

Das Verhalten von Natriumpolysulfiden an der Quecksilber-Tropfkathode.

Natriumdisulfid. II. Mitteilung.

Von

N. Konopik und E. Werner.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. Juni 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1952.)

In der I. Mitteilung¹ konnten folgende Merkmale der polarographischen Disulfidstufe in alkalischer Lösung aufgezeigt werden: Die Stufenhöhe ist der Disulfidkonzentration im untersuchten Bereich (10^{-4} bis 10^{-2} m) proportional. Das Halbwellenpotential verschiebt sich mit steigender Disulfidkonzentration zu negativeren, mit steigender Kationenkonzentration der Lösung zu positiveren Potentialwerten; von der Anionenkonzentration des Grundelektrolyten ist es unabhängig. Das der Stufe vorangehende scharfe Maximum läßt sich durch Zusatz von Methylrot, Thymolblau, Sulfidionen oder Campher weitgehend unterdrücken. Während Campherzusatz auf die Stufenhöhe ohne Einfluß ist, verschiebt er das Halbwellenpotential zu negativeren Potentialwerten.

In der vorliegenden Arbeit werden diese Angaben durch Untersuchung folgender Punkte ergänzt: 1. Abhängigkeit des Halbstufenpotentials vom pH. 2. Sulfidioneneinfluß. 3. Verwendung von Grundelektrolyten, in denen elementarer Schwefel löslich ist. 4. Anodischer Teil der Disulfidstufe. 5. Elektrokapillarkurven.

Diese Untersuchungen sollen den Mechanismus der Disulfidreduktion an der Hg-Tropfkathode aufklären.

1. Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung.

Das Halbstufenpotential ist, wie eingangs erwähnt, nicht nur eine Funktion des Disulfidgehaltes, sondern auch eine Funktion der Kationen-

¹ E. Werner und N. Konopik, *Mh. Chem.* **83**, 599 (1952).

konzentration der Lösung. Es mußte deshalb, um seine pH-Abhängigkeit zu ermitteln, bei annähernd konstanter Kationenkonzentration (c_{Na^+}) gearbeitet und für jedes untersuchte pH die Änderung des Halbstufenpotentials $E_{1/2}$ mit der Disulfidkonzentration festgestellt werden.

Zum Unterdrücken des Maximums wurden die zur Aufnahme bestimmten Lösungen mit Campher gesättigt; mit Campher deshalb, weil er gegenüber den anderen angeführten Maximumdämpfern den Vorteil besitzt, einwandfrei auswertbare Stufen zu geben. Da Campher aber die Halbstufenpotentiale verfälscht, waren „wahre“ $E_{1/2}$ -Werte in seiner Gegenwart beim Studium der pH-Abhängigkeit nicht zu erwarten. Aufnahmen campherhaltiger Disulfidlösungen hatten aber deutlich die *antibate* Verschiebung des Halbstufenpotentials einerseits mit steigender Disulfid-, andererseits mit steigender Kationenkonzentration gezeigt², so daß eine Klärung der Frage, ob überhaupt eine pH-Abhängigkeit existiert, wenigstens grundsätzlich möglich schien³.

Die verschiedenen pH-Werte des Grundelektrolyten bei konstanter Kationenkonzentration wurden durch Zusammenmischen von NaOH und NaCl in berechneter Menge eingestellt. Um die Genauigkeit zu erhöhen, wurde über die gesamte Walzenbrücke des Polarographen⁴ eine Spannung von 2,00 ±

Tabelle 1.

Pol.	$c_{\text{Na}_2\text{S}_2}$ (mmol)	i_d (cm)	$E_{1/2}$ (V)	Max.-Pot. (V)	Grundelektrolyt
88/2	0,29	48	— 1,40	— 0,75	pH = 11,92; $c_{\text{Na}^+} = 1,67$ n; 8,3% CH ₃ OH
88/3	1,20	341	— 1,41	— 0,85	
89/1	3,08	1040	— 1,48	— 0,89	
88/4	5,81	2070	— 1,57	— 0,93	
92/1	0,45	93	— 1,38	— 0,81	pH = 12,92; $c_{\text{Na}^+} = 1,74$ n; 8,3% CH ₃ OH
93/1	1,14	330	— 1,41	— 0,84	
92/3	2,51	760	— 1,45	— 0,87	
92/2	4,08	1400	— 1,48	— 0,89	
94/1	0,50	115	— 1,40	— 0,81	pH = 13,96; $c_{\text{Na}^+} = 1,82$ n; 9,1% CH ₃ OH
95/1	1,13	315	— 1,37	— 0,84	
94/4	1,68	500	— 1,41	— 0,86	
94/3	4,23	1360	— 1,48	— 0,88	
90/1	0,46	103	— 1,39	— 0,80	pH = 14,26; $c_{\text{Na}^+} = 1,82$ n; 9,1% CH ₃ OH
91/1	0,858	215	— 1,39	— 0,81	
90/3	2,53	764	— 1,41	— 0,85	
90/2	4,13	1310	— 1,46	— 0,87	

² Loc. cit. S. 610.

³ Für die Reduktion des organischen Disulfids Cystin zu Cystein an der Hg-Tropfkathode haben *I. M. Kolthoff* und Mitarb. (Polarography, Int. Publ. Inc., N. Y. 1946, S. 394) die Beteiligung von H⁺-Ionen nachgewiesen.

⁴ Bezüglich Apparatur und Aufnahmetechnik siehe loc. cit. S. 600.

$\pm 0,05$ V (sonst 4 V) gelegt, so daß die Differenz zweier Teilstriche am Pologramm (~ 10 mm) 100 ± 3 mV entsprach. Da der Fehler, der beim Ausmessen der $E_{1/2}$ -Werte entsteht, etwa $0,5$ mm ($= 5$ mV) beträgt, ist mit einer aus der Aufnahmetechnik herrührenden Ungenauigkeit der Halbstufenpotentiale von ± 10 mV zu rechnen.

Die erhaltenen Ergebnisse sind aus Tabelle 1 zu ersehen.

Vergleicht man die graphisch auf bestimmte Disulfidkonzentrationen interpolierten Halbstufenpotentiale der verschiedenen Meßreihen, deren pH von 11,92 bis 14,26 — also über 2,3 Zehnerpotenzen — variiert wurde, so geht deutlich hervor, daß die $E_{1/2}$ -Werte vom pH-Wert des Grundelektrolyten unabhängig sind (vgl. Tabelle 2). Die für Disulfidkonzentrationen von 3 mmol aufwärts interpolierten Werte zeigen wohl eine über die von uns festgelegte Fehlergrenze hinausgehende Differenz, doch bleibt diese immer noch weit kleiner als jede auf Grund von möglichen Reaktionsgleichungen nach *Nernst* zu erwartende Potentialdifferenz.

Tabelle 2.

$c_{\text{Na}_2\text{S}_2}$ (mmol)	pH 11,92	pH 12,92	pH 13,96	pH 14,26
0,5	— 1,38	— 1,38	— 1,38	— 1,39
1,0	— 1,40	— 1,40	— 1,39	— 1,40
2,0	— 1,44	— 1,43	— 1,42	— 1,42
3,0	— 1,47	— 1,47	— 1,45	— 1,44

Zur Kontrolle wurden zwei Aufnahmen in 0,01% Thymolblau enthaltendem Medium bei pH = 11,92 ausgeführt und folgende Halbstufenpotentiale gefunden:

Tabelle 3.

Pol.	$c_{\text{Na}_2\text{S}_2}$ (mmol)	$E_{1/2}$ (V)	Grundelektrolyt
96/4	1,71	— 1,29	pH = 11,92; $c_{\text{Na}^+} = 1,67$ n;
101/1	0,731	— 1,28	0,01% Thymolblau; 2% CH_3OH

Vergleicht man die beiden Werte mit den für ein pH von 14,26 erhaltenen $E_{1/2}$ -Werten in sonst gleichem Medium⁵, so erkennt man, daß das pH der Grundlösung auch in Gegenwart von Thymolblau keinen Einfluß auf das Halbstufenpotential der Disulfidwelle ausübt.

Aus den angeführten Ergebnissen (Tabelle 1 und 2) läßt sich auch sehr deutlich die Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von der Disulfidkonzentration ersehen, die im untersuchten Konzentrationsbereich annähernd linear verläuft. Je mmol Na_2S_2 verschiebt sich das Halbstufenpotential im Mittel um 30 mV zu negativeren Potentialwerten. Ver-

⁵ Loc. cit. S. 605.

wertet man die Vorversuche in 2 n NaOH, sowie die unter Zusatz von 0,05% Campher bzw. 0,01% Thymolblau ausgeführten Versuchsreihen, so erhält man eine Verschiebung von 40 mV je mmol Na_2S_2 ; in 0,2 m $\text{Ba}(\text{OH})_2$ beträgt diese 47 mV je mmol Na_2S_2 ⁶.

2. Der Sulfidioneneinfluß.

Schon in der I. Mitteilung⁷ ist die Erniedrigung von Maximum und Stufe bei Zugabe von Sulfidionen erwähnt worden. Abb. 1 zeigt eine Aufnahme von Na_2S_2 in 2 n NaOH ohne und mit Zusatz von Na_2S . Strichliert ist der Kurvenverlauf eingetragen, wie er entsprechend der vorgenommenen Verdünnung zu erwarten gewesen wäre.

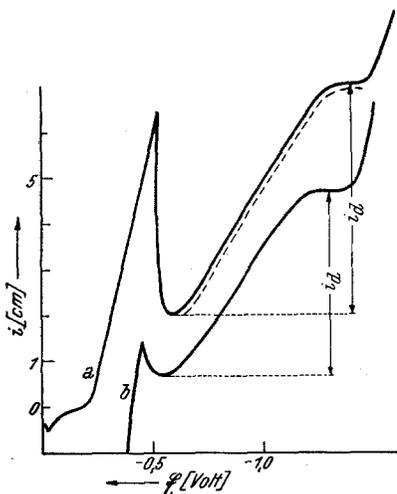


Abb. 1. Einfluß des Sulfidionenzusatzes auf die Disulfidstufe. a) 2,57 mmol Na_2S_2 in 2 n NaOH. b) Lösung a) + 0,2 ml Na_2S .

Ausführung der Versuche: Na_2S_2 , gelöst in 2 n NaOH, wurde ohne und mit Zusatz von Campher polarographiert, dann ein gewogener Kristall $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (p. a.) zugegeben, unter Durchleiten von N_2 gelöst (was etwa 15 Min. in Anspruch nahm) und neuerlich aufgenommen. Mit Hilfe der kürzlich von A. Grund und A. Preisinger⁸ bestimmten Dichte von $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, $d = 1,42$, wurde das Volumen des aufgelösten Kristalls und damit die dadurch hervorgerufene Verdünnung — allerdings ohne Berücksichtigung einer Kontraktion — berechnet.

Um einen eventuellen Einfluß des N_2 -Durchleitens auf die Stufenhöhe des Na_2S_2 zu überprüfen, wurde durch eine Disulfidlösung längere Zeit N_2 geleitet und nach bestimmten Intervallen die Kurve wieder aufgenommen. Hierbei zeigte sich, daß die Stufenhöhe bis zu einer Durchleitdauer von zirka 80 Min. völlig erhalten blieb.

Ihre Abnahme kann daher auch nicht mit der normalen Zersetzung der Disulfidlösung erklärt werden, da die gesamte Versuchsdauer — vom Herstellen der Lösungen bis zur letzten polarographischen Aufnahme — nur etwa 45 Min. beträgt. Bei Abwesenheit eines Maximumunterdrückers wurde, wie bereits erwähnt⁹, der Diffusionsstrom vom Ende des Maxi-

⁶ Loc. cit. S. 602, 604, 605 und 611.

⁷ Loc. cit. S. 603.

⁸ Anzeiger der Math.-naturw. Kl. Österr. Akad. Wiss. 1951, 42. Im Gmelin-Handbuch wird der von *Filhol* (Ann. Chim. Phys. (3) 21, 417 (1847) stammende Wert ohne genaue Formel angeführt.

⁹ Loc. cit. S. 602.

mums an gemessen. Die ohne Zusatz von Campher erhaltenen Unterschiede in der Diffusionsstromhöhe stellen somit nur einen Minimalwert dar, weil nach Zugabe von Na_2S gleichzeitig mit der Verkleinerung der Welle auch das Maximum erniedrigt und der Kurvenbeginn freigelegt wird. Bei Gegenwart von Campher hingegen kommt der Effekt voll zur Geltung, so daß die Stufenhöhe bis auf den halben ursprünglichen Wert herabgesetzt werden kann.

Die sehr starke Abnahme des Diffusionsstromes beruht aber auch nicht auf einer durch Campher oder Hg beschleunigten Zersetzung, wie aus dem Verhalten einer 0,7 mmol Disulfidlösung hervorgeht, die noch die von der ersten Aufnahme herührenden Hg-Tropfen enthielt und nach 2stünd. Stehen erst eine Verkleinerung der Stufenhöhe um ein Drittel zeigte.

Zugabe von Na_2S bewirkt auch in anderen Grundlösungen, z. B. in 0,2 m $\text{Ba}(\text{OH})_2$, eine Stufenerniedrigung.

Tabelle 4 enthält aus einer Reihe von Messungen vier ausgewählte, quantitative Beispiele; die beiden letzten in Gegenwart von Campher.

Tabelle 4.

Pol.	$c_{\text{Na}_2\text{S}_2}$ (mmol)	Na_2S -Zusatz (ml)	$c_{\text{Na}_2\text{S}}$ (mol)	h_d (cm)	$E_{1/2}$ (V)	Vol. d. Lsg. (ml)	Scheinb. Vol.- Vermehr. (ml)	Grundelektrolyt
70/1	1,95	—	—	455	— 1,46	10	—	2 n NaOH
70/4	(1,71)	0,5	0,31	400	— 1,39	10,5	1,4	2 n NaOH
74/5	2,8	—	—	490	— 1,21	10	—	0,2 m $\text{Ba}(\text{OH})_2$; 0,02% Campher;
74/6	(2,62)	0,3	0,15	460	— 1,21	10,3	0,7	10% CH_3OH
71/2	4,1	—	—	1710	— 1,41	11	—	2 n NaOH; 0,05% Campher;
71/4	(2,95)	0,5	0,28	1230	— 1,45	11,5	4,2	10% CH_3OH
72/5	1,41	—	—	370	— 1,38	11	—	2 n NaOH; 0,05% Campher;
72/6	(0,74)	0,6	0,32	195	— 1,39	11,6	9,8	10% CH_3OH

Die in Klammer angeführten Disulfidkonzentrationen (Spalte 2) sind aus den herabgesetzten Diffusionsstromhöhen berechnet und gleich jener Na_2S_2 -Konzentration, die ohne Sulfidzusatz dieselbe Stufenhöhe gibt. — Die scheinbare Volumvermehrung (Spalte 8) bedeutet das Volumen, das man zur ursprünglichen Lösung hinzuzufügen müßte, um diese so weit zu verdünnen, daß ihre Stufenhöhe gleich der beobachteten wird.

3. Verwendung von Grundelektrolyten, in denen elementarer Schwefel löslich ist.

Es liegt nahe, die stufenerniedrigende Wirkung der Sulfidionen durch eine Gleichgewichtsverschiebung zu deuten, welche die Konzentration an reduzierbarer Substanz verkleinert. Da in Disulfidlösungen — wenn auch neben anderen Polysulfidionen so doch sicher — teilweise $S_2^{=}$ -Ionen angenommen werden müssen, ist folgendes Gleichgewicht denkbar:



Für dessen Vorhandensein spricht auch unser Befund, daß mit Pyridin aus festem Na_2S_2 sehr leicht ein Schwefelatom extrahierbar ist.

Mit wachsendem Sulfidgehalt der Lösung müßte sich das oben angeführte Gleichgewicht nach links verschieben, also die Konzentration an atomarem Schwefel abnehmen. In diesem Sinne hätte man die polarographische Disulfidstufe der Reduktion von atomarem Schwefel zuzuschreiben. Für die Prüfung dieser Arbeitshypothese ist es zunächst nötig, eine Grundlösung zu finden, in der sich sowohl Schwefel als auch Disulfid lösen und bei der polarographischen Bestimmung übereinstimmende Wellen ergeben.

Die polarographische Bestimmung von elementarem Schwefel ist bekannt¹⁰; man löst hierzu Schwefel in einem organischen Lösungsmittel, vor allem in Pyridin oder Aceton, mischt die erhaltene Lösung mit einem geeigneten Grundelektrolyten und polarographiert. Nach *G. Proske*^{10a} gibt Schwefel in einem Pyridin-Acetatpuffer-Gemisch eine gut ausgebildete kathodische Welle. Da sich Na_2S_2 in Acetatpuffer zersetzt, mußte eine andere mit Pyridin mischbare Elektrolytlösung gefunden werden. $NaOH$ -, KOH - und $NaCl$ -Lösungen sind nicht mit Pyridin mischbar, dagegen NH_3 und ammoniakalische Lösungen. In reinem NH_3 ist aber Na_2S_2 nicht beständig¹¹. Als Grundelektrolyt, in dem das Disulfid gut auswertbare Stufen gibt, erwies sich schließlich eine Lösung folgender Zusammensetzung als geeignet: 1,2 n NH_3 ; 0,5 n $NaOH$; 0,3 n $NaCl$. 6 Volumsteile dieser Elektrolytlösung wurden mit 4 Teilen Pyridin zu einer klaren Lösung vermischt.

Nun wurde geprüft, welche Stufen in dieser Mischung das Disulfid bzw. elementarer Schwefel geben. Na_2S_2 löst sich darin mit gelber Farbe; die polarographische Aufnahme der klaren Lösung zeigte aber keine Stufe, sondern nur das gewohnte Maximum bei — 0,9 V. Man löst das Disulfid am besten in der Elektrolytlösung und vermischt dann erst mit Pyridin. Beim Lösen von Schwefel verfährt man umgekehrt. Man erhält,

¹⁰ a) *G. Proske*, *Angew. Chem.* **53**, 550 (1940); **59**, 121 (1947). b) *F. C. J. Poulton* und *L. Tarrant*, *J. appl. Chem.* **1**, 29 (1951); ref. in *Kolloid-Z.* **124**, 64 (1951).

¹¹ *Loc. cit.* S. 609.

solange noch Pyridin im Überschuß vorhanden ist, eine klare tiefrote Lösung, die nach Zufügen der Elektrolytlösung gelb wird. Die so erhaltene Lösung gleicht sowohl in ihrem äußeren als auch in ihrem polarographischen Verhalten der Lösung des Disulfids in diesem Medium: Das Polarogramm enthält ebenfalls keine Stufe, jedoch ein scharfes Maximum bei $-0,9$ V. Möglicherweise bildet sich mit Pyridin ein stabiler Komplex, dessen Reduktionspotential negativer als $-1,7$ V liegt.

Durch Erweitern des erfaßbaren Potentialbereiches zu negativeren Potentialwerten, also durch Verwendung von Tetraalkylverbindungen als Grundelektrolyt, wurde versucht, eine Stufe zu erhalten. $N(CH_3)_4OH$ konnte mit Pyridin nur nach Zusatz von CH_3OH als Lösungsvermittler vermischt werden. Dagegen ergab $0,5$ m $N(C_2H_5)_4OH$, mit Pyridin im Verhältnis $1:1$ gemischt, ohne Zugabe einer dritten Komponente eine klare Lösung. Mit den uns zugänglichen Präparaten wurde ein Endstromanstieg der Grundlösung bei $-2,3$ V erreicht. Um eine Verunreinigung der Lösung mit den Alkaliionen des Stromschlüssels zu vermeiden, wurde Bodenquecksilber als Bezugsanode verwendet. In dieser Mischung gab der gelöste Schwefel bei etwa $-1,0$ V ebenfalls ein Maximum ohne nachfolgende Stufe. Eine Reduktion des Schwefels an der Hg-Tropfkathode ist somit in diesem Medium bis zu einem Potential von $-2,3$ V mit Sicherheit auszuschließen.

In acetonhaltigen Grundlösungen waren weder Schwefel noch Na_2S_2 polarographisch wirksam; auch das sonst immer auftretende Maximum konnten wir hier nicht beobachten.

Über die Vermutung, daß die polarographische Stufe des Disulfids auf eine Reduktion des atomaren Schwefels zurückgeht, kann also mit den in diesem Abschnitt beschriebenen Ergebnissen nicht entschieden werden. Schwefel und Na_2S_2 verhalten sich zweifellos ähnlich, doch sind beide Stoffe in den verwendeten Grundlösungen an der Hg-Tropfkathode nicht reduzierbar.

4. Anodischer Teil der Disulfidwelle.

Natrium-Monosulfidlösungen zeigen im Polarogramm eine anodische Stufe, wie *I. M. Kolthoff* und *C. S. Miller*¹², allerdings ohne nähere Daten, angeben. Nach eigenen Versuchen erhält man eine Doppelwelle, die für Konzentrationen unter 1 mmol in eine *einfache* Welle übergeht. Das Halbstufenpotential liegt in 2 n NaOH bei etwa $-0,79$ V. Die verwendeten Lösungen wurden aus reinstem $Na_2S \cdot 9 H_2O$ (p. a.) hergestellt. Die Konzentrationsabhängigkeit der anodischen Stufenhöhe geht aus Tabelle 5 hervor.

¹² J. Amer. chem. Soc. **63**, 1405 (1941).

Tabelle 5.

Pol.	$c_{\text{Na}_2\text{S}}$ (mmol)	i_d (cm)	$E_{1/2}$ (V)	Bemerkung
72/1	3,20	405	— 0,80	Wellenhöhe auf Kapillare 2 umgerechnet
100/3	2,20	290	— 0,79	
39/7	1,99	290	— 0,82	
100/4	0,70	102	— 0,79	

Im anodischen Teil der Polarogramme von *Natrium-Disulfidlösungen* sind nun stets *zwei* Wellen zu beobachten, die eine bei — 0,58 V, die andere bei — 0,80 V. Nicht nur der $E_{1/2}$ -Wert, sondern auch das Verhalten der bei — 0,80 V liegenden Stufe legt es nahe, sie dem im Gleichgewicht (1) vorhandenen *Sulfidion* zuzuschreiben. Sie ist sehr niedrig und nur in campherhaltigem Medium auswertbar, weil sie nur in diesem vom Grundstrom an ausgemessen werden kann (siehe Abb. 2). Aus der Stufenhöhe der in Tabelle 5 angeführten Na_2S -Lösungen berechnet man, daß eine 1 mmol Disulfidlösung etwa 0,1 mmol an Sulfidionen ist.

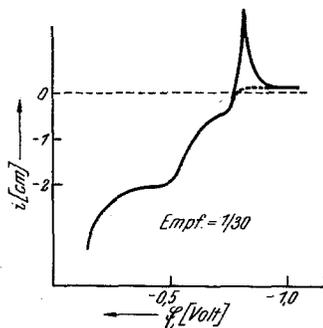


Abb. 2. Anodischer Teil der Disulfidstufe.

Die nach längerem Stehen beginnende Zersetzung, besonders von verdünnten Disulfidlösungen, äußert sich polarographisch durch ein Anwachsen der anodischen Sulfidstufe, während das Maximum und die kathodische Stufe immer kleiner werden und schließlich ganz verschwinden; außerdem scheidet sich nach einiger Zeit elementarer Schwefel ab. Hiernach würde die Zersetzung also, neben der Oxydation durch Luftsauerstoff, auf einer ständigen Verschiebung des Gleichgewichtes (1)



nach rechts beruhen, auf Grund einer Reaktion des atomaren Schwefels, die z. B. darin bestehen kann, daß sich größere Aggregate bilden, die bei entsprechender Größe unlöslich werden.

Wenn die Welle bei — 0,8 V dem Sulfidion zugehört, kann die bei — 0,58 V auftretende Welle nur den *Polysulfidionen* zugeschrieben werden. Sie ist gut auswertbar; die Stufenhöhe beträgt zwar weniger als ein Viertel der kathodischen, ist aber zwischen 0,9 und 9 mmol der Konzentration an Disulfid proportional (vgl. Tabelle 6). Über das Verhalten der Stufe bei Zersetzung der Lösung — sie müßte ebenso wie die kathodische Stufe kleiner werden — kann nichts ausgesagt werden, da nahezu

alle Polarogramme mit der Cd, Hg/ges. CdSO₄-Elektrode als Bezugselektrode (— 620 mV geg. ges. K. E.) aufgenommen wurden.

Tabelle 6.

Pol.	^c Na ₂ S ₂ (mmol)	<i>i</i> _d (cm)	<i>E</i> _{1/2} (V)	<i>i</i> _d (kath.)	<i>i</i> _d (S [−])	Grundelektrolyt
79/2	9,70	465	— 0,50	—	—	2 n NaOH
79/5	4,21	210	— 0,58	—	—	2 n NaOH
110/5	1,25	72	— 0,58	300	24	{1,82 n NaOH; 0,01% Camph.; 9% CH ₃ OH
110/3	0,995	55	— 0,58	260	22	{1,82 n NaOH; 0,02% Camph.; 9% CH ₃ OH
110/1	0,94	48	— 0,58	225	18	{1,82 n NaOH; 0,04% Camph.; 9% CH ₃ OH

5. Elektrokapillarkurven.

Um Anhaltspunkte über die Natur des Maximums und die Wirkungsweise der Maximumunterdrücker zu gewinnen, wurden Elektrokapillarkurven in den verschiedenen Lösungen aufgenommen. Die Elektrokapillarkurve gibt bekanntlich die Grenzflächenspannung Quecksilber-Lösung in Abhängigkeit vom Polarisationspotential an. Da die Grenzflächenspannung der Tropfzeit proportional ist, ist es einfacher, diese letztere Größe bei verschiedenen Polarisationspotentialen zu messen.

Experimentelles: Die nach 31 Tropfen gestoppte Zeit wurde durch 30 dividiert. Die so ermittelte Tropfzeit schwankte im Mittel um $\pm 0,02$ Sek. Auch beim Mitteln über 101 Tropfen erhielt man keine genaueren Werte; insbesondere ist das Maximum so flach, daß der Scheitelpunkt immer unscharf bleibt. Die untersuchten Lösungen wurden zwar in der üblichen Weise von Luftsauerstoff befreit, doch nahmen sie während dieser länger dauernden Messung bestimmt wieder etwas O₂ auf. Da jeweils bei Zimmertemperatur gearbeitet wurde, die Grenzflächenspannung aber stark temperaturabhängig ist (vgl. Abb. 3), sind die erhaltenen Werte der Tropfzeit nicht besonders genau; sie waren aber durchaus gut genug reproduzierbar, um den für jede einzelne Lösung charakteristischen Kurvenverlauf kennen zu lernen. In thymolblauhaltigen Lösungen war die Messung der Tropfzeit wegen der starken Färbung auch bei bester Beleuchtung merklich erschwert.

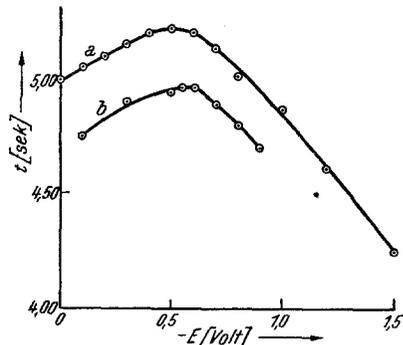


Abb. 3. Elektrokapillarkurven von:
a) 2 n NaOH, 18° C. b) 2 n NaOH, 16° C.

Die erhaltenen Elektrokapillarkurven sind in Abb. 3 und 4 wiedergegeben¹³.

In NaOH erhält man eine normale Elektrokapillarkurve, wie für alle Lösungen, die keine kapillaraktiven Stoffe enthalten (Abb. 3; Abb. 4 strichliert). Auf Zusatz von Na_2S_2 sinkt die Grenzflächenspannung von

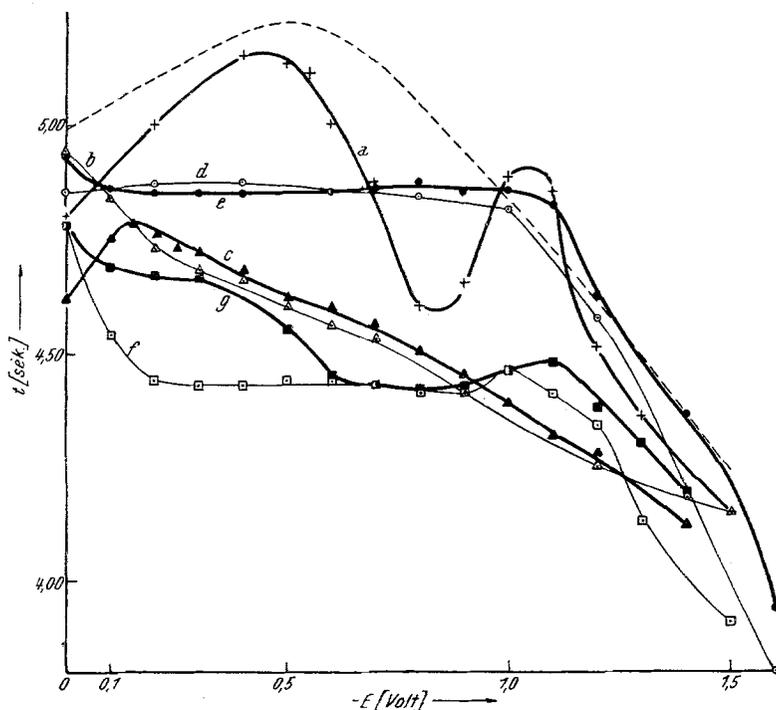


Abb. 4. Elektrokapillarkurven in: a) 2 n NaOH; 1,58 mmol Na_2S_2 ; 17,2° C. b) 2 n NaOH; ges. Campher; 9,1% CH_3OH 18,2° C. c) 2 n NaOH; 1,44 mmol Na_2S_2 ; ges. Campher; 9,1% CH_3OH 16,8° C. d) 2 n NaOH; 0,2 m Na_2S ; 18,0° C. e) 2 n NaOH; 2,87 mmol Na_2S_2 ; 0,099 m Na_2S ; 17,8° C. f) 1,82 n NaOH; 0,01% Thymolblau; 2% CH_3OH ; 19,3° C. g) 1,82 n NaOH; 1,06 mmol Na_2S_2 ; 0,01% Thymolblau; 2% CH_3OH ; 21,0° C.

etwa $-0,5$ V ab, durchläuft bei $-0,8$ V — im Gebiet des ansteigenden Astes des polarographischen Maximums — ein Minimum, um bei etwa $-1,0$ V neuerlich einen Maximalwert zu erreichen; von da ab erfolgt stetiger Abfall (Abb. 4a). In Na_2S_2 -haltigen Lösungen erhält man somit eine Elektrokapillarkurve mit zwei *Maxima*, von denen das zweite etwa beim Potential der Spitze des Stromstärkemaximums auftritt. Es ist anzunehmen, daß der für das plötzliche Absinken der Grenzflächen-

¹³ Die zugehörigen Daten sind in der Dissertation *E. Werner*, Universität Wien 1952 enthalten.

spannung verantwortliche Vorgang auch dem polarographischen Maximum zugrundeliegt. — Campher ist eine mit ihrem positiven Pol an Hg adsorbierte Dipolmolekel; der elektrokapillare Nullpunkt wird daher zu positiveren Potentialen verschoben. In einer an Campher gesättigten 2 n NaOH sinkt die Grenzflächenspannung bereits von 0,0 V an allmählich ab (Abb. 4b; ein Einfluß des vorhandenen CH_3OH ist möglich, wurde aber nicht untersucht). Infolge Ausbildung einer starken Adsorptionsschicht wird die Grenzflächenspannung sehr verkleinert. Die Elektrokapillarkurve einer campherhaltigen alkalischen Disulfidlösung liegt daher niedriger als ohne Campher und weist kein zweites Maximum auf (Abb. 4c). Enthält die Lösung Na_2S , so bestimmt dieses die Grenzflächenspannung; diese bleibt bis etwa $-1,0$ V konstant und fällt dann — ohne ein Maximum zu durchlaufen — normal ab (Abb. 4d). Das gleiche Aussehen zeigt die Elektrokapillarkurve einer Na_2S -enthaltenden Disulfidlösung (Abb. 4e). Thymolblau ist ebenfalls stark kapillaraktiv (Abb. 4f); die Grenzflächenspannung nimmt daher auch in thymolblauhaltigen Disulfidlösungen kleinere Werte an; die Tendenz zur Ausbildung zweier Maxima ist aber noch vorhanden (Abb. 4g); übereinstimmend damit bleibt im Polarogramm stets ein kleines Restmaximum zurück.

Die Ergebnisse werden in der III. Mitteilung im Anschluß an das polarographische Verhalten von Natriumtetrasulfidlösungen diskutiert werden.

Zusammenfassung.

Das Studium der Reduktion alkalischer Natriumdisulfidlösungen an der Hg-Tropfelektrode wurde fortgesetzt. Untersucht wurden:

1. Die Abhängigkeit des Halbwellenpotentials vom pH der Grundlösung.
2. Der Sulfidioneneinfluß.
3. Die Verwendung von Grundelektrolyten, in denen elementarer Schwefel löslich ist.
4. Der anodische Teil der Disulfidwelle.
5. Der Verlauf der Elektrokapillarkurven.