

Die kleine Zersetzungsgeschwindigkeit (6,5%/Std.), die wir früher ohne Chinonzusatz erhalten haben, kann nicht reproduziert werden. Ein gut gereinigtes Cyclohexen zeigt vielmehr ein durchaus normales Verhalten. Die Zunahme der Geschwindigkeit bei Gegenwart von Chinon, die wir schon früher festgestellt haben, wird allerdings bestätigt. Die Verhältnisse sind ähnlich den in Toluollösung vorliegenden. Neben der Hemmung durch Benzochinon in einer Reihe von Lösungsmitteln gibt es also andere Systeme, in denen das Chinon einen gegenteiligen Effekt, nämlich einen zusätzlichen Peroxydumsatz hervorruft. Die hier mitgeteilten Zahlen zeigen, daß diese Zunahme der Zersetzungsgeschwindigkeit in erster Näherung der Wurzel aus der Chinonkonzentration proportional ist.

Das Verhalten von Natriumchlorit an der Quecksilbertropfkathode.

(Kurze Mitteilung.)

Von

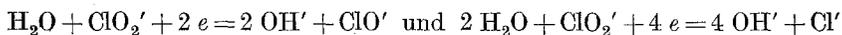
N. Konopik.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 18. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 31. Jan. 1952.)

Bei dem großen technischen Interesse von Natriumchlorit besteht Bedarf an einer sauberen chemischen oder physikalisch-chemischen, analytischen Methode, die es gestattet, Chlorit neben Chlor anderer Wertigkeitsstufen in Lösung *spezifisch* und, wenn möglich, *quantitativ* zu erfassen. Da sich Chlorit bereits in schwach saurer Lösung zu Chlordioxyd zersetzt, kommen nur neutrale bzw. alkalische Lösungen in Frage. Es wurde versucht, diese Lücke auf *polarographischem Wege* zu füllen.

Über das polarographische Verhalten von Chlorit konnte in der Literatur *nichts* gefunden werden; von Chlorat ist bekannt, daß es an der Hg-Tropfkathode nicht reduzierbar ist. Die Reduktionspotentiale der beiden möglichen Halbketten



berechnen sich für In Lösungen zu +0,59 und +0,76 V (geg. n-Wasserstoffelektrode). Diese Zahlen allein besagen natürlich für das polarographische Verhalten nichts; so sollte Chlorat, das bekanntlich sehr schwer reduzierbar ist, das heißt eine hohe Überspannung erfordert, in In NaOH bei einem Potential von nur +0,35 V (geg. n H₂/H⁺-E.) zu Chlorit reduziert werden.

Aufnahmen von NaClO₂ (Präparat Degussa) in In NaOH als Grundelektrolyt gaben bei etwa -1,0 V gegen die ges. Kalomelektrode

(K. E.) eine Stufe mit wohlausgebildetem Diffusionsstrom. Im Verlaufe weiterer Aufnahmen zeigte diese Stufe einige Besonderheiten, auf die hier kurz eingegangen werden soll und die in einer ausführlichen Veröffentlichung in dieser Zeitschrift zusammengefaßt werden sollen.

Insgesamt wurden bisher drei Präparate von Natriumchlorit verschiedener Herkunft (2 Degussa-Präparate, 1 I. G.-Präparat 1944) untersucht. Alle zeigten in 1 n NaOH eine Welle bei $-1,0$ V geg. ges. K. E., deren Höhe dem verschiedenen Natriumchloritgehalt der Präparate (durchschnittlich 80%) entsprach. Da, wie wir feststellen konnten, die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Chlorit und Sulfit in diesen alkalischen Lösungen sehr gering ist, wurde stets 0,1 n Na_2SO_3 zum Entfernen des Luftsauerstoffs verwendet. Zerstört man das ClO_2' -Ion mit schwefeliger Säure, verkoacht den Überschuß SO_2 , macht alkalisch und nimmt neuerlich auf, so erhält man keine Stufe mehr. Diese ist also an das Chlorit ion gebunden.

Für die *Konzentrationsabhängigkeit* ergab sich in 1 n NaOH keine lineare Beziehung, doch ist die Stufenhöhe eine eindeutig reproduzierbare Funktion der Chloritkonzentration; noch 10^{-6} m NaClO_2 -Lösungen geben eine ausgeprägte Stufe. Das Halbwellenpotential $E_{1/2}$ verschiebt sich mit kleineren Konzentrationen an Chlorit zu positiveren Werten. Die Stufenhöhe, verglichen mit einer äquivalenten Bleistufe in NaOH, würde einer 1-Elektronenreduktion entsprechen. Die Gültigkeit der *Ilkovic*-Gleichung wird noch geprüft werden. Die reziproke Steigung im $\log i/(i_a - i)$ gegen E -Diagramm beträgt im Mittel 80 mV; der Vorgang ist daher als irreversibel anzusehen. — Chloridionen üben keinen Einfluß auf die Stufe aus (in den Präparaten ist etwa 10% NaCl enthalten; auch weiterer Zusatz von KCl bleibt sowohl auf die Stufenhöhe wie auf $E_{1/2}$ praktisch ohne Wirksamkeit). Zusatz von Chlorat (die Präparate sind chloratfrei) bewirkt ebenfalls keine Veränderung der Stufe. Der Einfluß von Hypochlorit (in den Präparaten nicht vorhanden), das in alkalischer Lösung mit Chlorit reagiert¹ und selbst polarographisch wirksam ist², wurde noch nicht untersucht. — Während also die Gesamtionenstärke nur geringe Wirkung auf die Stufe zeigt (KCl-Zusätze!), ergab sich eine Abhängigkeit sowohl der Stufenhöhe als auch des $E_{1/2}$ von der H-Ionenkonzentration³, in dem Sinne, daß die Stufenhöhe zwischen pH = 14 und pH = 15 ein stark ausgeprägtes *Maximum* erreicht, wobei sie nach niederen und höheren pH-Werten enorm absinkt. Das Halbstufenpotential scheint im Maximalbereich der Stufenhöhe seine relativ positivsten Werte zu durchlaufen. Der Befund deutet darauf hin, daß offenbar

¹ F. Förster und P. Dolch, Z. Elektrochem. **23**, 137 (1917).

² E. N. Jenkins, J. chem. Soc. London **1951**, 2627.

³ Vgl. J. J. Lingane und L. W. Niedrach, J. Amer. chem. Soc. **71**, 199 (1949).

eine ganz bestimmte, nur in dem oben erwähnten pH-Gebiet existierende Form bzw. ein solcher Komplex des ClO_2' der Reduktion unterliegt. — Der sonst beobachtete Einfluß mehrwertiger Kationen auf kathodische Anionenstufen konnte in unserem Falle *nicht* gefunden werden. Im Gegenteil, NaClO_2 gibt in ges. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ keine Stufe; die Stufe in 1n NaOH ihrerseits verschwindet bei steigendem Zusatz von Ca- und Mg-Ionen, was auf eine neue Komplexbildung zurückgehen könnte. Auch in 1n LiOH — Li benimmt sich ja meist erdalkaliähnlich — erhält man keine Stufe; dagegen kann man 1 n KOH statt 1n NaOH als Grundelektrolyt verwenden. — Als letzte Eigenheit sei die merkwürdige Form der Welle beschrieben. Der Strom steigt zunächst bis zum Diffusionsstrom an, *nimmt* dann aber von einem kritischen Potentialbereich (um $-1,6$ V geg. ges. K. E.) an wieder bis auf nahezu Null *ab*. Dieser Abfall ist in voller Ausbildung nur in verdünnten Laugen, wo der Endstromanstieg des Grundelektrolyten relativ negativ liegt, zu beobachten, oder auch bei ganz geringen Chloritkonzentrationen, wo die Stufe, wie bereits erwähnt, positiver erscheint. Bei hohen Laugenkonzentrationen, wo der Endstrom des Grundelektrolyten positiver einsetzt und die Stufe negativer auftritt, erhält man eine normale polarographische Welle ohne Abfall. Bei allen anderen Bedingungen zeigt sich ein Abfall bis zum Schnittpunkt mit dem Anstieg des Endstromes. Eine Reaktion des herandiffundierenden Chloritons mit dem Reduktionsprodukt⁴ ist angesichts des wohl ausgebildeten Diffusionsstromes der Welle unwahrscheinlich und wurde durch die Aufnahme von Stromzeitkurven ausgeschlossen. Diese merkwürdige Erscheinung steht aber nicht vereinzelt da. *Kryukova*⁵ berichtet nämlich über eine ähnliche Beobachtung bei der Reduktion des Persulfations an der Hg-Tropfkathode. Als Grund für den Abfall des Diffusionsstromes nimmt sie die abstoßende Wirkung der sich immer stärker negativ aufladenden Hg-Kathode auf das gleichsinnig geladene Anion an. Dort tritt allerdings die Erscheinung bei *wesentlich* kleineren Leitsalzkonzentrationen auf (0,001n Na_2SO_4) und verschwindet in 1n Na_2SO_4 ganz, was mit der Kompensation des Abstoßeffektes durch die Kationenschicht an der Elektrodenoberfläche gedeutet wird. In unserem Falle tritt jedenfalls der Abfall noch bei viel größeren Leitsalzkonzentrationen auf (3 n NaOH).

Weitere Versuche werden die hier aufgezeigten Erscheinungen quantitativ klären; doch erscheint damit das noch relativ wenig ausgebaute Gebiet der Anionenreduktionen an der Quecksilbertropfkathode um ein weiteres Beispiel bereichert.

Herrn *E. Berger* danke ich für die Aufnahme der Polarogramme.

⁴ Vgl. *W. Hans* und *M. v. Stackelberg*, Z. Elektrochem. 54, 62 (1950).

⁵ *T. A. Kryukova*, ref. in Chem. Abstr. 43, 6052 e (1949).