

Beitrag zum Studium der Hydrazidnitrile und der Amidoxim-hydrazide der Malonsäure sowie einiger ihrer Derivate

Von

J. Mollin, J. Ševčík, J. Rubín und E. Ružička

Aus dem Institut für organische, analytische und physikalische Chemie der Palacký-Universität in Olmütz (Olomouc)

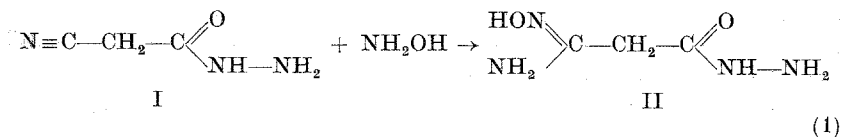
Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Juli 1961)

Es wurde die Herstellung des Amidoxim-hydrazids der Malonsäure und einige seiner Derivate beschrieben. Weiters wurde die spektrophotometrische Untersuchung dieser Stoffe im IR-Gebiet durchgeführt. Die Dissoziationskonstanten dieser Stoffe wurden in saurem Gebiet potentiometrisch untersucht. Endlich wird die Möglichkeit der polarographischen Bestimmung der untersuchten Stoffe beschrieben.

Einige Cyanacetylhydrazone III, die man auch als Nitril-hydrazone der Malonsäure auffassen kann, sind bereits früher von *Rothenburg*¹ dargestellt worden. In letzter Zeit wurde man auf die tuberculostatische Wirksamkeit solcher Verbindungen aufmerksam². Die erfolgreiche Anwendung einiger derartiger Derivate machte ihr Studium nach verschiedener Richtung wünschenswert, z. B. auch das ihrer polarographischen Bestimmbarkeit.

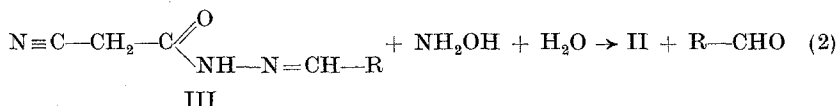
Setzt man das Cyanessigsäure-hydrazid I in neutralem Medium — in absol. Alkohol — mit Hydroxylamin um, so erhält man (Gl. 1) das Malonsäurehydrazid-amidoxim (II):



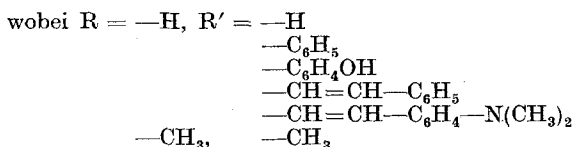
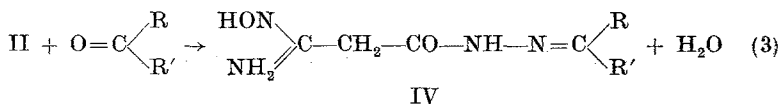
¹ R. v. Rothenburg, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 685 (1894).

² J. Klosa, Arch. Pharmaz. **288**, 452 (1955); **289**, 196 (1956).

Die analoge Umsetzung wurde auch an Cyanacetyl-hydrazonen (III) studiert, wobei ein etwas anderer Reaktionsverlauf (Gl. 2) festgestellt wurde, nach welchem bei der Oximierung Malonsäure-amidoxim-hydrazid (II) unter gleichzeitiger Abspaltung von Aldehyd bzw. Keton ent-



steht. Aus diesem Grunde wurden N-Alkyliden-amidoximhydrazide der Malonsäure durch Einwirkung von Aldehyden oder Ketonen in wässrigem oder alkoholischem Medium hergestellt nach der Gleichung:



Alle Amidoximhydrazone sind kristallinische Stoffe, welche sich oberhalb 100°C zersetzen, in Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol, praktisch unlöslich in Äther sind. Die hergestellten Stoffe zeigen die charakteristische Reaktion der Amidoximgruppe, wie sie in der Literatur beschrieben ist³.

Die Strukturfrage wurde mittels IR-Spektroskopie studiert. Als Lösungsmittel wurde auf Grund der Löslichkeit Dioxan gewählt. Als Modellverbindung, auf welche die Interpretation der gefundenen Absorptionsbänder bezogen werden kann, wurde Cyanacetylhydrazid genommen (Abb. 1, Tab. 1). Im Gebiet von 1540 cm^{-1} wurde ein schwaches Absorptionsband beobachtet, welches auf Isotopenaustausch empfindlich ist⁴ und welches einer Kupplung von Deformationsvibrationen

$\delta_{\text{N}-\text{H}}$ mit antisymmetrischen Valenzvibrationen $\nu_{\text{as}}\left(\text{C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{N} \end{array}\right)$ zugeschrieben wird. Ein starker Absorptionsband bei 1650 cm^{-1} stellt ein Charakteristikum für Amide dar. Es ist laufend durch Valenzschwingungen $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ interpretiert. Das Absorptionsband bei 1700 cm^{-1} , welches alle beobachteten Stoffe aufweisen und welches sich bei Substitution von 1700 bis 1780 cm^{-1} fortbewegt, konnte ohne Isotopenaustausch nicht interpretiert werden. Absorptionsbänder bei 3100 und 3330 cm^{-1} zeugen von

³ V. Stučka, J. Kvapil und M. Kuraš, Z. anal. Chem. **179**, 401 (1961).

⁴ D. Prevorsek, C. r. acad. sci. Paris **245**, 2041 (1957).

einer bedeutenden Assoziation der Moleküle. Bei 3280 cm^{-1} besitzt der Stoff ein Absorptionsband, welches auf Temperaturveränderungen und Isotopenaustausch empfindlich ist⁵. Gewöhnlich wird die Amidassoziation der Trans-Form zugeschrieben. Valenzvibrationen der Amidgruppe wurden bei 3560 cm^{-1} für $\nu_{\text{N-H}}$ festgestellt, was voll mit der Literatur übereinstimmt. Bei keinem einzigen Nitril wurde bei 2240 cm^{-1} ein Absorptionsband beobachtet, wo die Gruppe $\text{C}\equiv\text{N}$ absorbiert. Diese Tatsache stellt kein Hindernis dar, da diese Gruppe eine undeutliche Absorption in jenem Falle aufweist, wenn das Molekül ein Sauerstoffatom enthält⁶, was bei allen untersuchten Stoffen der Fall ist. Die IR-Absorptionsbänder von Cyanessigsäurehydrazid I zeigt Abb. 1.

Für das Amidoximhydrazid II der Malonsäure wurden bei 1650 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=N}}$), weiter bei 1740 und 3560 cm^{-1} ($\nu_{\text{N-H}}$) Absorptionsbänder gefunden. Die bei den übrigen Verbindungen festgestellten Absorp-

⁵ S. E. Darmon und G. B. B. M. Sutherland, Nature [London] **164**, 440 (1949).

Tabelle 1. Frequenzen der Absorptionsbanden in cm^{-1}

Verbindung	Amid II-Bande	$\nu_{\text{C=O}}$	$\text{C=O}\cdots\text{H}\cdots\text{N}\cdots\text{H}$	$\nu_{\text{N-H}}$
Cyanacetylhydrazid	1000	1650	1700	3500
Cyanacetyl-N-isopropylidenhydrazid	990	1650	1700	3500
Cyanacetyl-N-o-hydroxybenzylidenhydrazid	990	1630	1700 (1780)	3610
Cyanacetyl-N-benzylidenhydrazid	1000	1650	1700 (1750)	3680
Amidoximhydrazid der Malonsäure		$\nu_{\text{C=N}}$		$\nu_{\text{N-H}}$
Amidoxim-N-isopropylidenhydrazid der Malonsäure		1650	1740 (2060)	3560
Amidoxim-N-benzylidenhydrazid der Malonsäure		1650	1730 (2100)	3540
Amidoxim-N-o-hydroxybenzylidenhydrazid der Malonsäure		1650	1740	3550
Amidoxim-N-cinnamylidenhydrazid der Malonsäure		1650	1730	3550
Amidoxim-N-p-dimethylaminocinnamylidenhydrazid der Malonsäure		1650	2050	3550
		1650	(2060)	3510

tionsbänder gibt Tabelle 1 an. Insgesamt sind die Absorptionsbänder der Amidoxime einfacher als die der zugehörigen Nitrile. Theoretisch ist interessant, daß die Absorptionsspektren der Amidoxime keine stärkere Absorption im Gebiet 960 cm^{-1} aufweisen, wo die Absorption der N—OH-Gruppe liegt⁶. Diese Gruppe wurde aber durch ihre charakteristischen analytischen Reaktionen eindeutig nachgewiesen.

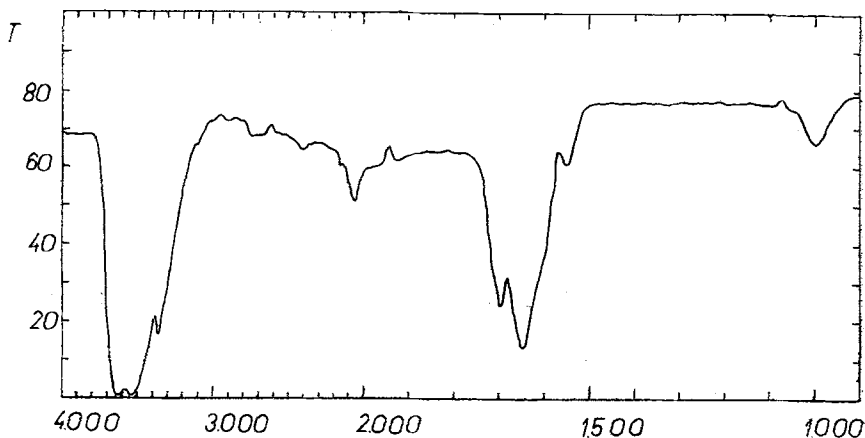


Abb. 1

Alle in dieser Arbeit angeführten Stoffe sind reich an Stickstoff. Dies ergab die Möglichkeit einer Protonaddition in saurem Medium. Weil die Herstellung der gegen Luftfeuchtigkeit empfindlichen Chlorhydrate nicht erfolgreich war, wurde die Protonaddition so festgestellt, daß eine 0,1 normale Lösung des untersuchten Stoffes in absolutem Alkohol mit dem gleichen Volumen 0,1n HCl vermischt und potentiometrisch mit NaOH titriert wurde. Durch diese Methode wurden für die Amidoxime laut Gleichung (4) die Dissoziationskonstanten gefunden (Tab. 2).



Die Titrationskurven der Nitrile III hatten die Form von Titrationskurven starker Elektrolyte. Wir schließen daraus, daß in diesem Medium die Nitrile Proton nicht addieren.

Wegen der Möglichkeit der praktischen Anwendung dieser Stoffe wurde auch ihr polarographisches Verhalten unter Berücksichtigung ihrer polarographischen Bestimmung untersucht.

Cyanacetylhydrazid I ist in Puffer-Lösungen von pH 3 bis pH 8 polarographisch reduzierbar. Es gibt in diesem Gebiet eine Diffusionswelle,

⁶ L. J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*; Methuen, London 1954.

⁷ J. Barrans, R. Mathis-Noël und F. Mathis, *C. r. acad. sci. Paris* **245**, 419 (1957). D. Prevorsek, *C. r. acad. sci. Paris* **247**, 1333 (1958).

Tabelle 2

Verbindung	$\frac{d E_{1/2}}{d \text{ pH}}$	$E_{1/2}$ bei pH=5 in mV	K'	i_d in A
Amidoxim-N-p-dimethylaminocinnamylidenhydrazid der Malonsäure	— 77	— 953	$2,63 \cdot 10^{-5}$	$1,77 \cdot 10^{-6}$
Amidoxim-N-cinnamylidenhydrazid der Malonsäure	— 50	— 869	$5,01 \cdot 10^{-5}$	$1,78 \cdot 10^{-6}$
Amidoxim-N-o-hydroxybenzylidenhydrazid der Malon- säure	— 85	— 959	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$0,64 \cdot 10^{-6}$
Amidoxim-N-isopropylidenhydrazid der Malonsäure	— 64	— 1108	$0,933 \cdot 10^{-4}$	$0,73 \cdot 10^{-6}$
Amidoxim-N-benzylidenhydrazid der Malonsäure	— 86	— 933	$0,76 \cdot 10^{-4}$	$0,44 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 3

Verbindung	$\frac{d E_{1/2}}{d \text{ pH}}$	$E_{1/2}$ bei pH=5 in mV	K'	i_d in A
Cyanacetylhydrazid	— 49	— 1102	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$3,82 \cdot 10^{-7}$
Cyanacetyl-N-isopropylidenhydrazid	— 111*	— 1284*	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$6,02 \cdot 10^{-7}$
Cyanacetyl-N-o-hydroxybenzylidenhydrazid	— 46	— 1110	$3,55 \cdot 10^{-8}$	$2,17 \cdot 10^{-6}$
Cyanacetyl-N-benzylidenhydrazid	— 78	— 1032	$7,24 \cdot 10^{-9}$	$2,14 \cdot 10^{-6}$
	— 98**	— 1480**		
	— 88	— 972		

* Werte bei pH = 7. ** Werte bei pH = 9.

welche in alkalischem Medium absinkt und undeutlich wird. Das Absinken der Welle kann zur Feststellung von scheinbaren polarographischen Konstanten benützt werden, deren Werte in Tab. 3 angeführt sind. Die Welle ist in schwach saurem Medium gut entwickelt, und kann man sie hier zur quantitativen Bestimmung des Stoffes benützen. Eine ähnliche polarographische Reduktion weist auch N-Isopropyliden-cyanacetylhydrazid auf. Seine Welle sinkt ebenfalls auf der alkalischen Seite gemäß dem Verlauf der Dissoziationskurve eines schwachen Elektrolytes ab und führt daher ebenfalls zu einer scheinbaren polarographischen Konstante. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß potentiometrisch in saurem Medium keine Protonaddition gefunden wurde, muß dieser Welle Rekombinationscharakter zugeschrieben werden.

Cyanacetylbenzylidenhydrazid und Cyanacetyl-o-hydroxybenzylidenhydrazid III sind im ganzen pH-Gebiet polarographisch reduzierbar. Beide Stoffe zeigen im sauren Gebiet zwei getrennte Wellen, welche im schwach sauren Gebiet in eine einzige verschmelzen, deren Höhe bei steigendem pH ebenfalls nach der Dissoziationskurve eines schwachen Elektrolytes absinkt. In diesem Gebiet beginnt eine andere Welle zu erscheinen. Wegen des linearen Zusammenhanges der Höhe beider Wellen mit der Höhe des Reservoirs und mit der Konzentration des Depolarisators und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß beide Wellen praktisch unabhängig von der Konzentration des Puffers sind, nehmen wir an, daß beide Wellen im sauren Gebiet einen Rekombinationscharakter aufweisen. Die Höhe der zweiten Welle im alkalischen Gebiet ist unabhängig von den pH-Werten und gleich der Höhe der ersten Welle im sauren Gebiet. Daraus, daß potentiometrisch in diesem Falle eine Protonaddition nicht einmal im sauren Medium festgestellt wurde, schließen wir, daß die Welle im sauren Gebiet durch Rekombinationseffekte in der Nähe des Tropfens bedingt ist, während sie in alkalischem Gebiet einen reinen Diffusionscharakter aufweist. Die polarographische Reduktion von Cyanacetyl-o-hydroxybenzylidenhydrazid ist analog der Reduktion des Cyanacetylbenzylidenhydrazides.

Aus der *Heyrovský-Ilkovič*-Gleichung wurde die Zahl der beteiligten Elektronen zu 0,56 berechnet. Durch Vergleich mit der nachweislich⁸ zweielektronischen Welle des Benzoin wurde 1,05 als Anzahl der Elektronen der ersten Welle in saurem Medium und der Wellen im alkalischen Medium des Cyanacetyl-o-hydroxybenzylidenhydrazids gefunden. Niedrigere Wellen bei der Reduktion von Nitrilen und Hydrazonen, als den theoretischen Voraussetzungen entsprechen würde, wurden übrigens in der Literatur bereits früher beschrieben⁹. Unter Berücksichtigung der

⁸ R. Pasternak, *Helv. Chim. Acta* **31**, 753 (1948).

⁹ M. I. Bobrowa und A. N. Matweewa, *J. obschtsch. Chim.* **27**, 1137 (1957).
J. M. Lupton und C. C. Lynch, *J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 697 (1944).

Tatsache, daß Hydrazide nur im sauren und neutralen Gebiet reduzierbar sind, ist es wahrscheinlich, daß die erste Welle im sauren Gebiet und die Welle im alkalischen Gebiet zur Nitrilreduktion gehören. Dies bestätigen auch die Werte der Halbwellenpotentiale, welche in Tabelle 3 zusammengefaßt sind.

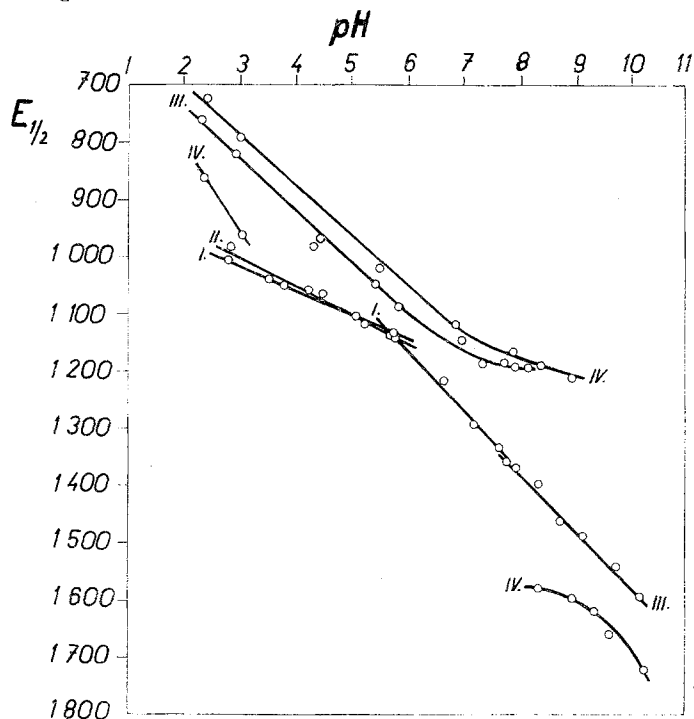


Abb. 2. Abhängigkeit des $E_{1/2}$ vom pH für die polarographische Reduktion von: I. Cyanacetylhydrazid, II. Cyanacetyl-N-isopropylidenhydrazid, III. Cyanacetyl-N-o-hydroxybenzylidenhydrazid, IV. Cyanacetyl-N-benzylidenhydrazid

Wegen der linearen Abhängigkeit von der Konzentration des Depolarisators sind für analytische Zwecke sowohl Wellen in saurem als auch in alkalischem Gebiet günstig. Graphisch ist die Abhängigkeit der Halbwellenpotentiale vom pH in Abb. 2 dargestellt. Die Ergebnisse der experimentellen Angaben sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Etwas abweichend ist die polarographische Reduktion der Amidoximhydrazide der Malonsäure. Das Stammanidoxim ist im ganzen pH-Bereich unreduzierbar. Dieses Faktum stimmt mit der früher festgestellten Tatsache dahin überein, daß das Bisamidoxim und das Amidamidoxim der Malonsäure polarographisch nicht reduzierbar ist¹⁰.

¹⁰ J. Mollin und F. Kašpárek, Coll. czech. chem. Commun. 26, 2438 (1961).

Das Amidoxim-isopropylidenhydrazid IV der Malonsäure, das Amidoxim-benzylidenhydrazid der Malonsäure und das Amidoxim-o-hydroxybenzylidenhydrazid der Malonsäure ergeben im sauren Gebiet (pH 1 — 3) undeutliche Wellen. Ihre Reduktion ist im mäßig sauren Gebiet besser zu beobachten, wo man aus den potentiometrisch gefundenen Dissoziationskonstanten auf Rekombinationseffekte schließen kann. Die Stoffe liefern

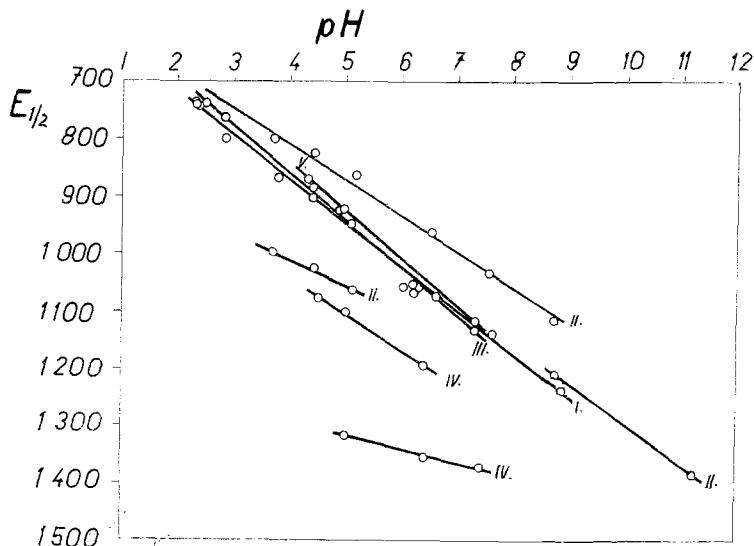


Abb. 3. Abhängigkeit des $E_{1/2}$ vom pH für die polarographische Reduktion von: I. Amidoxim-N-p-dimethylaminocinnamylidenhydrazid der Malonsäure, II. Amidoxim-N-cinnamylidenhydrazid der Malonsäure, III. Amidoxim-N-o-hydroxybenzylidenhydrazid der Malonsäure, IV. Amidoxim-N-isopropylidenhydrazid der Malonsäure, V. Amidoxim-N-benzylidenhydrazid der Malonsäure.

in diesem Gebiet 2 Wellen, von welchen die erste linear abhängig von der Konzentration des Depolarisators ist, mit absinkender Konzentration der Pufferlösung absinkt und von der Reservoirhöhe linear abhängig ist. Diese Welle sinkt mit sinkendem pH in Form einer Dissoziationskurve eines schwachen Elektrolytes ab. Die scheinbare polarographische Dissoziationskonstante hat für das Amidoxim-isopropylidenhydrazid der Malonsäure einen Wert von $K' = 4,07 \cdot 10^{-7}$. Aus dem angegebenen Wellencharakter und der potentiometrisch festgestellten Dissoziationskonstante wurde geschlossen, daß die Welle einen ausgesprochenen Rekombinationscharakter aufweist. An diese Welle schließt eine weitere Welle an, deren Form beträchtlich von der Konzentration des Depolarisators abhängig ist, während die Höhe nicht direkt proportional der Konzentration des Depolarisators ist. Die Welle ist von der Höhe des Reservoirs unabhängig. Es muß ihr ein katalytischer Charakter zu-

geschrieben werden. Mit Rücksicht darauf, daß die Wellenhöhe von der Zeit unabhängig ist, kann diese Welle nach Herstellung der Eichkurve ebenfalls zur quantitativen Bestimmung verwendet werden, so wie die vorhergehenden Rekombinationswellen, welche jedoch linear zur Konzentration des Depolarisators wächst.

Das Amidoxim-cinnamylidenhydrazid der Malonsäure und das Amidoxim-p-dimethylaminocinnamylidenhydrazid der Malonsäure geben in den angewandten Pufferlösungen Wellen, welche durch Maxima überdeckt sind. Diese Maxima können mit Gelatine unterdrückt werden. In Abb. 3 und Tabelle 2 sind die Werte der Halbwellenpotentiale ohne Benützung von Gelatine angeführt. Für den Fall der Unterdrückung der Maxima durch einen oberflächenaktiven Stoff erscheint eine diffuse Welle, deren Halbwellenpotentiale um cca 60 mV in saurem und um 100 mV in alkalischem Medium negativer ist. Diffuse Wellen beider Stoffe eignen sich ebenfalls, auf Grund der linearen Abhängigkeit diffuser Ströme von der Konzentration, für Zwecke der quantitativen Analyse. Die Ergebnisse der Experimentaldaten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt und in Abb. 3 veranschaulicht.

Experimenteller Teil

Cyanacetylhydrazid, Cyanacetyl-N-benzylidenhydrazid, Cyanacetyl-N-o-hydroxybenzylidenhydrazid und Cyanacetyl-N-isopropylidenhydrazid wurden nach *Rothenburg*¹ hergestellt. Die Reinheit der Präparate wurde durch Feststellung des Schmelzpunktes und Stickstoffgehalts kontrolliert.

Amidoximhydrazid der Malonsäure

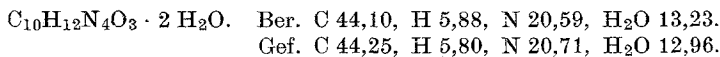
Eine Lösung von freiem Hydroxylamin in absol. Äthanol wurde durch Neutralisierung der Lösung von 10,5 g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ mit einer Lösung von 3,5 g Na in absol. Äthanol erhalten. Diese Lösung wurde mit einer äthanol. Lösung von 14,5 g Malonsäure-hydrazidnitril vermischt. Nach 24 Std. schieden sich weiße Kristalle aus, welche abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert wurden. Zersp. 144—146° C, Ausb. cca 75%. Der Stoff ist im Gegensatz zu den anderen angeführten Stoffen in Wasser löslich, ebenso in Alkohol; praktisch unlöslich in Äther.

$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$. Ber. C 27,27, H 6,06, N 42,35.
Gef. C 27,46, H 6,09, N 42,03.

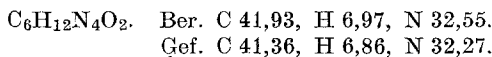
1,32 g dieses Amidoximhydrazids wurden in wenig Wasser gelöst und unter stetem Rühren 1,06 g frisch destillierter Benzaldehyd hinzugefügt. Nach einer Weile schied sich ein kristallisiertes Produkt aus, welches abgesaugt und aus siedendem Äthanol umkristallisiert wurde. Das *Amidoxim-N-benzylidenhydrazid der Malonsäure* kristallisiert in weißen Nadeln, ist in Methanol und Äthanol löslich, in Wasser und Äther unlöslich. Zersp. 175° C, Ausb. 62%.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$. Ber. C 54,66, H 5,46, N 25,45.
Gef. C 54,01, H 5,97, N 25,24.

Zur Herstellung des *Amidoxim-N-o-hydroxybenzylidenhydrazides der Malonsäure* wurden in 250 ml siedendem Äthanol 1,32 g Amidoximhydrazid der Malonsäure gelöst, mit 1,22 g Salicylaldehyd 1 Stde. erhitzt und die Lösung eingengt. Beim Abkühlen fielen Kristalle aus, welche aus Alkohol gelbliche Nadeln, Zersp. 176—182° C, ergaben. Der Stoff ist in Wasser und Äther unlöslich; Ausb. 66%.

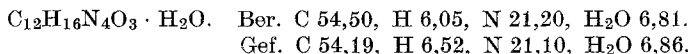


Analog wurde das *Amidoxim-N-isopropylidenhydrazid der Malonsäure* erhalten. Weiße Kristalle, welche sich nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 179° C zersetzen. Fast unlöslich in Äther, gut löslich in Wasser, Methanol und Äthanol. Ausb. 29%.

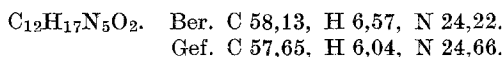


Amidoxim-N-cinnamylidenhydrazid der Malonsäure

Gelbe Kristalle, Zersp. 186° C, in Alkoholen löslich, in Wasser und Äther unlöslich.



Das *Amidoxim-N-p-dimethylaminocinnamylidenhydrazid der Malonsäure* wurde in absol. Methanol dargestellt. Gelbliche Kristalle, Zersp. 195—200°, welche in Äthanol, schwerer in Äther löslich sind.



IR-Spektren

Das Lösungsmittel (Dioxan) wurde vor der Verwendung 12 Stdn. mit Na gekocht und sodann destilliert. Die Fraktion 100—102° wurde benützt.

Zur IR-Analyse wurden in 5 ml Dioxan folgende Mengen gelöst: Cyanacetylhydrazid 9,91 mg, Cyanacetyl-N-isopropylidenhydrazid 9,44 mg, Cyanacetyl-N-benzylidenhydrazid 9,28 mg, Cyanacetyl-N-o-hydroxybenzylidenhydrazid 10,54 mg. Ähnlich wurden Lösungen der Amidoxime hergestellt: Amidoxim-N-benzylidenhydrazid der Malonsäure 3,91 mg, Amidoxim-N-o-hydroxybenzylidenhydrazid der Malonsäure 3,54 mg; die übrigen Lösungen wurden bei 25° C gesättigt. Die Messungen wurden mittels des Doppelstrahl-Infrarot-Spektrographen UR 10 (Zeiss, Jena) in Küvetten KRS-5, $d = 1,012$ mm, vorgenommen.

Potentiometrie

Die potentiometrischen Titrationsen wurden am Multoscop II (Labo. Prag) mittels einer hochohmigen Glaselektrode gegen eine Kalomelelektrode durchgeführt.

Polarographie

2 ml 0,001 m Lösungen der Stoffe in 50proz. Äthanol wurden mit 2 ml Britton-Robinson-Pufferlösung im Kalousek-Gefäß vermischt und nach Entfernung des Sauerstoffes polarographiert. Auf diese Lösungen beziehen

sich die Stromangaben in Tabelle 2 und 3. Die Höhe des Behälters betrug $h = 60$ cm, die Tropfzeit $t = 3,2$ sec. Zur polarographischen Aufzeichnung wurde der Polarograph LP 55 (Labo, Prag) benützt. Nach der polarographischen Aufzeichnung wurde der pH-Wert der Lösung mit einem pH-Meter des Cambridge Instruments Co. gemessen.

Die Autoren sind Herrn Prof. *F. Šantavý* für seine Bereitwilligkeit, mit welcher er ihnen die Messungen der pH-Werte der untersuchten Lösungen ermöglichte, weiters den Herren *A. Losman* und Ing. *Bačák* für die Messung der IR-Spektren sehr zu Danke verpflichtet.