

triäthylsilylharnsäure (2) [4] und 1-Brom-2.3.5-tribenzoylribose (3) [5] in Gegenwart von Silberperchlorat in sehr guter Ausbeute (90 % der Theorie) synthetisieren.

Durch erneute Isolierung des natürlichen Harnsäureribosids aus Rinderblut nach [3] überzeugten wir uns von der Übereinstimmung der physikalischen Daten (IR-Spektren, UV-Spektren und optische Drehung) von Natur- und Syntheseprodukt.

Eine Glykosidifizierung von (2) ließ sich auch erreichen, indem statt Silberperchlorat Natriumjodid verwendet oder auf den Zusatz dieser Stoffe überhaupt verzichtet wurde, was jedoch schärfere Reaktionsbedingungen erforderte. Auf diese Weise erhielten wir aus (2) und α -Acetobromglucose ein Harnsäureglucosid, welches bezüglich seiner UV-Spektren

(gemessen bei pH 1; 7 und 14) völlig mit (1) übereinstimmte. Dieses bislang in der Natur nicht gefundene Produkt ist somit ebenfalls eine in 3-Stellung substituierte Harnsäure.

Eingegangen am 23. Januar 1963 [Z 435]

[1] 18. Mitteilung über siliciumorganische Verbindungen; 17. Mitteilung L. Birkofer, A. Ritter u. W. Gießler, Angew. Chem. 75, 93 (1963).

[2] J. biol. Chemistry 54, 595 (1922).

[3] J. chem. Soc. (London) 1961, 963.

[4] L. Birkofer u. A. Ritter, Angew. Chem. 71, 372 (1959); L. Birkofer, H.P. Köhlthau u. A. Ritter, Chem. Ber. 93, 2810 (1960).

[5] R. K. Ness, H. W. Diehl u. H. G. Fletcher Jr., J. Amer. chem. Soc. 76, 763 (1954).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Comité Internationale de Thermodynamique et Cinétique Electrochimique (CITCE)

24. bis 29. September 1962 in Rom

Das Hauptthema [1] der 13. Tagung, „*Neuere Methoden zur Untersuchung der Elektrodenkinetik und deren Anwendungen*“ wurde in nahezu 90 Vorträgen behandelt. Eine gewisse Unterteilung des Themas ergab sich aus den Fortschritten, Grundlagen und Möglichkeiten verschiedener methodischer Prinzipien erörternden Hauptreferaten zu den Themen: Wechselspannungsverfahren (Messung der faradayschen Impedanz und faradayschen Gleichrichtung) durch P. Delahay (Baton Rouge, USA); Potentiostatische und chronopotentiometrische Impulsmethoden durch H. Gerischer (München); Polarographie durch J. Koryta (Prag); Rotierende Scheibenelektroden durch B. Levich (Moskau).

I. Wechselspannungsverfahren

Ständig wachsende Bedeutung erlangen die in jüngster Zeit entwickelten, auf dem faradayschen Gleichrichtungseffekt basierenden Verfahren. Infolge der Nichtlinearität der Elektrodenprozesse verursacht eine Polarisierung der Elektrode durch eine einem bestimmten Gleichspannungspotential überlagerte Wechselspannung grundsätzlich eine (kleine) Änderung des Gleichspannungspotentials, was einer Gleichrichterwirkung entspricht. Verhindert man diese Potentialverschiebung, so muß hierzu ein entsprechender „Gleichrichtungsstrom“ fließen. Die um Größenordnungen gesteigerte Empfindlichkeit bei gleichzeitig erheblich vermehrter Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der faradayschen Gleichrichtungsverfahren vermittelt neue Möglichkeiten zur vertieften Untersuchung von Elektrodenprozessen (Aufdeckung von schnellen Teilschritten und Doppelschichteinflüssen, Studium der Adsorption des Depolarisators) sowie zur Spurenanalyse (bis 10^{-8} Mol/l). Die faradayschen Gleichrichtungsverfahren werden daher künftig oft die Methoden der Wahl sein.

Über eine gemeinsam entwickelte und vielseitig anwendbare faradaysche Gleichrichtungsmethode („High Level Faradaic Rectification“) wurde in den Vorträgen von G. C. Barker (Harwell) und H. W. Nürnberg (Jülich) berichtet. Während eines kleinen Zeitintervalles t_3 von 40 msec wird die Testelektrode (z. B. Hg-Tropfelektrode mit kontrollierter Tropfzeit) durch eine Folge rechteckiger Spannungsimpulse (40 bis 400) wählbarer Dauer t_1 (10^{-4} bis 10^{-6} sec)

polarisiert. Zwischen den einzelnen Pulsen liegen einstellbare Ruhezeiten von 10^{-3} bis 10^{-4} sec.

Die Pulsfolgen sind einer langsam linear wachsenden Gleichspannung überlagert. Die von der während jeder Pulszeit t_1 injizierten Ladungsmenge abhängige Potentialänderung der Elektrode (200 mVolt bis 1,5 Volt) wird durch die Kapazität eines kleinen Kondensators (150 bis 500 pF) bestimmt, der in Serie zur Elektrode und damit deren Doppelschichtkapazität liegt und dem von einem Generator mit niedriger Ausgangsimpedanz Hochspannungspulse (ca. 250 Volt) der Dauer t_1 zugeführt werden. Dieses Polarisationsprinzip, durch einen Kondensator wesentlich kleinerer Kapazität als die Doppelschichtkapazität der Elektrode, stellt ausreichend große Pulse zum Studium der Elektrodenreaktion über ausgedehnte Potentialbereiche und sehr kurze Aufladungszeiten für die Doppelschichtkapazität ($\leq 10^{-7}$ sec) sicher. In jeder Pulsfolge t_3 wird z. B. während t_1 reduziert und in t_2 – ausreichend reversible Durchtrittsreaktion vorausgesetzt – der in der Phasengrenze Elektrode/Lösung befindliche Betrag an Reduktionsprodukt wieder oxidiert. Infolge Abdiffusion (bzw. nachgelagerten schnellen chemischen Reaktionen) während t_1 ist aber der Mittelwert dieses anodischen Stromes immer kleiner als der des kathodischen. (Bei total irreversiblen Elektrodenprozessen tritt zwar keine Reoxydation ein, aber doch eine analoge Stromdifferenz infolge der durch die während t_1 und t_2 unterschiedlichen Potentiale verursachten unterschiedlichen Durchtrittsgeschwindigkeiten). Nur diese Stromdifferenz wird registriert. Sie stellt einen „Gleichrichtungsstrom“ i_{FR} dar; denn dieser Gleichstrom wird infolge der Gleichrichterwirkung des Elektrodenprozesses durch die polarisierende Wechselspannung hervorgerufen. Mittels eines Tiefpaßfilters werden die Mittelwerte i_{FR} über jeweils die 2. Hälfte jeder Pulsfolge t_3 durch einen Gleichspannungspolarographen registriert. Dieses Registrierprinzip verbindet die Vorzüge einer „sampling“-Technik gegenüber der Aufzeichnung einer momentanen Einzelinformation mit Vorteilen, die aus der optimalen Wahl des Registrierzeitpunktes erwachsen. Man erhält ein weitgehend von Störeinflüssen freies Polarogramm klassischer Form, da unerwünschte Signale, wie die Kapazitätsstromkomponente, zum Registrierungszeitpunkt bereits praktisch völlig abgeklungen sind. Die Grenzströme liefern den gleichen Informationsgehalt wie diejenigen eines klassischen Gleichspannungspolarogrammes mit (praktisch nicht verwirklichtbaren) Tropfzeiten von 10^{-4} bis 10^{-6} sec. Je kleiner die Polarisationszeit, desto schnellere Reaktionen werden grundsätzlich meßbar. Für $t_1 = 10^{-6}$ sec sind Geschwindigkeitskonstanten ≤ 30 cm sec $^{-1}$ erfaßbar, womit diese Methode eines der empfindlichsten elektrochemischen Relaxationsverfahren darstellt. Die Untersuchung

[1] Außer dem Hauptthema wurden die Gebiete: Batterien, Korrosion und Elektrochemie von Hochtemperatursystemen in getrennten Vortragssitzungen erörtert. Alle Vorträge der Tagung (organisiert vom italienischen C.I.T.C.E.-Sekretariat, Ltg. Prof. L. Cavallaro, Ferrara) werden in *Electrochimica Acta* veröffentlicht.

einer Anzahl von Elektrodenprozessen (Reduktion von Pb(II)-, Cd(II)-, Zn(II)-, Co(II)-, Ni(II)-, In(III)-Ionen und von Sauerstoff) in verschiedenen Leitsalzen führte zu einer Reihe neuer klärender Resultate. Vielfach konnte ein schneller der Durchtrittsreaktion vorgelagerter chemischer Schritt (Dekomplexierung, Dehydratation), spez. Adsorption des Depolarisators (vorwiegend in Halogenidlösungen) und besondere Doppelschichteffekte nachgewiesen und studiert werden. Systematische Messungen zur Dissoziations- und Rekombinationsgeschwindigkeit schwacher bis mittelstarker Säuren wurden begonnen. Außerdem leiteteten die Vortragenden die mathematischen Ansätze für die wichtigsten Fälle ab (Durchtrittsreaktion, vor- bzw. eingelagerte chem. Reaktion, spez. Adsorption jeweils neben der Diffusion geschwindigkeitsbestimmend).

Weitere Vorträge befaßten sich mit apparativen Verbesserungen der Impedanzmeßverfahren. *M. L. Boyer* und *L. Viet* (Paris) entwickelten ein Impedanzmeter, welches Konstanz der Wechselstromamplitude gewährleistet und daher für präzise Impedanzmessungen über einen weiten Frequenzbereich (bis 100 kHz) geeignet ist. *M. L. Boyer*, *M. Daquent*, *J. Epelboin* und *D. Schuhmann* (Paris) studierten die sich während der anodischen Metallauflösung auf der Elektrode bildenden Schichten mittels Impedanzmessungen. Die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Impedanz zeigte Dispersions- und Resonanzeffekte, die sich durch analoge mathematische Beziehungen wie in der Spektroskopie quantitativ beschreiben lassen.

L. Holleck, *B. Kastening* und *H. Gartmann* (Hamburg) untersuchten mit einer Wechselstrombrücke die Adsorptionsverdrängung durch Inhibitoren der Reduktion aromatischer Nitrokörper an der Hg-Elektrode. Aus dem Frequenzgang des Phasenwinkels kann man die Adsorption des Depolarisators (Nitroverbindung) neben der des Inhibitors nachweisen. Der Elektrodenprozeß läßt sich mithin in zwei Teilschritte a) Adsorption des Depolarisators und b) Elektronenübergang aufteilen. Die Hemmung der untersuchten Elektrodenvorgänge wird vornehmlich auf eine Verdrängung der adsorbierten Depolarisatorteilchen durch Inhibitormolekeln aus der Elektrodenoberfläche zurückgeführt.

Z. Ostrowski und *H. Fischer* (Karlsruhe) verwendeten Impedanzmessungen zum Studium der Potentialabhängigkeit der konkurrierenden Adsorption von Dipolen und Ionen organischer Sulfoxyde an der Hg-Elektrode durch Aufnahme von Doppelschichtkapazitäts-Potential-Kurven. Mit Octylbenzyl- und Äthyl-dodecylsulfoxyden werden zwei durch ein Maximum getrennte Minima beobachtet, jeweils eines positiver und das andere negativer als das elektrokapillare Nullpotential. Das deutet auf eine primäre Adsorption von Dipolen im positiven und von protonisiertem Sulfoxyd (kationische Form) im negativen Minimumbereich. Hingegen zeigen Dihexyl- und Dibenzylsulfoxyd nur ein Minimum, weil hier nur eine Komponente, wahrscheinlich das Sulfoxyd (Dipol), adsorbiert wird. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit Folgerungen aus ebenfalls aufgenommenen Elektrokapillarkurven. Die Unterschiede zwischen den Resultaten von Impedanzmessungen an festen Elektroden und Quecksilber regten *D. J. Leakis* (Moskau) zu einer Studie über Einflüsse des Aggregatzustandes der Elektrode an. Die Testung einer Anzahl grenzflächenaktiver Stoffe an festen und flüssigen Galliumelektroden bzw. aus fester und flüssiger Woodlegierung ergab keinerlei Einfluß des Aggregatzustandes auf Adsorptionsparameter und Potentialbereiche der Adsorption.

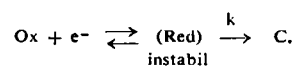
II. Potentiostatische und chronopotentiometrische Impulsverfahren

L. Gierst und *J. Verhelst-Lemaire* (Brüssel) unterstrichen, daß das Ausgangspotential die mit potentiostatischen und chronopotentiometrischen Impulsmethoden erhaltenen Resultate entscheidend beeinflussen kann, vornehmlich wenn die Lösung grenzflächenaktive Stoffe enthält oder der Depolarisator selbst spezifisch adsorbiert wird (die Adsorption ist potentialabhängig). Zur Sicherstellung reproduzierbarer und kon-

trollierter Meßbedingungen wird deshalb eine 2stufige Technik eingeführt. Einem potentiostatischen Impuls wählbarer Größe und Dauer, der die Elektrode auf ein definiertes Ausgangspotential mit definierten Doppelschicht- und Adsorptionsbedingungen bringt, folgt ein potentiostatischer oder chronopotentiometrischer Impuls und die nun resultierende Strom-Zeit- bzw. Spannungs-Zeit-Kurve wird registriert und ausgewertet. Durch geeignete Wahl der Größe und Dauer des ersten (immer potentiostatischen) Impulses wird eine Messung bei eingestelltem Adsorptionsgleichgewicht bzw. unter definierten Bedingungen vor Einstellung dieses Gleichgewichtes und somit ein Studium der Adsorptionskinetik möglich.

Die Kinetik der Oxydschichtbildung auf passiven Berylliumelektroden im alkalischen Milieu untersuchte *K. E. Heusler* (Stuttgart) mit der galvanostatischen Methodik durch Aufnahme der Zeitfunktionen von Kapazität und Potential bei verschiedenen Stromdichten. Die Oxydschichten besitzen gute Ionen- und Elektronenleitfähigkeit und die Oxydation des Berylliums wird daher von der Reduktion in der Lösung enthaltener Reduktionsmittel begleitet, wobei das jeweilige Redoxsystem Leitfähigkeit und Wachstumsgeschwindigkeit der Oxydschicht stark beeinflusst. Starke Reduktionsmittel führen zu besser leitenden Deckschichten, aber mit geringerer Stromausbeute als schwache Reduktionsmittel. Mit der Dicke der Oxydschicht und der in ihr herrschenden Feldstärke nimmt die Stromausbeute der Be-Oxydation zu und im Grenzfall kommt es bei hinreichender Schichtdicke zu reiner Elektronenleitung (evtl. unter Durchschlag der Elektronen, begleitet von Leuchterscheinungen).

Noch relativ wenig untersucht sind die in vielen Elektrodenprozessen auftretenden nachgelagerten chemischen Reaktionen, in deren Verlauf instabile Primärprodukte der Durchtrittsreaktion auftreten (zuweilen auch unter Rückbildung des Depolarisators), etwa nach:



Zum Studium dieses Reaktionstypus wird eine neue von *W. Jaenicke* und *H. Hoffmann* (Karlsruhe) entwickelte chronopotentiometrische Arbeitstechnik besondere Bedeutung erlangen. Ein bis drei rechteckige oder sägezahnförmige Stromimpulse wählbarer Dauer (zwischen 30 und 10^{-4} sec) dienen zur Polarisation (in verschiedenen Richtungen), und die resultierenden Potential-Zeit-Kurven (Transitionszeiten) werden oscillographisch registriert. Bei geeigneter Wahl der Pulsdauern und Umkehr der Stromrichtung während des 2. Pulses läßt sich ein entsprechender Anteil des während des 1. Pulses entstandenen Reduktionsproduktes reoxydieren und so *k* bestimmen. Entsprechend wird während des 2. Pulses reduziert, wenn während des 1. Pulses zu einem instabilen Oxydationsprodukt oxydiert wurde. Auch die intermediäre Adsorption von Reaktanten ist auf diesem Wege untersuchbar. Schließlich kann man in einigen Fällen auch aus der Neigung der Transitionszeiten für verschiedene Stromdichten während des 1. Pulses Rückschlüsse auf den Betrag von *k* ziehen. Die Vortragenden untersuchten u. a. die Oxydation von Ascorbinsäure, Pyrogallol, 1-Phenyl-3-pyrazolidon und von Entwicklersubstanzen für die Farbphotographie.

Eine neue Impulstechnik, die coulostatische Methode, erörterte *P. Delahay* (Baton Rouge, USA). Gemäß dem zuerst von *Barker* eingeführten Prinzip kann in sehr kurzer Zeit ($< 10^{-6}$ sec) die Ladung der Meßelektrode (und damit ihr Potential) um einen festlegbaren Betrag verändert werden, indem man hierzu die Entladung eines Kondensators entsprechender Kapazität benutzt, der in Serie zur Elektrode liegt. Nach der Aufladung wird bei offenem Kreis der nunmehr allein infolge der Entladung der Doppelschichtkapazität eintretende zeitliche Abfall des Potentials auf seinen Ausgangswert oscillographisch registriert. Bestechend sind die apparative Einfachheit des Verfahrens bei großer Aussagefähigkeit für Untersuchungen über die Kinetik der Elektrodenprozesse und Adsorptionsvorgänge. Geschwindigkeitskonstanten bis $0,3 \text{ cm sec}^{-1}$ sind noch bestimmbar. Weniger geeignet dürfte die Methode für die Simultananalyse mehrerer Stoffe in einer Lösung sein.

III. Polarographische und voltammetrische Verfahren

Möglichkeiten zum Studium schneller Elektrodenreaktionen bietet die oscillographische Impulspolarographie („single-sweep“-Verfahren). Je höhere Spannungssteigerungsgeschwindigkeiten v verwirklicht sind, desto schnellere Reaktionen sind erfassbar. *G. Gavioli, G. Tessari und P. Papoff* (Modena) gelangen mit einer speziellen Hg-Mikropool-Elektrode präzise Messungen mit Spannungssteigerungsraten bis $v > 2 \cdot 10^3$ Volt sec^{-1} . Die Resultate machen es wahrscheinlich, daß sich auch bei derartig hohen v -Beträgen noch Kapazitätsstrom und faradayscher Strom additiv verhalten, so daß eine genaue Restromberücksichtigung durch Aufnahme der leeren Leitsalzlösung möglich ist, ein Umstand von entscheidender Bedeutung für die Verwendbarkeit des Verfahrens.

Über die Polarographie am hängenden Hg-Tropfen berichtete *W. Kemula* (Warschau). Einer der großen Vorzüge dieser Elektrode ist, daß sie wegen ihrer konstanten Oberfläche viele apparative Probleme bedeutend vereinfacht und unter Anwendung der „stripping“-Technik außerordentlich empfindliche Spurenanalysen (Nachweisbarkeitsgrenze $< 10^{-9}$ Mol/l) erlaubt. Andererseits erfordert das Entfallen der Selbstreinigungskraft oft zeitraubende Reinigungsoperationen. Jedoch ist die größere Verunreinigungsanfälligkeit des hängenden Tropfens durch die zeit- und potentialabhängige Adsorption grenzflächenaktiver Stoffe für Inhibitionsstudien nutzbar, indem man zu verschiedenen Zeitpunkten nach Erzeugung des hängenden Tropfens mißt.

Zum Studium der Elektrodenprozesse an festen Elektroden mittels stationärer Strom-Spannungskurven bieten rotierende Scheiben- und Ringelektroden weitreichende und die theoretisch fundiertesten Möglichkeiten, vor allem weil für diese Elektroden mit ihren bis zu hohen Rotationsgeschwindigkeiten definierten hydrodynamischen Verhältnissen eine lückenlose exakte mathematische Behandlung der Elektrodenprozesse in gerührter Lösung möglich ist (*B. Levich*, Moskau). Mit rotierenden Drahtelektroden zeigt hingegen der Grenzstrom Schwankungen. Kritisch und aufwendig sind bei der Konstruktion leistungsfähiger rotierender Elektroden die Vermeidung von Vibrationen und die sehr genaue Zentrierung. Hinzu kommt die grundsätzlich gesteigerte Vergiftungsanfälligkeit solcher fester Kontakte. Von besonderer Bedeutung ist daher das Ergebnis von *Frei und Ibl* (Zürich), daß mit Graphitelektroden eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit im Dauerbetrieb über Tage erhalten wird.

Eine durch Einfachheit und hohe Reproduzierbarkeitsqualität bestehende Anordnung entwickelten *D. Cozzi und G. Raspi* (Pisa) mit der „Gasblasenelektrode“, die sich auch für die Verwendung in Salzschnmelzen eignet. Ein Rohr mit einer Pt-Elektrode (auch andere Materialien wären verwendbar) taucht in die Lösung. Ein durch das Rohr geleiteter Stickstoffstrom bewirkt eine periodische Unterbrechung des Kontaktes Elektrode/Lösung (2 bis 7 sec) und sorgt gleichzeitig für stetige Rührung. Mit dieser einfachen Anordnung werden reproduzierbare Polarogramme mit konzentrationsproportionalen Grenzströmen erhalten. Die Leistungsfähigkeit demonstrierte eine Untersuchung des der Hg-Elektrode nicht zugänglichen Systems: $\text{Ti(I)}/\text{Ti(III)}$.

Zwei weitere Festelektrodentypen (Pt) konstruierte *E. Schmidt* (Bern). Bei der intermittierenden Elektrode unterbricht ein Relais periodisch die polarisierende Spannung und veranlaßt gleichzeitig während dieser Zeit eine Rotation der Elektrode zur Erneuerung der Lösungsumgebung. Beim Kammermertyp trennt eine Wand in nächster Nähe zur Elektrode den Hauptteil der Lösung ab, der nur über einen engen Kanal mit der Lösung in der Kammer in Verbindung steht. Geeignete Dimensionierung vorausgesetzt, läßt sich die Depolarisatornachlieferung in die Kammer vernachlässigen und dann der Transport zur Elektrode durch lineare Diffusion im durch die Kammer gegebenen Raum mathematisch exakt behandeln. Eine umfassende Theorie des Massentransportes bei derartigen Kammerelektroden und ihre experimentelle Über-

prüfung wurde von *U. Böhm, N. Ibl und A. M. Frei* (Zürich) vorgetragen.

Das hohe Niveau elektrochemischer Meßverfahren legt Kombinationen mit anderen physikalisch-chemischen Methoden nahe. Einen wesentlichen Beitrag hierzu leisteten *P. Ludwig, Z. Galus, H. Y. Lee und R. N. Adams* (Lawrence, USA) mit der Kopplung von Elektronenspinresonanz (EPR) und polarographischen Verfahren. Besonders geeignet erwies sich die cyclische Voltammetrie mit Dreiecksimpulsen. Die im Verlauf der Elektrodenreaktion organischer Verbindungen auftretenden intermediären Radikale und ihre Umsetzungen werden mittels EPR verfolgt und so gelingt die Aufklärung oft recht komplexer Reaktionsmechanismen. Trotz der besonderen Schwierigkeiten für EPR in wäßrigen Lösungen gelang mit besonders konstruierten, in die EPR-Apparatur einführbaren Zellen und Elektroden die direkte EPR-Messung während der Elektrodenprozesse. Bei der Reduktion aliphatischer und aromatischer Nitrokörper wurde die Bildung von Anionenradikalen beobachtet, die eine erstaunlich lange Lebensdauer in wäßrigen Lösungen aufweisen. Die Oxydation von aromatischen Aminen und Triphenylmethan-Farbstoffen an Pt-Elektroden ergab als Intermediärprodukte kationische Radikale der Tetramethylbenzidin-Serie.

Die besonderen Möglichkeiten, die sich bei der Kopplung von radiochemischen Methoden und Elektrodenprozessen ergeben, kamen in den Messungen von *W. W. Lossew, M. A. Dembrowski, A. J. Molodow und W. W. Gorodetski* (Moskau) sowie *A. Baticle* (Bellevue, Frankreich) zum Ausdruck. Bei amalgambildenden Metallen kann man durch Markierung der oxydierten bzw. reduzierten Form die kathodischen bzw. anodischen Teilstrom-Spannungskurven des Elektrodenprozesses bis in unmittelbare Nähe des Gleichgewichtspotentials unbeeinflusst von der jeweiligen Gegenreaktion direkt messen, indem man die zeitliche Zunahme der Radioaktivität im Hg bzw. in der Lösung ermittelt. Elektrochemische Methoden, mit denen man immer die Gesamtstromspannungskurve mißt, erlauben hingegen eine direkte ungestörte Messung anodischer oder kathodischer Teilströme erst ab Überspannungen von etwa 100 mVolt, da erst dann der Einfluß der jeweiligen Gegenreaktion vernachlässigbar ist. *Lossew* und Mitarb. automatisierten das radiochemische Verfahren und maßen mit einem Szintillationszähler kontinuierlich die Radioaktivitätszunahme der Lösung bei der anodischen Auflösung verschiedener Amalgame. Weiterhin studierten sie die sehr langsame anodische Auflösung passivierten Platins nach Neutronenbestrahlung ($10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$) durch periodische Messung der Radioaktivität kleiner Lösungsproben mit einem Hundertkanal-Szintillationsspektrometer.

In vielen Vorträgen wurden neue Resultate zu bereits studierten Elektrodenprozessen [2] mitgeteilt. Als Meßmethode diente meist die klassische Aufnahme stationärer Strom-Spannungskurven, wobei methodisch die häufige Verwendung elektronisch regelnder Potentiostaten zur exakten Potentialkontrolle bemerkenswert ist.

Um Einblicke in die Einflüsse der Orientierung der Kristallflächen auf den Verlauf der Elektrodenreaktion zu gewinnen, wurden die anodische Auflösung von Bi- und Sb-Einkristallelektroden (*B. Rivolta et al.*, Mailand) und die Abscheidung von Zn und Cd an entsprechenden Einkristallkathoden (*M. Bonnemay et al.*, Bellevue) studiert. Eine halbquantitative Theorie der Ag-Dendritenbildung und ihre experimentelle Bestätigung erörterten *J. L. Barton und J. O'M. Bockris* (Philadelphia).

Co wird aus CoSO_4 -Lösungen bei neutralem Medium vorzugsweise in 001-Orientierung abgeschieden. Hingegen bewirkt die Mitabscheidung von Wasserstoff bei saurer Lösung eine 110- bzw. bei sehr niedrigem pH und hoher Temperatur eine 100-Orientierung. Diese energieärmste Orientierung wird auch bei Anwesenheit organischer und anorganischer Inhibitoren bevorzugt (*E. Debruyne, P. Henrion, C. Feneau und R. Breckpot*, Löwen).

[VB 657]

[2] Probleme der Ag-, As-, Bi-, Cd-, Co-, Cr-, Cu-, In-, Ni-Abscheidung und der Sauerstoff-Reduktion.