

# Das Verhalten von Natriumpolysulfiden an der Quecksilber-Tropfkathode.

III. Mitteilung: Natriumtetrasulfid. Versuch einer Deutung der erhaltenen Ergebnisse.

Von  
E. Werner.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. Aug. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

In den beiden vorangehenden Mitteilungen<sup>1, 2</sup> wurden die Eigenschaften der Natriumdisulfidstufe in alkalischer Lösung beschrieben. Im folgenden wird das Verhalten von Disulfidlösungen an der Quecksilber-Tropfkathode mit dem *höherer Polysulfidlösungen* verglichen; anschließend daran wird auf Grund der erhaltenen Ergebnisse eine Deutung des Reduktionsmechanismus versucht.

## 1. Natriumtetrasulfid.

### a) Vorversuche mit in Lösung hergestellten höheren Polysulfiden.

*Herstellen der Lösungen:* Berechnete Mengen  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  und Schwefel wurden am Wasserbad unter  $\text{H}_2$ -Durchleiten 3 Stdn. erhitzt; um den Schwefel vollständig zu lösen, mußte etwas Äthanol zugesetzt werden. Die so erhaltene Schmelze wurde mit Wasser auf zirka  $2 \cdot 10^{-2}$  m verdünnt. Durch Analyse<sup>1</sup> dieser Stammlösung wurde die genaue Konzentration an Polysulfid sowie dessen mittlere Zusammensetzung festgestellt. Es wurden zwei Stammlösungen mit den mittleren Zusammensetzungen  $\text{Na}_2\text{S}_{3,9}$  bzw.  $\text{Na}_2\text{S}_{4,8}$  bereitet, mit 2 n NaOH auf verschiedene Konzentrationen verdünnt und ihre Stromspannungskurven aufgenommen.

Bemerkenswerterweise war in dem polarographischen Verhalten einerseits von  $\text{Na}_2\text{S}_2$ , andererseits von  $\text{Na}_2\text{S}_4$  oder  $\text{Na}_2\text{S}_5$  enthaltenden

<sup>1</sup> E. Werner und N. Konopik, Mh. Chem. 83, 599 (1952).

<sup>2</sup> N. Konopik und E. Werner, Mh. Chem. 83, 1187 (1952).

Lösungen *kein Unterschied* zu beobachten. Die Stufenhöhen waren bei gleichen molaren Konzentrationen miteinander vergleichbar. Dabei gaben die Lösungen der höheren Polysulfide sogar einen etwas kleineren Diffusionsstrom als Lösungen der gleichen  $\text{Na}_2\text{S}_2$ -Konzentration; vermutlich deshalb, weil die Lösungen — infolge der Analyse — erst 2 bis 3 Stdn. nach ihrer Herstellung aufgenommen werden konnten.

Um die offenbar große Ähnlichkeit der Wellendaten der verschiedenen Polysulfide näher zu überprüfen, erschien es notwendig, ein definiertes Polysulfid darzustellen, um daraus durch Einwaage erhaltene Lösungen unmittelbar nach ihrer Herstellung untersuchen zu können.

#### b) Versuche mit kristallisiertem Natriumtetrasulfid.

*Darstellung und Analyse des Salzes:* Nach *A. Rule* und *J. S. Thomas*<sup>3</sup> wurden 2 g metall. Na in 40 ml absol. Alkohol aufgelöst und in die so erhaltene Lösung  $\text{H}_2\text{S}$  bis zur Sättigung eingeleitet. Der Überschuß an  $\text{H}_2\text{S}$  wurde durch Kochen am Wasserbad mit aufgesetztem Rückflußkühler unter Durchleiten eines kräftigen  $\text{H}_2$ -Stromes verjagt. Zur siedenden Lösung wurden 5,7 g Schwefelblüte zugesetzt; sodann wurde unter fortdauerndem  $\text{H}_2$ -Durchleiten weitere 70 Min. am Wasserbad erhitzt. Hierauf wurde der Rückflußkühler entfernt und bis auf 5 bis 10 ml eingengt. Die ausgeschiedene kristalline Masse wurde abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und im Exsikkator über  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Vak. getrocknet. Das erhaltene, sehr hygroskopische Produkt war dunkelgelb mit schwach olivgrünem Stich. Die Analyse erfolgte mittels der für das Disulfid beschriebenen Methoden<sup>1</sup>. Die erhaltenen Werte stimmten gut mit der Formel  $\text{Na}_2\text{S}_4$  ( $M = 174,23$ ) überein:

Bestandteil	% Theor.	% Gefunden	% Mittel
Natrium . . .	26,40	26,39; 26,11	26,25
Schwefel ..	73,60	73,39; 72,96	73,19

Auch die Lösungen des Salzes verhielten sich an der Hg-Tropfenelektrode wie Disulfidlösungen. Die erhaltenen Kurven stimmten sowohl im Aussehen als auch in ihren einzelnen Daten (Stufenhöhe und  $E_{1/2}$ ) sehr nahe mit denjenigen des  $\text{Na}_2\text{S}_2$  überein. In Abb. 1 sind zum Vergleich die Stufenhöhen von  $\text{Na}_2\text{S}_2$ - und diejenigen von  $\text{Na}_2\text{S}_4$ -Lösungen in Abhängigkeit von der Polysulfidkonzentration aufgetragen. Die Diffusionsstromhöhe in campherhaltigem Medium ist — wie ebenfalls schon beim Disulfid beobachtet wurde — keine streng lineare Funktion des Polysulfidgehaltes; vor allem bei großen Konzentrationen erkennt man, daß die Stufenhöhe stärker als linear zunimmt. Die in 2 n bzw. 1,82 n NaOH aufgenommenen Polarogramme brachten die in Tabelle 1 angeführten Ergebnisse (vgl. auch Abb. 1).

<sup>3</sup> J. chem. Soc. London 105, 177 (1914).

Tabelle 1.

Pol.	Max.-Unterdrücker	$c_{\text{Na}_2\text{S}_4}$ (mmol)	$i_d$ (cm)	$E_{1/2}$ (V)
119/1		2,28	540	— 1,49
120/2		1,66	390	— 1,42
120/1	Ges. Campher .....	2,77	960	— 1,43
120/3	„ „ .....	1,60	485	— 1,39
120/4	„ „ .....	0,805	212	— 1,35
121/1	„ „ .....	0,480	144	— 1,34
121/4	0,01% Thymolblau ....	2,86	850	— 1,51
119/10	0,01% „ ....	1,36	395	— 1,30
121/2	0,01% „ ....	1,09	320	— 1,31
119/9	0,01% „ ....	0,608	165	— 1,29
119/5	0,02% „ ....	2,12	540	— 1,50
119/7	0,02% „ ....	1,36	365	— 1,44

## 2. Deutung der erhaltenen Ergebnisse.

Bekanntlich kommen in Polysulfidlösungen viele verschiedene Molekelgattungen samt den zugehörigen Ionisations- und Hydrolysenprodukten vor, die durch komplizierte Gleichgewichte miteinander in Verbindung stehen; ferner sind in ihnen stets freier Schwefel und das Anion  $\text{S}^-$  vorhanden<sup>4, 5</sup>. Da die Polyschwefelwasserstoffe stärkere Säuren als der Schwefelwasserstoff sind, kann man in den von uns verwendeten Grundlösungen, die meist etwa 2 n an NaOH waren, von Hydrolysenprodukten weitgehend absehen [ $p_K^{\text{II}}(\text{H}_2\text{S}) = 13,16$ ]. Wir haben demnach allen vorhandenen Schwefel in Form von freiem Schwefel und der Ionen  $\text{S}^-$  sowie  $\text{S}^{=}$  vor uns; der freie Schwefel kann einatomig (als S) oder auch in Form mehratomiger Moleküle ( $\text{S}_2$

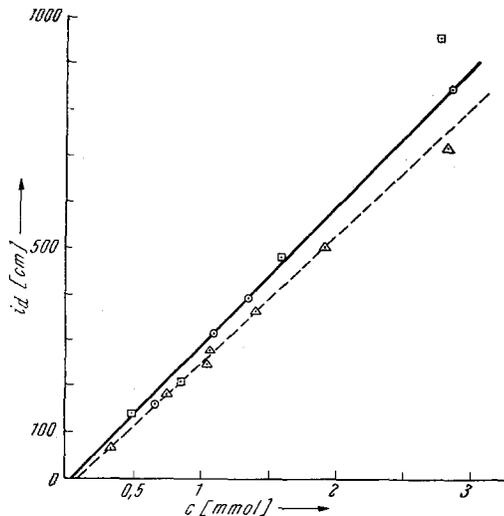


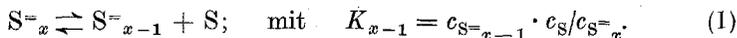
Abb. 1. Stufenhöhe in Abhängigkeit von der Tetrathionatkonzentration (in 1,82 n NaOH);  
 ◊ ges. Campher, 9%  $\text{CH}_3\text{OH}$ ;  
 o 0,01% Thymolblau, 2%  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), verglichen mit der Stufenhöhe von Natriumdithionat;  
 ▧ (strichliert) in denselben Medien.

<sup>4</sup> F. W. Küster und E. Heberlein, Z. anorg. allg. Chem. 43, 53 (1905).

<sup>5</sup> F. W. Küster, Z. anorg. allg. Chem. 44, 431 (1905).

<sup>6</sup> N. Konopik und O. Leberl, Mh. Chem. 80, 781 (1949).

...  $S_8$ ) gelöst sein. Beschränkt man die Diskussion vorläufig auf den einatomigen Bruchteil der Gesamtschwefelmenge, so sind die S-haltigen Anionen durch folgende Gleichgewichte, in denen  $x$  alle ganzzahligen Werte von 2 bis 9 annehmen kann<sup>4, 7</sup>, miteinander verbunden:



Die molare Konzentration des eingewogenen Polysulfids ( $c_0$ ) kann laut (1) als Summe der Molkonzentrationen aller S-haltigen Ionen geschrieben werden:

$$c_0 = c_{S^=} + \sum c_{S^=_{x-1}}$$

Durch die Gleichgewichtskonstanten der verschiedenen Dissoziationsstufen ist das Mengenverhältnis der einzelnen Komponenten für eine Lösung eines bestimmten mittleren Sulfurierungsgrades ( $\bar{x}$ ) festgelegt; insbesondere ist die Gleichgewichtskonzentration des einatomig gelösten Schwefels gegeben durch:

$$c_S = K_1 \cdot c_{S_2^=} / c_{S^=} = K_2 \cdot c_{S_3^=} / c_{S_2^=} = K_3 \cdot c_{S_4^=} / c_{S_3^=} \quad \text{usw.} \quad (2)$$

Die relative Menge aller S-haltigen Ionen bleibt hiernach also im selben Maße konstant wie der Absolutwert der Konzentration  $c_S$ .

Alle Gleichgewichte (1) liegen weitgehend auf der *linken* Seite. Daher ist die stationäre Konzentration  $c_S$  im Gleichgewicht gegenüber den Konzentrationen der in einer bestimmten Polysulfidlösung praktisch vorherrschenden Ionenarten relativ gering. Wir können hieraus schließen, daß sowohl in der Nähe des Gleichgewichtes als auch fern vom Gleichgewicht die Geschwindigkeitskonstante der Anlagerung eines S-Atoms an ein Ion  $S^=_{x-1}$  viel größer ist als die Zerfallskonstante des korrespondierenden Ions  $S^=_{x-2}$ ; mit anderen Worten, daß auch die mittlere Lebensdauer  $T_1$  eines gelösten S-Atoms erheblich geringer ist als die mittlere Lebensdauer  $T_2$  der Komplexe  $S_x$ . Hiervon wird später Gebrauch gemacht werden.

#### a) Das Maximum.

Das Maximum zeichnet sich durch die merkwürdige, unseres Wissens in der Polarographie erstmals beobachtete Eigenschaft aus, bei einem erheblich *positiveren Potential als die Stufe* zu erscheinen. Es erreicht noch vor Beginn der Welle seinen höchsten Punkt und fällt dann steil ab. Durch Wahl geeigneter Zusätze, durch die es wohl verkleinert, aber nicht völlig unterdrückt wird, ist es möglich, das verbleibende kleine Restmaximum von der Stufe *abzutrennen*. In gewissen Grundlösungen erhält man sogar *nur* das Maximum, ohne eine nachfolgende Reduktionsstufe beobachten zu können. So geben alkalische

<sup>7</sup> H. Goldschmidt und H. Larsen, Z. physik. Chem. 71, 453 (1910).

Pyridinmischlösungen, die kein Polysulfid, sondern *nur elementaren Schwefel* gelöst enthalten, bei demselben Potential ebenfalls ein Maximum. Wir müssen daher annehmen, daß das *Maximum* auf den in der Lösung vorhandenen *freien Schwefel zurückzuführen ist*.

Die Elektrokapillarkurve von Disulfidlösungen zeigt eine ausgeprägte Anomalie bei den Potentialen, bei denen sich auch der ansteigende Ast des polarographischen Maximums ausbildet (vgl. Abb. 2 und Fußnote 2). Der Abbruch des Maximums erfolgt bei dem Potential, an dem die Grenzflächenspannung wieder den für NaOH in Abwesenheit von Polysulfid geltenden Wert erreicht. Auf Grund dieser Beobachtungen liegt, in Anlehnung an die Grenzflächenspannungstheorie von *Stackelberg* und *Antweiler*<sup>8</sup>, folgende Deutung des Maximums nahe: Bei  $-0,5$  V, dem Beginn der Anomalie der Elektrokapillarkurve, setzt die Reduktion des in der Lösung vorhandenen freien Schwefels ein. Die hierbei gebildeten Sulfidionen werden am Quecksilbertropfen adsorbiert, wodurch dieser eine positivere Oberflächenladung erhält und seine Grenzflächenspannung absinkt. Wegen der ungleichmäßigen Stromdichte bildet sich ein ungleichmäßiger Adsorptionsfilm aus, der die Oberflächenspannung um ungleiche Beträge herabsetzt. Durch die so verursachten lokalen Grenzflächenspannungsunterschiede gerät die Grenzschicht in Bewegung und reißt die angrenzende Lösung mit. Es entsteht eine Strömung in der Umgebung des Quecksilbertropfens, die neue Schwefelmengen aus dem Inneren der Lösung heranzuführt und dadurch die Stromstärke erhöht — das Maximum bildet sich aus.

Mit steigender negativer Spannung werden die Sulfidionen in entsprechend geringerem Maße adsorbiert; schließlich wird ein Potential erreicht, bei dem sich der Adsorptionsfilm überhaupt nicht mehr ausbilden kann — das Maximum bricht ab. Bei diesem Potential erreicht die Grenzflächenspannung wieder den für NaOH gültigen Wert. In der Elektrokapillarkurve ist dieses Potential durch das Ende der Anomalie

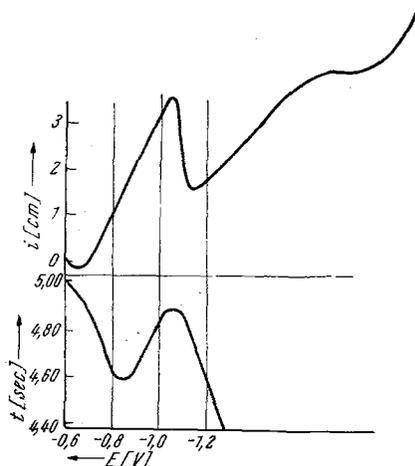


Abb. 2. Elektrokapillarkurve und Stromspannungskurve einer Disulfidlösung in 2 n NaOH.

<sup>8</sup> M. v. *Stackelberg*, H. J. *Antweiler* und L. *Kieselbach*, Z. Elektrochem. **44**, 663 (1938). — H. J. *Antweiler*, Z. Elektrochem. **44**, 719, 831, 888 (1938). — M. v. *Stackelberg*, Z. Elektrochem. **45**, 466 (1939).

angedeutet; es ist etwas nach dem elektrokapillaren Nullpunkt zu verschoben, da ja an diesem noch immer Sulfidionen adsorbiert werden.

Diese Deutung des Maximums scheint zunächst mit der von uns aufgenommenen<sup>2</sup> Elektrokapillarkurve von  $\text{Na}_2\text{S}$  unvereinbar zu sein, da in dieser die Grenzflächenspannung bis zum Potential des elektrokapillaren Nullpunktes konstant bleibt und bei  $-0,8\text{ V}$  weit oberhalb des Minimums in der Kurve des  $\text{Na}_2\text{S}_2$  liegt. Hingegen besitzt die von Gouy<sup>9</sup> stammende Elektrokapillarkurve des  $\text{K}_2\text{S}$  einen aufsteigenden positiven Ast, wie er nach unserer Deutung des Maximums zu erwarten ist. Die Diskrepanz zwischen der Gouyschen und unserer Kurve läßt sich jedoch aus dem *verschiedenen Milieu* erklären. Die von uns untersuchte Lösung war  $2\text{ n an NaOH}$  und etwa  $0,1\text{ n an Na}_2\text{S}$ . In ihr ist das Ion  $\text{S}^-$  nur schwach hydrolysiert<sup>6</sup>; die Lösung enthält reichlich Sulfidionen, so daß die bei dem jeweiligen Potential vorhandenen  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen als  $\text{HgS}$  entfernt werden und neue Quecksilberionen in Lösung gehen müssen. Die dauernde Entfernung der  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen verhindert die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht; das Potential  $\text{Hg/Lösung}$  bleibt daher bis zu dem Potential, bei dem auf Grund des Löslichkeitsproduktes eben noch  $\text{HgS}$  gebildet werden kann, Null. Wie die polarographischen Aufnahmen zeigen, setzt die Bildung von  $\text{HgS}$ , angezeigt durch den Beginn der anodischen Sulfidstufe, in Lösungen derart hohen  $\text{Na}_2\text{S}$ -Gehaltes bei zirka  $-1,0\text{ V}$  ein. Daher muß auch die Grenzflächenspannung bis zu diesem Potential, das bereits in der Gegend des elektrokapillaren Nullpunktes liegt, konstant bleiben. Gouy hingegen untersuchte eine  $1\text{ n wäßrige K}_2\text{S}$ -Lösung. Diese enthält infolge Hydrolyse zu wenig Sulfidionen, als daß mit den vorhandenen  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen das Löslichkeitsprodukt des  $\text{HgS}$  überschritten werden könnte. Der Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht steht hier also nichts im Wege; die adsorbierten Sulfidionen werden die Grenzflächenspannung des  $\text{Hg}$  herabsetzen. Ein aufsteigender positiver Ast der Elektrokapillarkurve erscheint daher nur bei genügend kleinem Sulfidgehalt der Lösung möglich.

Das Maximum wird bereits durch *sehr kleine*, polarographisch nicht mehr erfaßbare Schwefelkonzentrationen hervorgerufen; im Polarogramm äußert sich dies darin, daß die Stromstärke nach dem Maximum nahezu auf den Grundstrom absinkt. Mit steigendem Gehalt der Lösung an freiem Schwefel bildet sich durch die Reduktion ein dickerer Adsorptionsfilm aus, der erst bei einer größeren angelegten Spannung desorbiert werden kann; die Spitze des Maximums muß sich also, im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen, zu negativeren Potentialen verschieben. Abgesehen von dem oben bei der Besprechung der Elektro-

<sup>9</sup> G. Gouy, Ann. Physique (9) 6, 5 (1916). — I. M. Kolthoff und J. J. Lingane, Polarography, S. 99. Intersc. Publ. Inc., N. Y. 1946.

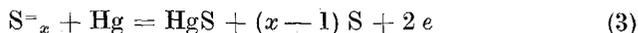
kapillarkurve des  $\text{Na}_2\text{S}$  beschriebenen Einfluß großer Sulfidkonzentrationen läßt sich das Maximum, wie leicht einzusehen ist, *nur* durch *sehr stark kapillaraktive Substanzen* unterdrücken, die imstande sind, die Sulfidionen von der Hg-Oberfläche zu verdrängen. Jodid und Cyanid z. B. sind zu schwach kapillaraktiv und daher unwirksam.

#### b) Die anodische Stufe.

Im anodischen Teil der polarographischen Kurve des *Disulfids* tritt bei  $-0,58\text{ V}$  eine gut ausgeprägte konzentrationsproportionale Stufe auf. Diese kann nur den in der Lösung vorhandenen *Polysulfidionen* zugeschrieben werden, da *Monosulfidionen*, in  $2\text{ n NaOH}$  aufgenommen, eine bei  $-0,8\text{ V}$  liegende anodische Welle geben.

Wie aus der Elektrokapillarkurve zu ersehen, setzt die Reduktion elementaren Schwefels bereits bei  $-0,5\text{ V}$  ein; der umgekehrte Vorgang wäre daher ebenfalls bei  $-0,5\text{ V}$  oder, falls die Reaktion irreversibel verläuft, bei noch positiveren Potentialen zu erwarten. Tatsächlich tritt die anodische Sulfidstufe aber erst bei  $-0,8\text{ V}$  auf und kann daher nicht auf eine Oxydation der Sulfidionen zurückgeführt werden. Aus dem gleichen Grunde kann die bei  $-0,58\text{ V}$  liegende anodische Welle nicht einer Oxydation der Polysulfidionen zugeschrieben werden, deren Normalpotentiale nahe beisammen liegen und weniger negativ sind als das Normalpotential  $\text{S}/\text{S}^-$  (z. B. für  $x = 4$ :  $-0,33\text{ V}^{10}$  und  $x = 5$ :  $-0,315\text{ V}^{11}$ ; gegen die  $\text{n-H}_2/\text{H}^+$ -Elektrode).

Der eigentliche Elektrodenvorgang muß daher in einer *anodischen Auflösung* von Hg bestehen, das seinerseits durch die vorhandenen Sulfidionen als  $\text{HgS}$  aus der Lösung entfernt wird. Für diesen Fall gelten die von *I. M. Kolthoff* und *C. S. Miller*<sup>12</sup> angestellten Überlegungen für anodische Wellen von solchen Anionen, die mit Hg schwer lösliche Salze oder wenig dissoziierte Komplexe bilden. Bei dem Potential, bei dem die Konzentration der  $\text{Hg}_2^{2+}$ - bzw.  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen groß genug wird, um mit den anwesenden Sulfidionen das Löslichkeitsprodukt von  $\text{HgS}$  zu überschreiten, setzt die anodische Stromstufe ein.  $\text{Hg}_2^{2+}$ - und  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen sind hierbei vollkommen gleichwertig, da sich das Gleichgewicht:  $\text{Hg}^{2+} + \text{Hg} = \text{Hg}_2^{2+}$ , in dem an und für sich die  $\text{Hg}_2^{2+}$ -Ionen überwiegen, praktisch augenblicklich einstellt<sup>13</sup>. Der Bruttoelektrodenvorgang für die anodische Polysulfidwelle lautet:



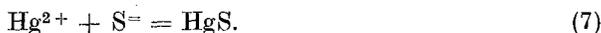
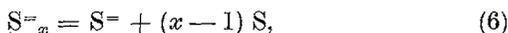
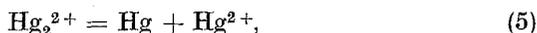
<sup>10</sup> *C. Drucker*, Abh. Bunsenges. **10** (1929), Messungen EMK. galvan. Ketten.

<sup>11</sup> *D. Peschansky* und *G. Valensi*, C. R. Acad. Sci. Paris **227**, 845 (1948).

<sup>12</sup> *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 1405 (1941).

<sup>13</sup> *I. M. Kolthoff* und *C. S. Miller*, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2732 (1941).

und ist in folgende Teilvorgänge zu zerlegen:



Der Diffusionsstrom wird jedoch nicht nur von der Wanderungsgeschwindigkeit der Polysulfidionen zur Elektrodenoberfläche bestimmt, sondern auch von der *Dissoziationsgeschwindigkeit* des Teilvorganges (6), der relativ langsam verlaufen dürfte. Für Sulfid- und Polysulfidion werden nämlich unter den gegebenen Bedingungen *zwei* verschiedene Stufen erhalten. Würde sich Gleichgewicht (6) schnell einstellen, dann könnte im Polarogramm nur eine Stufe erscheinen. Aus diesem Grunde sowie wegen der äußerst geringen Löslichkeit von HgS verläuft der Gesamtvorgang irreversibel. Eine Anwendung der *Nernstschen* Gleichung zur Berechnung des Elektrodenpotentials ist daher nicht möglich.

Diffusionskoeffizienten gelöster Elektrolyte bzw. einzelner Ionensorten sind nach *W. Nernst*<sup>14</sup> aus Leitfähigkeitsdaten zugänglich. Die Leitfähigkeiten von  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2$  in reinem Wasser wurden von *Goldschmidt* und *Larsen*<sup>7</sup> gemessen; da beide Salze stark hydrolysieren, ist die Berechnung der Ionenleitfähigkeiten für das Sulfid- bzw. die Polysulfidionen aus diesen Messungen unsicher. Die Diffusionskoeffizienten polarographisch wirksamer Molekeln oder Ionensorten können aber auch mittels der *Ilkovič*-Gleichung aus ihrer Stufenhöhe erhalten werden. Für das Sulfidion ergibt sich auf diese Weise aus der in Tabelle 5 der vorigen Mitteilung<sup>2</sup> angeführten Stufenhöhe für Pol. 100/4 ( $m^{2/3} \cdot t^{1/6} = 1,693 \text{ mg}^{2/3} \cdot \text{sec}^{-1/2}$ ):

$$D_{\text{S}^=}^{18} = 4,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \text{ (in 2 n NaOH)}.$$

Eine entsprechende Auswertung der bei  $-0,58 \text{ V}$  liegenden anodischen Polysulfidwelle ist nicht möglich, da ihre Stufenhöhe nicht nur von der Diffusions-, sondern auch von der Dissoziationsgeschwindigkeit der Polysulfidkomplexe abhängig ist und die Anwendung der *Ilkovič*-Gleichung daher zu falschen Ergebnissen führen würde.

### c) Die kathodische Stufe.

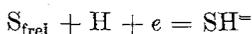
Im folgenden soll die kathodische Stufe zu deuten versucht werden. Die Verhältnisse liegen hier ziemlich verwickelt, weil zahlreiche, darunter auch viele irreversible und zeitverbrauchende Vorgänge zusammenwirken. Zunächst sei eine kurze Darstellung derjenigen charakteristischen Eigenschaften der Stufe gegeben, die ein zugrunde gelegter Reaktions-

<sup>14</sup> Z. physik. Chem. 2, 613 (1888).

mechanismus befriedigend erklären können muß und die zum Teil von vornherein einen gewissen Aufschluß über das Wesen des in Frage stehenden Elektrodenvorganges gestatten. Dieser muß *irreversibler* Natur sein, weil das Halbstufenpotential von reversiblen Reaktionen mit wechselnder Kationenstärke der Grundlösung nicht verschoben wird. Die von uns untersuchte Welle ist ferner *vom pH* der Leitsalzlösung *unabhängig*. Ein — den organischen Disulfiden vergleichbarer — Reduktionsvorgang:



wie er bei Cystin von *I. M. Kolthoff* und *C. Barnum*<sup>15</sup> gefunden wurde, ist daher nicht möglich, weil dessen Halbstufenpotential pH-abhängig ist. Aus dem gleichen Grund ist auch eine Reduktion nach



auszuschließen.

Charakteristisch ist ferner die erhebliche *Höhe* der Stufe. Verwendet man als mittleren Diffusionskoeffizienten der Polysulfidionen den für das Sulfidion im vorigen Abschnitt berechneten Wert, so ergibt sich aus der *Ilkovič*-Gleichung ein Umsatz von 4 Elektronen pro Ion. Der wirkliche Diffusionskoeffizient der Polysulfidionen ist wahrscheinlich noch kleiner, was ein noch größeres *n* ergeben würde. Entweder wird also bei dem fraglichen Elektrodenvorgang tatsächlich eine so hohe Zahl von Elektronen umgesetzt oder der reduzierbare Bestandteil der Lösung muß ein wesentlich größeres Diffusionsvermögen als das Sulfidion aufweisen.

Weiters muß ein befriedigender Reaktionsmechanismus vor allem folgende Punkte erklären können: Die Gleichheit der Stufenhöhen äquimolarer Lösungen von  $\text{Na}_2\text{S}_2$  und  $\text{Na}_2\text{S}_4$ , die Verschiebung des  $E_{1/2}$  zu negativeren Potentialwerten mit steigender Polysulfidkonzentration und den stufenerniedrigenden Einfluß der Sulfid- und Sulfitionen. Die folgende Diskussion wird unter Annahme bestimmter möglicher Grenzfälle so durchgeführt, daß die schrittweise Annäherung an eine möglichst befriedigende theoretische Deutung ersichtlich wird.

*α) Die mittlere Lebensdauer der Gleichgewichtspartner ist wesentlich größer als die Zeit, die sie zum Durchwandern der Diffusionsschicht brauchen.*

Als reduzierbare Substanzen kommen Polysulfidionen und freier Schwefel in Betracht, deren Reduktion zunächst unter der Voraussetzung *sehr langsamer Einstellung* der entsprechenden Gleichgewichte (1) behandelt werden soll. Als Diffusionszeit wird die Zeit bezeichnet, die ein Teilchen im Mittel zum Durchwandern der Diffusionsschicht braucht.

<sup>15</sup> J. Amer. chem. Soc. **63**, 520 (1941).

Im Grenzfall sehr langsamer Gleichgewichtseinstellung ist sie wesentlich kleiner als die mittlere Lebensdauer der einzelnen Gleichgewichtspartner, so daß sich praktisch nur für den reduzierbaren Bestandteil ein Konzentrationsgefälle einstellt und Gleichgewichte nicht berücksichtigt zu werden brauchen.

Erörtern wir zunächst die *Reduktion* von *Polysulfidionen* ohne Rücksicht auf ihre Dissoziation (1). Die Redoxpotentiale zwischen den einzelnen Ionen nach

$$(x - 1) S^=_{x-1} + 2 e = x S^=_{x-2} \quad (8)$$

liegen sehr nahe beisammen<sup>11</sup> und es ist daher nicht anzunehmen, daß unserer Stufe nur ein einziger Teilvorgang zugrunde liegt. Mehr Wahrscheinlichkeit besitzt die Annahme, daß sämtliche praktisch vorhandenen Polysulfidionen nach

$$S^=_{x-1} + (2x - 2) e = x S^= \quad (9)$$

durchreduziert werden.

Hiernach ist für größere  $x$ -Werte ein entsprechend hoher Elektronenumsatz zu erwarten. In Tetrasulfidlösungen ist der Anteil der höheren Polysulfide ganz sicher merklich größer als in Disulfidlösungen (vgl. auch Fußnote 4, 5 und 11), und daher wäre auch eine entsprechend hohe Stufe zu erwarten, die etwa das Dreifache der Disulfidwelle betragen müßte; dies steht aber zu den experimentellen Ergebnissen — die Stufenhöhen von  $\text{Na}_2\text{S}_2$  und  $\text{Na}_2\text{S}_4$  sind etwa vergleichbar — in Widerspruch.

Die andere Möglichkeit ist die — unabhängig von etwa nachfolgenden Gleichgewichtseinstellungen erfolgende — *Reduktion* des in der Lösung von vornherein vorhandenen freien *Schwefels*. Küster<sup>5</sup> berechnete an Hand von Potentialmessungen, daß in 1 m Lösungen von  $\text{Na}_2\text{S}_x$  mit verschiedenen  $x$ -Werten in Wasser (in denen also Hydrolyse stattfindet) der Gehalt an freiem Schwefel für verschiedene  $x$ -Werte nicht viel verschieden ist. So verhalten sich die Äquivalentkonzentrationen an S für 1 m  $\text{Na}_2\text{S}_2$ - und 1 m  $\text{Na}_2\text{S}_4$ -Lösungen nur wie 12:15. Dieses Mengenverhältnis steht mit dem entsprechenden Verhältnis der Diffusionsstromhöhen in genügender Übereinstimmung, da die Stufe des  $\text{Na}_2\text{S}_4$  um zirka 15% höher ist als die des Disulfids. Für den Reduktionsvorgang und für das Potential der Tropfelektrode ( $E_{T.E.}$ ) ergeben sich die folgenden Gleichungen:

$$S_{\text{frei}} + 2 e = S^=, \quad (10)$$

$$E_{T.E.} = E^\circ - 0,029 \cdot \log (c^\circ_{S^=} / c^\circ_S). \quad (11)$$

$c^\circ_{S^=}$  bzw.  $c^\circ_S$  ist die Sulfidionen- bzw. Schwefelkonzentration an der Elektrodenoberfläche und  $E^\circ$  das Normalpotential des Vorganges (10). Drückt man  $c^\circ_{S^=}$  und  $c^\circ_S$  durch  $i$  und  $i_d$  aus, so erhält man:

$$c^\circ_{S^=} = (i_d - i) / k \quad \text{und} \quad c^\circ_S = c_{S^=} + i / k_1.$$

Nachdem  $c_{S^=}$  für die jeweilige Lösung als konstant angesehen werden kann, ist

$$k_1 \cdot c_{S^=} = K \quad \text{und} \quad c^\circ_{S^=} = (K + i)/k_1.$$

Setzt man diese Beziehungen in Gl. (11) ein, so ergibt sich:

$$E_{T.E.} = E^\circ - 0,029 \cdot \log \frac{k}{k_1} - 0,029 \cdot \log \frac{K + i}{i_d - i}, \quad (12)$$

$$E_{1/2} = E^\circ - 0,029 \cdot \log \frac{k}{k_1} - 0,029 \cdot \log (2K + i_d)/i_d. \quad (13)$$

Der Ausdruck  $(2K + i_d)/i_d$  wird mit wachsendem  $i_d$  kleiner und nähert sich immer mehr der Eins; das heißt  $E_{1/2}$  müßte mit steigender Polysulfidkonzentration weniger negativ werden und sich für große Konzentrationen einem konstanten Grenzwert nähern. Dies stimmt jedoch mit der Erfahrung nicht überein; eine Reduktion des in der Lösung vorhandenen freien Schwefels kann daher, mindestens in dieser einfachen Form, nicht angenommen werden.

β) *Reversible, schnelle Gleichgewichtseinstellung.*

(Die Stufenhöhe wird *nur* von der Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt.)

Die im vorigen Abschnitt gemachten Voraussetzungen treffen offenbar nicht zu und es ist daher notwendig, die *Dissoziation der komplexen Polysulfidionen als schwefelliefernden Vorgang mit zu berücksichtigen*. Dies soll zunächst für den Fall sehr schneller Gleichgewichtseinstellung behandelt werden, so daß der Bruttoelektrodenvorgang als reversibel betrachtet werden kann. Er entspricht dem Schema von Gl. (16) und setzt sich aus den beiden Teilvorgängen (14) und (15) zusammen:



Für das Potential der Tropfelektrode gilt Gl. (11). Ferner ist:

$$c^\circ_{S^=} = K_{x-1} \cdot c^\circ_{S^=_{x-1}} / c^\circ_{S^=_{x-1}},$$

wobei  $K_{x-1}$  die Gleichgewichtskonstante von Reaktion (14) — also wie bei (1) die Zerfallskonstante des höheren Polysulfidions  $S^=_{x-1}$  — ist. Setzt man dies in (11) ein, so erhält man:

$$E_{T.E.} = E^\circ + 0,029 \cdot \log K_{x-1} - 0,029 \cdot \log [(c^\circ_{S^=} \cdot c^\circ_{S^=_{x-1}}) / c^\circ_{S^=_{x-1}}]. \quad (17)$$

Drückt man weiter die Konzentrationen der verschiedenen Ionen an der Elektrodenoberfläche wieder durch  $i$  und  $i_d$  aus:

$$c_{S=x}^{\circ} = (i_d - i)/k,$$

$$c_{S=}^{\circ} = c_{S=} + i/k_1 = (k_1 \cdot c_{S=} + i)/k_1,$$

$$c_{S=x-1}^{\circ} = c_{S=x-1} + i/k_2 = (k_2 \cdot c_{S=x-1} + i)/k_2,$$

setzt in (17) ein und faßt  $E^{\circ} + 0,029 \cdot \log K_{x-1}$  zu  $E_{-1}^{\circ}$  zusammen, so ergibt sich für das Elektrodenpotential:

$$E_{T.E.} = E_1^{\circ} - 0,029 \cdot \log \frac{k}{k_1 \cdot k_2} - 0,029 \cdot \log \frac{k_1 c_{S=} \cdot k_2 c_{S=x-1} + i (k_1 c_{S=} + k_2 c_{S=x-1}) + i^2}{(i_d - i)}. \quad (18)$$

Zieht man nun alle konstanten Glieder zu  $E_2^{\circ}$  zusammen, so ergibt sich mit  $i = i_d/2$  für  $E_{1/2}$ :

$$E_{1/2} = E_2^{\circ} - 0,029 \cdot \log \left( \frac{2 k_1 c_{S=} \cdot k_2 c_{S=x-1}}{i_d} + k_1 c_{S=} + k_2 c_{S=x-1} + i_d/2 \right). \quad (19)$$

In erster Annäherung kann  $c_{S=}$  gleich Null gesetzt werden und damit wird:

$$E_{1/2} = E_2^{\circ} - 0,029 \cdot \log \left( k_2 c_{S=x-1} + \frac{1}{2} \cdot k c_{S=x} \right). \quad (20)$$

Nach dieser Gleichung verschiebt sich das Halbstufenpotential mit steigender Polysulfidkonzentration merklich zu negativeren Werten, was qualitativ mit unserem experimentellen Befund im Einklang steht.

Bei momentaner Einstellung reversibler Dissoziationsgleichgewichte (14) müßten jedoch Polysulfidlösungen mit verschiedenen  $\bar{x}$ -Werten verschieden hohe Wellen geben, weil das gebildete  $S_{x-1}$  augenblicklich zu  $S_{x-2}$  und S weiter reagieren würde. Die Dissoziationskette würde bis zum Ende ablaufen und sämtliches Polysulfid an der Elektrodenoberfläche bis zum Sulfid durchreduziert werden. Unsere Vorstellungen bedürfen daher, um den Tatsachen gerecht zu werden, noch einer Ergänzung.

*γ) Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt langsamer als die Herandiffusion neuer Teilchen.*

(Die Stufenhöhe ist eine Funktion der Einstellgeschwindigkeit des Gleichgewichtes.)

Wie schon aus der anodischen Kurve zu schließen war, sind die Dissoziationen (14) in Wirklichkeit keine beliebig schnell verlaufenden

Vorgänge, sondern müssen *langsamer verlaufen als die Diffusion*, mit der die Teilchen zur Elektrode gelangen. In der Nähe der Elektrodenoberfläche wirken nun zwei Tendenzen gegeneinander. Durch die Elektrodenreaktion (15) wird  $c_s^\circ$  vermindert, während die Gleichgewichte (14)  $c_s^\circ$  immer wieder erhöhen werden. Wenn nun die Einstellung von (14) gegenüber der Herandiffusion neuer Teilchen der *langsamere* Vorgang ist, wird sie maßgebend sein für die Zahl der Schwefelatome, die der Reduktion wirklich zur Verfügung stehen und damit auch für den Stromfluß. Sind die Geschwindigkeiten der einzelnen Gleichgewichtseinstellungen (14) in Lösungen verschiedenen mittleren Sulfurierungsgrades ungefähr gleich, so müssen auch ihre polarographischen Stufen ungefähr gleich hoch sein bzw. sich wie die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten verhalten. Weiters ist  $c_s^\circ$ , infolge der geringeren Bildungsgeschwindigkeit des freien Schwefels, immer kleiner als dem Gleichgewicht (14) entspräche. Dieses Nachhinken kann durch eine Korrektur der Konstante  $K_{x-1}$  in (17) berücksichtigt werden. Wie ebenfalls aus (17) ersichtlich, verschiebt sich das Halbstufenpotential dadurch zu negativeren Potentialen. Tatsächlich ist auch das Halbstufenpotential der kathodischen Stufe mit zirka  $-1,3$  V wesentlich negativer als das Normalpotential des Elektrodenvorganges (15) mit  $-0,49$  V (gegen  $n\text{-H}_2/\text{H}^+$ -Elektrode).

Auf Grund der vorhergehenden Befunde und Überlegungen kann nun das Reaktionsgeschehen durch folgende Vorstellungen veranschaulicht werden. Ist die Diffusionszeit beträchtlich größer als die mittlere Lebensdauer aller verschiedenen sich im Gleichgewicht befindenden Teilchen, dann kann keine Komponente unverändert zur Elektrodenoberfläche wandern, weil auf dem Weg durch die Diffusionsschicht erneute Rekombination von S und  $\text{S}^=_{x-1}$  bzw. erneute Spaltung von  $\text{S}^=_{x-1}$  eintritt, wobei sich an jedem Ort der Schicht bei verschiedener Gesamtkonzentration das Dissoziationsgleichgewicht einstellt. An der Elektrodenoberfläche wird dieses durch die Reduktion des Schwefels gestört, um so mehr, als das Reduktionsprodukt  $\text{S}^=$  selbst Gleichgewichtspartner ist.

Als Reduktionsraum sei nun jener Raum bezeichnet, aus dem neugebildete S-Atome während ihrer mittleren Lebensdauer  $T_1$  (vgl. S. 1372) unmittelbar zur Elektrodenoberfläche gelangen können. Er ist durch eine im Abstand  $L_1$  von der Elektrode gedachte Fläche begrenzt, wobei  $L_1$  der mittlere Weg ist, den ein Schwefelteilchen in der Zeit  $T_1$  zurücklegen kann. Die oben abgeleiteten Gl. (17) bis (20) gelten nun für genügend schnelle Neueinstellung des Gleichgewichtes, das heißt dann, wenn die Bildung der reduzierbaren Komponente im Reduktionsraum schneller vor sich geht als die durch Diffusion erfolgende Einwanderung von Komplexen. Diese Gleichungen können daher unsere Stufe nur qualitativ beschreiben.

Im Falle der *Polysulfid*lösungen, in denen  $T_2$  größer als  $T_1$  (vgl. S. 1372) ist, gelangt eine größere Zahl von  $S^=_{x-}$ -Ionen durch Diffusion in den Reduktionsraum, als dort durch Dissoziation und darauffolgende Reduktion wieder verschwinden können; das heißt ein Teil von ihnen muß noch vor seinem Zerfall wieder aus diesem Raum fortwandern und wird durch andere  $S^=_{x-}$ -Ionen ersetzt, von denen derselbe Bruchteil das gleiche Schicksal erleidet. Der Grenzstrom ist daher kein reiner Diffusionsstrom, denn nur ein Bruchteil der die Elektrodenoberfläche erreichenden Polysulfidionen wird wirklich reduziert;  $c^{\circ}_{S^=_{x-}}$  wird daher niemals Null.

Für den dissoziierenden Anteil gilt in summa der Reduktionsvorgang (16), durch den  $c^{\circ}_{S^=_{x-1}}$  und  $c^{\circ}_{S^=}$  über die Gleichgewichtskonzentration erhöht werden. Die entstandenen Reaktionsprodukte wirken daher für abgespaltene Schwefelatome als Akzeptoren und entziehen diese der Reduktion; mit anderen Worten: das Gleichgewicht an der Elektrodenoberfläche wird durch die Reduktionsprodukte zugunsten einer kleineren Schwefelkonzentration verschoben. Außerdem wird  $c^{\circ}_{S^=_{x-1}}$  größer als in der Umgebung, weshalb das nach (14) gebildete  $S^=_{x-1}$ , das ja eine größere mittlere Lebensdauer als  $T_1$  besitzt, sehr bald aus dem Reduktionsraum abwandert und dadurch einer weiteren Reduktion entgeht.

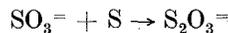
Auf Grund der vorhergehenden Überlegungen ist es verständlich, daß im Durchschnitt je vorhandenem  $S^=_{x-}$ -Ion *weniger* als ein Schwefelatom der Reduktion zur Verfügung steht und somit Lösungen verschiedenen mittleren Sulfurierungsgrades gleiche Stufenhöhen aufweisen können. Der Elektronenumsatz für jedes eingewogene  $Na_2S_x$ -Molekül muß *kleiner als 2* sein; das heißt, die Berechnung von  $n$  unter Verwendung des Diffusionskoeffizienten für das Sulfidion ist nicht statthaft (vgl. S. 1377). Die Wanderung der reduzierbaren Gleichgewichtskomponente muß also *schneller* erfolgen als die Diffusion der Sulfid- bzw. Polysulfidionen.

Für den freien Schwefel läßt sich diese schnelle Wanderung folgendermaßen verstehen: Durch den Reduktionsvorgang ist die nähere Umgebung der Elektrode relativ ärmer an *höheren* Polysulfiden als das Innere der Lösung. Dem Konzentrationsgefälle in der Diffusionsschicht ist also ein *Gefälle des mittleren Sulfurierungsgrades* überlagert. Wie sich leicht einsehen läßt, wird dadurch die Wanderungsgeschwindigkeit der Schwefelatome zusätzlich erhöht; sie wandern in Form aufeinanderfolgender Anlagerungen und Abspaltungen — nach Art der Protonensprungreaktion — über die verschiedenen Polysulfid- bzw. Sulfidionen von Orten höherer Sulfurierung — das heißt aus der *Lösung* — zu solchen niederer — das heißt zum *Reduktionsraum*.

Es bleibt nun noch der stufenerniedrigende Einfluß der Sulfid- und Sulfitionen zu erklären. Wie bereits erwähnt, ist die Stufenhöhe bestimmt durch die Diffusionsgeschwindigkeit des maßgebenden Komplexes zur Elektrode, die seiner Konzentration in der Lösung proportional ist, und durch die Einstellungsgeschwindigkeit des jeweiligen Komplexgleichgewichtes. Die Reaktionsgeschwindigkeit eines Systems wird dabei um so kleiner werden, je mehr es sich seiner Gleichgewichtslage nähert. Durch die Zugabe von  $\text{Na}_2\text{S}$  wird die Lage der Gleichgewichtskette (14) nach links verschoben, also zuungunsten von  $c_s$ . Dadurch wird die Tendenz, nach Entfernung des Schwefels durch den Elektrodenvorgang (15) das Gleichgewicht wieder einzustellen, vermindert und die Stufenhöhe wird sinken.

Da andererseits aus der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Lage des Gleichgewichtes geschlossen werden kann, ist aus dem polarographischen Verhalten der Polysulfidlösungen zu folgern, daß die Gleichgewichtskonzentration  $c_s$  für Lösungen mit verschiedenem mittlerem Sulfurierungsgrad größenordnungsmäßig gleich bleibt. Dies steht in Übereinstimmung mit den von Küster<sup>5</sup> aus Potentialmessungen berechneten Ergebnissen (siehe S. 1378).

Die stufenerniedrigende Wirkung der *Sulfitionen* ist als solche daher nicht auffallend. Eher könnte dies für den Umstand gelten, daß sich die Konzentration an freiem Schwefel nach einer so starken Beanspruchung des Gleichgewichtssystems nur so wenig verändert; denn mit einem einzigen  $\text{Na}_2\text{S}$ -Kristall wurden der Lösung Sulfitionen in zirka 100fachem Überschuß zugesetzt (vgl. Mitt. II<sup>2</sup>, Tabelle 4), womit sich der mittlere Sulfurierungsgrad der Disulfidlösungen auf zirka 1,01 verminderte. *Sulfid* war in den untersuchten Lösungen (vgl. Mitt. I<sup>1</sup>, Tabelle 5) ebenfalls in etwa 100facher Konzentration enthalten; seine Wirkung erklärt sich analog durch eine Verschiebung der Gleichgewichtslage.  $c_s$  ist nicht mehr allein durch Gl. (2) bestimmt, sondern es ist noch das Gleichgewicht



zu berücksichtigen.

### Zusammenfassung.

Natriumtetrasulfidlösungen verhalten sich an der Quecksilber-Tropfelektrode wie Natriumdisulfidlösungen; die Stufenhöhen äquimolarer Lösungen sind vergleichbar. Das Maximum beruht auf der Reduktion von freiem Schwefel; es ist auf einen ungleichmäßigen Adsorptionsfilm von Sulfitionen am Quecksilbertropfen zurückzuführen und zeigt bereits die geringsten Spuren freien Schwefels an. Aus der anodischen Stufe von Monosulfidlösungen wurde der Diffusionskoeffizient

des Sulfidions in 2 n NaOH berechnet. Die bei  $-0,58$  V liegende anodische Welle von Disulfidlösungen beruht gleichfalls auf der Bildung von HgS (nach vorhergehender Dissoziation der Polysulfidionen). Die getrennten anodischen Wellen deuten eine langsame Dissoziation der Polysulfidkomplexe an. Der kathodischen Polysulfidstufe liegt die Reduktion von Schwefel zugrunde. Die Gleichheit der Stufenhöhen äquimolarer Di- bzw. Tetrasulfidlösungen kann ebenfalls mit der langsamen Dissoziation der Polysulfidkomplexe erklärt werden.

Herrn Prof. Dr. *L. Ebert* und Frau Dr. *N. Konopik* danke ich für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse sowie für ihre hilfreiche Unterstützung bei deren Ausarbeitung.