

# Das Verhalten von Schlippleschem Salz an der Quecksilber-Tropfkathode.

Von

E. Werner und N. Konopik.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 5 Abbildungen.

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

Über die Reduzierbarkeit von in Natronlauge gelöstem *Schlippleschem* Salz (Sch. S.) an der Hg-Tropfkathode haben wir bereits kurz berichtet<sup>1</sup>. Zur Klärung des der Stufe zugrunde liegenden Reduktionsvorganges war schon damals Natriumdisulfid als Schwefelkomplex *ohne* Hetero-Zentralatom untersucht worden, das sich ebenfalls als polarographisch wirksam erwiesen hatte. Form und Lage der Disulfidstufen, verglichen mit den beim Sch. S. erhaltenen, ließen einen ähnlichen Reduktionsvorgang vermuten. Eingehende Studien über das Verhalten von Polysulfiden an der Hg-Tropfkathode haben zur Aufklärung der diesbezüglichen Reaktionsmechanismen geführt<sup>2, 3, 4</sup>. Analoge Untersuchungen an Sch. S. zeigten jedoch, daß seiner Welle ein besonderer Reduktionsvorgang zugrunde liegt. Im folgenden sollen die früheren Angaben über die Stufe des Sch. S. ergänzt bzw. erweitert werden.

## Experimentelles.

Für die Untersuchung stand ein von *R. Fiala*<sup>5</sup> dargestelltes Präparat zur Verfügung, das durch mehrfaches Umkristallisieren aus Wasser gereinigt wurde. Da die Kristalle im Exsikkator über  $\text{CaCl}_2$  verwittern, wurden sie in einem gut verschlossenen Pulverglas aufbewahrt.

*Analyse.* Es waren 4 Einwaagen erforderlich. — Der Na-Gehalt wurde

<sup>1</sup> *N. Konopik* und *E. Werner*, Mh. Chem. **81**, 1159 (1950).

<sup>2</sup> *E. Werner* und *N. Konopik*, Mh. Chem. **83**, 599 (1952).

<sup>3</sup> *N. Konopik* und *E. Werner*, Mh. Chem. **83**, 1187 (1952).

<sup>4</sup> *E. Werner*, Mh. Chem. **83**, 1369 (1952).

<sup>5</sup> *R. Fiala*, Dissertation Universität Wien, 1949.

nach Abrauchen mit HCl im Al-Block durch Titration des gebildeten NaCl mit  $\text{AgNO}_3$  und Dichlorfluoreszeïn als Indikator ermittelt<sup>6</sup>. — Zur Bestimmung von Sb wurde mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgeraucht, mit Wasser und HCl aufgenommen und mit  $\text{KMnO}_4$  titriert<sup>7</sup>. — Der Gehalt an Sulfidschwefel wurde durch Oxydation mit überschüssigem Jod und Rücktitration mit Thiosulfat gefunden<sup>7</sup>. — Um den Gesamtschwefel zu bestimmen, wurde in alkalischer Lösung mit Hypobromit oxydiert und das überschüssige Brom als Jod mit Thiosulfat ermittelt<sup>7</sup>. Hierbei geht die Oxydation bis zur Stufe des Sulfats und man findet, bei Berücksichtigung des bereits bekannten Sulfidschwefelgehaltes, 4 S-Atome für 1 Sb-Atom.

	Na	Sb	Sulfid-S	Gesamt-S	H <sub>2</sub> O (Diff. auf 100%)
Gew.-% gef. (Mittel) . . .	14,34	25,23	20,16	26,25	34,18
Ber. für $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ .	14,34	25,30	20,00	26,66	33,70

*Verwendete Lösungen:* Für jede Meßreihe wurde die konzentrierteste Lösung durch Einwaage hergestellt, ihr Sb-Gehalt durch Titration getestet und die kleineren Konzentrationen durch Verdünnen erhalten. Die Lösungen waren verhältnismäßig beständig; so zeigte eine 1,32 mmol Sch. S.-Lösung in 4 n  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  einmal sofort polarographiert, sodann 7 Stdn. stehengelassen — sei es im verschlossenen Meßkolben oder offen an der Luft oder über Hg an der Luft — und neuerlich aufgenommen, praktisch keine Abnahme der Diffusionsstromhöhe. Lösungen, die mehr als 10 Stdn. gestanden hatten, wurden nicht mehr verwendet, da der Diffusionsstrom nach einem Tag bereits merklich abnahm.

*Apparatur:* Bezüglich aller Einzelheiten wird auf Fußnote 2 verwiesen.

### 1. Aufnahmen in NaOH.

Sch. S. gibt in NaOH größerer Konzentration als 1,3 n eine wohl ausgeprägte Stufe (Abb. 1). Das Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  liegt bei zirka — 1,4 V und verschiebt sich mit steigender Sch. S.-Konzentration zu negativeren Potentialwerten<sup>8</sup> (vgl. Tabelle 1). Der Welle geht bei etwa — 0,9 V ein kleiner Maximumzacken voraus, der durch dieselben Zusätze wie das Maximum der Polysulfidlösungen unterdrückt werden kann, nämlich durch Campher,  $\text{Na}_2\text{S}$ , Methylrot und Thymolblau. Gelatine ist — im Gegensatz zur Aussage in Fußnote 1 — praktisch unwirksam. Die Stufe erstreckt sich über ein zu großes Potentialbereich,

<sup>6</sup> N. Konopik und R. Fiala, Österr. Chemiker-Ztg. 50, 10 (1949).

<sup>7</sup> N. Konopik und R. Fiala, Mh. Chem. 81, 497 (1950).

<sup>8</sup> In der 1. Mitt. (siehe Fußnote 1), S. 1160 und Fußnote 2 findet sich die entgegengesetzte Angabe, die sich auf *Bodenquecksilber* als Bezugselektrode bezieht und so auch zu Recht besteht. Da konz. Sch. S.-Lösungen sehr viel negativere Bodenpotentiale als verdünntere bewirken, erscheinen die Stufen konz. Lösungen, gegen Bodenquecksilber aufgenommen, bei positiveren Potentialwerten. — In dieser Arbeit beziehen sich alle Potentialangaben auf die *ges. Kalomelektrode*.

um nach der *Nernstschen* Gleichung ausgewertet werden zu können [vgl. Gl. (5), S. 1395]; das heißt der der Reduktion zugrunde liegende Vorgang ist als irreversibel anzusehen. Die Stufenhöhe ist zwischen 0,5 und 5 mmol der Konzentration an Sch. S. proportional (Tabelle 1 und Abb. 2). Bei größeren Konzentrationen wird die Stufe auseinandergezogen und zu niedrig. Erhöhung der Laugenkonzentration auf 2,4 n ändert nichts Wesentliches an Wellenform, Stufenhöhe und  $E_{1/2}$ . In 10 n NaOH ist Sch. S. nur mehr schwer löslich; die Aufnahme der ges. Lösung (zirka 0,1 mmol) wies ein  $E_{1/2}$  von  $-1,21$  V auf; die Stufe zeigte kein vorangehendes Maximum. Erniedrigung der Laugenkonzentration auf etwa 1 n verschiebt die Stufe zu negativeren Potentialwerten; an Stelle des sonst wohl

Tabelle 1.

Pol.	$c_{\text{Sch. S.}}$ (mmol)	$i_d$ (cm)	$E_{1/2}$ (V)
32/4	9,8	1920	— 1,54
35/1	5,03	1040	— 1,43
32/5	2,47	517	— 1,38
35/2	1,01	235	— 1,35
35/3	0,503	104	— 1,33

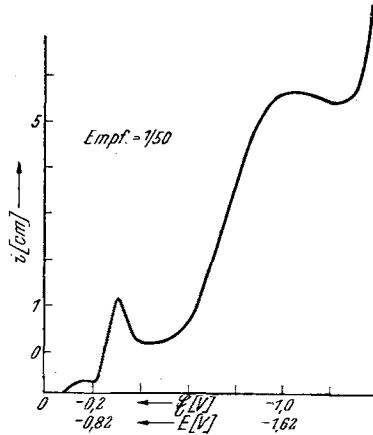


Abb. 1. Stufe von 1,0 mmol Sch. S. in 2 n NaOH. Die obere Potentialskala  $\mathcal{E}$  bezieht sich auf die experimentell benützte Cd, Hg; ges.  $\text{CdSO}_4$ -Bezugselektrode; die untere gilt gegen ges. K. E.

ausgebildeten Diffusionsstromplateaus ist dann nur noch ein mehr oder weniger deutlicher Knick knapp vor dem Stromanstieg des Grundelektrolyten zu beobachten.

## 2. Einfluß des Grundelektrolyten auf die Sch. S.-Stufe.

Die mit NaOH verschiedener Normalität erhaltenen Ergebnisse ließen eine pH-Abhängigkeit der Welle vermuten. Dies ist jedoch, wie aus Tabelle 2 hervorgeht, nicht der Fall. *Der Grenz-pH-Wert ist demnach nur durch die Beständigkeit des in dem verwendeten Grundelektrolyten gelösten Salzes gegeben.* So zersetzt sich Sch. S. in Acetatpufferlösungen (pH = 4,65) und in Phosphatpuffergemischen, deren pH 5,9 beträgt, bereits vollständig. In Neutralsalzlösungen ist Sch. S. im allgemeinen löslich, doch tritt in verd. Grundelektrolyten teilweise Zersetzung ein (über einer Lösung in 0,1 n NaCl war z. B. deutlich  $\text{H}_2\text{S}$ -Geruch wahrnehmbar). Bei der polarographischen Aufnahme erhält man mehr oder weniger gut ausgebildete Stufen. Das der Welle vorangehende Maximum

Tabelle 2.

Pol.	Grundlösung	pH	$c_{\text{Sch. S.}}$ (mmol)	$E_{1/2}$ (V)
35/2	2 n NaOH.....	14,3	1,01	— 1,35
55/5	2 n $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .....	12,0	1,06	— 1,30
54/4	2 n NaCl.....	7,0	1,10	— 1,34
56/5	0,1 n $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ....	12,0	0,76	— 1,57
62/3	0,15 m $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .	8,0	1,04	— 1,56
56/2	0,1 n NaCl.....	7,0	1,29	— 1,58

übersteigt in diesen Lösungen die Stufenhöhe oft recht beträchtlich und ähnelt darin dem Maximum von Polysulfidlösungen in NaCl-NaOH-Gemischen<sup>2</sup>. Es liegt bei  $-0,93$  V und läßt sich durch die bereits angeführten Substanzen dämpfen.

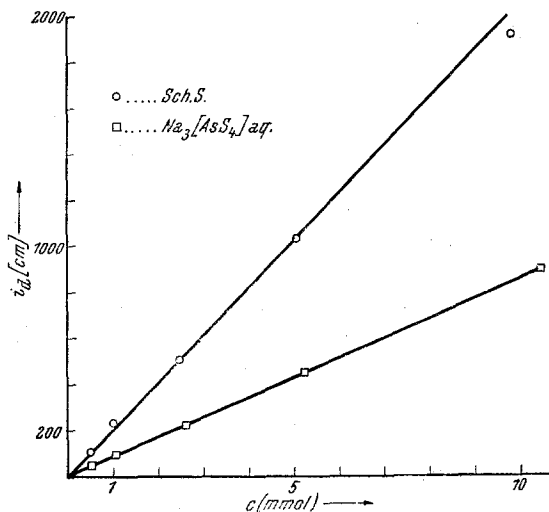


Abb. 2. Stufenhöhe in Abhängigkeit von der Konzentration in 2 n NaOH.

Aus Tabelle 2 ist deutlich ersichtlich, daß das Halbstufenpotential zwar nicht vom pH-Wert des Grundelektrolyten, wohl aber von dessen *Kationenkonzentration* abhängt. Tabelle 3 zeigt, daß auch die *Wertigkeit* der Kationen von Bedeutung ist. Mit steigender Kationenkonzentration der Lösung wird  $E_{1/2}$  zu weniger negativen Potentialen verschoben — ein weiterer Beweis für die Irreversibilität des der Stufe zugrunde liegenden Vorganges. Als besonders geeignete Grundelektrolyte, in denen gut ausgebildete Stufen erhalten werden konnten, erwiesen sich NaCl- und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösungen, wobei in letzteren sehr hohe Maxima auftreten. In anderen Grundlösungen, z. B. in 0,15 m  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und in 2 n LiCl

sind die Wellen wegen des häufig unregelmäßigen Diffusionsstromes nur schwierig auszuwerten. In einem Gemisch von 0,5 n  $\text{NH}_3$  und 0,5 n  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wird die Welle so weit nach links verschoben, daß ihr Beginn bereits in das Gebiet des Maximums fällt, das in diesem Medium ziemlich breit ist. Auf Zusatz von wenig Campher wird das Maximum verkleinert und die vollständige Welle, deren  $E_{1/2}$  bei  $-1,17$  V liegt, kommt zum Vorschein (Abb. 3).

Als Grundelektrolyt mit mehrwertigem Kation erwies sich nur 0,2 m  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  als geeignet, das die  $E_{1/2}$ -Werte zu wesentlich positiveren Potentialen verschiebt. In ges.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  erhält man wohl eine gut ausgebildete Welle, der ein Maximum mit halber Stufenhöhe vorangeht, doch ist die Löslichkeit von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  offenbar zu gering, um den Einfluß der Wertigkeit zu zeigen. Ein Übergang zu Leitsalzlösungen mit 3wertigem Kation war nicht möglich, da diese entweder infolge Hydrolyse ein zu geringes pH haben oder aber sich mit Sch. S. zu gefärbten Niederschlägen umsetzen. Tief gefärbte schwer lösliche Salze der Thioantimonsäure sind bekannt<sup>9</sup>.

Die Wertigkeit des Anions der Grundlösung hat auf das Halbstufenpotential der Welle keinen Einfluß. Verwendet wurden folgende Leitsalzlösungen: 0,15 m  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; 0,3 m  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ; 0,5 m  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; 2 m  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 1 m  $\text{Na}_2\text{S}$ . In allen Lösungen, mit Ausnahme der von  $\text{Na}_2\text{S}$ , gibt Sch. S. wohl

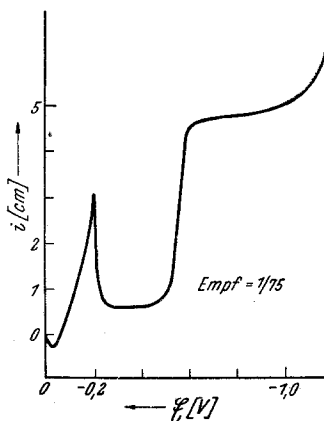


Abb. 3. Stufe von 1,13 mmol Sch. S. in 0,5 n  $\text{NH}_3$  und 0,5 n  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 0,02% Campher.

Tabelle 3.

Pol.	Grundlösung	<sup>c</sup> Sch. S. (mmol)	$E_{1/2}$ (V)
54/4	2 n NaCl .....	1,10	— 1,34
54/8	0,5 n NaCl .....	1,08	— 1,49
56/2	0,1 n NaCl .....	1,29	— 1,58
55/5	2 n $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .....	1,06	— 1,30
56/5	0,1 n $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .....	0,76	— 1,57
59/8	0,5 n $\text{NH}_3$ ; 0,5 n $\text{NH}_4\text{Cl}$ .....	1,17	— 1,20
77/6	0,5 n $\text{NH}_3$ ; 0,5 n $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 0,02% Campher .	1,13	— 1,17
57/2	Ges. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .....	0,82	— 1,41
57/7	0,2 m $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .....	1,07	— 1,24

<sup>9</sup> a) F. Kirchof, Z. anorg. allg. Chem. 112, 68 (1920). — b) A. Langhans, Z. analyt. Chem. 60, 91 (1921).

ausgeprägte Stufen mit sehr gut entwickeltem Diffusionsstrom. Die Stufenhöhe in den einzelnen Lösungen ist oft sehr verschieden, doch wurde diese Erscheinung nicht weiter untersucht. In  $\text{Na}_2\text{S}$  als Grundelektrolyt erhält man keinen gut ausgebildeten und horizontal verlaufenden Diffusionsstrom, sondern dieser steigt allmählich unter einem Winkel von zirka  $40^\circ$  an, so daß die Welle zu einem Knick deformiert wird.

### 3. Zur Deutung der Sch. S.-Stufe.

#### a) Schwefel als reduzierbarer Bestandteil.

Aus dem Auftreten eines Schwefelmaximums bei  $-0,9\text{ V}$  muß man schließen, daß Sch. S.-Lösungen endliche, wenn auch unter Um-

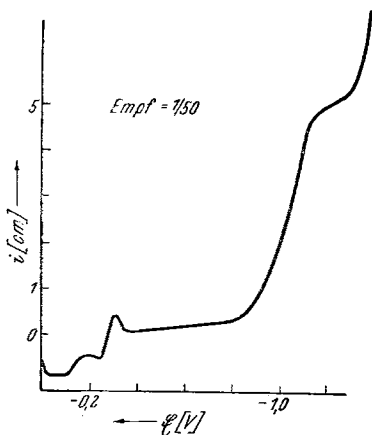


Abb. 4. Stufe von 2,61 mmol Natriumthioarsenat in 2 n NaOH.

ständen sehr geringe Mengen *elementaren Schwefels* enthalten, die nur durch Dissoziation aus dem Thioantimonation entstanden sein können. Dieser Schwefel ist im Komplex entweder koordinativ an das Zentralatom oder auch polysulfidartig an einen Sulfidschwefel gebunden anzunehmen. Besonders im zweiten Falle wäre eine relativ leichte Abspaltbarkeit eines S-Atoms und damit eine den Polysulfiden analoge Welle zu erwarten. Wie bereits mitgeteilt<sup>1</sup>, gibt das dem Sch. S. analoge Natriumthioarsenat in NaOH an der Hg-Tropfkathode gleichartige Stufen (Abb. 2 und 4). Da aber weder 3-

noch 5wertiges Arsen, unter gleichen Bedingungen aufgenommen, reduzierbar ist, war es naheliegend, die beobachtete Stufe dem Schwefel zuzuschreiben.

Um die Abspaltbarkeit von Schwefel aus verschiedenen S-haltigen Anionen zu prüfen, wurden Kristalle von Disulfid, von Sch. S. sowie von Thioarsenat 75 Min. mit siedendem Pyridin extrahiert, der Pyridinextrakt nach *G. Proske*<sup>10</sup> mit einer Acetatpufferlösung versetzt und der S-Gehalt polarographisch bestimmt. Aus den beiden Thiosalzen konnten im Gegensatz zu Disulfid nur sehr geringe Mengen Schwefel, kaum oberhalb der sicheren Erfassungsgrenze, mit Pyridin entfernt werden (Tabelle 4). Dieser liegt somit in diesen Komplexen *wesentlich fester* gebunden vor — was für *koordinative* Bindung an das Zentralatom spricht —, und eine auf S zurückgehende Stufe wäre daher erst bei einem

<sup>10</sup> Angew. Chem. **53**, 550 (1940); **59**, 122 (1947).

negativeren Potential als dem der Polysulfidwelle zu erwarten. Die Sch. S.-Stufe kann daher nicht dem Schwefel zugeordnet werden.

b) Antimon als reduzierbarer Bestandteil.

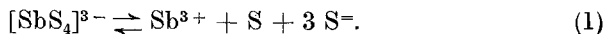
Die Annahme koordinativ gebundenen neutralen Schwefels bedeutet gleichzeitig, daß in Sch. S.-Lösungen 3wertiges Antimon vorliegt. Dies ist offenbar nicht ungewöhnlich, da Sb gegenüber S nur selten 5wertig auftritt.

So hat reines  $Sb_2S_5$  einen sehr beschränkten Existenzbereich und kann nur unter ganz bestimmten Bedingungen aus Sb(V)-haltigen Lösungen abgetrennt werden<sup>11</sup>. In bezug auf die Thioalze von Sb(V) schrieb *Kirchhof*<sup>9a</sup> bereits im Jahre 1920: „Die Thioantimonate ergeben sich somit als teilweise Polysulfide des 3wertigen und nicht, wie bisher angenommen wurde, als einfache Sulfide des 5wertigen Antimons.“

Da Stufenhöhe und Halbstufenpotential vom pH der Lösung unabhängig sind, kann es sich nicht um eine durch die gleichzeitige Anwesenheit von SH-Gruppen und Sb verursachte katalytische Wasserstoffwelle handeln<sup>12</sup>.

Die polarographische Stufe von Sch. S.-Lösungen ist daher der direkten Reduktion von 3wertigem Sb zuzuschreiben. In dieser Auffassung wurden wir durch die bereits mitgeteilte Beobachtung<sup>1</sup> bestärkt, daß  $Sb_2O_3$  und Sch. S. — in an Sb äquivalenten Konzentrationen in NaOH gelöst — gleiche Stufenhöhen besitzen (vgl. Abb. 5). Dieser Befund ist allerdings nicht spezifisch, da bei manchen 3wertigen Sb-Verbindungen infolge der verschiedenen Diffusions- und Dissoziationsgeschwindigkeiten der Komplexe eine solche Gleichheit nicht besteht.

Auf Grund dieser Überlegungen kann man für das Thioantimonation grundsätzlich folgende Dissoziation annehmen:



Damit soll nichts darüber ausgesagt werden, ob und inwieweit neben diesem Gleichgewicht noch andere Vorgänge verlaufen. Durch das

<sup>11</sup> *Gmelins* Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Bd. Antimon, S. 534, Syst.-Nr. 18, Teil B/3. Clausthal-Zellerfeld. 1949.

<sup>12</sup> Solche Wellen sind in Lösungen von Eiweißstoffen, die SH-Gruppen enthalten, und besonders am Beispiel des Cysteins untersucht worden; sie werden dort durch Co-Ionen hervorgerufen. Der Diffusionsstrom ist der Metallionenkonzentration proportional (*I. M. Kolthoff* und *J. J. Lingane*, Polarography, Int. Publ. Inc., N. Y., 1946, S. 405).

Tabelle 4.

Salz	% Gesamt-S im Extrakt
$Na_2S_2$ .....	46,47
$Na_3SbS_4 \cdot 9 H_2O$ ....	0,04
$Na_3AsS_4 \cdot 8 H_2O$ ....	0,9

Dissoziationsgleichgewicht (1) werden in gleicher Menge 3wertiges Sb und freier Schwefel gebildet; da aber das — auf die Normal- $H_2/H^+$ -Elektrode bezogene — Normalpotential  $Sb/Sb^{3+}$  mit  $+0,25$  V viel positiver als das des Schwefels ( $-0,49$  V) liegt, muß auch die Antimonstufe bei einem positiveren Potential aufscheinen. Das Polarogramm des Sch. S. zeigt jedoch nur eine einzige Welle, die daher folgerichtig nur dem 3wertigen Sb zugeschrieben werden kann, während die Reduktion des freien Schwefels erst bei zirka  $-2,1$  V zu erwarten wäre. Dies ist in Übereinstimmung mit der aus den Extraktionsversuchen gezogenen Schlußfolgerung, daß eine eventuelle Schwefelstufe des Sch. S. negativer als bei den Polysulfiden liegen müsse.

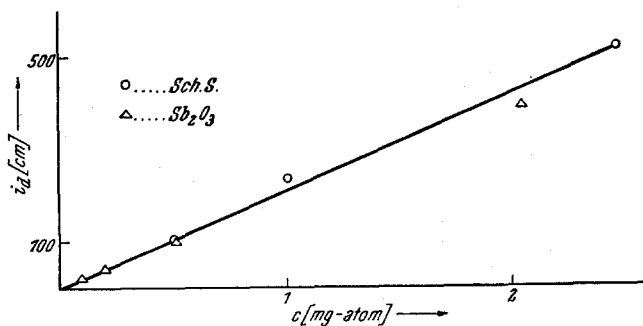


Abb. 5. Vergleich der Stufenhöhen von Sch. S. und  $Sb_2O_3$ .

Ist die Auffassung, daß die Stufe des Sch. S. auf eine Reduktion von 3wertigem Sb zurückgeht, richtig, dann müssen je Sch. S.-Molekül drei Elektronen umgesetzt werden. Dies wurde durch Bestimmung des molekularen Elektronenumsatzes nach der Methode von *G. A. Gilbert* und *E. K. Rideal*<sup>13</sup> überprüft und bestätigt.

Die Methode beruht darauf, daß bei Verwendung genügend kleiner Lösungsvolumina die an der Tropfelektrode reduzierten Substanzmengen bereits eine merkliche Abnahme der Konzentration der Lösung an reduzierbarer Substanz bewirken. Sie besitzt den Vorteil, daß keine eigene Einrichtung benötigt wird, daß vielmehr mit der gewöhnlichen polarographischen Apparatur gearbeitet werden kann. An die Stelle der sonst verwendeten Elektrolysenzelle tritt ein Glasröhrchen (innerer Durchmesser zirka 7 mm), das mit seinem unteren Ende in Hg taucht, welches sich am Boden einer Kristallisierschale befindet. Dadurch wird erreicht, daß das Niveau des Bodenquecksilbers, das als Anode dient, auch nach mehrstündiger Elektrolyse praktisch unverändert bleibt. Das obere Ende des Glasrohres steckt in einem durchbohrten Gummistopfen, der mit einer Klammer festgehalten wird. In dieses Röhrchen wurde, mittels einer aus einem Kapillarrohr selbst ver-

<sup>13</sup> Trans. Faraday Soc. 47, 396 (1951).



fertigten und geeichten Pipette, ein genau abgemessenes Volumen der Lösung gefüllt und durch ein feines Haarröhrchen zirka 3 Min. lang  $N_2$  durchgeleitet. Dann wurde die Kapillare in das Röhrchen eingeführt und so befestigt, daß sie, ohne die Wand zu berühren, frei in der Lösung schwebte. Nun wurde ein Polarogramm der Lösung aufgenommen, anschließend die Lösung im Potentialbereich des Diffusionsstromplateaus der erhaltenen Welle elektrolysiert und in verschiedenen Zeitabständen die Abnahme der Stufenhöhe durch polarographische Aufnahmen bestimmt. Bei der Auswertung der Meßergebnisse ist zu beachten, daß die Elektrolyse während der Registrierung der polarographischen Kurve unterbrochen werden muß; die Elektrolysendauer  $t$  ist daher um diesen Betrag zu korrigieren. Die Berechnung des molekularen Elektronenumsatzes  $n$  erfolgt nach

$$d(\log i_d)/dt = -K_2/(2,3 \cdot n \cdot F \cdot v \cdot K_1)$$

( $i_d$  ist die auf volle Galvanometerempfindlichkeit umgerechnete Stufenhöhe in beliebigen Einheiten,  $K_2$  der einer Wellenhöhe von 1 cm entsprechende Diffusionsstrom in A [hier gleich  $3,12 \cdot 10^{-8}$ ],  $v$  das Volumen der Lösung in Litern,  $F$  die Faraday-Konstante und  $K_1$  die einer Wellenhöhe von 1 cm entsprechende Konzentration an reduzierbarer Substanz). Die Tropfzeit in 1 n NaOH betrug 4,65 Sek., woraus sich  $m^{2/3} \cdot t^{1/6} = 1,693 \text{ mg}^{2/3} \cdot \text{sec.}^{-1/2}$  berechnet. In einer 0,2 n NaCl-Lösung, die als Grundelektrolyt für  $CdSO_4$  verwendet wurde, war  $t = 3,72$  Sek. und  $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$  somit  $1,594 \text{ mg}^{2/3} \cdot \text{sec.}^{-1/2}$ .

Die Methode wurde an  $CdSO_4$  in 0,2 n NaCl getestet, wobei für  $n$  gleich 1,84 gefunden wurde. Ein wichtiger und beachtlicher Unsicherheitsfaktor liegt darin, daß das gebildete und mit dem fallenden Tropfen zur Anode gelangte Reduktionsprodukt von dort wieder in Lösung gehen kann, wodurch die Abnahme der Stufenhöhe verringert und ein höherer Elektronenumsatz vorgetäuscht wird. Dies wurde an einer alkalischen Bleinitratlösung tatsächlich beobachtet. Nach länger dauernder Elektrolyse wird die Konzentrationsabnahme immer kleiner und strebt offenbar einem stationären Gleichgewichtswert zu, indem an der Kathode genau soviel Substanz abgeschieden als anodisch wieder aufgelöst wird. Aber auch bei Auswertung nur der beiden ersten Bleistufen erhält man einen erheblich zu hohen  $n$ -Wert, nämlich 3,40. Da auch in den anderen Fällen beobachtet wurde, daß die letzte Stufe relativ zu hohe Ergebnisse liefert, empfiehlt es sich, mit einer äußeren Bezugsanode zu arbeiten.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 5 und 6 verzeichnet. In Tabelle 6 ist zum Vergleich der für die  $Pb^{2+}$ - bzw.  $Cd^{2+}$ -Ionenlösung aus der *Ilkovič*-Gleichung ermittelte Elektronenumsatz mitangeführt.

Aus den Versuchen ergab sich, daß bei der polarographischen Reduktion von Sch. S. drei Elektronen umgesetzt werden.

Nach Beendigung der Versuche war an der Stelle, wo die Hg-Tropfen auffielen, ein dunkelgrauer Fleck zu sehen, der sich in 15%iger  $HNO_3$  ( $d = 1,09$ ) auflöste und daher kein  $HgS$ , sondern nur Antimon sein konnte. — Um die Abscheidung von Antimon direkt nachzuweisen,

Tabelle 5.

Pol.	Zusammensetzung der Lösung	T (°C)	$i_d$ (cm)	$\log i_d$	t (min)
133	2,05 mmol CdSO <sub>4</sub> ; 0,2 n NaCl . . . . .	21,2	307	2,487	0
			262	2,418	30
			212	2,326	68
			160	2,204	127
134	1,69 mmol Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; 2 n NaOH . . . . .	20,8	280	2,447	0
			255	2,406	29
			218	2,338	97
			197	2,294	169
135	1,37 mmol Sch. S.; 2 n NaOH . . . . .	21,8	371	2,569	0
			289	2,461	42
			189	2,276	126
			127	2,104	205
136	1,77 mmol Sch. S.; 2 n NaOH . . . . .	21,5	550	2,740	0
			440	2,643	31
			368	2,566	58
			341	2,533	78

Tabelle 6.

Pol.	Substanz	Vol. (ml)	$D \cdot 10^6$ (cm <sup>2</sup> · sec <sup>-1</sup> )	$(i_d)^{25}$	$K_1 \cdot 10^6$	$\frac{d \log i_d}{dt} \cdot 10^5$	n
133	Cd <sup>2+</sup> . . . . .	0,306	—	—	6,67	3,77	1,84
133	Cd <sup>2+</sup> . . . . .	—	7,2	10,1	—	—	1,91
134	Pb <sup>2+</sup> . . . . .	0,30	—	—	6,04	2,42	3,20
134	Pb <sup>2+</sup> . . . . .	—	8,9	9,3	—	—	1,80
135	[SbS <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup> . . . . .	0,306	—	—	3,69	4,00	3,12
136	[SbS <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup> . . . . .	0,306	—	—	3,22	5,13	2,78

wurde eine Sch. S.-Lösung in einer nach *J. J. Lingane*<sup>14a</sup> und *R. Pasternak*<sup>14b</sup> gebauten Apparatur mit gerührter Hg-Kathode bei konstant gehaltenem Kathodenpotential (−1,6 V) elektrolysiert.

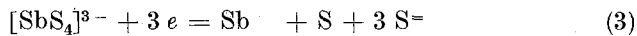
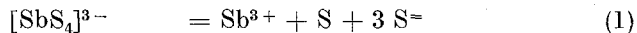
Die durch die Elektrolysenzelle geflossene Strommenge war auffallend hoch und würde etwa einer 10-Elektronenreduktion entsprechen. Dieser Wert ist ganz unwahrscheinlich und stimmt auch mit dem polarographischen Verhalten nicht überein. Die Strommenge wurde sowohl durch ein in den Stromkreis geschaltetes Silbertitrationscoulometer bestimmt, als auch aus den in Intervallen von je 10 Min. abgelesenen Stromstärken annähernd berechnet. Vielleicht ist die Erklärung für die zu hohen Werte in folgendem zu suchen: Die Hg-Oberfläche hatte sich sehr bald mit einer dunkelgrauen Schicht überzogen und wurde trotz kräftiger Rührung nicht mehr blank. Wir hatten es daher nicht mehr mit einer reinen Hg-Elektrode zu tun, wodurch vermutlich die Überspannung des Wasserstoffs vermindert und dieser neben

<sup>14</sup> a) Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **16**, 147 (1944); Disc. Faraday Soc. **1**, 203 (1947). — b) Helv. chim. Acta **31**, 772 (1948).

Antimon abgeschieden wurde. Ein Aufsteigen von Gasblasen konnte allerdings wegen der starken Rührung nicht beobachtet werden.

Nach Abbruch der Reduktion wurde die reduzierte Lösung vom Kathodenquecksilber abgetrennt und sowohl Lösung als auch Quecksilber auf Sb untersucht. Die Lösung wurde mit konz.  $H_2SO_4$  abgeraucht, etwa 2 n an HCl gemacht und nach Zugabe von KBr mit 0,01 n  $KBrO_3$  amperometrisch titriert<sup>15</sup>. Nur noch 8,8% der eingesetzten Sb-Menge wurden in der Lösung gefunden. Das Kathodenquecksilber wurde mit 15%iger  $HNO_3$  geschüttelt, die salpetersaure Lösung mit Schwefelsäure abgeraucht, verdünnt und  $Sb_2S_3$  nach üblichen Methoden abgetrennt. Dieses wurde wie die Lösung weiter verarbeitet und Antimon durch amperometrische Titration bestimmt<sup>15</sup>. 89,1% des eingesetzten Antimons wurden im Kathodenquecksilber wiedergefunden.

Für den der Sch. S.-Stufe zugrunde liegenden Vorgang ergeben sich somit die Gl. (1) bis (3):



Daraus folgt für das Potential der Tropfelektrode, wenn die Aktivität des abgeschiedenen Antimons (praktisch unlöslich in Hg) als konstant angesehen wird:

$$E_{T.E.} = E^\circ - 0,020 \cdot \log \frac{(c_{S^-}^\circ)^3 \cdot c_S^\circ}{c_{Sch. S.}^\circ} \quad (4)$$

$E^\circ$  ist das Normalpotential von Reaktion (3), in dem die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation (1) bereits enthalten ist, und  $c_{Sch. S.}^\circ$  ist die Konzentration des Thioantimonations an der Tropfenoberfläche. Nach den üblichen Überlegungen ergibt sich:

$$\begin{aligned} c_{Sch. S.}^\circ &= (i_d - i)/k; \\ c_{S^-}^\circ &= c_{S=} + 3 i/k_1; \\ c_S^\circ &= c_S + i/k_2. \end{aligned}$$

$c_{S=}$  und  $c_S$  sind die im Gleichgewicht im Inneren der Lösung vorhandenen Konzentrationen an Sulfidion und freiem Schwefel; sie sind verschwindend klein und können daher vernachlässigt werden. In (4) eingesetzt, erhält man nun:

$$E_{T.E.} = E^\circ - 0,020 \cdot \log \frac{3k}{k_1 \cdot k_2} - 0,020 \cdot \log \frac{i^2}{(i_d - i)} \quad (5)$$

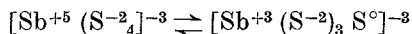
Daraus ergibt sich für  $E_{1/2}$  mit  $i = i_d/2$ , wenn man die konstanten Glieder zu  $E_1^\circ$  zusammenfaßt:

$$E_{1/2} = E_1^\circ - 0,020 \cdot \log (i_d/2). \quad (6)$$

<sup>15</sup> Die Titrationsen wurden nach Österr. Chemiker-Ztg. 52, 205 (1951) in dankenswerter Weise von K. Szlaczka ausgeführt.

In einem Gemisch aus 0,5 n  $\text{NH}_3$  und 0,5 n  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gibt Sch. S. (nach Zusatz von etwas Campher) eine gut ausgebildete *steile* Stufe, deren  $E_{1/2}$  *positiver* als in allen anderen untersuchten Grundlösungen liegt (siehe S. 1389). Es ist daher anzunehmen, daß der Reduktionsvorgang in diesem Medium am ehesten reversibel verläuft. Um dies zu prüfen, wurde für die in Abb. 3 wiedergegebene Stufe in einem Diagramm  $E$  gegen  $\log \frac{i^2}{(i_d - i)}$  aufgetragen<sup>16</sup>. Man erhält eine Gerade, deren Steigung 30 mV beträgt; das heißt, auch in diesem Medium ist der Bruttoelektrodenvorgang (3) noch als irreversibel anzusehen. Die Berechnung des Halbstufenpotentials erfolgte jedoch unter der Voraussetzung, daß der Gesamtvorgang reversibel verläuft und kann daher nur qualitativ richtig sein. Immerhin ergibt sie mit steigender Sch. S.-Konzentration eine Verschiebung der Welle zu negativeren Potentialen, was mit den experimentellen Ergebnissen im Einklang steht. Das der Stufe vorausgehende Maximum wird wie bei den Polysulfidlösungen durch freien Schwefel verursacht. Nachdem in Lösungen von Sch. S. aber wesentlich weniger Schwefel im Gleichgewicht vorhanden ist als etwa in  $\text{Na}_2\text{S}_2$ -Lösungen, ist auch das Maximum viel niedriger.

Die Ergebnisse der polarographischen Untersuchung von *Schlippeschem* Salz zeigen, daß man über die Wertigkeit von Zentralatomen in Schwefel enthaltenden Komplexen zunächst nichts aussagen kann. So läßt z. B. die jodometrische Bestimmung des Sulfidschwefels (siehe S. 1386), nach der im Sch. S. je Sb-Atom nur 3 Sulfidschwefel gefunden werden, keine Entscheidung darüber zu, ob dabei Sb(V) aus KJ-Lösung 2 J in Freiheit setzt und so einen geringeren Jodverbrauch vortäuscht oder ob das Thioantimonation 3wertiges Antimon und tatsächlich nur 3 Sulfidschwefel enthält. Im festen Zustand sind, wie vor kurzem ausgeführte röntgenographische Untersuchungen gezeigt haben<sup>17</sup>, alle 4 S-Atome gleichwertig. Ob beim Übergang des Ions vom Kristall in die Lösung ein *innerer Redoxvorgang* im Ion:



stattfindet, wäre vielleicht durch Untersuchung der Röntgenfluoreszenzstrahlung zu entscheiden, wie sie kürzlich von A. Faessler und M. Goehring<sup>18</sup> für Schwefelsauerstoffverbindungen herangezogen wurde. Man könnte damit sowohl die (mittlere) Wertigkeit des Antimons als auch die Wertigkeiten der S-Atome überprüfen. Sollten auch hierbei, wie

<sup>16</sup> In Fußnote 1, S. 1161, wurde in Unkenntnis des Reduktionsvorganges die reziproke Steigung aus einem  $E$  gegen  $\log i/(i_d - i)$ -Diagramm ermittelt.

<sup>17</sup> A. Grund und A. Preisinger, Anz. Österr. Akad. Wiss., math.-naturw. Kl. 1951, 42.

<sup>18</sup> Naturwiss. 39, 169 (1952).

dies die Autoren an einigen Schwermetallpolysulfiden festgestellt haben, alle S-Atome gleichwertig gefunden werden, so müßte man wohl Resonanz zwischen mesomeren Strukturen der oben angedeuteten Art annehmen, an denen alle S-Atome in untereinander gleichartiger Weise teilhaben.

Wenn man also auch heute noch nicht in der Lage ist, exaktere Angaben zu machen, so hat es auf Grund unserer Ergebnisse doch zunächst nur formale Bedeutung, einem Zentralatom und damit auch den einzelnen Liganden in einem Schwefelkomplex<sup>1</sup> bestimmte diskrete Valenzen zuzuordnen.

### Zusammenfassung.

*Schlipfesches* Salz ist an der Quecksilber-Tropfelektrode reduzierbar; die Stufenhöhe ist der Konzentration in der Lösung proportional. Das Halbstufenpotential verschiebt sich mit steigender Sch. S.-Konzentration und abnehmender Kationenstärke der Lösung zu negativeren Potentialen; von der Wasserstoffionenkonzentration ist es unabhängig. Die Stromspannungskurve enthält das auf Anwesenheit von Schwefel beruhende Maximum. Experimentell konnte gezeigt werden, daß am Reduktionsvorgang je Formelumsatz drei Elektronen beteiligt sind. Ferner konnte elementares Antimon als Reduktionsprodukt analytisch bestimmt werden. Somit scheint bewiesen zu sein, daß in Lösungen von Sch. S. 3wertiges Antimon vorliegt.