

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

71. Jahrg. Nr. 9. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 1785–2021 — 7. September

296. August Winkel und Gerhard Proske: Über die elektrolytische Reduktion organischer Verbindungen an der Quecksilber-Tropfelektrode (III. Mittel.¹⁾).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physik. Chem. u. Elektrochem. Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 14. Juli 1938.)

In unseren früheren Mitteilungen über die Reduktion organischer Verbindungen an der Quecksilber-Tropfelektrode¹⁾ haben wir gezeigt, daß die Depolarisationsspannung²⁾ bei vielen Verbindungen eine sehr charakteristische Größe darstellt, die man sowohl zu analytischen Aussagen als auch zur Bestimmung des Molekülaufbaus mit Erfolg heranziehen kann.

Das Depolarisationspotential ist nun von einer großen Anzahl von Faktoren abhängig. Es wird beeinflußt durch die Konzentration der organischen Substanz, durch die Konzentration und die Art des Zusatzelektrolyten, der zur Verringerung des Widerstandes der Lösung hinzugesetzt werden muß, ferner von der Temperatur und von der Wasserstoffionenkonzentration. Während aber die erstgenannten Einflüsse nur klein sind, ist die Wasserstoffionenkonzentration von außerordentlich großer Bedeutung; diese muß daher unbedingt bekannt sein und bei den Versuchen in einem günstigen Bereich gehalten werden.

In unseren ersten Untersuchungen, die zunächst nur zur Orientierung dienten, haben wir schon auf möglichst genaue und einheitliche Einhaltung der Versuchsbedingungen geachtet. Wir haben damals meist $n/10$ - NH_4Cl als Zusatzelektrolyt angewandt. Es zeigte sich aber, daß diese Maßnahmen allein noch keine einwandfreie Bestimmung gewährleisten.

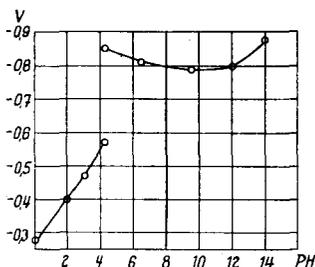
Die Untersuchung des Diacetyls hatte nämlich ergeben, daß im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Carbonylverbindungen zwei Stromstufen nebeneinander auftraten. Es zeigte sich später, daß dies Verhalten bei allen Carbonylverbindungen anzutreffen ist, wenn die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung einen bestimmten kritischen Wert zwischen $\sim 10^{-3.5}$ und $10^{-4.5}$ hat.

¹⁾ I. u. II. Mittel.: A. Winkel u. G. Proske, B. **69**, 693, 1917 [1936].

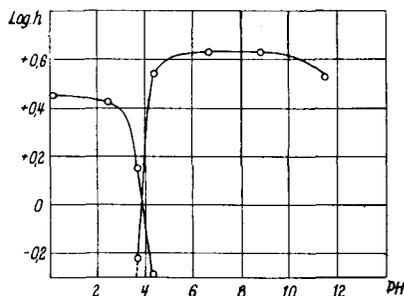
²⁾ Das in den früheren Mitteilungen benutzte Wort „Reduktionspotential“ ist von uns durch „Depolarisationsspannung“ ersetzt worden, da man unter dem elektrochemischen Reduktionspotential definitionsgemäß etwas anderes versteht.

Die Abhängigkeit der Depolarisationsspannung von der Wasserstoffionenkonzentration ist schon von mehreren Autoren untersucht worden. Eine große Anzahl solcher Messungen ist z. B. von Shikata und Mitarbeitern, sowie von Tokuoka durchgeführt worden^{3) 4)}. Diese Untersuchungen ergaben einen fast linearen Anstieg der Depolarisationsspannung mit dem p_H im sauren Gebiet. Etwa von p_H 7 an verlaufen diese Kurven dann annähernd horizontal.

Im Gegensatz zu diesen stets kontinuierlich verlaufenden Kurven erhielten wir bei allen untersuchten Verbindungen der verschiedensten Klassen stets Kurven der folgenden Art (Abbild. 1).



Abbild. 1. Abhängigkeit der Depolarisationsspannung einer $m/1000$ -Diacetylösung von dem p_H -Wert (Zusatzelektrolyt: $n/10$ -KCl).



Abbild. 2. Abhängigkeit des Logarithmus der Stufenhöhe einer $m/1000$ -Acetophenonlösung von dem p_H -Wert.

Die Kurve, die die Abhängigkeit der Depolarisationsspannung von dem p_H -Wert angibt, setzt sich also aus zwei voneinander unabhängigen Teilen zusammen, aus einem „sauren Ast“, der etwa bis zum p_H 4.4 reicht, und einem „alkalischen Ast“, der etwa bei p_H 3.5 anfängt und bis p_H 14 reicht. Im Übergangsbereich (p_H 3.5—4.5) sind beide Kurvenäste nebeneinander vorhanden, es treten deshalb in diesem Gebiet stets zwei polarographische Stufen auf. Die anfangs unerklärliche Tatsache des Auftretens zweier Stufen beim Diacetyl erklärt sich jetzt einfach damit, daß infolge der sauren Reaktion des Diacetyls die polarographischen Messungen stets im Übergangsbereich, in dem auch bei allen anderen Carbonylverbindungen zwei Stufen auftreten, durchgeführt wurden.

Verfolgt man, von sauren Lösungen ausgehend, die Veränderung der Höhen der Stromstufen, so geht das Verschwinden der „sauren Stufe“ und das Auftreten der „alkalischen Stufe“ keineswegs sprunghaft bei einem bestimmten Punkt des p_H vor sich, sondern in einem breiten Intervall. Das zeigt Abbild. 2 am Beispiel des Acetophenons. (Für dieses Beispiel wurde deshalb nicht Diacetyl gewählt, weil diese Kurve infolge einer Sekundärreaktion im alkalischen Medium nicht den typischen Verlauf der Stufenhöhe wiedergibt.)

Die Stufe in saurer Lösung wird also mit zunehmendem p_H von dem Wert p_H 3 ab sehr schnell kleiner. In gleichem Maße steigt die Höhe der

³⁾ s. z. B. Shikata u. Hozaki, Mem. Coll. Agr. Kyoto Imp. Univ. Nr. 17, Art. 1 u. 2 [1931].

⁴⁾ Tokuoka, Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 7, 392 [1935].

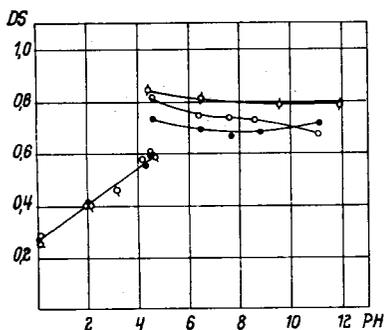
in alkalischen Lösungen auftretenden Stufe, die bei p_H 5 ihren höchsten und konstanten Wert erreicht. Das Überschneiden der beiden Stufen in dem p_H -Gebiet 3.5—4.5 ist an dieser Art der Darstellung besonders gut zu erkennen.

Nachdem die grundlegende Abhängigkeit der Depolarisationsspannung von dem p_H -Wert erkannt war, wurde weiter untersucht, welchen Einfluß der Zusatzelektrolyt, seine Konzentration und die der Untersuchungssubstanz auf den Verlauf seiner Abhängigkeit besitzen.

Beschreibung der Versuche.

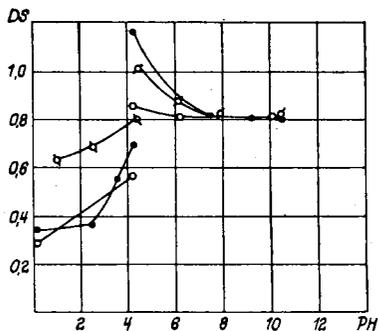
1) Die Beeinflussung der Depolarisationsspannung durch verschiedene Zusatzelektrolyte.

Da die ersten Messungen der p_H -Abhängigkeit der Depolarisationsspannung am Diacetyl durchgeführt worden waren, wählten wir diese Verbindung auch für die folgenden Messungen.



Abbild. 3. Abhängigkeit der Depolarisationsspannung einer $m/1000$ -Diacetyl-Lösung vom p_H -Wert für verschiedene Zusatzelektrolyte (Veränderung des Kations).

—○— $n/10$ -KCl. —○— $n/10$ -BaCl₂.
—●— $n/10$ -CaCl₂.



Abbild. 4. Abhängigkeit der Depolarisationsspannung von $n/1000$ -Diacetyl vom p_H -Wert für verschiedene Zusatzelektrolyte (Veränderung des Anions).

—●— $n/10$ -K₂SO₄. —○— $n/10$ -KBr.
—○— KSO₃·C₆H₄·CH₃.

Zunächst wurden Chloride verschiedener ein- und zweiwertiger Kationen als Zusatzelektrolyte angewandt. Abbild. 3 gibt einige dieser Messungen wieder. Auf der Abszisse ist der p_H -Wert, auf der Ordinate die Spannung in Volt aufgetragen.

Wir untersuchten die Abhängigkeit mit KCl, LiCl, $(CH_3)_4NCl$, BaCl₂ und CaCl₂ als Elektrolyt. In der Abbild. sind der Übersichtlichkeit halber die Kurven des LiCl und $(CH_3)_4NCl$ weggelassen. Ihr Verlauf deckt sich bei diesen einwertigen Elektrolyten völlig mit dem der Kurve für KCl.

Im sauren Gebiet ist bei allen untersuchten Kationen der Verlauf derselbe. Je größer die Konzentration der Wasserstoffionen, desto mehr verliert der zugesetzte Elektrolyt an Bedeutung. In stark sauren Lösungen kann er völlig weggelassen werden, ohne daß dadurch die Depolarisationsspannung geändert wird.

Der Übergang vom sauren zum alkalischen Ast findet bei allen Kationen im gleichen p_H -Bereich statt.

Beim „alkalischen Ast“ treten hinsichtlich der Größe des Potentials Verschiedenheiten auf. Während bei den einwertigen Kationen K^+ , Li^+ und $(CH_3)_4N^+$ auch der alkalische Ast den gleichen Verlauf hat, ist dies bei den zweiwertigen Kationen Ba^{2+} und Ca^{2+} nicht der Fall. Bei Verwendung dieser Kationen erhält man niedrigere Werte. Beim Ca^{2+} sind die Abweichungen größer als beim Ba^{2+} .

Die Untersuchung der Variationen des Kations des Zusatzelektrolyten führte zu dem Ergebnis, daß bei polarographischen Messungen an organischen Verbindungen die Verwendung einwertiger Kationen von der Art der Alkalitionen am zweckmäßigsten ist. Wir verwendeten daher bei allen folgenden Messungen KCl als Zusatzelektrolyt, jedoch sind auch alle anderen einwertigen Alkalihalogenide brauchbar.

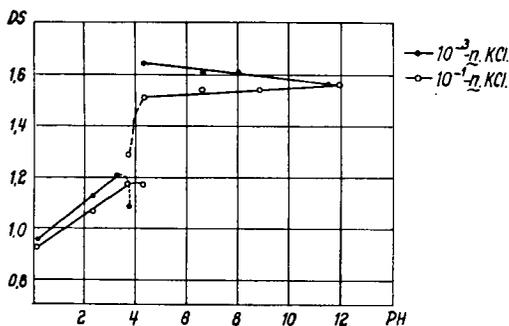
Einen anderen Einfluß haben die verschiedenen Anionen. In Abbild. 4 ist diese Abhängigkeit für verschiedene Elektrolyte gezeigt.

Hier bleiben der alkalische Ast und ebenfalls die Lage des Übergangsbereiches unbeeinflusst. Dagegen zeigen sich starke Unterschiede im Verlauf des sauren Astes, und zwar besonders zwischen Cl^- , Br^- und SO_4^{2-} , die ähnliche Werte ergeben, einerseits und dem p -Toluolsulfonat-Ion andererseits. Die mit dem letzteren erhaltenen Werte liegen um 200–300 MV höher als die mit den anderen Anionen erhaltenen.

Die Wahl des Anions des Zusatzelektrolyten ist nicht sehr schwierig, nur ist die Verwendung solch großer Anionen wie des der p -Toluolsulfonsäure im sauren Gebiet zu vermeiden.

2) Die Beeinflussung der Depolarisationsspannung durch die Konzentration des Zusatzelektrolyten.

An einer $1/1000$ molaren Lösung von Benzophenon in Wasser (mit 10% Alkohol) wurde der Einfluß der verschiedenen Konzentration des Zusatzelektrolyten ($n/1$ - KCl bis $n/1000$ - KCl) gemessen. Abbild. 5 zeigt zwei der erhaltenen Kurven.



Abbild. 5. Abhängigkeit der Depolarisationsspannung von Benzophenon von der Konzentration der Zusatzelektrolyte.

—●— 10⁻³-n.KCl. —○— 10⁻¹-n.KCl.

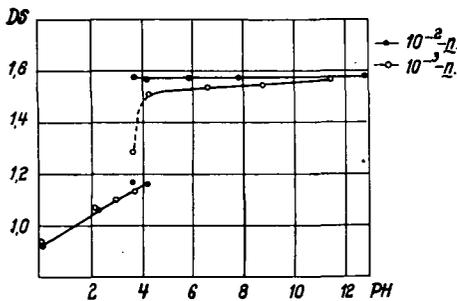
Nach diesen Untersuchungen hat sich gezeigt, daß annäherndes Einhalten einer bestimmten Konzentration des Zusatzelektrolyten vollständig genügt. Wir arbeiteten bei den folgenden Messungen mit $n/10$ -Zusatzelektrolyten.

Bei großer Konzentration des Zusatzelektrolyten erhält man niedrigere Depolarisationsspannungen als bei kleiner. Der Unterschied ist jedoch klein. Nur in Nähe des Übergangsbereiches erreicht er Werte bis zu 150 MV. Die Lage des Übergangsbereiches vom sauren bis zum alkalischen Ast wird nicht verschoben.

3) Die Beeinflussung der Depolarisationsspannung durch die Konzentration der Untersuchungssubstanz.

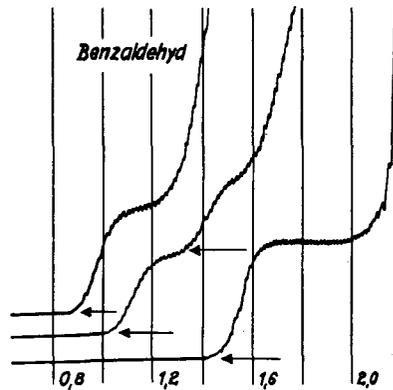
Die folgenden Messungen wurden an 10^{-2} - bis 10^{-3} -molaren Lösungen von Acetophenon wegen dessen verhältnismäßig großer Wasserlöslichkeit durchgeführt. Abbild. 6 gibt die Ergebnisse wieder.

Die Depolarisationsspannung ist von der Konzentration der Untersuchungssubstanz weitgehend unabhängig. Nur bei großen Konzentrationen nimmt sie, besonders im alkalischen Medium, ein wenig höhere Werte an. Die Lage des Übergangsbereiches bei p_H 4 ist ebenfalls unabhängig von der Konzentration des Stoffes.



Abbild. 6. Abhängigkeit der Depolarisationsspannung von der Konzentration des reduzierbaren Stoffes.

- 10^{-2} -n. Acetophenonlösung.
- 10^{-3} -n. Acetophenonlösung.



Abbild. 7. Polarogramm einer $m/1000$ Benzaldehydlösung in Abhängigkeit von der p_H . Mittlere Kurve mit zwei Stufen aufgenommen bei 4.0.

Da durch Veränderung der Konzentration der Untersuchungssubstanz an der p_H -Kurve, abgesehen vom Übergangsbereich, nicht viel geändert wird, ist die genaue Einhaltung einer bestimmten Konzentration unnötig, wenn man nur die Depolarisationsspannung messen will und nicht die Stufenhöhe. Wir arbeiteten mit $1/1000$ -molaren Lösungen, weil bei dieser Konzentration die polarographische Apparatur am besten arbeitet.

4) Die Abhängigkeit der Depolarisationsspannung von der Wasserstoffionenkonzentration für einige Carbonyl- und Nitro-Verbindungen.

Unter Einhaltung der als am günstigsten befundenen Versuchsbedingungen — $1/1000$ -molare Lösung der Untersuchungssubstanz, $n/10$ -KCl als Zusatz-elektrolyt — wurde bei einer größeren Anzahl von Verbindungen die p_H -Abhängigkeit der Depolarisationsspannung untersucht.

In Abbild. 7 ist ein Polarogramm wiedergegeben, auf welchem eine Carbonylverbindung bei drei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen aufgenommen wurde. Die obere Kurve wurde in saurer, die untere in neutraler Lösung erhalten, die mittlere im Übergangsbereich (2 Stufen).

In den Abbildungen 8 und 9 sind einige der erhaltenen Kurven wiedergegeben; sie verlaufen sämtlich ganz ähnlich, wie die anfangs am Diacetyl erhaltene.

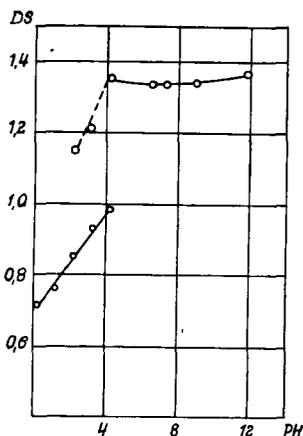


Abbildung 8. Abhängigkeit der Depolarisationsspannung einer $m/1000$ -Benzophenonlösung vom p_H -Wert (Zusatzelektrolyt: $n/10$ -KCl).

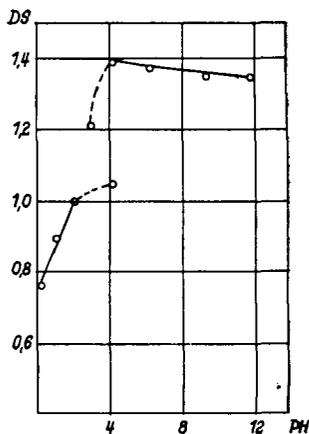


Abbildung 9. Abhängigkeit der Depolarisationsspannung einer $m/1000$ -Benzaldehydlösung vom p_H -Wert.

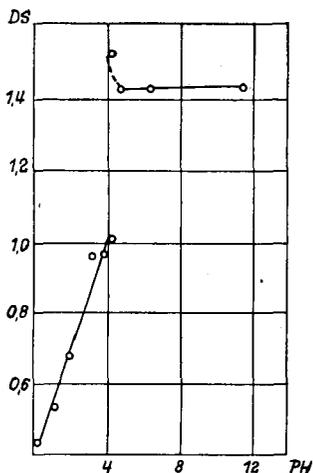


Abbildung 10. Abhängigkeit einer $m/1000$ -Lösung von Brenztraubensäure.

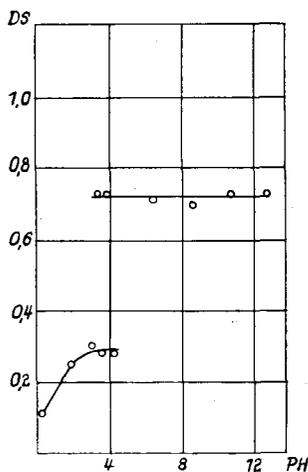


Abbildung 11. Abhängigkeit einer $m/1000$ -Lösung von Nitrobenzol.

Bemerkenswert für alle hier untersuchten Verbindungen ist es, daß die Lage des Übergangsbereiches von der Natur des Stoffes unabhängig ist — denn es zeigen alle Carbonyl- und Nitroverbindungen dasselbe Verhalten (Abbildung. 10 u. 11) —, und auch nicht durch die Konzentration des Stoffes, die Natur

und die Konzentration des Zusatzelektrolyten beeinflußt wird. Auch die bisher untersuchten Azoverbindungen verhalten sich so. Ein anderes Verhalten scheinen die reduzierbaren Substanzen mit .C:N.C.-Gruppen zu zeigen, doch ist ihre Untersuchung noch nicht abgeschlossen.

Besprechung der Ergebnisse.

In dem vorhergehenden Abschnitt haben wir eine Gruppe unserer Messungen wiedergegeben, die die Abhängigkeit des Depolarisationspotentials und der Höhe der Stromstufe von den verschiedensten Faktoren erweisen. Wir haben uns darauf beschränkt, immer nur einen Stoff für die verschiedenen Abhängigkeiten wiederzugeben, möchten aber hier darauf hinweisen, daß sich alle untersuchten Carbonyl- oder Nitroverbindungen grundsätzlich gleich verhalten, wenn nicht chemische Reaktionen dieses einfache Verhalten stören, wie das z. B. beim Diacetyl in stark alkalischen Lösungen der Fall ist.

Die Verschiebungen des Potentials, die durch die Konzentration und durch die Art der Zusatzelektrolyte bedingt sind, sind so klein, daß sie fast in die Fehlergrenze der Bestimmung fallen; das gleiche gilt von der hier nicht behandelten Temperaturabhängigkeit des Potentials.

Eine Ausnahme bilden nur Zusatzelektrolyte mit mehrwertigen Ionen, wie die Salze der Erdalkalien, die offenbar durch ihre höhere Ladung die Reduktion bei niederen Spannungen möglich machen, und die *p*-Toluolsulfonsäure, die in sauren Lösungen ein erheblich höheres Depolarisationspotential bedingt. Dieser letztere Fall ist noch in Bearbeitung, so daß wir uns vorläufig einer Deutung enthalten möchten. Sicher dürften die elektrocapillaren Erscheinungen, die Einstellung des Absorptionsgleichgewichts von besonders großem Einfluß sein; diese Frage ist Gegenstand einer anderen Arbeit⁵⁾. Anders ist es mit dem Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration. Bei den im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuchen ist dieser Einfluß in einem breiten Bereich verfolgt worden. Das Charakteristische an diesen Kurven ist bereits beschrieben worden. In einem Übergangsbereich geht das Depolarisationspotential mit steigendem p_H -Wert von einem niedrigeren in einen höheren Wert über. Die Werte unterscheiden sich um 200—700 Millivolt. Beide „Äste“ der Kurve überschneiden sich meistens über einem größeren Bereich der Wasserstoffionenkonzentration. Dieses Übergangsbereich liegt bei allen bisher untersuchten Stoffen unbeeinflusst durch die Art und die Konzentration der Zusatzelektrolyten an der gleichen Stelle.

Die Lage der Übergangsbereiche ist die gleiche bei den Mono- und Dicarbonylverbindungen. Das gleiche gilt für so äußerst verschiedene Verbindungen wie die Nitroverbindungen.

Zur Klärung dieses Befundes wurde von uns zunächst angenommen, daß er von der Struktur des doppeltgebundenen Sauerstoffatoms abhängig sei, daß also in sauren und alkalischen Lösungen eine andere Konstitution dieser reduzierbaren Gruppe vorliege. Wir untersuchten daher, ob die Absorptionsbande des Carbonyls im ultravioletten Gebiet eine ähnliche Abhängigkeit von dem p_H aufweist. Dafür konnte keine Andeutung gefunden

⁵⁾ A. Winkel u. H. Siebert, Ztschr. Elektrochem. 44, 402 [1938].

werden. Das Absorptionsspektrum z. B. des Acetophenons war in saurer und alkalischer Lösung vollkommen gleich. Die Umwandlung der Nitrokörper, die ja bekanntlich mit Farbvertiefung verbunden ist, indem der echte Nitrokörper in die Form einer Säure übergeht, erfolgt ebenfalls nicht im besprochenen Intervall p_H 3.5—4.5, sondern meist in wesentlich alkalischerem Gebiet (für *p*-Nitrophenol bei p_H 7). Außerdem geht dieser Farbumschlag bei verschiedenen Nitroverbindungen in verschiedenen p_H -Bereichen vor sich. Auch die von uns bisher nur wenig untersuchten Azoverbindungen zeigten die gleiche p_H -Abhängigkeit des Potentials. So konnte also die Theorie, daß es sich um zwei Formen ein und derselben Substanz handelt, die bei dem betreffenden p_H -Intervall ineinander übergehen, nicht bestätigt werden.

Als zweite Möglichkeit ist zu überlegen, ob die beschriebene Abhängigkeit dadurch erklärt werden kann, daß der betreffende Stoff in saurer und alkalischer Lösung zu verschiedenen Produkten reduziert wird. In der Tat ist früher immer dann, wenn zwei Reduktionsstufen desselben Stoffes nebeneinander beobachtet wurden, auf eine stufenweise Reduktion geschlossen worden. Die Möglichkeit für eine stufenweise Reduktion ist fast immer gegeben. Ketone können z. B. zum Pinakon, zum sekundären Alkohol, oder vielleicht auch zum betreffenden Kohlenwasserstoff reduziert werden, und bei den Nitrokörpern ist eine noch viel größere Anzahl von Möglichkeiten gegeben. Betrachtet man aber nicht eine Einzelaufnahme, bei der zwei Stufen auftreten, sondern die Reduktion über die ganze p_H -Skala hinweg, so ist eine derartige Deutung nicht wahrscheinlich. Man sieht dann, daß die niedere Reduktionsstufe wesensgleich mit der Reduktionsstufe in saurer Lösung sein müßte, die höhere Reduktionsstufe mit der in alkalischen Lösungen erhaltenen. In saurer Lösung müßte danach, auch wenn die Spannung weiter gesteigert wird, nur das niedere Reduktionsprodukt entstehen, in alkalischer Lösung aber immer das höhere Reduktionsprodukt. Das müßte unabhängig sein von der Art der Stoffe, von ihrer Substitution und anderen Einflüssen. Diese Schlußfolgerungen sind völlig unwahrscheinlich und es ist daher mit Sicherheit zu schließen, daß diese Deutung als allgemeine Erklärung auszuschalten ist. Selbstverständlich ist die Möglichkeit, daß ein Stoff in zwei oder mehreren Stufen reduziert wird, zu bejahen, aber als Ursache für den hier besprochenen Verlauf der Abhängigkeit der Depolarisationsspannung von dem p_H ist sie nicht anzunehmen. Wir haben häufig Stoffe untersucht, die in zwei Stufen reduziert werden. Dabei treten diese beiden Stromstufen sowohl in saurem, wie in neutralem und alkalischem Medium auf. In dem Übergangintervall zwischen p_H 3.5 und 4.5 treten dann vier Stufen auf.

Aus der Stufenhöhe kann man ferner schließen, bis zu welcher Reduktionsstufe der Stoff reduziert wird. Obwohl eine ganze Reihe von störenden Einflüssen, z. B. die Änderung der Oberflächengröße des Quecksilbertropfens mit der Spannung (capillarelektische Erscheinungen) vorhanden sein können, ist die Höhe der Stufe der Menge des pro Mol aufgenommenen Wasserstoffs ungefähr proportional. Nun zeigt sich aber, daß die Stufenhöhe in saurer und alkalischer Lösung trotz ihres verschiedenen Depolarisationspotentials meist sehr weitgehend gleich ist, so daß zum mindesten in diesen Fällen bewiesen ist, daß die Reduktion in saurer und alkalischer Lösung zu den gleichen Produkten führt. Da bei allen diesen Stoffen die beschriebene p_H -Abhängig-

keit in gleicher Weise auftritt, ist also auch hier anzunehmen, daß für das Auftreten zweier Stufen ein anderer allgemeinerer Grund maßgebend ist.

Dagegen deuten alle Befunde darauf hin, daß die chemische Natur des Zusatzelektrolyten eine ausschlaggebende Rolle spielt. In den sauren Lösungen und vor allem in den Lösungen, in denen zwei Stufen vorkommen, sind stets zwei Zusatzelektrolyte vorhanden, ein Neutralsalz und eine Säure. Für die Reduktionsvorgänge an der Kathode können nur die betreffenden Kationen von Bedeutung sein, also das Kation des betreffenden Neutralsalzes und das Wasserstoffion. Durch die Abscheidung an der Oberfläche und die damit verbundenen Folgereaktionen wird der Wasserstoff gebildet, der für die Reduktion bzw. die Hydrierung der betreffenden organischen Verbindung notwendig ist. Der zu reduzierende Stoff ist ein Acceptor für die entstehenden Wasserstoffatome bzw. H_2 -Moleküle und begünstigt, da er sie aus dem Gleichgewicht abfängt, die Abscheidung der Alkalimetalle und des Wasserstoffs. Er verschiebt ihre Abscheidungsspannung zu kleineren Werten. Was wir messen, ist also nur die Verschiebung der Abscheidungsspannung der betreffenden Kationen nach kleineren Werten. Ob die entstehenden Alkalimetallatome der Zusatzelektrolyte als solche reduzierend wirken oder sich erst mit Wasser unter Freimachung von Wasserstoff umsetzen, ist für diese Erklärung nicht von Belang.

Nun besitzen aber die Kationen der Metalle, die zu den Untersuchungen herangezogen werden, alle eine wesentlich höhere Abscheidungsspannung als das Wasserstoffion. Merkbar wird die in sauren Lösungen vorhandene Stufe erst bei Wasserstoffionenkonzentrationen, die mit der Konzentration des Stoffes etwa von gleicher Größenordnung ist. Danach wäre anzunehmen, daß die Reduktion der Stoffe in sauren Lösungen nur durch das leichter abcheidbare Wasserstoffion, in alkalischer Lösung durch die Kationen der Metalle bzw. den aus ihnen entstandenen Wasserstoff bewirkt wird, in dem Zwischengebiet, in dem neben den Metallionen Wasserstoffionen vorhanden sind, teils durch das eine, teils durch das andere, je nach den vorliegenden Konzentrationsverhältnissen. Mit dieser Deutung sind alle angeführten Befunde vereinbar. Eine Schwierigkeit dürfte lediglich darin liegen, daß diese Deutung nicht die Unterschiede in den Abscheidungsspannungen der Alkalimetalle wiederzugeben vermag. Wir wissen bisher nichts über den Reduktionsmechanismus in alkalischer Lösung.

Das schließt natürlich nicht aus, daß der Reduktionsvorgang, gerade wegen seiner Verschiedenheit in saurer und alkalischer Lösung, zu verschiedenen Reduktionsprodukten führt. Diese vielfach sicher vorhandene Verschiedenartigkeit ist aber nicht die Ursache für das Auftreten der beiden Stromstufen, sondern nur eine Folgeerscheinung derselben.

Hrn. Prof. Dr. P. A. Thiessen, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie, danken wir für sein förderndes Interesse bei der Ausführung dieser Arbeiten sowie für die Bereitstellung von Mitteln.
