

mit der Dissoziationskonstante des Lösungsmittels herausgestellt und in einer theoretischen Betrachtung begründet.

¹ BISHOP, E., and G. D. SHORT: *Analyst* **87**, 467 (1962); vgl. diese Z. **196**, 41 (1963). — ² *Analyst* **87**, 724–732 (1962). Washington Singer Lab., Univ. Exeter (England). K. CRUSE

Coulometrie. *Ein automatisches Titrimeter* beschreiben K. JEFFCOAT und M. AKHTAR¹. Mit dem Gerät kann in minimal 5 min eine Titration ausgeführt werden. Das Titrationsmittel wird in einer äußeren Zelle elektrolytisch erzeugt und die Titration kann bis zu jedem vorgewählten Endpunkt ausgeführt werden. Schaltschema und apparative Details werden mitgeteilt. Eine erste Anwendung fand das Gerät in der Bestimmung der Säurekonzentration von viscosen Spinn-Bädern. Bei einer Schwefelsäurekonzentration von 6–12% und einem Probevolumen von 0,5 ml beträgt der mittlere Fehler $\pm 0,2\%$. Das Gerät kann, so teilen die Verff. mit, prinzipiell für alle Säure-Basentitrationsen, aber auch für andere Bestimmungen verwendet werden, für die der Titrant coulometrisch erzeugt und eine Endpunktsanzeige gefunden werden kann.

¹ *Analyst* **87**, 455–462 (1962). Courtaulds Ltd., Coventry (England).

Über eine automatische coulometrische Titrationsanlage berichten P. G. W. SCOTT und T. A. STRIVENS¹. Verff. beschreiben eine Apparatur, die es erlaubt, coulometrische Titrationsen bei konstantem Strom durchzuführen, und die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Strommenge elektronisch integriert wird. Da der Endpunkt potentiometrisch induziert wird, läßt sich ein Titrationskontrollgerät einsetzen, welches den Strom in der Nähe des Endpunktes erniedrigt. Das Gerät ist darüber hinaus mit zwei Schreibern ausgestattet, die die graphische Wiedergabe der Integration und der Titration ermöglichen. Die Anwendbarkeit der Anlage wird von den Verff. an zwei Beispielen demonstriert. *Chrom* — als Dichromat in schwefelsaurer, Ammoniumeisensalaun enthaltender Lösung — kann bei einer Einwaage von 2 mg mit einem mittleren Fehler von $+0,03\%$ (Standardabweichung $\pm 0,18\%$) bestimmt werden, *Chlorid* — NaCl in 50% alkoholischer Lösung — bei einer Einwaage von 3,6 mg mit einem mittleren Fehler von $+0,07\%$ (Standardabweichung $\pm 0,17\%$).

¹ *Analyst* **87**, 356–361 (1962). Instrum. Lab., W. G. Pye und Co. Ltd., Cambridge (England). G. SCHÖBER

Coulostatistische Analysenmethoden. P. DELAHAY¹ beschreibt die theoretischen Grundlagen für eine neue elektroanalytische Methode, die als eine *coulostatistische Aufladungsmethode* bezeichnet wird. Wird das Potential einer Arbeitselektrode derart eingestellt, daß ein Diffusionsgrundstrom fließt, dann in Milli- oder Mikrosekunden (Entladung eines Kondensators) ausreichend erhöht und damit eine elektrochemische Doppelschicht erzeugt, die dem Zustand der Elektrode beim Diffusionsgrenzstrom entspricht, und wird dann der Abfall des Potentials der Arbeitselektrode bei offenem Stromkreis mit der Zeit verfolgt, (praktisch also der Zerfall der Doppelschicht abgewartet), so ist die Potentialänderung der Quadratwurzel der Zeit proportional, zugleich aber auch der Konzentration an reduzierbarer (oder oxydierbarer) Substanz. Durch Gegenüberstellung einer Analyse und eines Blindversuchs kann auch hier korrigiert werden. Die Methode ist als Spurenanalysenverfahren z.B. der square-wave-Polarographie durch den einfachen Aufbau der notwendigen Geräte bei weitem überlegen, vor allem da sämtliche mit dem Kapazitätsstrom zusammenhängenden Probleme entfallen.

¹ *Anal. chim. Acta* (Amsterdam) **27**, 90–93 (1962). Coates Chem. Lab., Louisiana State Univ., Baton Rouge, La. (USA). K. CRUSE

Für die *coulostatische Analysenmethode* hat P. DELAHAY¹ auch die Grundlagen quantitativ beschrieben und dabei explizite Formeln für die Abhängigkeit der beobachtbaren Potentialänderungen an der Arbeitselektrode für die Fälle a) Diffusion an ebener, b) an kugelförmiger und c) an zylindrischer Elektrode abgeleitet, in sämtlichen Fällen für konstanten Strom. Die Bedingungen, bei denen der Faradaystrom potentialabhängig ist, sind von besonderem Interesse für das Studium von Elektrodenprozessen und sollen noch gesondert mitgeteilt werden².

¹ Analyt. Chemistry **34**, 1267—1271 (1962). Coates Chem. Lab., Louisiana State Univ., Baton Rouge, La. (USA). — ² DELAHAY, P.: J. phys. Chem., im Druck.
K. CRUSE

W. H. REINMUTH¹ beschreibt demgegenüber die Theorie zu einer fast gleichen coulostatischen Analysenmethode, die als *coulostatische Impuls-Relaxations-Methode* bezeichnet und bei der die Aufladung der im (polarographischen) Gleichgewicht befindlichen Arbeitselektrode mit einem Impulsgenerator vorgenommen wird. Als besondere Vorzüge der Methode, zum Teil auch gegenüber der „step“-Methode nach P. DELAHAY² werden hervorgehoben: 1. daß die Messungen zu Zeiten erfolgen, zu denen praktisch kein Strom durch die Zelle fließt, eine Ohmsche Korrektur also entfällt; 2. daß die an den Abbau der elektrochemischen Doppelschicht gebundene Relaxation eine Reihenschaltung bedeutet und nicht als Parallelschaltung behandelt zu werden braucht; 3. daß das System bei Impulsverwendung unbeeinflusst durch äußere Faktoren zu einem Gleichgewichtszustand relaxieren und der Impuls leicht auf weit verschiedene Zeitkonstanten eingestellt werden kann und daß 4. der experimentelle Aufwand gering ist. Es werden die Beziehungen abgeleitet für den Zusammenhang der meßbaren Halbwertszeit der Relaxation mit den Zeitkonstanten eines Systems bei Ladungsübergang, Diffusion und chemischen, kinetischen Teilschritten. Die Anpassung der Versuchsbedingungen auf derartige Untersuchungen wird ebenfalls behandelt.

¹ Analyt. Chemistry **34**, 1272—1276 (1962). Dept. Chem., Columbia Univ., New York, N. Y. (USA). — ² Vgl. vorstehende Referate.
K. CRUSE

Direktanzeigendes Gerät für die coulostatische Analyse im Konzentrationsbereich 10^{-5} bis 10^{-7} Mole/l. P. DELAHAY¹ beschreibt ein Gerät (Schaltschema und apparative Einzelheiten in der Originalarbeit), das erlaubt, direkt die Werte von ΔE bei vorgewählten t -Werten abzulesen. Das Gerät ist anwendbar auf alle Analysen, die nach der klassischen Polarographie oder Voltammetrie mit festen Elektroden ausführbar sind.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **27**, 400—401 (1962). Coates Chem. Lab., Louisiana State Univ., Baton Rouge, La. (USA).
G. SCHÖBER

Gegenstromverteilung im stationären Zustand. Die „Steady-State“-Verteilung für die fortlaufende, portionsweise Trennung durch Extraktion und die dafür erforderliche Apparatur beschreibt F. C. ALDERWEIRELDT¹. Die Methode eignet sich zur Trennung größerer Substanzmengen, wie es bei der Bearbeitung von Synthesemischungen, Naturprodukten, Seltenen Erden oder Spaltmaterial erforderlich ist. Die Trennung des Substanzgemisches erfolgt in einer Batterie von Zellen, durch die zwei nicht mischbare Lösungsmittel portionsweise im Gegenstrom geführt werden. Trennungen können bis zu einem β -Wert (= Verhältnis der Verteilungskoeffizienten) von $\pm 1,2$ durchgeführt werden. Der Aufbau der Apparatur ist in drei Skizzen erläutert, aus denen Form und Anordnung der insgesamt 81 Zellen, die in zwei Reihen zu je 40 und 41 übereinander angeordnet sind, die Pumpeinrichtung für die Ausgangsmischung und die Anordnung der Trennbatterie mit den Lösungsmittel-Vorratsbehältern und dem Abfluß der beiden Phasen zu entnehmen ist. Die für