während der Elektrolyse ab. Die bei verschiedenem pH erhaltenen Oxydrückstände unterscheiden sich weder in Zusammensetzung noch Menge. [H.W.Nür.]

1287 – Über das Abscheidungspotential und den Reaktionsmechanismus der Chromabscheidung aus komplexen Chrom-III-sulfatlösungen. W. Machu und M. F. M. El-Ghandour (National Research Centre, Cairo, Egypt, U.A.R.). *Werkstoffe u. Korrosion*, 10 (1959) 617.

Zur Klärung des Reaktionsmechanismus dienten Strom-Spannungs-Kurven der Chromabscheidung aus reinen und mit Harnstoff und Ammonsulfat in Komplex überführten Chrom-III-sulfatlösungen. Nur aus den komplexen Lösungen ist bei $E_h > -1.06$ V Chromabscheidung möglich. Die Bildung eines unsichtbaren, diaphragmaartigen Chromhydroxydfilms (pH- und stromdichteabhängig), der für niedrige Stromausbeute und Glanz verantwortlich ist, ist zum Ablauf des Abscheidungsmechanismus notwendig; denn nur in den Poren des Films soll die Reduktion zum Metall möglich sein. [H.W.Nür.]

1288 – Elektrolytische Isolierung intermetallischer Zinkverbindungen. D. Horstmann und H. Malissa (Max-Planck-Institut f. Eisenforschung, Düsseldorf, Deutschland). *Arch. Eisenhüttenw.*, 30 (1959) 79.

Intermetallische Verbindungen des Zinks mit Mn, Co, Ni, Cu, Ag und Sb können im folgendem Bad (5% Natriumcitrat, 5% $ZnSO_4$, gesättigt mit Phenacetin (Inhibitor)) durch Elektrolyse (8 bis 24 h, 5 bis 10 mA/cm²) isoliert und anschließend chemisch und metallographisch untersucht werden. Wegen teilweiser Mischkristallbildung löst sich Cu und Ag mit Zn auf und scheidet sich an den teilweise freigelegten Kristallen der intermetallischen Verbindung mit der Zeit wieder ab. Diese Störung lässt sich unterdrücken bei Verkürzen der Isolierzeit (4h, bei exakt 5 mA/cm²). [H.W.Nür.]

1289 – Etude de la dissolution anodique du cuivre marqué par du ^{64}Cu par mesure de l'activité des solutions électrolytiques. M. C. Petit et G. Y. Petit (Laboratoire de Physique-Enseignement, Paris, et Laboratoire de Physique Nucléaire, Orsay, France). *Compt. rend.*, 250 (1960) 846.

On étudie la dissolution électrolytique du cuivre dans l'acide phosphorique. Pour cela on utilise du ^{64}Cu qui est obtenu en irradiant dans une pile un fil de cuivre de 1 mm de diamètre et 5 cm de longueur. Il a été vérifié que son activité n'était pas influencée par la présence d'impuretés.

Le courant d'électrolyse est enregistré à tension constante, l'électrode de cuivre plongeant dans de l'acide phosphorique ($d = 1.61$). L'activité de la solution est mesurée au compteur de Geiger. Si N est le nombre d'impulsion, n la valence de dissolution et Q la quantité d'électricité, U la différence de potentiel aux bornes de la cellule

$$\frac{N}{Q} = k \frac{1}{n}$$

Le rapport N/Q reste constant et égal à 1.5 si U varie de 0.25 V à 1.5 V. Il augmente quand U varie de 0.25 V à 0.03 V.

Dans ce dernier domaine, il y aurait équilibre entre la dissolution (courant anodique) et le dépôt du cuivre (courant cathodique). [J.Des.]

1290 – Overvoltage in the electrolytic precipitation and dissolution of metals (in Russian). A. T. Vagranian and A. P. Popkov (Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences, U.S.S.R.). *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, (1960) 816.

The authors summarise the facts known on this subject up to now. They have investigated the precipitation of Ni, Co, Fe, Cu, Zn, Cd, Tl and Sn in 1 N SO_4^{2-} solutions. All measurements were carried out quickly so as to eliminate the risk of concentration polarisation and to allow only the chemical component of polarisation to be detected. The rate of reduction of metallic ions increases according to the order: Ni, Co, Fe, Zn, Cu, Cd, Tl and Sn. The rate of anodic dissolution increases thus: Ni, Co, Fe, Cu, Zn, Cd, Tl and Sn. The authors assume that differences in the rate of electrochemical reduction are connected with different rates of passivation of the metallic surface during electrolysis. [Ot.So.]

1291 – Etude de l'influence de l'écartement des électrodes dans l'électrolyse en milieu alcalin sur électrodes de nickel. M. Quintin et R. Viltange. *Compt. rend.*, 250 (1960) 840.

Dans l'électrolyse en milieu alcalin avec des électrodes très rapprochées, le dégagement gazeux n'apparaît que pour des densités de courant importantes. Les auteurs étudient ce phénomène. Si les électrodes sont placées près l'une de l'autre, le rendement d'électrolyse décroît. Les produits anodiques et cathodiques réagissent les uns sur les autres.

Ce phénomène est ici étudié dans une solution de potasse 5 N avec des électrodes de nickel poli électrolytiquement. On mesure dans chaque cas la densité de courant apparente ainsi que la tension des électrodes et le volume des gaz dégagés. Les auteurs montrent que les courbes tracées à partir de ces données permettent de caractériser le début du dégagement gazeux (point à partir duquel le rendement de recombinaison gazeux décroît).

Ces phénomènes s'expliqueraient en considérant les réactions secondaires cathodiques.

L'oxygène formé à l'anode se concentre localement jusqu'à atteindre la saturation. Il y a alors apparition d'oxygène gazeux. Mais il existe entre les deux électrodes un gradient de concentration

d'oxygène dissous d'où diffusion de celui-ci vers la cathode où les auteurs admettent qu'il est consommé. Si le gradient est suffisamment grand (électrodes rapprochées) pour que l'oxygène dissous disparaisse très vite de l'anode, il ne pourra y avoir saturation, et de ce fait l'oxygène ne se dégagera pas. [J.Des.]

1292 – Electrolytic decomposition of water under a very low voltage using powder electrodes. W. Tomassi and W. Zieleniewski (Dept. of Phys. Chem., Politechnic, Warsaw, Poland). *Przemysl Chem.*, 39 (1960) 421.

The electrolysis of a 0.5 *N* aqueous solution of sulphuric acid under a very low voltage was carried out using platinum and carbon powder electrodes. When both powder electrodes were used at the current density 30 A/m² the voltage was 0.1–0.2 V, at 150 A/m², 0.3–0.5 V. For an electrolyser working under such conditions a characteristic shape of the curve was obtained for the diagram of current intensity as a function of the electrolysis voltage. [Ad.Hu.]

1293 – Separation of gallium from other elements by cementation (in Russian). V. I. Lisenko and E. V. Lisitsina (Research Institute for Mining and Metallurgy of Light Metals, U.S.S.R.). *Zavodskaya Lab.*, 26 (1960) 145.

0.5–3 g of the sample of aluminium cut into thin strips is dissolved in 80–100 ml 8.5 *N* NaOH and the solution is heated and filtered. After washing with 8.5 *N* NaOH the solution is transferred into an electrolytic vessel and 10–15 ml 0.5% sodium amalgam are added. Cementation is carried out by strong agitation for 60 min at 55–60°. The amalgam is then separated from the alkaline electrolyte, washed with water and decomposed by electrolysis at an anodic current of 2–0 A/cm² in 50–100 ml 2–3 *N* H₂SO₄ at controlled anode tension at 50°. On changing the anode tension to +0.56 V (S.C.E.) the acid electrolyte is separated from the mercury and the gallium in it is determined colorimetrically or polarographically. [Ot.So.]

See also abstracts nos. 1207–1209, 1260, 1373, 1374.

7. Coulometry

1294 – A coulometric borane monitor. R. S. Braman, D. D. DeFord, T. N. Johnston and L. J. Kuhns (Armour Research Foundation, Illinois Institute of Technol., Chicago, Ill., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1258.

A continuous, automatic coulometric titration system is described for the determination of boranes in air. The boranes are washed out of the air by a sodium bicarbonate–potassium iodide electrolyte. The boranes are titrated with coulometrically-generated iodine. Diborane and decaborane can be determined in concentrations as low as 0.2 p.p.m. by volume. Effects of gas sample flow, magnitude of generating current, the stoichiometry of the iodine reaction with the borane hydrides and interferences are studied. A block wiring diagram and some construction details of the apparatus are given. The results of this method are compared with colorimetric methods for the determination of boranes. [Kl.Gr.]

1295 – Automatic chloride analyzer. D. M. Coulson and L. A. Cavanagh (Dept. of Chem., Stanford Research Inst., Menlo Park, Calif., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1245.

Chloride is determined in combustible samples by automatic coulometric titration. The method is suitable for chloride contents of 0.1 to 1000 µg. The apparatus and cell are described in detail. A Sargent automatic combustion apparatus is used. The combustion gases are passed into the titration cell. 15% water in glacial acetic acid is used as an electrolyte. The chloride ions are titrated by coulometric generated silver ions. The total current used for the titration was proportional to the digital output of the integrator. The silver content can be calculated from the number of coulombs. The error of the method is below 0.28%. [Kl.Gr.]

1296 – Coulometric passage of reagents through ion exchange membranes. R. B. Hanselman and L. B. Rogers (Union Carbide Plastics Co., Bound Brook, N.J., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1240. For titration of the silver ion with halogen ions, a solution of the halogen ions in question is placed in a generator cell, one wall of which consists of a membrane permeable to anions. A platinum generator cathode is dipped into a cell containing an electrolyte which, in turn, is placed in the solution of silver ions plus the same electrolyte. Passage of current liberates hydrogen at the cath-

ode and forces the halogen ions through the membrane with an efficiency which is a function of the anion transference number of the membrane. Chloride, bromide, iodide, hydroxide, dihydrogen-ethylenedinitrilo tetraacetate, silver(I), hydroxonium and calcium ions have been generated at constant current with efficiencies between 90 and 105% and standard deviations of about 1.5%. The variables which will be important in extending the technique to other reagents have been evaluated. [Kl.Gr.]

1297 – Coulometric titration of noble metals with monothio ethylene glycol. B. Miller and D. N. Hume (Harvard University, Cambridge 39, Mass., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 764.

The mercury(II) complex of monothio ethylene glycol has sufficient water solubility to permit constant current coulometric generation of its sulfhydryl group. Interference from secondary complexes is minimal. It has been applied for the sulfhydryl titrimetry of Ag(I), Pd(II) and Pt(II). Titrations were run in the same manner as for thioglycolate (*Anal. Chem.*, 32 (1960) 524). The mercury MTEG system show a sharp break of 200 mV at pH 4.6. The error in the titration is in the majority of cases below 1%. Platinum(II) may be titrated normally but the reaction is very slow. It is therefore more satisfactory to generate a slight excess of sulfhydryl and then back-titrate after about one minute. With copper a back-titration is necessary. [Kl.Gr.]

1298 – Coulometric titration of iron(II) by electrolytically generated bromine. T. Takahashi and H. Sakurai (Inst. Ind. Sci., University of Tokyo, Japan). *Talanta*, 5 (1960) 205.

Iron(II) reacts with bromine more smoothly in acetic acid–sodium acetate medium than in sulphuric acid medium, producing a marked tension change at the end-point. The titration curves and the reaction rate have been studied with regard to various compositions of the electrolyte solution (KBr, H₂SO₄, CH₃COOH, NaOH; pH 0.6–4.6). A self-constructed apparatus was used with a platinum generating anode and cathode (latter immersed in 15% ammonium sulphate solution, separated by a sintered-silica disc) connected to the constant-current source and platinum–sat. calomel electrodes, joined to a direct-reading electronic potentiometer. It was found that iron (II) within the limits 0.01–0.1 meq. could be titrated coulometrically with less than 1% error if the electrolytic solution contained 0.1 M KBr, 1 N acetic acid and 0.2 N NaOH.

Procedure: Place 100 ml of the electrolyte solution into the electrolytic cell and deoxygenate by passing nitrogen gas in. Connect the electrolytic electrodes to the supply source and the indicating and comparison electrodes to the potentiometer. Add the sample solution and begin to generate bromine for its titration. Continue the titration until the indicating voltage rises above 0.5 V vs. S.C.E. The electronic potentiometer used also allows the use of a dead-stop method for the end-point detection by platinum plates electrodes. [Ja.Inc.]

1299 – Coulometrische Bromtitration der „Enolisierung“ von Acetylaceton in Wasser/Schwefelsäure-Gemischen. Walter Walisch (Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken). *Chem. Ber.*, 93 (1960) 1481.

The automatic coulometric bromine-titration of enol with a controlled electrolysis current enables some problems of keto–enol tautomerism to be resolved when classical methods have failed. The investigations were carried out with diacetic ether in methanol and acetylacetone in water/H₂SO₄ or ethanol. In the case of acetylacetone, the percentage of the enol form increases almost linearly as a function of the concentration of ethanol in water. This percentage starts at 15% in water and reaches 83% in pure ethanol. For increasing H₂SO₄ concentrations in water, the percentage of the enol and enol-oxonium form of acetylacetone in water/H₂SO₄ climbs sharply after an initial small decrease. At 80% H₂SO₄ there are no more keto-ions in the system. It is also inferred from the fact that the basicity constant is a function of the concentration of H₂SO₄ that the enol form of acetylacetone is not a base in the sense of Hammett. [H.Hur.]

1300 – Coulometric micro-determination of thymol in the substances, oil and herb of *Thymus vulgaris* L (in Polish). Z. E. Kalinowska (Dept. of Pharmaceut. Chem., Academy of Medicine, Łódź, Poland). *Acta Polon. Pharm.*, 17 (1960) 153.

Thymol in the substances, Oleum Thymi and Herba Thymi, was determined by coulometric titration at constant current with electrolytically generated bromine. Thymol was determined in the concentration range 0.05–0.5 mg, with a precision of $\pm 0.5\%$. In the case of Herba Thymi 0.5 g of the dry herb was submitted to steam distillation. For the coulometric determination a modified cell was used, which enabled a rapid and accurate determination to be made. Some conclusions on the storage of thymol-containing substances were given. [Ad.Hu.]

1301 – Automatic coulometric titrator. J. R. Glass and E. J. Moore (Research Dept., Socony Mobil Oil Co., Inc., Paulsboro, N.J., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1265.

An automatic coulometric titration procedure is applied to the determination of sulfur in petroleum. The sample is burnt in an oxygen atmosphere in a high frequency furnace. The sulfur dioxide

is adsorbed by an electrolyte consisting of NaBr, NaOH, KI and H_3PO_4 . It is carried into the titration cell by a stream of nitrogen and continuously titrated with coulometrically-generated iodine. When the iodine concentration is below a preset level two detecting electrodes cause an amplifier and the relay to connect the coulometric circuit to the generating electrodes. A drawing of the titration cell and the complete wiring diagram with construction details are given. The operation, calibrating and testing are described. [Kl.Gr.]

See also abstracts nos. 1117, 1208-1210.

8. Electrophoresis

1302 – Variable dye uptake in the quantitative analysis of abnormal globulins by cellulose acetate electrophoresis. C. J. Brackenridge (Biochemistry Dept., Royal Perth Hospital, Perth, Western Australia). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1359.

Examination of 28 serum samples containing abnormal globulins has shown that paraprotein dye uptake is variable owing to instability. Since prediction of dye-binding behaviour seems impossible, the total protein content should be determined by an independent method in order to obtain the concentration of the abnormal component. [Kl.Gr.]

1303 – Denaturing of serum proteins and lipoproteins. 3 (in Italian). J. Liberatori and A. Giachino (Phys. Chem. Inst., University of Turin, Italy). *Ann. chim. (Rome)*, 50 (1960) 1721.

Electrophoretic measurements were performed on serum proteins derived from several animals, especially horse and ox; the proteins were denatured by heating in the presence of glycols. The formation of the well known "C" component was observed in every case, from 45° up to 110°. Ethylene glycol and 1,3-butylene glycol are the most suitable for preventing thermal coagulation of the serum proteins. [Fr.Pan.]

1304 – Les acides organiques fixes des milieux biologiques: identification directe par électrochromatographie sans déminéralisation. R. Osteux, J. Guillaume, Tran Van Ky et J. Laturaze (Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lille et Institut Pasteur de Lille, France). *Compt. rend.*, 251 (1960) 1150.

Les auteurs présentent une description d'une méthode simple d'identification des acides organiques fixes des milieux biologiques complexes grâce à l'emploi couplé de l'électrophorèse et de la chromatographie sur papier. L'intérêt majeur de cette technique est de ne pas nécessiter de traitement préalable de déminéralisation. Les auteurs utilisent le papier Whatman No. 1 en feuilles de 28 × 40 cm. L'électrophorèse est effectuée pendant 15 h sous 170 V dans un appareil en toit, type Durrum en tampon volatil (pH 3.5) pyridine-acide acétique-eau (30; environ 400; 5000) (v/v). Les acides organiques, l'acide phosphorique et ses esters, les oses et les acides α -mono-aminés s'échelonnent sur le papier. Une chromatographie ascendante dans une direction perpendiculaire à celle de l'électrophorèse permet une très bonne séparation des espèces partiellement séparées par électrophorèse.

Les auteurs reproduisent les taches obtenues lors de l'électrochromatographie d'une suspension de *Proteus mirabilis*. [Bad.Lam.]

1305 – Etude électrophorétique du sérum sanguin dans les bilharzioses humaines. R. Deschiens et Mlle J. Benex (Service de Parasitologie, Institut Pasteur, Paris, France). *Compt. rend.*, 251 (1960) 2103.

L'étude électrophorétique du sérum sanguin dans 27 cas de bilharziose urinaire et dans six cas de bilharziose intestinale révèle des aspects particuliers du protéinogramme qui permettent une discrimination avec le protéinogramme des sujets normaux et des malades atteints de distomatose hépatique. [Bad.Lam.]

1306 – Sur une anomalie polarographique des acides nitropyrrole carboxyliques. Influence des phénomènes d'adsorption sur le potentiel de demi-vague. M. Person et J. Tirouflet (Faculté des Sciences, Dijon, France). *Compt. rend.*, 251 (1960) 2532.

Les auteurs ont montré qu'en milieu Frideaux-Ward (P.W. = mélange d'acides phosphorique, borique et phénylacétique en partie neutralisés) la vague de réduction polarographique à quatre

électrons de l'acide nitro-4-pyrrole carboxylique-2 (dérivé-4) subit un déplacement vers les tensions négatifs par addition de l'isomère nitré en 5 (dérivé-5). L'anomalie semble liée à la présence d'acide phenylacétique dans le milieu. On montre, en effet, que dans d'autres milieux ($\text{HCl } 10^{-2} \text{ N}$, tampons aux citrates ou de Britton-Robinson (B.R.), le $E_{1/2}$ (0.3 V) du dérivé-4 est indépendant de la quantité de dérivé-5. Par contre, l'introduction de quantités croissantes d'acide phenylacétique en tampon B.R. permet de retrouver l'influence précédente (déplacement du $E_{1/2}$ de 0.3 V à 0.52 V par addition de dérivé-5).

L'influence de l'acide phenylacétique et du dérivé-5 sur la réduction du dérivé-4 a été étudiée par détermination des constantes de vitesse des réactions électrochimiques (méthode de Koutecky) par polarographie oscillographique et par le tracé des courbes électrocapillaires. [J.Des.]

1307 – Etude électrophorétique du sérum humain dans la filariose à *Wuchereria bancrofti*. R. Deschiens et Mlle J. Benex (Service de Parasitologie, Institut Pasteur, Paris, France). *Compt. rend.*, 251 (1960) 2611.

L'étude électrophorétique des protéines du sérum, de sujets atteints de filariose à *Wuchereria bancrofti*, fait apparaître un type de protéinogramme moins net que dans les autres parasitoses étudiées jusqu'à ce jour (Distomatose-Bilharzioses). Cependant, dans les filarioses en évolution, on note une réduction modérée des albumines et une augmentation sensible des γ -globulines avec une légère augmentation du taux des α -2-globulines. Chez les sujets dont la maladie est ancienne et peu évolutive, ces modifications sont peu sensibles, cependant le taux des γ -globulines peut demeurer légèrement supérieur à la normale parallèlement à la réponse de la réaction de fixation du complément. [Bad.Lam.]

1308 – Chromatographie et électrophorèse quantitatives des nucléotides des acides ribonucléiques tissulaires. Relations chimiques entre acides ribo et désoxyribonucléiques. S. Montreuil, P. Derumez et P. Boulanger (Laboratoire de chimie biologique, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Lille, France). *Compt. rend.*, 251 (1960) 3100.

Les auteurs décrivent une méthode de dosage par chromatographie ou par électrophorèse sur papier des nucléotides des acides ribonucléiques tissulaires sans isolement préalable. Ils mettent en évidence une relation chimique entre les acides ribo et désoxyribonucléiques. Le mode opératoire consiste en un traitement chimique permettant de séparer un précipité de protéines et d'acides désoxyribonucléiques par centrifugation. La solution surnageante est purifiée par passage sur un échangeur de cations (Dowex 50 forme acide). Après concentration de la solution on procède à l'analyse électrophorétique (tampon citrate 0.5 M, pH 3.5, 10 V/cm, 6 h, papier d'Arches No. 304 ou Whatman No. 1). [Bad.Lam.]

1309 – Über die Korrosion und Passivierung der Metalle im Licht der papierchromatographischen Elektrophorese. J. H. Frasch (38 Avenue Hoche, Paris, Frankreich). *Werkstoffe u. Korrosion*, 10 (1959) 218.

In die beiden Aussenabteilungen einer Küvette für Papierelektrophorese wird korrodierende Lösung gegeben, in das Mittelteil die Metallprobe, darüber in die Aussenabteilungen tauchendes Filtrierpapier, welches sich mit der korrodierenden Lösung trinkt, die infolge der elektrophoretischen Wanderung ständig erneuert wird, während die schwerbeweglichen Korrosionsprodukte an der Einwirkungsstelle bleiben. Farbphoto oder Farbfilm erlauben die Topographie der Korrosionserscheinungen zu verfolgen. Farblose Korrosionsprodukte können durch Zusätze angefärbt werden, mit Indikatoren pH- und η -Werte in bestimmten Zonen ermittelt werden und durch anodische Auflösung gebildete Ionen kann man fällen (z.B. Fe^{2+} mit Dipyridyl). Auch zur Trennung bzw. Feststellung der Ladung kolloidaler Korrosionsprodukte kann das Verfahren dienen. Die überaus vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten werden an einer grossen Zahl ausgewählter Beispiele demonstriert. [H.W.Nür.]

1310 – Some factors affecting the zone mobility of inorganic ions during electromigration in paper.

R. A. Bailey and L. Yaffe (Dept. of Chemistry, University College, London, Great Britain, and Dept. of Chemistry, McGill University, Montreal, Quebec, Canada). *Can. J. Chem.*, 38 (1960) 2074. The temperature was found to effect the mobility as might be expected from its influence on conductance. The zone mobility tends to decrease, and the zone size to increase with increasing migrant concentration. The swelling agent thiourea indicated that the swelling has a constant or negligible influence on the obstructive factor. Of the ions studied, only copper showed a correlation between the variation of zone mobility with paper type in terms of ion-exchange capacity. [D.S.Ru.]

1311 – Production of anomalous compounds in paper electrophoresis by high concentrations of base.

E. Smith, P. Althouse and J. Shigley (Dept. of Agric. and Biol. Chem., Pennsylvania State University, Pa., U.S.A.). *J. Chromatog.*, 2 (1959) 440. The anomalous "yellow compound" found during the electrophoretic analysis of several mixtures

encountered in the synthesis of amino alcohols is attributed to the reaction of moderate concentrations of base with ninhydrin during the process of developing. [L.Gi.]

1312 – Some details about the techniques of paper electrophoresis in the determination of blood proteins (in Russian). Van Che-Bin (Faculty for Therapy, I. Med. Institute, Leningrad, U.S.S.R.). *Lab. Delo*, 5 (1959) 8.

The blood (or plasma) sample is placed on the paper strip (40×3 cm) with a drop of bromophenol blue solution. A veronal-medinal buffer solution at pH 8.6 is used; care must be taken not to warm the paper strips in the buffer solution in order to avoid pH variations. A 150 V tension is applied so as to obtain a current intensity of 8 mA. The spots are revealed by immersing the strips for 30 min in an aqueous solution containing 0.5 g of bromophenol blue, 10 g of mercuric chloride and 20 ml of acetic acid in each liter. After this the strips are washed for 30 min with a 2% acetic acid solution and dried in the air. It is possible to detect: albumin, α_1 -globulin, α_2 -globulin, β_2 -globulin and sometimes also β_1 -, β_2 -, β_3 -globulins, γ -globulins or γ_1 - and γ_2 -globulins. The plasma fibrinogen fraction lies between the β - and γ -globulins. The different protein fractions can be eluted for the colorimetric determination with a 0.01% sodium hydroxide solution using 6 ml for globulins and 12 ml for albumin. [G.deAn.]

1313 – Protein electrophoresis using cellulose acetate strips (in German). A. Oriol-Bosch and K. D. Voigt (Med. Universitätsklinik, Hamburg-Eppendorf, Germany). *Klin. Wochschr.*, 37 (1959) 758. The electrophoresis of serum proteins is performed on paper (S. & S. 2043-a) and on cellulose acetate strips at pH 8.8 as described elsewhere (*Biochem. Z.*, 323 (1952) 345); using 400 V (11 V/cm) the initial current intensity is 1.96 mA on paper and 1.53 on cellulose acetate, but finally (after 2 h) it becomes 2.85 and 2.00 mA respectively. The electroosmosis is controlled using solutions of dextrane and of pure albumin. The spots can be revealed using the method of Grassman followed by elution or densitometry, but the best detection is performed with PAS, when the elution from cellulose acetate strips is more easy. The γ -globulins migrate more slowly on cellulose acetate than on paper; on cellulose acetate it is possible to detect also a prealbumin fraction and to obtain a good separation of the β -globulins. An application to pathological serum analysis is reported. [G.deAn.]

1314 – Serum albumin determination (in German). J. Pieper (University of Münster, Germany). *Klin. Wochschr.*, 37 (1959) 609.

The determination of serum albumin is performed by electrophoresis on membrane sheet and by elution according to De Jong (*Rec. trav. chim.*, 74 (1955) 1290) using 1.44 as the correction factor. The results are in good agreement with those obtained by free electrophoresis according to Antweiler. [G.deAn.]

1315 – Paper electrophoresis of nicotinic acid derivatives. T. K. Sundaram, K. V. Rajagopalan and P. S. Sarma (University Biochem. Lab., Madras, India). *J. Chromatog.*, 2 (1959) 531.

Electrophoretic separation of nicotinic acid, nicotinamide, nicotinic acid and N'-methylnicotinamide has been investigated, using paper strip electrophoresis with the following buffers: (a) M/20 veronal pH 8.6; (b) M/20 tris(hydroxymethyl) aminomethane (Tris) pH 9.0; (c) M/30 phosphate pH 7.0; (d) M/30 phosphate pH 10.2; (e) M/30 borate pH 8.9; (f) M/10 acetate pH 4.8.

Using pure substances, it has been found that buffers (b) and (f) are unsuitable; on the other hand, (a), (c), (d) and (e) give excellent separations. Applications to the separation of the same compounds in experimental samples (*Corcyra* larva, rat liver, erythrocytes) are presented and discussed. [L.Gi.]

1316 – The separation of different types of human haemoglobin. H. K. Prins (Central Lab., Neth. Red Cross Blood Transfusion Service, Amsterdam, The Netherlands). *J. Chromatog.*, 2 (1959) 445. A detailed review (with 84 ref.) including a section on the potentialities of electrophoresis, considered under the following subsections: (a) moving-boundary method; (b) zone electrophoresis (with emphasis on the cellulose acetate strip method); and (c) preparative zone electrophoresis (with special mention of the starch-slab electrophoretic method used by Kunkel and Wallenius). [L.Gi.]

1317 – Paper electrophoresis of oxine-metal complexes. Manuela Herrero-Lancina (Institut du Radium, Laboratoire Curie, Paris, France). *J. Chromatog.*, 2 (1959) 438.

A short report on the potentialities of oxine-acetic buffers, which have been found to be rather similar to citric buffers. One of the best separations performed (namely Nd-Sm) is briefly described. [L.Gi.]

1318 – Influence of the supporting medium on the fractionation of proteins by zone electrophoresis. E. E. Miller and P. Bernfeld (Bio-Research Institute, Cambridge, Mass., U.S.A.). *J. Chromatog.*, 2 (1959) 519.

A comparison between the following supporting media: (a) potato starch granules; (b) cornstarch gel; and (c) a combination of the two media. It has been found that α_2 -globulins migrate in (b) more closely to the β -globulin than they do in (a). Isolating the electrodes with (b) sections and using (a) is useful in preventing electroosmotic flow, thus combining the advantages of both media. pH alterations observed with (a) are a possible source of irreproducibility which can be avoided by thorough washing and subsequent equilibration with buffer. [L.Gi.]

1319 – On paper ionophoresis with fields of 50 V/cm. IV. Dicarboxylic acids. H. Michl and G. Högenauer (2nd Chem. Inst., University of Vienna, Austria). *J. Chromatog.*, 2 (1959) 380.

A method is proposed for the identification of difficultly volatile acids, such as those resulting from oxidation degradation. Excellent separation is obtained, using acetic acid–pyridine buffers. [L.Gi.]

1320 – Electrophoretic research on the proteins of raw, pasteurized and sterilized milk (in Italian). C. Ambrosino, E. Ghiosso, J. Liberatori and R. Tentoni (Phys. Chem. Inst., University of Turin, Italy). *Ricerca sci.*, 29 (1959) 1649.

Electrophoretic patterns of pasteurized milk serum (15 sec heating at 73° and 4 sec heating at 80°) are identical with those of raw milk; this fact indicates that the heat treatment failed to produce any great alteration in the charge density of the normal constituents.

In sterilized milk serum (6–7 sec presterilization at 135° and 15 min successive sterilization at 117–118°) the presence of a new, large, homogeneous component with low anodic mobility is noted: it appears to be formed by the association of normal components. The time and method of preservation have no influence on the protein component of milk serum. [Fr.Pan.]

1321 – Detection of alkaline metals by radial electrochromatography (in Italian). C. Bergamini and G. Rapi (Anal. Chem. Inst., University of Florence, Italy). *Ann. chim. (Rome)*, 50 (1960) 1314. The separations of Li^+ – Na^+ – K^+ and K^+ – Rb^+ – Cs^+ have been accomplished first chromatographically and then electrophoretically, using a NH_4Cl – HCl –water–propylene glycol–isopropyl alcohol solution as a buffer and (i) zinc-uranyl acetate to detect Li and Na and (ii) sodium dipicrylamine for K, Rb and Cs.

Sodium and lithium zinc-uranyl acetate cannot be differentiated by spectrophotometry, diffraction or spectrofluorimetry.

The employment of one reagent for K, Rb and Cs is justified by the difference in the absorption coefficients of the three dipicrylamine solutions and by the spectral reflectance of the three salts, obtained on filter paper in the crystalline form, the colours of which are red (K), violet (Rb) and orange-yellow (Cs). [Fr.Pan.]

1322 – An electrophoretic investigation of the effect of pH on the degradation of α -casein by crystalline rennin. Börje Lindqvist and Torsten Storgårds (Central Lab. Mjölkcenralen, Stockholm, Sweden). *Acta Chem. Scand.*, 13 (1959) 1839.

The enzymatic degradation of electrophoretically homogeneous α -casein by crystalline rennin breaks down the casein into a few high molecular-weight components. These are degraded further in various ways depending on the pH of the solution. In both the primary and most of the later degradation reactions the parent substance is split into two components with electrophoretic mobilities above and below that of the original substance. In addition to the simple fission of α -casein and its primary degradation products there is also observed a slow loss of low molecular-weight substances (NPN). The pH optima for the fission and for the NPN formation do not coincide. These results provide a simple explanation of the earlier contradictory properties ascribed to the different components of α -casein and “*para*- α -casein”. Most of these components can now be described as enzymatic cleavage products of the α -casein and of the β -casein and γ -casein which also contribute to the α -peak. [Sta.Bred.]

1323 – Determination of free protein mobilities by paper electrophoresis with evaporation. I. Evaluation of the buffer flow due to evaporation and electroosmosis. Kurt Schilling and Heinz Waldman-Meyer (The Biological Institute, Carlsberg Foundation, Copenhagen, Denmark). *Acta Chem. Scand.*, 13 (1959) 1.

A procedure was devised for the determination of electrophoretic mobilities by means of open-strip paper electrophoresis.

An equation applying to evaporation and electroosmosis was derived. The fundamental premise is the constancy of the electric current during the experiment.

The equation was tested in an experimental series where the current and concentration were systematically varied. It was thus confirmed that the migration takes place in a zone of increasing, but uniform, salt concentration. This was further substantiated by independent procedures. Straight lines were invariably obtained when the migration distance was plotted against the posi-

tion of the application points. When the migration distance was first divided by the time and voltage, all the lines intersected the ordinate at the same point and the slopes were proportional to the electric current.

Problems arising from evaporation during paper electrophoretic mobility determinations are discussed. It is emphasized that a satisfactory method is obtained by using a constant electric current, instead of the constant voltage hitherto considered essential. See following abstract.

[Sta.Bred.]

1324 – Determination of free protein mobilities by paper electrophoresis with evaporation. II. Evaluation of temperature and concentration increases, influence of a carrier medium, and measurement of serum protein mobilities. Kurt Schilling and Heinz Waldman-Meyer (The Biological Institute, Carlsberg Foundation, Copenhagen, Denmark). *Acta Chem. Scand.*, 13 (1959) 13.

After determining the joint effect of evaporation and electroosmosis by means of an uncharged substance, the final equation for the calculation of free solution mobilities was obtained by introduction of correction factors for the influence of the carrier medium.

A direct quantitative evaluation of protein adsorption was achieved on the basis of the actual electrophoretic experiment. Evaporation must take place for this evaluation. This emphasizes the value of evaporation in accurate mobility determinations, in contrast to hitherto prevailing opinions. In contrast to γ -globulin, serum-albumin was not adsorbed in the media employed.

The path-length increase owing to the paper structure was calculated from the paper/buffer conductivity ratio and was found to be a constant for the paper. The final uniform salt concentration of the migration zone was evaluated using the migration of an uncharged substance or the voltage drop. The temperature increase on the strip was determined through conductivity measurements at several time intervals and appears to be a function of the watt input.

42 samples of human serum albumin and γ -globulin were run in sodium acetate and barbital buffers of 0.10 ionic strength from pH 4.0 to 8.8 and the free mobilities calculated according to the equation derived. Absolute agreement between our values and the free electrophoresis mobilities was found. See previous abstract.

[Sta.Bred.]

1325 – The continuous electrophoresis of wheat gluten. H. Zentner (Bread Research Institute of Australia, Epping Road, North Ryde, Sydney, Australia). *Chemistry & Industry*, 12 (1960) 317. Wet gluten was dispersed in 0.01 M lactic acid with a Waring Blender and subjected to separation by filter-paper curtain electrophoresis. The curtain, stained with bromophenol blue indicated seven protein fractions. With a sample rate of 0.06 ml/h and an applied voltage of 1340 V at 16 mA, fractions were collected and the protein content estimated by the Kjeldahl method. [D.S.Ru.]

1326 – Paper ionophoresis of sugars and other cyclic polyhydroxycompounds in molybdate solution. E. J. Bourne, D. H. Hutson and H. Weigel (Royal Holloway College, University of London, Great Britain). *J. Chem. Soc.*, (1960) 4252.

The usefulness of paper ionophoresis in molybdate solution at pH 5 is demonstrated. It has been found that compounds with a six-membered ring system form complexes with molybdate if they possess 3 OH groups in a *cis-cis*-1,2,3-triol arrangement.

[L.Gi.]

1327 – Application of paper electrophoresis for the detection of heavy metal impurities in pharmaceutical preparations (in Polish). D. Malysz (Dept. of Chemistry, Institute of Drugs, Warsaw, Poland). *Acta Polon. Pharm.*, 17 (1960) 221.

Experiments have been performed to establish a method for the detection of Pb, Cu, Zn and Fe impurities in pharmaceutical preparations. Paper electrophoresis was used for the metal separation and 0.86% sodium citrate and 0.39% citric acid was chosen as the best electrolyte. The following organic reagents were used for detecting metal spots: rodizonic acid, dithizone, *p*-phenetidine and sodium diethyldithiocarbamate. When the sample contained sodium or calcium, the impurities were separated by coprecipitation as sulphides with mercuric sulphide. The mercury was removed when the precipitate was ignited at 500°. Comparison with standard samples showed semiquantitative analysis was also possible.

[Ad.Hu.]

1328 – Electromigration en contre-courant dans des mélanges d'halogénures fondus. J. Perie et M. Chamla. *Compt. rend.*, 250 (1960) 3986.

La technique d'électromigration de Klemm (qui permet d'obtenir des isotopes séparés) semblent nécessiter l'emploi de sels purs fondus. Mais, dans le cas des isotopes de lithium, la haute température nécessaire à la fusion des sels de ce métal soulève de gros problèmes de corrosion. Les auteurs montrent que, dans le même but, on peut aussi employer les mélanges LiBr–NaBr ou LiBr–KBr. Dans ce cas, la température nécessaire n'est plus que de 450°. La cellule utilisée est séparée en deux compartiments par un diaphragme de zircon (épaisseur 26 cm). La tension d'électrolyse est

de 70 V, le courant 0.7 A. En effet, s'il y a d'abord appauvrissement anodique en LiBr (LiBr/KBr varie de 2.15 à 1.75), cet appauvrissement s'arrête tandis que le rapport $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ croît exponentiellement avec le temps (au début, 11.7; au bout de 6 semaines, 3500).

Les auteurs expliquent ces phénomènes en admettant qu'une partie des ions alcalins est emprisonnée dans une cage d'ions $\text{Br}-(\text{MBr}_n)^{(n-1)-}$. Les ions libres, seuls, participeraient à la conduction ce qui égaliserait les vitesses de migration de K^+ et Li^+ . [J.Des.]

1329 – Zur Theorie der Elektrophorese. E. Proksch (Institut f. Verfahrenstechnik u. Technologie d. Brennstoffe, Techn. Hochschule Wien, Österreich). *Z. physik. Chem., (Frankfurt)*, 23 (1960) 426. Die Theorie der Elektrophorese von Ionen wird auf die Theorie der Wanderung beliebiger Konzentrationsprofile zurückgeführt. Einflüsse der unvollständigen Dissoziation des Elektrolyts, der Zusammensetzung des Grundmediums, der Art der Probenauftragung und der Adsorption an der Trägersubstanz werden diskutiert. Die so berechneten theoretischen Wanderungsgeschwindigkeiten einiger charakteristischer Punkte des Profils werden mit gemessenen Werten für eine Reihe organischer Säuren verglichen. In Hinblick auf die unumgängliche Abschätzung einiger in die Beziehungen eingehender Konstanten ist die Übereinstimmung zufriedenstellend. [H.W.Nür.]

See also abstracts nos. 1118-1124, 1245.

9. Other methods

1330 – Über die Stabilität von heterogenen Oberflächenstrukturen bei der Korrosion passivierbarer Metalle. U. Franck (Institut f. Physikal. Chemie, Techn. Hochschule Darmstadt, Deutschland). *Werkstoffe u. Korrosion*, 11 (1960) 401.

Prinzipiell gehören Korrosionsvorgänge in das Gebiet der Thermodynamik irreversibler Prozesse. Auf dieser Grundlage wird die Stabilität von Oberflächenstrukturen korrodierender Metalle untersucht. Grundsätzlich ergeben (die meist beobachteten) *N*-förmigen Strom-Spannungskurven instabile heterogene Teilbedeckungen der Elektrode (Gültigkeit des "Alles- oder Nichts-Gesetzes"). Hingegen liefern Γ -förmige Strom-Spannungs-Kurven stabile Teilbedeckungen. Die in halogenidhaltiger H_2SO_4 lochfrassanfälligen Elektroden gehören meist zum *N*-Typ, d.h. die Löcher sollten instabil sein. Da jedoch ausser dem Bedeckungsgrad eine weitere Zustandsvariable (chem. Einflüsse) einwirkt, erfolgt Übergang der mit Lochfrass befallenen passivierten Elektrode in einen stabilen Zustand (negatives Steigungsmass der dynamischen Kennlinie). Zur Lösung der entsprechenden simultanen Differentialgleichungen wird ein Analogrechner eingesetzt. Die für die Stabilisierung des Lochfrasses verantwortliche Variable ist der Widerstandsbetrag *W* des sich an den Lochoberflächen ausbildenden Filmes (Elektropolierschicht). *W* kann sich über weite Spannungsbereiche dem anliegenden Potential so anpassen, dass die wahre Spannung unterhalb des Flade-Potentials liegt und somit das Metall in den Löchern aktiv bleibt, womit die heterogene Struktur (Löcher/Passivschicht) stabil wird. [H.W.Nür.]

1331 – Anodic stripping voltametry of nickel at solid electrodes. M. M. Nicholson (Humble Oil Refining Co., Baytown, Tex., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1058.

The anodic stripping voltametry of nickel is investigated at platinum and gold electrodes in thiocyanate solutions, with the application of a linear voltage scan during the stripping process. The conditions are selected under which reproducible analytical data could be obtained for cell solutions containing as little as 3 p.p.b. or 0.006 μg of nickel. Effects of deposition tension, temperature and stirring are discussed. Two series of measurements on platinum were made in a special cell with a silver-silver thiocyanate comparison electrode at nickel ion concentrations from $1 \cdot 10^{-5}$ to $5 \cdot 10^{-8}$ M. Reagents must be very pure. [Kl.Gr.]

1332 – Sur une méthode d'analyse des mélanges de solvants chlorés par chromatographie gazeuse à basse température et détection électrochimique. M. Guillot et A. Berton (Laboratoire de physique, Faculté de pharmacie, Paris, France). *Compt. rend.*, 250 (1960) 1857.

A la sortie de l'appareil de chromatographie en phase vapeur, (colonne de Kieselguhr pur imbibé de phtalate de butyle ou d'une huile siliconée), les auteurs disposent un fil de platine porté au rouge qui pyrolyse les vapeurs de solvants halogénés en donnant des hydracides. Ces vapeurs sont alors envoyées dans une pile Pt-eau-Pt (osmopile) qui délivre un courant proportionnel à la quantité d'hydracide.

En opérant de la même manière avec des quantités connues de réactifs purs, on peut étalonner les pics de séparation des différents corps. Les auteurs ont ainsi séparés des quantités de solvants de quelques microlitres. [J.Des.]

1333 – The influence of *ortho*-, *meta*- and *para*-isomers on the surface potential and surface tension of aqueous solutions (in English). B. Kamiński (Lab. of Physical Chemistry of Surface Phenomena, Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kraków, Poland). *Bull. acad. polon. sci.*, 8 (1960) 165.

The surface potentials of aqueous solutions of hydrobenzoic acid isomers have been investigated by means of a dynamic jet method. *Meta*- and *para*-isomers exhibit an opposite surface potential change to *ortho*-isomers. This study was performed at various pH's, and the inflexion points of tension change *vs.* pH correspond strictly to the *pK* values for acid dissociation. This behaviour of surface active substances was attributed to anchoring of dipole groups of organic substances on the free surface of water. When several dipole groups are present in the molecule they can be directed towards both media and thus the anchored dipole moment of the compound loses a large part of its field. Water dipoles at a distance of the order of one or more molecular diameters from the water surface may maintain their field, and these dipoles are the chief contributors to the tension at the free surface of water. [Ad.Hu.]

1334 – The additivity of the free surface potential of the constituents in solutions (in English). J. Janikowa (Dept. of Physical Chemistry and Electrochemistry, Jagiellonian University, Kraków, Poland). *Bull. acad. polon. sci.*, 8 (1960) 185.

The additivity of the potentials of constituents of a solution at the free surface potential has been discussed for a mixture of potassium chloride and hydrochloric acid, as well as for a solution which contained a wetting substance in addition. The constituents add their potentials algebraically to form the potential at the free surface. [Ad.Hu.]

1335 – The influence of strong electrolytes on the electric potential and surface tension of alkanol S (in English). J. Janikowa (Dept. of Physical Chemistry and Electrochemistry, Jagiellonian University, Kraków, Poland). *Bull. acad. polon. sci.*, 8 (1960) 188.

The electric potential and surface tension of alkanol S were measured at various concentrations, and also with various additions of potassium chloride and hydrochloric acid. It was proved that addition of these electrolytes causes important changes in the surface properties of this wetting substance. [Ad.Hu.]

1336 – Surface potential and surface tension of aqueous solution of *para*-fluorobenzoic acid and the influence of molecular structure of isomers on surface activity (in English). B. Kamiński and M. Paluch (Lab. of Physical Chemistry of Surface Phenomena, Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kraków, Poland). *Bull. acad. polon. sci.*, 8 (1960) 383.

The surface potential and surface tension of aqueous solutions of *p*-fluorobenzoic acid were measured using the dynamic jet method and the air bubble method respectively. The surface activity of *p*-fluorobenzoic acid is similar to but much stronger than that of *p*-hydroxybenzoic acid, and also stronger than other fluoroisomers. This suggests that hydrogen bond formation is a factor of primary importance in surface activity. [Ad.Hu.]

1337 – Polyelectrolyte concentration on a polarized mercury surface. I. R. Miller (Polymer Dept., Weizman Institute of Science, Rehovoth, Israel). *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 1790.

A procedure for obtaining surface concentrations, based on the kinetics of adsorption, has been applied to a series of polyelectrolytes, *viz.* polymethacrylic acid, polylysine, sodium polyacrylate and polymethacrylate, and poly 2- and 4-vinylpyridinium nitrate. A table of *p* values at 25° (*p* = ratio of the anchored segments to the total number of segments in the surface) is given and compared with the reports of other workers. [D.S.Ru.]

1338 – Measurement of thickness and porosity of oxide films on iron and aluminum. K. F. Lorking (Aeronautical Research Laboratories, Australian Dept. of Supply, Fisherman's Bend, Melbourne, Australia). *J. Appl. Chem.*, 10 (1960) 449.

Capacity measurements obtained with an a.c. bridge have been used to determine the thickness of non-porous oxide films on iron and aluminum surfaces, and for showing the effect of both the solvent action of aqueous solutions and electrochemical processes on the thickness of the films. The increase in permeability of oxide film in chloride solutions was determined by electrode tension measurements. Measurements of capacity and tension *vs.* time were used to show formation of pores through oxide films. [D.S.Ru.]

1339 – Further investigations on displacement potentials (in English). F. Carlsen, W. Dansgaard

and C. E. Jensen (Biophys. Lab. and Phys. Chem. Inst., University of Copenhagen, Denmark). *Acta Chem. Scand.*, 13 (1969) 1851.
 With the aid of a vibrating reed electrometer it is shown that displacement potentials of the order of 100–150 mV can be generated when very high molecular hyaluronate is used. The phenomenon exhibits effects of fatigue and hysteresis. [Sta.Bred.]

1340 – Electrogravitational separation of aqueous solutions of CuSO_4 with a small distance between the electrodes (in Polish). B. Baranowski and A. Fuliński (Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland). *Roczniki Chem.*, 34 (1960) 587.

Results of the measurements of the separation by the electrogravitational method in dilute CuSO_4 solution were given. These results were compared with the equation given by the phenomenological theory (Baranowski and Fuliński, *Bull. acad. polon. sci.*, III, 5 (1957) 821; *Roczniki Chem.*, 32 (1958) 303). The concentration ratio in the lower and upper containers was examined as a function of initial concentration, distance between electrodes, duration time of the experiment, stationary current density I_{st} . In the limits of applicability a good agreement between theory and experiments was observed, except for the dependence of $I_{st} < I_{lim}$, where I_{lim} represents the limiting current density. Thus the electrogravitational method can be applied to the concentration or separation of dilute solutions. [Ad.Hu.]

1341 – The dipole moment of urea. W. R. Gilkerson and K. K. Srivastava (Dept. of Chemistry, University of South Carolina, Columbia, S.C., U.S.A.). *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 1485.

The dielectric constants of solutions of chlorobenzene, nitrobenzene and *o*-dinitrobenzene in polar solvents have been measured. Using Onsager's equation, the dipole moments of the solutes have been calculated and compared with those obtained from measurements in non-polar solvents. The method is then applied to the determination of the moment for urea in 20 wt. % water–acetone (6.25 debyes) and in pure water (4.2 debyes). [D.S.Ru.]

1342 – Surface tension and electric potential on the free surface of solutions (in Polish). B. Kamiński (Dept. of Physical Chemistry, Jagiellonian University, Kraków, Poland). *Wiadomości Chem.*, 14 (1960) 619.

A survey of the results of measurements of the free surface electric potential and superficial tension carried out on numerous solutions of different substances in the author's laboratory. [Ad.Hu.]

1343 – Zur Theorie der wandernden Grenzfläche. E. Proksch (Institut f. Verfahrenstechnik und Technologie der Brennstoffe, Techn. Hochschule, Wien, Österreich). *Z. physik. Chem.*, (Frankfurt) 23 (1960) 282.

Die Wanderung der Grenzfläche in stromdurchflossenen Elektrolyten wird auf die Verschiebung allgemeiner Konzentrationsprofile im elektrischen Feld zurückgeführt. In einfachen Fällen sind Wanderungsgeschwindigkeit und Stabilitätskriterien (auch für Grenzflächen zwischen schwachen Elektrolyten) exakt angebbbar. [H.W.Nür.]

1344 – Konzentrationsverschiebungen in stromdurchflossenen Elektrolytlösungen. E. Proksch (Institut f. Verfahrenstechnik und Technologie der Brennstoffe, Techn. Hochschule, Wien, Österreich). *Z. physik. Chem.*, (Frankfurt) 23 (1960) 267.

Allgemeine theoretische Überlegungen werden über die Wanderung von Konzentrationsprofilen in stromdurchflossenen Elektrolyten angestellt, unter Berücksichtigung der unvollständigen Dissoziation und konzentrationsabhängigen Beweglichkeit der Ionen sowie der Inhomogenität des elektrischen Feldes. [H.W.Nür.]

1345 – Elektrokapillare Adsorptionsmessungen mit einigen organischen Inhibitoren. Z. Ostrowski (Institut f. Physikal. Chemie, Techn. Hochschule, Gliwice, Polen). *Werkstoffe u. Korrosion*, 11 (1960) 552.

Mit einem Kapillarelektrometer wurden in 1 N H_2SO_4 + $2 \cdot 10^{-1}$ M Inhibitor (Amine, Sulfoxyde, Thioharnstoffe) die Elektrokapillarkurven aufgenommen. Je asymmetrischer der Molekelbau, umso stärker ist die Adsorption (Erniedrigung des elektrokapillaren Maximums) am Quecksilber und ihre Inhibition der Wasserstoffabscheidung am Eisen (Sparbeizwirkung). Neben dieser Adsorption in Nähe der elektrokapillaren Nullspannung erfolgt bei negativeren Spannungen am Hg die Adsorption von Kationen (ausser mit Thioharnstoffderivaten), die jedoch keine Parallelität zur Inhibition an Eisen aufweist. Mithin dürften für diese Inhibition der Wasserstoffabscheidung vorwiegend Neutralkomplexe verantwortlich sein. [H.W.Nür.]

1346 – Piles galvaniques, à électrodes de même nature, détections de vapeurs, de liquides et de

solides dans l'air. A. Berton (Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, Paris, France). *Compt. rend.*, 250 (1960) 126.

L'auteur décrit les osmopiles qu'il a mis au point. Ces piles sont constituées par deux électrodes de même nature plongeant dans un électrolyte. Ainsi le système platine-eau-platine permet de détecter les vapeurs acides et basiques. Le courant est d'un certain sens pour les vapeurs acides (sauf H_2S et HCN) et d'un sens contraire pour l'ammoniac et les vapeurs d'amines. L'auteur explique ces phénomènes en les comparant aux méthodes dead-stop.

D'autres piles de même type peuvent être réalisées, en particulier sensibles aux dérivés nitrés organiques, à l'oxyde de carbone, à CO_2 , au formol. Leur sensibilité est de l'ordre de la partie par million. Elles peuvent permettre des dosages et servir de détecteurs à la sortie de colonnes de chromatographie en phase gazeuse. Ces piles peuvent également déceler les aérosols. [J.Des.]

1347 – Keimbildung in übersättigter Salzlösung bei der anodischen Passivierung von Cadmium, Zink und Blei. W. Lorenz (Physikal. Chem. Institut, Universität Leipzig, Deutschland). *Z. physik. Chem. (Frankfurt)* 20 (1959) 95.

Galvanostatische Spannungs-Zeit-Kurven zeigen, dass die Reaktion $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} \text{aq} + n \text{e}^-$ auch nach Überschreiten des Löslichkeitsproduktes des betreffenden Metallsalzes weitergeht bis bei einer jeweils definierten Übersättigung eine kritische Keimbildungszahl erreicht wird und die Elektrode sich schlagartig mit einer Salzschrift bedeckt. Diese „passivierende“ Schicht behindert mechanisch die anodische Metallauflösung. Die Stromdichteabhängigkeit der Passivierungszeit τ gehorcht einem Quadratwurzelgesetz ($j\sqrt{\tau} = \text{const.}$), woraus folgt, dass die Diffusionsgeschwindigkeit des gebildeten Metallsalzes in das Lösungsinere die Geschwindigkeit der Passivierung bestimmt. Es ergeben sich auch neue Untersuchungsmöglichkeiten für die Keimbildungskinetik in übersättigten Lösungen. [H.W.Nür.]

1348 – The rate of dissociation reaction of hydrogen cyanide determined from the chronopotentiometric measurement (in English). N. Tanaka and T. Murayama (Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University, Sendai, Japan). *Z. physik. Chem., (Frankfurt)* 21 (1959) 146.

At the hanging mercury drop anode the rate constant k_d of the dissociation of HCN was determined to be $1 \cdot 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ at 25° . The electrochemical reaction: $\text{Hg} + 2 \text{CN}^- \rightarrow \text{Hg}(\text{CN})_2 + 2 \text{e}^-$ (I) is preceded by: $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$ (II). Therefore the value of the transition time depends on the concurrence between the rate of (I) and the spherical diffusion of HCN . By working in acetate buffer the backward reaction of (I) is reduced to a pseudo first-order process. [H.W.Nür.]

1349 – Zur Adsorptionsisotherme organischer Moleküle und Moleküllionen an Quecksilberelektroden. I. W. Lorenz, F. Möckel und W. Müller (Physikal. Chem. Institut, Universität Leipzig, Deutschland). *Z. physik. Chem. (Frankfurt)* 25 (1960) 145.

Kapazitätssmessungen erlauben detaillierte Aussagen über die Adsorptionsisotherme organischer Molekeln an der Grenzfläche $\text{Hg}/\text{Lösung}$. Beim Potential $E_m = 1/2(E_{\text{max}} + {}^2E_{\text{max}})$, also in der Mitte des Adsorptionsbereiches zwischen den beiden Spitzen, wird die Konzentrationsabhängigkeit der (hier frequenzunabhängigen Kapazität) mittels Impedanzmessungen bestimmt. Der Bedeckungsgrad ist hier der Kapazitätserniedrigung näherungsweise proportional, während E_m konzentrationsunabhängig ist. Neutrallmolekeln (Amine) zeigen eine mit der Molekelgrösse zunehmende zweidimensionale Assoziation im adsorbierten Zustand. Diese erfolgt *nach* der Adsorption (Nahkräfte), so dass am Adsorptionsgleichgewicht selbst nur Monomere teilhaben. Bei entsprechenden Ionen (ammoniumanalogen Ionen) überlagern sich dieser Assoziation Abstossungskräfte, deren Einfluss mit wachsender Molekelgrösse abnimmt. Der Vergleich mit adsorbierten Fettsäuren und Alkoholen zeigt, dass die Molekelgrösse der entscheidende Faktor für die beschriebenen Effekte ist. Die den Effekten entsprechende Isotherme wird mit einer idealen Langmuir-Isotherme verglichen, die durch Anpassung an die Anfangsneigung der gemessenen Isotherme gewonnen wird. Im mathematischen Anhang werden der Zusammenhang zwischen Doppelschichtkapazität und Bedeckungsgrad behandelt und die Voraussetzungen erörtert, unter denen er linear ist. [H.W.Nür.]

1350 – Zur Adsorptionsisotherme organischer Moleküle und Moleküllionen an Quecksilberelektroden. II. W. Lorenz und W. Müller (Physikal. Chem. Institut, Universität Leipzig, Deutschland). *Z. physik. Chem. (Frankfurt)* 25 (1960) 161.

Es wird die Konzentrationsabhängigkeit der Verschiebung der Kapazitätsmaxima E_{max} (längs der Potentialachse) sowie die Änderung ihrer Halbwertsbreite ΔE mit der Konzentration untersucht. Man kommt so mittels der abgeleiteten mathematischen Zusammenhänge für die Konzentrationsabhängigkeit von E_{max} und ΔE zu Aussagen über die Potentialabhängigkeit der Adsorption und der zweidimensionalen Wechselwirkung der adsorbierten Partikel. Experimentell zeigt sich, dass vorwiegend die Adsorption potentialabhängig ist. Streng genommen sollte man bei der Fre-

quenz $\omega = 0$, doch ergibt sich praktisch, dass bis $\omega < 1$ KHz sich das Adsorptionsgleichgewicht bei den studierten Stoffen (*tert.*-Amylalkohol, Triäthylamin) noch einstellt. Besonders geeignet für derartige Messungen ist die negative Kapazitätsspitze, während die positive durch Wechselwirkungen adsorbiertes Molekül/Leitsalz beeinflusst ist. Die Methode lässt sich, wenigstens qualitativ, auch auf adsorbierte Molekülonen übertragen. [H.W.Nür.]

See also abstracts no. 1094.

10. Related topics

1351 – Thermal electroanalysis. H. F. Holmes and M. J. Joncich (Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., U.S.A.). *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1251.

The effect of non-electroactive ions on the temperature rise at a working electrode was determined by a study of the temperature differences between the anode and cathode, cathode and solution, and anode and solution during the electrolysis of copper sulfate solutions containing non-electroactive ions. The experimental method used in this work has been described in *Anal. Chem.*, 31 (1959) 28. All the results were obtained using a constant electrolysis current of $300 \mu\text{A}$ and solution volume of 200 ml. The results are tabulated. Sodium sulfate and sulfuric acid are taken as non-electroactive compounds. The effect of these ions is directly proportional to the transport number of the cation of the electrolyte added. The effect is not linear. [Kl.Gr.]

1352 – Sur une nouvelle méthode de mesure directe du volume d'hydrogène introduit dans les cathodes métalliques au cours du chargement électrolytique. A. Baneg-Nia (Laboratoire physique, Enseignement Sorbonne, Paris, France). *Compt. rend.*, 251 (1960) 1502.

L'auteur expose une méthode de mesure directe de l'adsorption en hydrogène des cathodes métalliques. Dans une solution d'acide sulfurique, il fait une électrolyse entre une cathode du métal étudié et une anode de platine. Les gaz sont recueillis dans deux ballons respectivement de volume V et $V/2$.

Comme il se dégage deux fois plus d'hydrogène que d'oxygène, aucune différence de pression ne devrait apparaître entre les deux ballons. S'il en apparaît une elle est une mesure de l'absorption de l'hydrogène dans le métal cathodique. Une expérience sur fil d'or (qui n'adsorbe pas l'hydrogène) permet d'effectuer l'étalonnage de l'appareil. [J.Des.]

1353 – Pénétration de l'hydrogène dans les métaux pendant l'électrolyse et surtension d'oxygène. A. Lopez-Campillo. *Compt. rend.*, 250 (1960) 852.

L'auteur expose les travaux récents de Schuldiner et Hoare (Electrochemical mechanism of noble metal-hydrogen systems, Part IV, *N.R.L. Rept.* 1953, July 1959). Ces travaux sont relatifs à la pénétration et au transport de l'hydrogène à travers les métaux pendant l'électrolyse.

La surtension d'hydrogène est plus grande du côté polarisation (cathode) que du côté diffusion. La différence des deux valeurs mesure la différence de potentiel chimique de l'hydrogène contenu du côté polarisation et du côté diffusion. Cette façon d'interpréter la surtension met en relief l'influence de la nature de la cathode dans le processus et permet d'expliquer les anomalies dans la surtension. [J.Des.]

1354 – Das Korrosionspotential des Germaniums und seine Abhängigkeit von der Dosierung, der Korrosionsgeschwindigkeit und der Belichtung. H. Gerischer und F. Beck (Max-Planck-Institut f. Metallforschung, Stuttgart, Deutschland). *Z. physik. Chem. (Frankfurt)*, 23 (1960) 113.

Das Korrosionsverhalten von *p*- und *n*-Germanium wird in Lösungen verschiedener Oxydationsmittel (Fe^{3+} , Ce^{4+}) untersucht. Der diffusionsbedingte Transport des Oxydationsmittels (Diffusionsgrenzstrom $i_{\text{lim}(-)}$) bestimmt die Auflösungsgeschwindigkeit. Das *p*-Germanium zeigt daher wie gewöhnliche Metalle einen kathodisch gesteuerten Korrosionsmechanismus und die Korrosionsspannung ergibt sich als das zu dem jeweiligen anodischen Teilstrom i_a der Germaniumauflösung gemäss der normalen anodischen Teil-Strom-Spannungskurve gehörige Spannung bei dem $i_a = i_{\text{lim}(-)}$ gilt. Es positiviert sich also mit Erhöhung der Konzentration an Oxydationsmittel. Komplizierter verhält sich *n*-Germanium. Es besitzt in der Oberfläche eine Inversionsschicht, also einen *p-n*-Übergang zum Leiterinneren hin. Bei der Korrosion infolge Reduktion eines Oxydations-

mittels erfolgt diese über das Valenzband, d.h. es werden Defektelektronen in den p - n -Übergang injiziert, von denen die gleichzeitige anodische Germaniumauflösung nur einen Teil verbraucht, da sie teilweise unter Elektronenabgabe an das Leitband verläuft. Die Korrosion wirkt also wie eine Paarerzeugung durch Belichtung und die Unterschiede in der Korrosionsspannung (Negativierung) von n - und p -Germanium können in Analogie zur Photospannung an einem p - n -Übergang behandelt werden, wie auch zusätzliche Belichtungsexperimente mit Resultaten in gleicher Richtung deutlich zeigen. Hinzu kommt eine Polarisierung durch die Anhäufung der Defektelektronen in der Oberfläche. [H.W.Nür.]

1355 – Sur la pénétration de l'hydrogène dans les métaux et en particulier dans le fer. A. Baneg-Nia. *Compt. rend.*, 250 (1960) 524.

L'auteur rappelle d'abord les méthodes utilisées par les différents expérimentateurs pour étudier la pénétration de l'hydrogène dans les métaux. Il examine ensuite la forme sous laquelle l'hydrogène pénètre dans le solide, la forme sous laquelle il est occlus et le mécanisme de diffusion à l'intérieur du métal.

L'auteur rend compte en particulier de l'apparition de cloques dans toute la masse d'un échantillon de fer soumis à un chargement cathodique. Ces cloques résulteraient de l'existence de pression élevée d'hydrogène moléculaire dans les défauts. [J.Des.]

1356 – Über die elektrolytische Abscheidung von Titan aus wässrigen Lösungen von Kaliumtitanfluorid. W. Machu und V. Kámel (National Research Centre, Cairo, Egypt, U.A.R.). *Werkstoffe u. Korrosion*, 10 (1959) 14.

Die bisher nur mit sehr geringer Ausbeute ($<1\%$) mögliche Titanabscheidung aus wässriger Lösung steigt auf über 30%, wenn man vom Kaliumtitanfluorid ausgeht. Die Kathoden müssen eine hohe Wasserstoffüberspannung haben, da die TiF_6^{2-} -Ionen zunächst in TiO^{2+} -Ionen übergehen, die anschliessend durch naszierenden Wasserstoff zum Metall reduziert werden sollen. Zur Klärung des Abscheidungsmechanismus und Festlegung des günstigsten pH-Bereiches ($\text{pH} = 1.7$ bis 1.9) dienten Polarogramme an der Quecksilbertropfelektrode (2 Stufen). Für die Galvanotechnik ist Al oder Zn als Elektrodenmetall geeignet. Beim Al tritt durch hydrolytisch ausfallendes Hydroxyd Passivierung ein, die durch Zusatz von Gelatine, Thioharnstoff, und Glucose herabgesetzt wird. Die (nicht passivierten) Zn-Kathoden erfordern Zusatz von H_2O_2 und Citronen- oder Ascorbinsäure. Die Titanüberzüge sind nicht oxydfrei und nicht an Ti-Kathoden erhältlich. Kaliumtitanfluorid erwies sich als weitaus geeigneterer wässriger Elektrolyt als Sulfat-, Oxalat- oder Alkalititanatlösungen. [H.W.Nür.]

1357 – Anodische Passivierung von Titan. J. B. Cotton (Imperial Chemicals Ltd., Metals Div., Birmingham, Great Britain). *Werkstoffe u. Korrosion*, 11 (1960) 152.

Am Spannung-pH-Diagramm werden die Korrosionseigenschaften von Titan diskutiert. Potentiostatische Versuche zeigen, dass auch in nicht oxydierenden Säuren bei hinreichend anodischen Spannungen Titan passiv wird, wobei sich eine oxydische Deckschicht bildet, die mit Positivierung der Spannung von Brookit in Anatas übergeht (Elektronenbeugungsversuche). Weitere Versuche testen die (anodischen) Passivierungseigenschaften einer semitechnischen Anlage aus Titan. [H.W.Nür.]

1358 – Der Einfluss einiger Sulfoxyde auf die Wasserstoffüberspannung an der Quecksilberelektrode.

Z. Ostrowski (Institut f. Physikalische Chemie, Techn. Hochschule, Gliwice, Polen). *Werkstoffe u. Korrosion*, 11 (1960) 417.

Es wurden $\log i$ - E -Kurven (Tafelgeraden) an stationären Hg-Elektroden von $2 \cdot 10^{-1} M$ Sulfoxyden (symmetrischen und asymmetrischen Alkyl- sowie von Alkyl-Aryl-Derivaten) in $1 N \text{H}_2\text{SO}_4$ aufgenommen. Nahe der elektrokapillaren Nullspannung wird Herabsetzung der Wasserstoffüberspannung (Adsorption von Neutralkomplexen) beobachtet. Parallel mit dem Grad der Erniedrigung der Wasserstoffüberspannung (η_{H}) geht die (so zu ermittelnde) Sparbeizwirkung an Eisenelektroden, die jedoch auf einer Erhöhung von η_{H} (Inhibition) am Eisen beruht. Asymmetrische Alkyl-derivate wirken am stärksten. Bei negativeren Spannungen erfolgt zunächst Desorption (Aufhebung der Erniedrigung von η_{H}) und bei weiterer Spannungsnegativierung ($E_{\text{H}} > -0.8 \text{ V}$) kommt es zur Erhöhung von η_{H} (am Hg), die durch die Adsorption von Kationen der Sulfoxyde gedeutet wird. Mithin werden die Neutralkomplexe als verantwortlich für die Sparbeizwirkung (am Fe) angesehen. [H.W.Nür.]

1359 – Der Einfluss von Aminen sowie von Thioharnstoff und Diphenylthioharnstoff auf die Wasserstoffüberspannung an der Quecksilberelektrode. Z. Ostrowski (Institut f. Physikal. Chemie, Techn. Hochschule, Gliwice, Polen). *Werkstoffe u. Korrosion*, 11 (1960) 478.

Es wurden $\log i$ - E -Kurven (Tafelgeraden) an einer stationären Hg-Elektrode in $1 N \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \cdot 10^{-1} M$ organische Substanz aufgenommen. Die Amine zeigten alle eine Heraufsetzung der Wasser-

stoffüberspannung η_H , was durch Adsorption von Kationen erklärt wird. Eine bei negativeren Spannungen ($E_H > -0.8$ V) weitere sprunghafte Erhöhung von η_H bleibt ungeklärt. Es besteht kein eindeutiger Zusammenhang mit der Sparbeizwirkung an Eisen Elektroden. Hingegen ist dies der Fall für die Thioharnstoffderivate, die im gesamten untersuchten Potentialbereich ($E_H = -0.4$ bis -1.2 V) η_H herabsetzen. Versuche mit Mischungen von Aminen und Sulfoxiden ergeben gleichartige Kurven wie bei ausschliesslicher Anwesenheit von Aminen, was mit deren grösserer Adsorptionsgeschwindigkeit gedeutet wird. [H.W.Nür.]

1360 – Das Verhalten von Nickelanoden in konzentrierter Schwefelsäure. R. Landsberg und G. Just (Institut f. Physikal. Chemie, Techn. Hochschule, Leuna-Merseburg, Deutschland). *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, 211 (1959) 294.

Aus galvanostatischen Untersuchungen folgt: Bis zu 85% H_2SO_4 erfolgt keine Bildung von Salzdeckschichten. In sehr konzentrierten Säurelösungen steigt die Passivierbarkeit, wahrscheinlich weil die Rückdiffusion von H^+ -Ionen infolge des Viskositätsanstieges zurückgeht. Das Produkt aus Stromdichte und Passivierungszeit ist konstant. Daraus wird geschlossen, dass die Auflösungsgeschwindigkeit der Passivschicht mit steigender Säurekonzentration zunimmt. [H.W.Nür.]

1361 – Über die anodische Passivierung einiger Chrom-Nickel-Mangan-Stähle bei konstantem Strom. J. G. Murgulescu und O. Radovici (Chemisches Forschungszentrum d. Akademie, Bukarest, Rumänien). *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, 214 (1960) 288.

Es wurde bei konstantem anodischem Strom in H_2SO_4/Na_2SO_4 -Lösungen (pH = 0.3 bis 6.5) gearbeitet. Der Mechanismus der Bildung der elektronenleitenden Passivschicht entspricht dem bei Al-, Zr-, Ta-, Ti- und Nb-Stählen bereits gefundenen. (Gültigkeit der von Franck aufgestellten Gleichung: $(i - i_0)\tau = K$, mit i_0 = kleinster Passivierungsstrom, τ = Passivierungszeit, K = für vollständige Passivierung erforderliche Elektrizitätsmenge. Sie ist für jedes Metall bzw. Legierung eine charakteristische Konstante und hängt ausserdem noch vom pH ab.) [H.W.Nür.]

1362 – Das elektrochemische Verhalten von Nickel in Schwefelsäure in Anwesenheit verschiedener Oxydationsmittel. Ja. M. Kolotyrkin, und N. Ja. Bune (Physikal. Chem. Karpow-Institut, Moskau, U.S.S.R.). *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, 214 (1960) 264.

Die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit und der Spannung von Ni-Elektroden in 1 N H_2SO_4 von der Konzentration verschiedener Oxydationsmittel (Fe^{3+} , Ce^{4+} , MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$, H_2O_2) wurde untersucht. Die Auflösungsgeschwindigkeit wächst linear bis zu einer kritischen Oxydationsmittelkonzentration, dann setzt Passivität ein. Andererseits kann man zur Einstellung bestimmter Auflösungsgeschwindigkeiten das Oxydationsmittel, je nach Art und Konzentration, durch Vorgabe entsprechender (anodischer) Elektroden Spannungen ersetzen. Die Elektroden spannung ist also die für die Auflösung massgebende Grösse, gleichgültig wie es eingestellt wird, nämlich durch entsprechende depolarisierend wirkende Oxydationsmittelkonzentration oder anodische Polarisierung. Für die Passivität ist wahrscheinlich chemisorbierter Sauerstoff (aus der Lösung) verantwortlich. [H.W.Nür.]

1363 – Anodenpassivierung des Silbers in Laugenlösungen. D. J. Leikis, G. L. Vidowitsch, L. L. Knoz und B. N. Kabonov (Institut f. Elektrochemie d. Akademie d. Wissenschaften, Moskau, U.S.S.R.). *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, 214 (1960) 334.

Die anodische Oxydation des Silbers in Laugen, die in zwei Stufen (erst Bildung von Ag_2O und bei höherer Spannung hieraus Bildung von AgO) erfolgt, wurde durch Messung der Ohm'schen und kapazitiven Komponente der Elektrodenimpedanz bei konstanter Spannung bzw. konstanter Stromstärke untersucht. Zunächst ist die Durchtrittsreaktion geschwindigkeitsbestimmend. Beim Durchtritt von 20 Millicoulomb pro cm^2 bildet sich eine Ag_2O -Schicht und die Diffusionsgeschwindigkeit der Silberionen durch diese Schicht bestimmt nun die Auflösung. Infolge dieser Konzentrationspolarisation steigt aber jetzt die Spannung (Erhöhung der Sauerstoffkonzentration an der Grenze Ag_2O /Lösung) und damit wächst die Passivität. Damit wird wieder eine Durchtrittsreaktion geschwindigkeitsbestimmend, und zwar die des bei der grösseren anodischen Spannung erfolgenden Überganges: $Ag_2O \rightarrow AgO$. [H.W.Nür.]

1364 – Mise en évidence d'oscillations propres analogues à des oscillations de plasma dans les électrolytes. D. Lagorgue-Kantzer (Laboratoire d'électrolyse du C.N.R.S., Bellevue (Seine et Oise), France). *Compt. rend.*, 250 (1960) 4148.

Une electrode de mercure soumise à une tension alternative de période T connaît une diminution de la durée de son temps de goutte τ . On constate que: quelles que soient les conditions électriques et les solutions, les temps de goutte minimaux τ_m se placent sur des faisceaux de courbes $F_1[\tau_m = f_1(T)]$ caractéristiques de chaque anion; les périodes alternatives correspondantes sont proporti-

onnelles aux périodes propres de vibration de la goutte; la transformation $F_2 = F_1^{3/4}$ donne des faisceaux de droites.

Il y a donc résonance entre la vibration mécanique et le courant alternatif. Ce couplage se produit par l'intermédiaire de la tension superficielle. Il semble cependant que le phénomène fondamental soit une résonance entre le courant et l'électrolyte. Cette hypothèse est en accord avec le calcul assimilant l'électrolyte à un plasma. [J.Des.]

1365 – The possibility of the conversion of the adsorption energy of a cell into electric work (in Polish). W. Tomassi (Dept. of Physical Chemistry, Politechnic, Warsaw, Poland). *Przemysł Chem.*, 39 (1960) 357.

A description is given of a cell with a carbon powder electrode as the negative electrode, the second being a platinum wire. The cell supplies electrical energy owing to the reversible process of chlorine adsorption on carbon. This cell can be charged with an electric current. An interpretation of the processes occurring in this cell is given. The experimental data indicate that two types of chlorine adsorption on carbon exist with different activation energies. [Ad.Hu.]

1366 – Studies concerning the mechanism of hydrogen penetration into metals during electrolysis (in Polish). N. Smiałowski (Dept. of Chemical Materials, Politechnic, Warsaw, Poland). *Wiadomości.*, 14 (1960) 273.

A survey is given of the results of experiments and general conclusions concerning the mechanism of hydrogen penetration into transition metals when cathodized in the presence of catalytic poisons. Thin layers of nickel may be charged with hydrogen to a very high concentration, forming a hydrogen-rich crystal phase. This behaviour of nickel is like that of palladium on one hand, and that of iron on the other. [Ad.Hu.]

1367 – Effect of molybdenum on the overpotential of copper deposition. H. R. Skewes (Minerals Utilization Section, C.S.I.R.O. Chemical Research Laboratories, Melbourne, Australia). *Australian J. Appl. Sci.*, 10 (1959) 85.

Addition of Mo(VI) (20 mg/l) to an acid copper sulphate electrolyte (40 g/l Cu and 50 g/l H_2SO_4) produced a decrease of 40 mV in the cathodic overpotential, when the solution was electrolysed at 24 mA/cm² at 30°. At the same time, a coarsely-crystalline, brittle deposit containing 0.05% molybdenum was obtained. Addition of gelatin (up to 20 mg/l) had no effect on the overpotential or on the brittleness of the deposit. In the presence of Cl^- (2 mg/l), the effect of molybdenum on the overpotential was nullified. The changes in overpotential produced by molybdenum, chloride and gelatin are explicable by a mechanism based on preferential adsorption of these species. [H.H.Ba.]

1368 – Zur Passivität des Galliums. K. Schwabe (Institut f. Elektrochemie u. Physikal. Chemie, Techn. Hochschule, Dresden, Deutschland). *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, 211 (1959) 170.

Festes und flüssiges Gallium wurde potentiostatisch und galvanostatisch untersucht. Im flüssigen Zustand ist die anodische Auflösung viel weniger gehemmt als im festen. Die Natur der Anionen übt einen starken Einfluss auf die anodische Polarisation aus. So wird in Perchloratlösung festes Gallium passiv. Mit allen Anionen werden zwar Deckschichten erhalten, doch passivieren diese nur, wenn sie aus dem Metall entstehen und fest mit ihm verbunden sind. Am flüssigen Metall ist das nicht möglich. Beobachtete Deckschichten hemmen daher nicht stärker als eine auf die Elektrodenoberfläche gebrachte Kaolinpulverschicht. [H.W.Nür.]

1369 – Erhöhung der Beständigkeit des passiven Zustandes bei Titan. N. D. Tomaschow, G. P. Tschernowa und R. M. Altowski (Institut f. Physikal. Chemie d. Akademie d. Wissenschaften, Moskau, U.S.S.R.). *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, 214 (1960) 312.

Titan und seine Legierungen mit 1 bis 2% Platin sowie Palladium wurden potentiostatisch im anodischen und kathodischen Spannungsbereich in H_2SO_4 und HCl untersucht. Erhöhung der Temperatur und Säurekonzentration erschwert die Passivierung (Verschiebung des Passivierungsspannung zu positiveren Werten). Die stationäre Spannung obiger Legierungen wird infolge Verminderung der Überspannung der kathodischen Reaktion durch das Edelmetall positiver und das Titan gelangt so in seinen Passivitätsbereich, wodurch die Korrosionsbeständigkeit der Legierungen mit Edelmetall erklärt wird. Auch bei kathodischer Polarisation des Titans in HCl (20%) bildet sich eine Hydrid-Passivschicht. Aus den gleichen Gründen, die bei der Legierung mit Edelmetallen zur Passivität führen, wirken Pt^{4+} , Cu^{2+} und Fe^{2+} Ionen als Passivatoren für Titan und damit als Korrosionsschutz in saurer Lösung. Sie alle erleichtern den kathodischen Prozess und verschieben dadurch die stationäre Spannung des Titans in seinen Passivitätsbereich. Hierbei sind die Pt-Kationen am wirkungsvollsten, da sie nicht nur kathodische Depolarisatoren darstellen, sondern auch neue kathodisch wirksame Oberflächebereiche bei ihrer Abscheidung bilden. [H.W.Nür.]

1370 – Über den Anteil der Defektelektroden an der anodischen Auflösung von Germanium. H. Gerischer und F. Beck (Max-Planck-Institut f. Metallforschung, Stuttgart, Deutschland). *Z. physik. Chem. (Frankfurt)*, 24 (1960) 378.

Als Messmethode dient die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kurven. Durch Zusatz eines aus dem Valenzband von dotiertem Germanium Elektronen aufnehmenden Oxydationsmittels ($K_3[Fe(CN)_6]$ in NaOH bzw. $Ce(SO_4)_2$ in H_2SO_4) werden in der Germaniumoberfläche zusätzlich Defektelektroden erzeugt, die sich so an seiner Auflösung beteiligen können. Der kathodische Grenzstrom des Oxydationsmittels entspricht der Erhöhung des Defektelektrodenstromes. Bei der anodischen Auflösung geht Germanium in den Oxydationszustand + IV über und, unter Reaktion mit Defektelektroden (aus dem Valenzband) bzw. Abgabe von Elektronen über das Leitfähigkeitsband. Die im Valenzband enthaltene Defektelektrodenmenge folgt aus dem anodischen Grenzstrom. Die Messungen zeigen, dass bei geringer Defektelektrodenzufuhr beide Wege im gleichen Ausmass beschritten werden ($Ge + 2 \oplus \rightarrow Ge^{4+} + 2 \ominus$), während sich bei starker Defektelektrodeninjektion praktisch nur diese an der anodischen Germaniumauflösung beteiligen ($Ge + 4 \oplus \rightarrow Ge^{4+}$). [H.W.Nür.]

1371 – Der Einfluss der Zusammensetzung des Filmes auf die Legierungsbildung bei der elektrolytischen Abscheidung von Chrom durch andere Elemente. A. T. Vagramjan, D. N. Ussatschow und N. L. Klimassenko (Institut f. Physikal. Chemie d. Akademie d. Wissenschaften, Moskau, U.S.S.R.). *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, 215 (1960) 57.

Auf Grund der Versuchsergebnisse soll die Chromabscheidung aus Ionen der Chromsäure erfolgen, die an der Kathodenoberfläche einen Film bilden und nicht direkt aus den in der Lösung befindlichen Ionen. Ein notwendiger Filmbestandteil sind bestimmte Anionen (z.B. SeO_4^{2-} und SO_4^{2-}), die bis zu einer bestimmten Grenzkonzentration in den Film eingebaut werden können. Bei Anwesenheit von SeO_4^{2-} erhält man Cr-Se; mit MnO_4^- -Ionen Cr-Mn-Legierungen. Während jedoch die SeO_4^{2-} gleichzeitig die Rolle der Fremdanionen (wie SO_4^{2-}) übernehmen, die einen Film verursachen, der die H⁺-Abscheidung und den Übergang Cr^{VI} nach Cr^{III} hemmt, hingegen die Reduktion Cr^{VI} nach Cr begünstigt, tun dies MnO_4^- -Ionen nicht. Sie ersetzen wegen ihrer chemischen Eigenschaften nur einen Teil der CrO_4^{2-} -Ionen im Film. Hier ist ausserdem die Anwesenheit von SO_4^{2-} bzw. analog wirkenden Ionen erforderlich. [H.W.Nür.]

1372 – Die Kinetik der Entstehung und des Wachstums von Lochfrassstellen auf passiven Eisenelektroden. H. J. Engell und N. D. Stolica (Max-Planck-Institut f. Eisenforschung, Düsseldorf, Deutschland). *Z. physik. Chem. (Frankfurt)*, 20 (1959) 113.

Potentiostatisch werden in 1 N H_2SO_4 im Konzentrationsbereich $3 \cdot 10^{-4}$ bis $4 \cdot 10^{-3}$ Mol/liter Chlorionen bei konstanter Spannung ($E_h = + 0.85$ V) an passiven Eisenelektroden Strom-Zeitkurven aufgenommen. Infolge Lochbildung kommt es zur örtlichen Steigerung der Auflösungsstromdichte. Durch Auszählen der Löcher nach verschiedenen Zeiten wurde das potentialunabhängige Bildungsgesetz ermittelt. Das Zeitgesetz für das Wachstum eines einzelnen Loches ergibt sich aus der Beobachtung, dass die Auflösungsstromdichte an den Löchern zeit- und potentialunabhängig ist und die Auflösungsgeschwindigkeit der Elektrodenproportional der Summe aller Lochquerschnitte ist. Aus beiden Zeitgesetzen folgt die beobachtete Strom-Zeit-Kurvenform. Für passives Eisen gibt es kein unteres Grenzpotential, unterhalb dessen kein Lochfrass in chlorionenhaltiger Schwefelsäure mehr auftritt, wie es z.B. für Chromstahl gefunden wurde.

[H.W.Nür.]

1373 – Electrolyse du trichlorure de vanadium en milieu fondu. C. Grena et M. J. Barbier. *Compt rend.*, 250 (1960) 3989.

Le bain d'électrolyse est constitué par du trichlorure de vanadium dissous dans du chlorure de potassium. Le creuset de graphite sert d'anode. La cathode est en molybdène protégé par du graphite. On opère en atmosphère d'argon à 800°. Le vanadium s'agglomère au bout de la cathode sous forme d'aiguilles. Le métal peut être très pur (plus de 99%). Le courant est maintenu constant jusqu'à l'épuisement du vanadium.

Les auteurs ont constaté que le rendement était peu influencé par la densité de courant. Une augmentation de température et une augmentation de la teneur en trichlorure de vanadium augmentent les pertes par redissolution dans le bain.

Les courbes $I = f(U)$ permettent de fixer la tension minimale d'électrolyse (1.65 V). Le corps qui interviendrait dans l'électrolyse précédente serait l'anion VCl_6^{3-} provenant de l'ionisation du complexe K_3VCl_6 (C. Grena, *Bull. soc. chim. France*, (1960) 655). [J.Des.]

1374 – The electrolytic reduction of ketones at a mercury cathode. Preparation of organomercuric compounds. T. Arai (Dept. of Chemistry, Faculty of Liberal Arts and Science, Shinshu University, Matsumoto, Japan). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32 (1959) 184.

The electrolytic reduction of various ketones has been studied in dilute sulphuric acid at temperatures between 18° and 60°, in an attempt to prepare organomercuric compounds. The method was successful with, *e.g.*, phenyl acetone, acetyl benzoyl, cyclopentanone, cyclohexanone, methyl cyclohexanone, but was not successful with the following compounds, which gave pinacols and alcohols: acetophenone, propiophenone, *p*-methyl acetophenone, *p*-bromoacetophenone, benzoin, benzil, 1-acetonaphthone, dibenzyl ketone. A general rule appears to be that ketones which have carbonyl and phenyl groups in adjacent positions on the molecule are not reduced to mercury compounds. [H.H.Ba.]

See also abstracts nos. 1095, 1096.

CONTENTS

Editorial	349
---------------------	-----

Review

Arbeitsmethoden und Anwendungen der Gleichspannungspolarographie III. Reaktionskinetische Messungen von H. W. NÜRNBERG UND M. VON STACKELBERG (Düsseldorf und Bonn)	350
---	-----

Original papers

Polarographic analysis of aluminium alloys containing copper with lead and iron equal or less than the copper contents by D. S. TURNHAM (Clacton-on-Sea)	388
---	-----

Polarographic oxidation and reduction of <i>p</i> -nitroaniline at carbon paste electrodes by C. OLSON, H. Y. LEE AND R. N. ADAMS (Lawrence, Kan.)	396
---	-----

Über eine polarographische Methode zur Bestimmung von Manganat neben Permanganat von R. LANDSBERG, W. MÜLLER UND J. HENDEL (Leuna-Merseburg)	400
---	-----

Polarographic maxima phenomena I. Influence of electrode shape and capillary size by F. WILLEBOORDSE (Rijswijk)	408
---	-----

Définition de la tension standard non isotherme par G. MILAZZO ET R. DEFAY (Rome et Bruxelles)	419
---	-----

Short communication

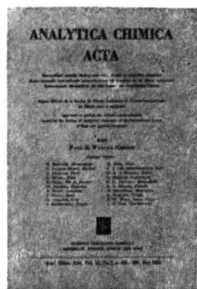
Determination of trace amounts of oxygen using the aluminium electrode. I by E. SCARANO (Rome)	432
---	-----

All rights reserved

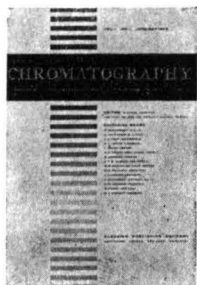
ELSEVIER PUBLISHING COMPANY, AMSTERDAM

Printed in The Netherlands by

NEDERLANDSE BOEKDRUK INRICHTING N.V., 'S-HERTOGENBOSCH



SOME ELSEVIER SCIENTIFIC JOURNALS

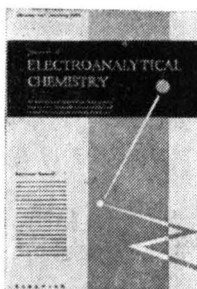


Analytica Chimica Acta

Journal of Chromatography

Journal of Electroanalytical Chemistry

Abstracts Section of the Journal of
Electroanalytical Chemistry



ICSU Review

Journal of the Less-Common Metals

Wear - Usure - Verschleiss



ELSEVIER PUBLISHING COMPANY
AMSTERDAM