

sion durch die Membran, der Einfluß von Alkoholzusatz auf die Stromausbeuten und Assoziationseinflüsse.

¹ *Anal. Chem.* **32**, 1240—1245 (1960). Dept. Chem., Lab. Nucl. Sci., Mass. Inst. Techn., Cambridge, Mass. (USA). K. CRUSE

E. BISHOP¹ hat eine Mikroapparatur zur *differenzialelektrolytischen, potentiometrischen Titration von Hydrazin mit elektrolytisch erzeugtem Brom* beschrieben und damit frühere Arbeiten zu dieser Methode² auf Mikrobestimmungen ausgedehnt. An Versuchen in zwei genau angegebenen Mikro-Titrationsgefäßen für 50 bzw. 500 μl mit Arbeitselektrode, 2 Indicatorelektroden und einer Capillar-Hilfselektrode und Stickstoffzuleitung mit dem ebenfalls ausführlich beschriebenen Meßkreis wird gezeigt, daß sich 10^{-6} Mol in 10^{-3} m Lösung bis zu $5 \cdot 10^{-10}$ Mol in 10^{-6} m Lösung mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ bzw. $\pm 5\%$ bestimmen lassen, wenn Brom mit 10 — $1000 \mu\text{A}$ entwickelt, wenn gegen Blindtitrationen verglichen wird, und wenn die Grundlösung [1 m Salzsäurelösung mit Kaliumbromid (0,1 m) und etwas Kaliumbromat] auf das sorgfältigste nach angegebenem Rezept hergestellt ist. Bei Titration mit Stromstärken unter $10 \mu\text{A}$ sind größere Fehler durch Bromverluste nicht vermeidbar.

¹ *Mikrochim. Acta* (Wien) **1960**, 803—815. Univ. Exeter, Devon (England). —

² BISHOP, E.: *Mikrochim. Acta* (Wien) **1956**, 619. — *Analyst* (London) **83**, 212 (1958) u. **85**, 422 (1960); vgl. diese Z. **155**, 40 (1957); **169**, 431 (1959); **183**, 131 (1961). K. CRUSE

Für Elektrolysen bei konstantem Potential hat N. J. WADSWORTH¹ ein Gerät beschrieben, mit dem das Kathodenpotential bei Stromstärken bis zu 8 A automatisch auf ± 5 mV konstant gehalten wird innerhalb eines Potentialbereichs von +3 bis -3 Volt. Das mit Transistoren ausgelegte Gerät ist in allen seinen Teilen (Zelle, Stromversorger, Verstärker, Potentiometer, Strombegrenzer) ausführlich beschrieben. Stabilität und mögliche Abwandlungen zur Vergrößerung des Anwendungsbereichs werden erörtert.

¹ *Analyst* **85**, 673—680 (1960). Royal Aircraft Establ., Farnborough, Hants. (England). K. CRUSE

Chronopotentiometrie. W. H. REINMUTH¹ hat sich mit der *Interpretation von Potential-Zeit-Kurven bei chronopotentiometrischen Untersuchungen* beschäftigt und eine Reihe von Kriterien herausgestellt, die bei Ablauf der Elektrodenreaktion nach der 1. oder noch höherer Ordnung, oder z. B. bei Abscheidung unlöslicher Verbindungen charakteristisch sind, wenn es sich um einfach übersichtliche kathodische Elektrodenreaktionen handelt, bei denen dem Elektronenübergang nur eine Diffusion vorangeht und bei denen das Reaktionsprodukt erst neu erzeugt wird und im Ansatz noch nicht vorhanden ist. Untersucht werden vor allem die Neigung der Linearbeziehung zwischen Potential und logarithmischer Funktion der Zeit, ferner die Abhängigkeit des Potentials zur Viertelwertszeit von der Stromdichte, auch von der Konzentration und schließlich das Verhältnis der Übergangzeiten bei der Hin- und bei der Rückreaktion. Einige für die Analytik interessante Zusammenhänge werden hervorgehoben: Reversibilität herrscht, wenn $E_{1/4}$ von der Stromdichte unabhängig ist; kathodische Verschiebung von $E_{1/4}$ mit der Konzentration spricht für Reaktionen höherer Ordnung; ein Verhältnis der Übergangzeiten bei Hin- und Rückreaktion zwischen 1 und 3 zeigt Unlöslichkeit des Reaktionsproduktes an.

In einer weiteren Mitteilung haben A. C. TESTA und W. H. REINMUTH² auf diesen *Untersuchungen an chronopotentiometrischen Potential-Zeit-Kurven* aufbauend auch eine Methode zur *Berechnung der Geschwindigkeitskonstante irreversibler chemischer Reaktionen* beschrieben und als Beispiel die Oxydation von p-Aminophenol

verwendet, um Unterschiede gegenüber Angaben von W. K. SNEAD und A. E. REMICK³ zu klären. Gezeigt wird, daß man eine Abhängigkeit der meßbaren Reaktionsgeschwindigkeitskonstante vom Abstand von der Elektrode berechnen kann, daß diese Abhängigkeit aber belanglos ist, solange die Dicke der Reaktionsschicht nicht mit derjenigen der Doppelschicht vergleichbar wird, wie bereits H. MATSUDA⁴ bei Messungen von Übergangszeiten festgestellt hat.

Zur Bestimmung der Hydrolysiengeschwindigkeit von Benzochinonimin haben A. C. TESTA und W. H. REINMUTH⁵ folgende elektrochemische Methode verwendet: Das Imin wird durch anodische Oxydation von p-Aminophenol (10^{-3} m) an der Platinelektrode in 0,5–0,05 m Schwefelsäure bei konstanter Stromstärke von 1,30 Milliamp. erzeugt (nach Befreien von Sauerstoff durch Stickstoff und unter steter Stickstoffatmosphäre), direkt anschließend wird der Stromfluß umgekehrt und das Chronopotentiogramm aufgenommen, das je nach Dauer der Oxydations-elektrolyse zwei mehr oder weniger ausgeprägte Reduktionsstufen für das Imin und für das Chinon zeigt, deren Höhenverhältnis von der Dauer der Oxydations-elektrolyse abhängt. Die Gesamtübergangszeit ist in Übereinstimmung mit der Theorie⁶ in allen Fällen ein Drittel der Elektrolysezeit bei Oxydation. Diese Zusammenhänge werden diskutiert. — Festgestellt wird, daß es sich um eine irreversible Reaktion 1. Ordnung handelt mit Hydrolysekonstanten von 0,140, 0,103 und $0,032 \text{ sec}^{-1}$ in 0,05, 0,1 und 0,5 m Schwefelsäure.

¹ Analyt. Chemistry **32**, 1514–1517 (1960). Dep. Chem., Columbia-Univ., New York, N. Y. (USA). — ² Analyt. Chemistry **32**, 1518–1520 (1960). — ³ J. Amer. chem. Soc. **79**, 6121 (1957). — ⁴ J. phys. Chem. **64**, 336 (1960). — ⁵ Analyt. Chemistry **32**, 1512–1514 (1960). — ⁶ Vgl. auch O. DRAČKA: Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 338 (1960). K. CRUSE

Chronopotentiometrie mit Stromumkehr. R. M. KING und C. N. RELLEY¹ haben chronopotentiometrische Versuche von D. H. GESKE² zum Anlaß einer generellen Durchrechnung derjenigen Zusammenhänge genommen, die auftreten, wenn z.B. nach GESKE Cycloheptatrien zunächst anodisch oxydiert (es entstehen das Cycloheptatrienyl- und Wasserstoff-Ion) und am Ende der Übergangszeit nach Stromumkehr chronopotentiometriert wird, wobei nicht das Ausgangsprodukt, sondern neue Reduktionsprodukte entstehen, da jedes der Oxydationsprodukte irreversibel entstanden ist und bei verschiedenen Potentialen reduziert werden kann (es entsteht Wasserstoff und Dicycloheptatrienyl). Dieses Beispiel wird als allgemeiner Fall mathematisch (unter Voraussetzung linearer Diffusion) behandelt und das Ergebnis, welches mit den Versuchsergebnissen von GESKE übereinstimmt, diskutiert.

¹ J. electroanal. Chem. **1**, 434–442 (1960). Dep. Chem. Univ. California, Chapel Hill, N. C. (USA). — ² J. Amer. chem. Soc. **81**, 4145 (1959). K. CRUSE

Potentiograph. K. HÄDICKÉ¹ hat den Potentiographen der Fa. Metrohm beschrieben und auf dessen hauptsächliche Vorzüge hingewiesen. Das grundsätzlich einfach bedienbare Gerät ist durch eine Synchronisierung von Papiervorschub und Zugabe an Maßlösung ausgezeichnet, die durch eine Kopplung des Motors der Kolbenbürette mit dem Papiervorschub mittels flexibler Welle bewerkstelligt ist und es ermöglicht, daß nicht nur Millivoltänderungen, sondern auch Änderungen des pH-Wertes oder einer Stromstärke gegen den Verbrauch an Maßlösung registriert werden können. Wie beim Polarecord der gleichen Firma besitzt der Schreiber eine so große Stellkraft, daß mit Kugelschreibern mit einer Einstellgenauigkeit von $\pm 0,2\%$ gearbeitet werden kann. Bei großer Einstellgeschwindigkeit (250 mm Ausschlag werden in 1 sec durchlaufen) sind Meßbereiche für 250–2000 mV und für pH-Bereiche ΔpH 5, 10 oder 14 enthalten, so daß im Bereich ΔpH 5 auf 250 mm