

## Polarographische Untersuchungen in Aceton

Von

O. Duschek, V. Gutmann und P. Rechberger

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Wien, Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 16. Oktober 1973)

### *Polarographic Studies in Acetone*

In acetone the perchlorates of a number of alkaline, alkaline earth and transition metal-ions have been investigated at the *DME* and, if necessary, at the *RPE*. The half-wave potentials in 0.1*m*-*TEAP*-solutions at 25 °C have been referred to the *BBCr(I)*-scale. The nature of the limiting currents, the diffusion coefficient, the diffusion current constants, the degree of reversibility and the influence of water upon the  $E_{1/2}$ -values are reported. The half-wave potentials of this paper complete by this time existing *DN*— $E_{1/2}$ -graphs and confirm the donicity-concept.

### Einleitung

In Aceton (*AC*) (Donizität  $DN = 17$ ) wurden trotz seines guten Lösevermögens nur wenige polarographische Untersuchungen durchgeführt<sup>1, 2</sup>. Erst seit Molekularsiebe zur Verfügung stehen, ist eine intensive Trocknung ohne wesentliche, durch Säuren und Basen katalysierte, Kondensation möglich<sup>3</sup>.

Die Unterschiede der Halbwellenpotentiale eines Metallions in verschiedenen Lösungsmitteln beruhen auf den unterschiedlichen freien Solvationsenthalpien<sup>4</sup>, die  $E_{1/2}$  werden mit steigender Donizität ( $DN$ )<sup>5, 6</sup> nach negativeren Potentialen verschoben<sup>7–10</sup>. Will man die Halbwellenpotentiale eines Ions in verschiedenen Lösungsmitteln vergleichen, muß man das zwischen den Lösungen auftretende Diffusionspotential entweder durch Salzbrücken<sup>11</sup> unterdrücken oder durch Bezug auf ein lösungsmittelunabhängiges Redoxsystem umgehen. In dieser Arbeit wurde von letzterer Methode Gebrauch gemacht, alle angeführten  $E_{1/2}$ -Werte sind, wenn nicht anders angegeben, auf Bisbiphenylchrom [*BBCr(I)*] bezogen. Die Eignung von *BBCr(I)*/

$BBCr(0)$  sowie von Ferrocen/Ferricenium als Bezugssysteme ist in letzter Zeit von *Duschek* und *Gutmann*<sup>12</sup> zusammenfassend diskutiert worden.

### Experimenteller Teil

Zellen, Elektroden und Meßeinrichtungen für die Oszillo- und Gleichstrompolarographie wurden bereits beschrieben<sup>13, 14</sup>.

*AC* (p. A. Merck) wurde über 3 A-Molekularsieb 24 Stdn. vorgetrocknet und dann durch eine mit Molekularsieb gefüllte Säule langsam laufengelassen. Um etwaige Kondensationsprodukte abzutrennen, wurde durch eine Füllkörperkolonne mit einem Rücklaufverhältnis von 20 rektifiziert. Direkte Wasserbestimmung nach *Karl Fischer* ist nicht möglich, da Ketalbildung eintritt<sup>15, 16</sup>. Nach der Absolutierung verschwindet im IR-Spektrum die breite OH-Bande zwischen 3600 und 3460  $\text{cm}^{-1}$ , es darf also auf gute Wirksamkeit des Molekularsiebes geschlossen werden. Die Herstellung von Tetraäthylammoniumperchlorat (*TÄAP*) und  $BBCr(I)$  findet sich mehrfach beschrieben<sup>13, 17, 18</sup>.  $\text{LiClO}_4$  wurde bei 150°,  $\text{KClO}_4$  bei 120° unter Normaldruck,  $\text{NaClO}_4$  bei 130°, die Perchlorate des  $\text{Mg(II)}$ ,  $\text{Ca(II)}$ ,  $\text{Sr(II)}$  bei 250°, des  $\text{Ba(II)}$  bei 170° im Ölpumpenvakuum aus den Hydraten erhalten. Die Hexahydrate der Perchlorate des  $\text{Zn(II)}$  und  $\text{Cd(II)}$  wurden bei 100°, des  $\text{Cu(II)}$  bei 90° und des  $\text{Cd(II)}$  bei 30° im Ölpumpenvakuum bis zur Dihydratstufe entwässert, in *AC* gelöst und mehrmals durch eine mit 3 A-Molekularsieb gefüllte Säule laufengelassen.  $\text{Mn(II)}$  und  $\text{Cu(II)}$ -Solvate mußten ob ihrer schlechten Kristallisierbarkeit als Lösungen eingesetzt werden. Komplexometrische Titration ergab, daß sowohl  $\text{Zn(II)}$ - wie  $\text{Cd(II)}$ -Solvat als  $\text{Zn(ClO}_4)_2 \cdot 4 AC$  bzw.  $\text{Cd(ClO}_4)_2 \cdot 4 AC$  kristallisieren.  $\text{Co(ClO}_4)_2 \cdot 7/3 AC$  und  $\text{Ni(ClO}_4)_2 \cdot 4 AC$  standen zur Verfügung<sup>19</sup>.

$\text{AgClO}_4$  wurde bei 140° aus dem Monohydrat erhalten.  $\text{RbClO}_4$  und  $\text{CsClO}_4$  wurden durch Umsetzen der Chloride mit  $\text{AgClO}_4$  in wäßr. Lösung, Filtrieren, Einengen und Trocknen bei 100° im Vak. gewonnen.

$\text{Cu(II)}$  wurde in Aceton/*TÄAP* mit blankem Kupferdraht zu schwerlöslichem, graugrünem  $\text{Cu(I)ClO}_4$  reduziert. Die so erhaltene, an  $\text{Cu(I)}$  gesätt. Lösung wurde polarographiert.

Alle Messungen erfolgten bei 25 °C. Die Halbwellenpotentiale  $E_{1/2}$  an der *RPE* wurden auf  $\pm 50$  mV genau für 0,2 mMol/l angegeben<sup>14</sup>.

Als Reversibilitätskriterien dienten die logarithmische Analyse oder ihre vereinfachte Form, der *Tomes-Test*, *Kalousek-Polarogramme*, Anodic Stripping und die Oszillographie.

Zur Prüfung auf Gültigkeit der *Ilković-Gleichung* wurde die Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Konzentration und von der Wurzel aus der um den Quecksilberrückdruck korrigierten Quecksilberniveauhöhe herangezogen.

### Ergebnisse

Alle Grenzströme erwiesen sich als diffusionsbedingt. Die sonst bei  $\text{Mn(II)}$  häufigen Adsorptionswellen können nicht beobachtet werden; an der *DME* geben  $\text{Ag(I)}$ -Ionen bei Konzentrationen größer als 0,3 mMol/l ein Maximum erster Art.

Alkaliionen: Außer  $\text{Li(I)}$  werden die betrachteten Alkaliionen reversibel zu den Amalgamen reduziert, die Reduktion des  $\text{Li(I)}$  er-

Tabelle 1. Meßergebnisse in AC (0,1m/TÄAP)

Depol. $E_{1/2}$ , geg. $EBCr(I)$	$E_{1/2}$ , geg. Rb(I), diese Arb.	$E_{1/2}$ , geg. Rb(I), Lit. 1, 2	Steig. d. $I_D$ log. Anal. (mV)	$D \cdot 10^6$ , cm <sup>2</sup> /sec	oszillo- pol.	Reversib. Kalousek- umschalter	Anodic Stripping
Li(I) — 1,4	— 0,104	—	85	21,2	a	irr.	irr.
Na(I) — 1,224	+ 0,072	+ 0,07	60	29,7	rev.	rev.	rev.
K(I) — 1,28	+ 0,016	0,0	59	25,8	rev.	rev.	rev.
Rb(I) — 1,296	0,0	0,0	59	26,4	rev.	rev.	rev.
Cs(I) — 1,27	— 0,026	—	59	26,4	rev.	rev.	rev.
Mg(II) — 1,05 bis — 1,07 <sup>b</sup>	0,226—0,246 <sup>b</sup>	0,22	60 <sup>b</sup>	16,3	irr.	irr.	irr.
Ca(II) — 1,17 bis — 1,27 <sup>b</sup>	0,126—0,026 <sup>b</sup>	—	95 <sup>b</sup>	13,8	irr.	irr.	irr.
Sr(II) — 1,23	+ 0,066	—	40	13,2	a	irr.	irr.
Ba(II) — 1,075	+ 0,221	—	35	16,8	rev.	irr.	irr.
Tl(I) + 0,41	+ 1,706	—	58	3,16	rev.	rev.	rev.
Zn(II) + 0,13	+ 1,426	—	38	5,0	rev.	rev.	irr.
Cd(II) + 0,51	+ 1,805	+ 1,79	35	4,7	15	rev.	irr.
Mn(II) — 0,41	+ 0,886	—	60	4,6	14,4	irr.	irr.
Ferrocen + 1,13	+ 2,426	—	59	4,2	48	rev.	—
$BBCr(I)$ 0,0	+ 1,296	—	60	2,7	19,9	rev.	—
Cu II/I + 1,23	+ 2,526	+ 2,5	60	2,84	22	rev.	—
Cu I/0 + 1,02	+ 2,316	+ 2,28	60	2,81	21,6	rev.	—
Cu II/0 + 1,125 <sup>e</sup>	+ 2,421 <sup>e</sup>	+ 2,39 <sup>e</sup>	—	—	—	—	d
Ag(I) + 1,341	+ 2,636 <sup>f</sup>	—	—	—	—	—	—
Co(II) 0,0	+ 1,296 <sup>g</sup>	—	100	3,2	28	—	—
Ni(II) + 0,36 <sup>g</sup>	+ 1,656 <sup>g</sup>	—	80	5,2	17,0	irr.	irr.
					18,5	irr.	irr.

<sup>a</sup> Weder kathodische noch anodische Einschnitte; <sup>b</sup> irreguläre Wellen; <sup>c</sup> zwei kathodische, ein anodischer Einschnitt; <sup>d</sup> un-  
deutliches anodisches Maximum; <sup>e</sup> nach *Lutherscher* Regel berechnet; <sup>f</sup> an der *RPE* bei 0,2 mMol/l; <sup>g</sup> Halbwellenpotential  
konzentrationsabhängig ( $c = 0,1$  mMol/l).

weist sich allen Kriterien zufolge als irreversibel; oszillopolarographisch können weder ein kathodischer noch ein anodischer Einschnitt erhalten werden. Bei allen Alkaliionen beeinflusst Wasser das  $E_{1/2}$  nur geringfügig.

Erdalkalitionen: Wie auch Ca(II) neigt Mg(II) zur Ausbildung irregulärer, verzogener Wellen oder Doppelwellen. Bei Konzentrationen unter 0,2 mMol/l gibt Mg(II) unsymmetrische, im oberen Kurventeile flachverzogene Polarogramme mit einem Halbwellenpotential von  $-1,07$  V, die logarithmische Analyse des steilen, etwa 75% der gesamten Welle umfassenden Kurventeils liefert Steigungen um 70 bis 80 mV. Höhere Konzentrationen erbringen reguläre, zentrosymmetrische Wellen mit einem Halbwellenpotential von  $-1,05$  V und einer logarithmischen Analyse von 60 mV. Bezogen auf die Rb(I)-Skala entsprechen diese Werte 0,226 bis 0,246 V, die mit dem von Coetzee und Siao<sup>2</sup> angegebenen Wert (0,22 V) fast übereinstimmen. Allerdings berichten die Autoren bei Konzentrationen um 1 mMol/l von verzogenen Wellen, während in dieser Arbeit bei solchen Konzentrationen zentrosymmetrische, wenn auch irreversible Wellen erhalten wurden. Wasserzusatz erhöht den irreversiblen Charakter der Mg(II)-Reduktion (Steigung der logarithmischen Analyse 95 mV bei 1 Vol% H<sub>2</sub>O), bei 6 Vol% treten flache Doppelwellen auf, die etwa um 0,1 V gegenüber dem Polarogramm in wasserfreier Lösung zu negativeren Potentialen verschoben sind.

Noch komplizierter verhält sich das Ca(II)-Ion: Bis zu Konzentrationen von 0,2 mMol/l tritt eine einzige symmetrische, irreversible Welle (log. Analyse 94 mV) mit einem Halbwellenpotential von  $-1,27$  V auf. Bei steigenden Konzentrationen bis etwa 0,3 mMol/l verläuft der obere Kurventeile flach verzogen, das Halbwellenpotential steigt auf  $-1,17$  V an. Höhere Konzentrationen erbringen Doppelwellen. Wasserzusatz führt die Doppelwelle auf ein symmetrisches, reguläres Polarogramm zurück und senkt die polarographische Überspannung (3 Vol% H<sub>2</sub>O: log. Analyse 50 mV,  $E_{1/2} - 1,12$  V), die Welle bleibt aber irreversibel. Weiter steigende Wassergehalte verstärken die polarographische Überspannung (7 Vol%: log. Analyse 80 mV,  $E_{1/2} - 1,17$  V).

Bei Sr(II) und Ba(II) liegen die Verhältnisse einfacher, die Wellen sind stets zentrosymmetrisch. Sr(II) ließ sich oszillopolarographisch trotz wiederholter Versuche nicht fassen. Von den Erdalkalitionen kommt Ba(II) noch am ehesten einer reversiblen Reduktion nahe, der Kalousek-Umschalter liefert ein mäßig irreversibles Kommutatordiagramm mit einer schleifenden anodischen Welle, im Oszillopolarogramm erscheinen kathodischer und anodischer Einschnitt beim selben Potential übereinander. Wassergehalte bis zu 3 Vol% lassen das  $E_{1/2}$  auf  $-1,27$  V sinken, beeinflussen aber nicht den regulären Verlauf der Welle.

Thallium(I): Die Reduktion zum Amalgam läuft allen Tests zufolge reversibel ab. 2,5 Vol% Wasser haben auf das Halbwellenpotential keinen Einfluß, 9 Vol% verschieben das  $E_{1/2}$  auf + 0,39 V.

Ferrocen: Die gut ausgebildeten, reversiblen, anodischen Wellen haben ein  $E_{1/2}$  von + 1,13 V, Wassergehalte kleiner als 3 Vol% haben keinen Einfluß auf das Halbwellenpotential, bei größeren Wasserkonzentrationen verlagert sich die anodische Hg-Auflösung nach negativeren Potentialen; je größer die Wasserkonzentration, um so näher rückt die Hg-Welle an die Ferrocen-Stufe.

$BBCr(I)$ : Neben der zweistufigen anodischen Jodidwelle (Bildung von  $HgJ_3^-$  bzw.  $HgJ_2^{1,2}$ ) tritt eine kathodische, der Reduktion des  $BBCr(I)$  entsprechende, reversible Welle auf. Bis zu 3 Vol% Wasser ist kein Einfluß auf das Halbwellenpotential zu beobachten.

Zink(II), Cadmium(II): Mit Hilfe des *Kalousek*-Umschalters und der Oszillographie wird bei beiden Ionen ein reversibler Zweielektronenübergang festgestellt. Am hängenden Tropfen konnte jedoch kein anodisches Maximum festgestellt werden. Bedeutsam ist der Wassereinfluß: Bereits Wassergehalte von 0,8% senken das  $E_{1/2}$  des Zn(II) um 0,4 V auf - 0,27 V, des Cd(II) auf + 0,35 V; in beiden Fällen werden stark irreversible Polarogramme erhalten (log. Analyse 100—150 mV).

Mn(II): In *AC* sind die irreversiblen Wellen gut ausgebildet. Oszillographisch ist Mn(II) nicht zu erfassen. Der recht erhebliche Wassereinfluß (0,9 Vol%:  $E_{1/2}$  - 0,56 V, 1,8%: - 0,63 V, 4,3%: - 0,69 V) scheint mehr durch die verstärkte Solvatation des Mn(II) als durch die Erhöhung der polarographischen Überspannung (log. Analyse bleibt bei 60 mV) gegeben zu sein.

Kobalt(II): Co(II)-Ionen zeigen flache, irreversible kathodische Wellen, deren  $E_{1/2}$  von der Depolarisatorkonzentration abhängt. Mit steigenden Konzentrationen verschiebt sich das Halbwellenpotential nach negativeren Werten: 0,1 mMol/l: 0,0 V; 0,25 mMol/l: - 0,025 V; 0,35 mMol/l: - 0,055 V; 0,45 mMol/l: - 0,07 V; 0,65 mMol/l: - 0,08 V.

Im Oszillogramm tritt zwar ein kathodischer Einschnitt auf, anodisch scheint nur eine über einen weiten Potentialbereich sich erstreckende flache Einbuchtung auf.

Besonders ausgeprägt ist der Wassereinfluß auf das Polarogramm: Während der Grad an Irreversibilität etwa gleich bleibt, tritt eine enorme Verschiebung des  $E_{1/2}$  ein; bei 0,5 Vol% sinkt es auf - 0,31 V, bei 0,9, 1,8, 2,7 bzw. 10% auf - 0,42, - 0,58, - 0,61 bzw. - 0,81 V.

Nickel(II): Die Polarogramme sind ähnlich irreversibel wie bei Co(II), doch treten bei Konzentrationen über 0,2 mMol/l verzerrte Stufen oder Doppelwellen auf. Das Halbwellenpotential beläuft sich bei einer Konzentration von 0,05 mMol/l auf + 0,45 V, bei 0,1 mMol/l

auf  $+0,36$  V. Bereits ein Wassergehalt von 1 Vol% läßt das  $E_{1/2}$  auf  $-0,75$  V sinken. Weitere Erhöhung des Wassergehaltes bewirkt dann nur mehr unwesentliche Änderungen.

Kupfer(II), Kupfer(I): Cu(II) wird in 2 Stufen zu Cu(0) reduziert; die bei positiveren Potentialen liegende Welle, entsprechend der Reduktion zu Cu(I), mit einem  $E_{1/2}$  von  $+1,23$  V und die der Reduktion des Cu(I) zu Cu(0) zugehörige Welle mit einem  $E_{1/2}$  von  $+1,02$  V

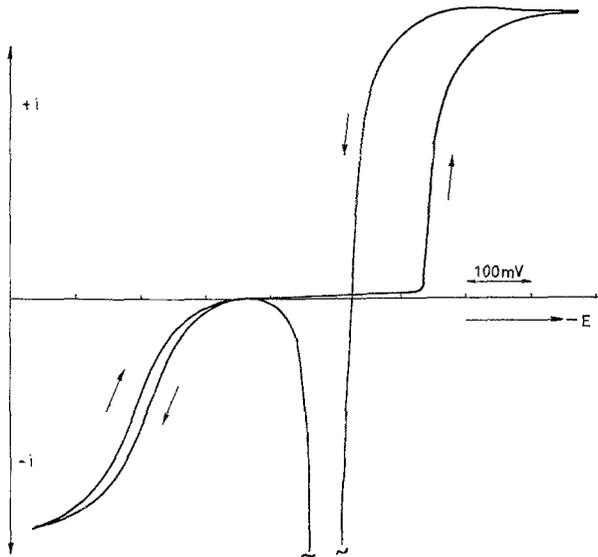


Abb. 1. Cu(I) an der rotierenden Platindrahtelektrode

weisen beide reversibles Verhalten auf. Im Oszillogramm erscheinen zwei kathodische und ein anodischer Einschnitt. Schon ein Wassergehalt von 1 Vol% läßt die Cu(II/I)-Welle fortfallen, es tritt eine einzige, schwach irreversible Welle mit einer log. Analyse von 45 mV und einem  $E_{1/2}$  von  $+1,02$  V auf ( $E_{1/2}$  bei 3 Vol%  $+0,91$  V).

An der *RPE* werden die für Cu(II)-Doppelwellen typischen Polarogramme<sup>7</sup> erhalten.

In an Cu(I) gesättigten Lösungen geht an der *DME* die zur Oxidation zu Cu(II) gehörige anodische Welle in der Hg-Auflösung unter. An der *RPE* wird sowohl die Reduktionswelle zu Cu(0) als auch die Oxidationswelle zu Cu(II) erhalten (Abb. 1). Die Reduktion von Cu(II) mit Kupferdraht verläuft demnach praktisch vollständig.

Silber(I): An der *DME* ist nur der Diffusionsgrenzstrom, nicht aber die Welle selbst faßbar. An der *RPE* tritt eine kathodische Welle

mit einem  $E_{1/2}$  von +1,34 V bei 0,2 mMol/l auf. Wird die *RPE* nach Erreichen des Grenzstroms in positiver Richtung polarisiert, erhält man das anodische Maximum der  $Ag(0)$ -Auflösung<sup>7</sup>.

### Diskussion

Die Reduktion der Alkaliionen und des  $Ba(II)$  in einer Reihe von Lösungsmitteln wurde ausführlich erörtert<sup>20</sup> und die  $E_{1/2}$  gegen die

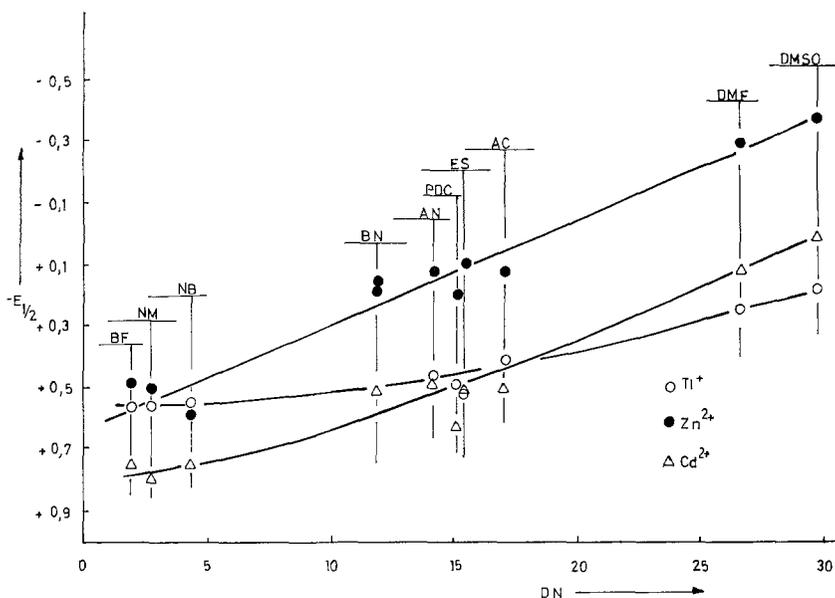


Abb. 2.  $E_{1/2}$  von  $Tl(I)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$  als Funktion der Donizität (*BF* Benzoylfluorid, *NM* Nitromethan, *NB* Nitrobenzol, *BN* Benzonitril, *AN* Acetonitril, *PDC* Propandiol-1,2-carbonat, *ES* Äthylensulfid, *DMF* Dimethylformamid, *DMSO* Dimethylsulfoxid)

*DN* der Lösungsmittel graphisch dargestellt<sup>9, 20</sup>.  $E_{1/2}/DN$ -Diagramme für  $Mg(II)$ ,  $Ca(II)$  und  $Sr(II)$ <sup>21</sup> können nur mit Vorbehalt aufgestellt werden, da diese Ionen von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschiedene polarographische Überspannungen aufweisen.

Das  $Tl(I)$ -Reduktionspotential in *AC* fügt sich gut in das  $E_{1/2}/DN$ -Diagramm ein (Abb. 2). Der flache Kurvenverlauf bei niedriger *DN* ähnelt dem von weichen Metallionen<sup>14</sup>, die geringe Kurvenneigung bei hoher *DN* erinnert an die Verhältnisse bei den Alkaliionen<sup>7, 9, 20</sup>.

$Zn(II)$  und  $Cd(II)$  zeigen quasireversibles Verhalten im Sinne von *Parsons* und *Hale*<sup>22</sup>; das Fehlen des anodischen Maximums am hängenden Tropfen dürfte auf eine der Reduktion nachfolgende langsame

Inaktivierungsreaktion zurückzuführen sein. Auch die für Zn(II) und Cd(II) in AC gefundenen Daten passen gut in bereits vorhandene  $E_{1/2}/DN$ -Diagramme, deren steiler, linearer Verlauf für den stark kovalenten Charakter der Metallion—Solvatbindung spricht (Abb. 2). Obwohl das  $E_{1/2}$  irreversibler Prozesse von kinetischen Parametern abhängt<sup>23</sup>, erhält man doch innerhalb gewisser Toleranzen für Co(II) und Mn(II) eine fast lineare Abhängigkeit von der DN, die Werte

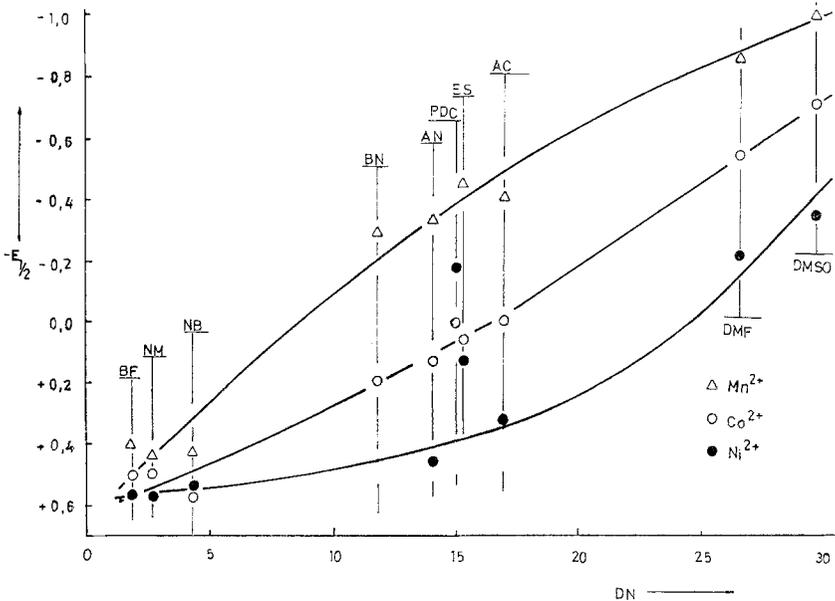


Abb. 3.  $E_{1/2}$  von Mn(II), Co(II), Ni(II) als Funktion der Donizität (Abkürzungen wie bei Abb. 2)

in AC fügen sich mit  $DN = 17$  gut in das bisherige experimentelle Material ein (Abb. 3).

Der starke Wassereinfluß auf das  $E_{1/2}$  von Zn(II), Cd(II), Mn(II), Co(II) und Ni(II) wurde schon in früheren Arbeiten<sup>7, 9</sup> durch Einführung der „Bulkdonizität“ erklärt. Die in 2 Stufen erfolgende Reduktion des Cu(II) wird durch die geringe Löslichkeit des Cu(I)ClO<sub>4</sub> in AC verursacht, während die Doppelwelle in Nitrillösungsmitteln durch die starke Komplexbildung der Cu(I)-Ionen begründet wird. Der nach der Lutherschen Regel erhaltene Wert für das experimentell nicht bestimmbare  $E_{1/2}$  Cu(II)/0 (+1,125 V) paßt gut in das  $E_{1/2}/DN$ -Diagramm von Gutmann und Duschek<sup>14</sup> hinein. Gleiches gilt für das  $E_{1/2}$  an der RPE bei 0,2 mMol/l für das Ag(I)-Ion.

Mit Ausnahme von Ni(II) stimmen die polarographischen Werte mit der für AC bekannten DN von 17<sup>6, 8, 9, 10</sup> überein.

Für die Unterstützung der Untersuchung danken wir dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich (Projekt Nr. 1969).

### Literatur

- <sup>1</sup> J. F. Coetzee, M. K. McGuire und J. L. Hendrick, J. Physic. Chem. **67**, 1814 (1963).
- <sup>2</sup> J. F. Coetzee und W. S. Siao, Inorg. Chem. **2**, 14 (1963).
- <sup>3</sup> O. Gruber, P. Jiru und M. Ralek, Molekularsiebe. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften. 1968.
- <sup>4</sup> V. Gutmann, G. Peychal-Heiling und M. Michtmayer, Inorg. Nucl. Chem. Letters **3**, 501 (1967).
- <sup>5</sup> V. Gutmann und E. Wychera, Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 116 (1966).
- <sup>6</sup> V. Gutmann, Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions. Wien-New York: Springer. 1968.
- <sup>7</sup> V. Gutmann, Allgem. Prakt. Chem. **21**, 116 (1970).
- <sup>8</sup> V. Gutmann, Chemische Funktionslehre. Wien-New York: Springer. 1971.
- <sup>9</sup> U. Mayer und V. Gutmann, Structure and Bonding **12**, 118 (1972).
- <sup>10</sup> V. Gutmann, Topics in Current Chem. **27**, 59 (1972).
- <sup>11</sup> R. Alexander, A. J. Parker, J. H. Sharp und W. E. Waghorne, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1148 (1972).
- <sup>12</sup> O. Duschek und V. Gutmann, Mh. Chem. **104**, 990 (1973).
- <sup>13</sup> V. Gutmann, G. Gritzner und R. Schmid, Electrochim. Acta **13**, 919 (1968).
- <sup>14</sup> V. Gutmann und O. Duschek, Z. anorg. allgem. Chem. **394**, 243 (1972).
- <sup>15</sup> E. Eberius, Wasserbestimmung mit Karl Fischer-Lösung. Weinheim: Verlag Chemie. 1958.
- <sup>16</sup> E. D. Peters und J. L. Jungnickel, Anal. Chem. **27**, 450 (1955).
- <sup>17</sup> I. M. Kolthoff und J. F. Coetzee, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 870 (1957).
- <sup>18</sup> V. Gutmann und G. Peychal-Heiling, Mh. Chem. **100**, 813 (1969).
- <sup>19</sup> V. Gutmann und H. Schmidt, wird demnächst veröffentlicht.
- <sup>20</sup> O. Duschek und V. Gutmann, Mh. Chem. **104**, 1259 (1973).
- <sup>21</sup> C. Koenne, Dissert., Techn. Hochschule Wien (1972).
- <sup>22</sup> L. Meites, Polarographic Techniques. New York: Interscience. 1965.
- <sup>23</sup> J. Heyrovsky und J. Kuta, Grundlagen der Polarographie. Berlin: Akademie-Verlag. 1965.

Prof. Dr. V. Gutmann  
Institut für Anorganische Chemie  
Technische Hochschule Wien  
Getreidemarkt 9  
A-1060 Wien  
Österreich