

Das Verhalten von Natriumpolysulfiden an der Quecksilber-Tropfkathode*.

Natriumdisulfid. I. Mitteilung.

Von

E. Werner und N. Konopik.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 9 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

Reinste Natriummonosulfidlösungen in NaOH, sorgfältig unter Ausschluß von Sauerstoff polarographiert, geben *keine* kathodische Stufe. Über die Reduzierbarkeit von Natriumdisulfid in 2 n NaOH als Grundelektrolyt haben wir bereits kurz berichtet¹. Im folgenden sollen die erhaltenen Ergebnisse ausführlich beschrieben werden.

Experimentelles.

Für die Versuche wurden zwei Na₂S₂-Präparate a und b verwendet, deren Darstellung und Analyse sich geringfügig voneinander unterscheiden.

Darstellung. a) Nach *A. Rule* und *J. S. Thomas*² wurde eine Lösung von 2 g Na in 50 ml absol. Alkohol mit H₂S gesättigt und nach Zusatz von 4,2 g S auf dem Wasserbad unter Durchleiten eines raschen H₂-Stromes 1 Std. lang gekocht. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit absol. Alkohol gewaschen und über CaCl₂ getrocknet. Die Kristalle waren tiefgelb und äußerst hygroscopisch.

b) Bei der Darstellung des zweiten Präparats wurde von denselben Gewichtsmengen ausgegangen, doch wurden, nachdem der Schwefel aufgelöst war, zur heißen Lösung zirka 2,5 g metall. Na hinzugefügt. Nach kurzem Kochen fielen die gelben Kristalle in viel besserer Ausbeute aus, als bei der Darstellung nach Methode a.

Analyse. a) Der Na-Gehalt wurde nach Abrauchen mit HCl im Al-Block

* Herrn Prof. Dr. *G. Jantsch* zum 70. Geburtstag gewidmet.

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

² *J. chem. Soc. London* **105**, 188 (1914).

durch Titration des gebildeten NaCl mit AgNO_3 und Dichlorfluoreszein als Indikator ermittelt³. Zur Bestimmung des Gesamtschwefels wurde die Substanz in alkalischer Lösung mit Hypobromit oxydiert und das überschüssige Brom als Jod mit Thiosulfat bestimmt⁴. Die Berechnung erfolgt unter der Annahme, daß einem Sulfidion ein Polysulfidschwefel entspricht.

Natrium	Gesamtschwefel	Wasser (Diff. auf 100%)
21,05	29,33	49,62 Gew.-%

Daraus ergibt sich ein Verhältnis $\text{S} : \text{Na} = 1,393$; für Na_2S_2 berechnet sich 1,394. Der Wassergehalt der Substanz rührt daher, daß das Salz nicht, wie in der Vorschrift angegeben, über P_2O_5 , sondern über CaCl_2 aufbewahrt wurde.

b) Die Analyse des Natriums erfolgte in derselben Weise. Der Schwefel wurde nach Oxydation mit Bromlauge gewichtsanalytisch als BaSO_4 bestimmt.

Natrium (Gew.-%)	Gesamtschwefel (Gew.-%)	Wasser (Diff. auf 100%)	S : Na
22,3	31,2	46,5	1,399

Die Disulfidlösungen. Da sich diese sehr schnell zersetzen, konnten die verschiedenen Konzentrationen nicht durch Verdünnen einer Stammlösung, sondern mußten vor jeder Versuchsreihe durch Einwaage frisch hergestellt werden. So betrug der Diffusionsstrom einer $2,8 \cdot 10^{-3}$ m Na_2S_2 -Lösung nach 10stündigem Stehen nur noch ein Zwanzigstel seines ursprünglichen Wertes.

Apparatur. Zur Aufnahme der Stromspannungskurven wurde ein automatisch registrierender Polarograph der Fa. *Leybold* verwendet, mit einem Drehspulspiegelgalvanometer der Fa. *Hartmann & Braun*, bei dem 1 mm Verschiebung in der benutzten Entfernung von 0,9 m $3,12 \cdot 10^{-9}$ A entspricht. Als Spannungsquelle für das Elektrolysesystem dienten 4 hintereinandergeschaltete Nife-Zellen (1,2 V je Zelle). Das Quecksilbervorratsgefäß war durch einen Mipolamschlauch mit der Kapillare verbunden. Die Höhe der Quecksilbersäule betrug 53 cm.

Mit jeder der bei den Versuchen verwendeten beiden Kapillaren wurden Aufnahmen ein und derselben Bleinitratlösung gemacht, die hierbei erhaltenen Diffusionsstromhöhen miteinander verglichen und unter der Annahme, daß die Stufenhöhe anderer Verbindungen sich beim Wechsel der Kapillare in gleicher Weise ändert, ein Umrechnungsfaktor von 0,61 erhalten. Die Tropfzeiten in verd. KCl-Lösung betragen 4,05 Sek. (Kap. 1) bzw. 3,6 Sek. (Kap. 2), wobei die schneller tropfende Kapillare die höheren Stufen gab. Bis einschließlic Polarogramm 60 wurde Kap. 1 verwendet und ab Polarogramm 61 Kap. 2. Die von der Glastechnischen Werkstätte *V. Zahradnik* angefertigten Elektrolysenzellen hatten die von *Kolthoff*⁵ bzw. *Hohn*⁶ angegebene Form. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt und die jeweils herrschende Temp. auf dem Polarogramm vermerkt. Um gelösten Luft-

³ N. Konopik und R. Fiala, Österr. Chemiker-Ztg. 50, 10 (1949).

⁴ N. Konopik und R. Fiala, Mh. Chem. 81, 501 (1950).

⁵ I. M. Kolthoff und J. J. Lingane, Polarography, S. 241. Interscience Publ., Inc. Reprint. 1946.

⁶ H. Hohn, Chemische Analysen mit dem Polarographen, S. 16, 27. Berlin. 1937.

sauerstoff zu entfernen, wurde vor Aufnahme einer jeden Kurve mit Pyrogallol von O_2 befreiter Stickstoff durch die Lösung geleitet. Für 2 n NaOH als Grundelektrolyt genügt bei einer Blasengeschwindigkeit von 3 Blasen/Sek. ein Durchleiten von 20 Min. So wurde z. B. in Pol. 39/1 bei einer Empfindlichkeit von $1/10$ zunächst eine deutliche O_2 -Welle erhalten, die nach 20 Min. Durchleiten von N_2 fast vollständig verschwunden war. Es ist klar, daß sie bei noch geringeren Empfindlichkeiten überhaupt nicht mehr in Erscheinung tritt. Um sicher zu gehen, wurde durch jede Lösung vor ihrer polarographischen Aufnahme 30 Min. N_2 geleitet.

Lösungen, welche Schwefelverbindungen enthalten, haben stark negative Bodenpotentiale [zirka -800 mV gegen die gesättigte Kalomelektrode (ges. K. E.)], die weder konstant noch reproduzierbar sind; die Schwankungen betragen für eine bestimmte Konzentration an gelöster Substanz bis zu 100 mV. Zur Bestimmung des Halbstufenpotentials $E_{1/2}$ ist es daher notwendig, das Bodenpotential für jede Stromspannungskurve bei der Belastung von $\mathcal{E}_{1/2}$ ⁷ zu messen oder besser die Lösung gegen eine als Anode geschaltete äußere Bezugs elektrode aufzunehmen. Das zweite Verfahren bietet bei gleichzeitiger Hg-Ersparnis den Vorteil, das Halbstufenpotential direkt am Polarogramm ablesen zu können. Außerdem wird die Potentialskala nach positiveren Werten erweitert, wodurch eventuelle anodische Stufen sichtbar werden.

Die ges. K. E. erwies sich in unserem Fall als Bezugs elektrode ungeeignet. Da die Halbstufenpotentiale der Polysulfide sehr negativ liegen (siehe z. B. Tabelle 1), war es zweckmäßig, eine reversible und möglichst unpolarisierbare Elektrode, die ein negativeres Potential als die ges. K. E. hat, zu wählen. Die ges. $CdSO_4$ -Elektrode entsprach den gestellten Anforderungen. Zu ihrer Herstellung wurde Cd und Hg im Verhältnis 1 : 7 zusammengeschmolzen und das gebildete Amalgam in ein kleines Zylindergefäß gefüllt, das mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen wurde. Durch die eine Bohrung des Stopfens wurde eine in ein Glasrohr eingeschmolzene Pt-Elektrode eingeführt, und zwar so, daß die ganze Pt-Spitze vom Amalgam bedeckt war. Über das Amalgam kamen $CdSO_4 \cdot 8/3 H_2O$ -Kristalle und eine ges. $CdSO_4$ -Lösung. Durch die zweite Bohrung wurde ein $CdSO_4$ -Agarheber eingebracht, der mit seinem anderen Schenkel in ein Zwischengefäß, das mit ges. $CdSO_4$ -Lösung gefüllt war, eintaucht. Das Zwischengefäß wurde, um die Elektrode vor Verunreinigung zu schützen, öfters neu gefüllt. Durch Zusatz von 1 ml konz. H_2SO_4 zur $CdSO_4$ -Lösung der ges. $CdSO_4$ -Elektrode konnte diese gegen anodische Belastung unempfindlicher gemacht werden und erwies sich dann bis zu einem Potential von $-1,5$ V als praktisch unpolarisierbar. Ihr Potential wurde vor und nach Aufnahme eines jeden Polarogramms gegen die ges. K. E. gemessen; es betrug 620 ± 2 mV.

Alle im Text angegebenen Potentialwerte beziehen sich auf die ges. K. E.

⁷ Mit \mathcal{E} bezeichnen wir die direkt am Polarogramm abgelesenen Potentialwerte, die sich bei Verwendung von Bodenquecksilber auf das Potential Hg/Meßlösung, in dieser Arbeit jedoch ausnahmslos auf die Cd, Hg/ges. $CdSO_4$ -Bezugs elektrode beziehen. Alle unter E angeführten Potentialwerte sind auf die ges. K. E. bezogen. — Siehe auch: N. Konopik, Mh. Chem. **81**, 778 (1950). — N. Konopik und E. Werner, Mh. Chem. **82**, 942 (1951), Fußnote 4.

1. Vorversuche in 2 n NaOH.

Abb. 1 zeigt den Kurvenverlauf von $2,5 \cdot 10^{-3}$ m Na_2S_2 in 2 n NaOH. Das der Welle vorangehende, scharfe Maximum ist fast so hoch wie die Stufe selbst. Da das Maximum den Anfang der Welle offenbar verdeckt, wurde in der ersten Versuchsreihe der Diffusionsstrom vom Ende des Maximums bis zum Diffusionsstromplateau gemessen (siehe Abb. 1). Aus Abb. 2 und Tabelle 1 ist die Abhängigkeit des Diffusionsstromes von der Konzentration an Disulfid (Mol/Liter)

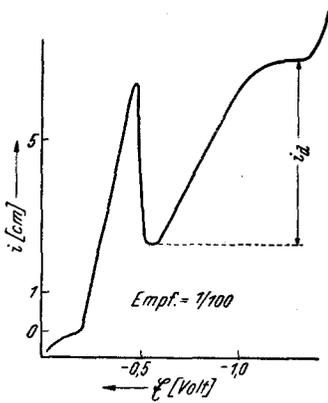


Abb. 1. Stufe des Na_2S_2 in NaOH.
 $2,5 \cdot 10^{-3}$ m Na_2S_2 ; 2 n NaOH.

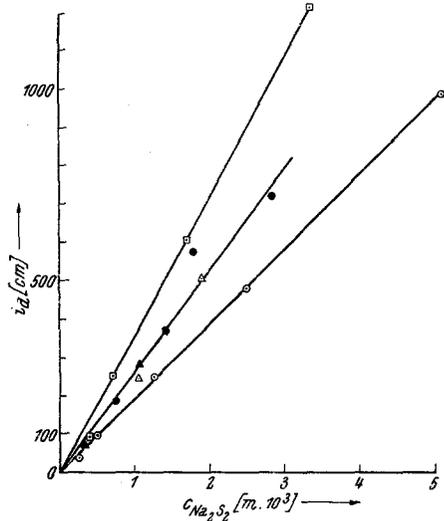


Abb. 2. Stufenhöhe in Abhängigkeit von der Disulfidkonzentration. \circ ... 2 n NaOH (Kap. 1). \bullet ... 2 n NaOH; 10% CH_3OH ; 0,05% Campher (Kap. 2). \triangle (\blacktriangle)... 1,82 n NaOH(KOH); 2% CH_3OH ; 0,01% Thymolblau (Kap. 2). \square ... 0,2 m $\text{Ba}(\text{OH})_2$; 10% CH_3OH ; 0,02% Campher (Kap. 2).

zu ersehen. $E_{1/2}$ beträgt im Mittel $-1,4$ V und zeigt mit steigender Disulfidkonzentration einen Gang zu negativeren Potentialwerten. Die Spitze des Maximums liegt bei etwa $-1,05$ V.

Tabelle 1.

Polarogramm	33/6	34/1	34/3	34/5	34/6
$c_{\text{Na}_2\text{S}_2}$ (m · 10 ³)	5,1	2,5	1,25	0,51	0,25
i_d (cm)	984	480	250	98	37
$E_{1/2}$ (V)	-1,56	-1,44	-1,41	-1,38	-1,41

2. Das Maximum.

Als nächster Schritt wurde versucht, das Maximum zu unterdrücken, um den verdeckten Kurvenanfang zu erhalten. Untersucht wurde der Einfluß folgender Zusätze:

Tabelle 2.

Pol.	Unterdrücker	Konzentration	Einfluß
39/5,6	Gelatine	0,017%	Max. erhalten; Stufe erniedrigt und verflacht.
39/9	Seifenlösung ...	0,009%	Max. erhalten; Diffusionsstrom gut auswertbar.
41/1	Stärke	0,05%	Kein Einfluß.
97/2	Tylose	0,07%	Max. halb so groß; Stufe deformiert.
97/3	Polyfibron	0,04%	Max. halb so groß; sehr unregelmäßiger Diffusionsstrom.
98/4	Phenol	0,06%	Ähnlich wie Tylose.
41/2	Malachitgrün ...	0,05%	Max. erhalten; Diffusionsstrom gut ausgebildet.
67/5	Thymolphthalein	0,009%	Max. verkleinert.
41/3	Trinitrobenzol ..	< 0,01%	Kein Einfluß.
63/1	Ba(OH) ₂	1 · 10 ⁻² m	Kein Einfluß.
63/2	La(NO ₃) ₃	1 · 10 ⁻² m	Kein Einfluß.
68/4	Molybdänsäure .	1 · 10 ⁻³ m	Max. erhalten; Diffusionsstrom gut ausgebildet.
112/2	KJ	1,5 · 10 ⁻⁴ m	Max. wenig verkleinert; flache Stufe.
113/6	KCN	1 · 10 ⁻³ m	Ähnlich wie KJ.
63/3	K ₂ SO ₄	1 · 10 ⁻² m	Max. erhalten; Diffusionsstrom gut ausgebildet.
63/4	K ₄ [Fe(CN) ₆]....	1 · 10 ⁻³ m	Max. erhalten; Diffusionsstrom sehr gut ausgebildet.
68/1	Äther	10%	Max. stark verkleinert; Stufe deformiert.
67/4	Methanol	10%	Kein Einfluß.
68/3	Äthanol denat. .	10%	Max. wenig verkleinert.
38/6	Benzidin	< 0,01%	Kein Einfluß.
38/4	Sulfidionen	verschieden	Max. sehr verkleinert; Stufe erniedrigt und verflacht.
38/5	Methylrot	0,01%	Max. sehr verkleinert.
96/1	Thymolblau	0,01%	Max. sehr verkleinert; Stufe gut ausgebildet.
63/5	Campher	verschieden	Max. sehr verkleinert; Stufe gut ausgebildet.

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, erweisen sich weder Kationen noch Anionen, aber auch nicht die üblichen Maximumunterdrücker, wie z. B. Gelatine, als besonders wirksam. Dagegen kann das Maximum durch Zusatz der vier in der Tabelle zuletzt angeführten Verbindungen weitestgehend unterdrückt werden. Bei kleinen Disulfidkonzentrationen und genügendem Zusatz an Na₂S verschwindet das Maximum ganz, allerdings auf Kosten der Stufe, die flacher und niedriger wird. Auch bei Zusatz von Farbstoffen erhält man sehr gedehnte, schwer auswertbare Wellen.

Campher dagegen unterdrückt nicht nur das Maximum, sondern erhöht aus Gründen, die weiter unten noch besprochen werden, gleichzeitig die Steilheit der Stufe.

Für alle weiteren Versuche mit Maximumunterdrücker wurde entweder Campher oder Thymolblau verwendet. Da sich Campher in Wasser nur schlecht löst, mußte für ihn erst ein geeigneter Lösungsvermittler gefunden werden. Als brauchbar erwies sich Methanol, durch den das Maximum nicht verändert wird und dessen Einfluß auf die Stufenhöhe untersucht wurde (siehe Abschnitt d).

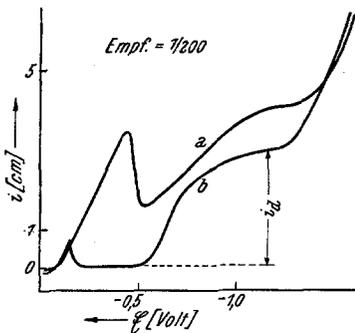


Abb. 3. Einfluß von Campher auf die Disulfidstufe. a) $1,95 \cdot 10^{-3}$ m Na_2S_2 ; 2 n NaOH. b) $1,77 \cdot 10^{-3}$ m Na_2S_2 ; 2 n NaOH; 10% CH_3OH ; 0,05% Campher.

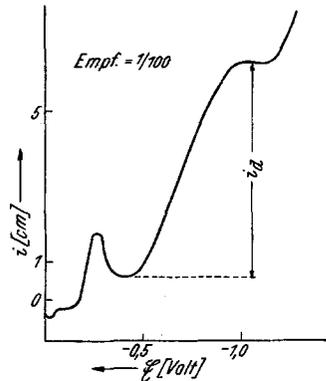


Abb. 4. Stufe des Na_2S_2 bei Gegenwart von Thymolblau. $1,91 \cdot 10^{-3}$ m Na_2S_2 ; 1,82 n NaOH; 2% CH_3OH ; 0,01% Thymolblau.

a) Vorversuche in 2 n NaOH, 10% CH_3OH , 0,05% Campher.

Abb. 3 zeigt eine Na_2S_2 -Stufe mit und ohne Zusatz von Campher. Die Abhängigkeit des Diffusionsstromes von der Disulfidkonzentration ist aus Abb. 2 und Tabelle 3 zu ersehen. Im Bereich $7 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$ m sind die Stufenhöhen konzentrationsrichtig; bei höheren Konzentrationen scheinen Abweichungen nach oben aufzutreten. Das mittlere Halbstufenpotential liegt bei $-1,3$ V und verschiebt sich mit steigender Disulfidkonzentration — wie auch aus der ersten Versuchsreihe deutlich hervorgeht — zu negativeren Potentialwerten. Während ohne Zusatz von Campher die Spitze des Maximums bei etwa $-1,05$ V lag, tritt sie bei Anwesenheit des letzteren bei $-0,7$ bis $-0,8$ V auf.

b) Vorversuche in 1,82 n NaOH (KOH), 2% CH_3OH , 0,01% Thymolblau.

Abb. 4 zeigt eine Disulfidstufe mit Zusatz von Thymolblau. Aus Tabelle 4 und Abb. 2 ist die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusions-

Tabelle 3.

Polarogramm.....	72/2	69/4	72/5	68/2
$c_{\text{Na}_2\text{S}_2}$ ($m \cdot 10^3$)	2,82	1,77	1,41	0,74
i_d (cm)	720	575	370	185
$E_{1/2}$ (V).....	— 1,39	— 1,31	— 1,38	— 1,26

stromes zu ersehen. Da die Stufen des Disulfides in NaOH und KOH qualitativ wie quantitativ übereinstimmen (siehe Abschnitt 3 a), ist es zulässig, die in NaOH und KOH gefundenen Werte gemeinsam darzustellen. In thymolblauhaltigen Lösungen liegt $E_{1/2}$ im Mittel bei — 1,3 V und verschiebt sich auch hier mit steigender Disulfidkonzentration zu negativeren Potentialwerten; die Spitze des Maximums tritt bei etwa — 0,87 V auf.

Tabelle 4.

Pol.	Grundlösung	$c_{\text{Na}_2\text{S}_2}$ ($m \cdot 10^3$)	i_d (cm)	$E_{1/2}$ (V)
96/2	1,82 n NaOH	1,91	505	— 1,32
101/2	1,82 n NaOH	1,05	247	— 1,30
99/4	1,82 n KOH	1,07	280	— 1,29
99/5	1,82 n KOH	0,328	68	— 1,26

c) Stufenhöhe und $E_{1/2}$ in Abhängigkeit von der Campherkonzentration.

Wie in Abschnitt 1 erwähnt und aus Abb. 1 ersichtlich, wurde der Diffusionsstrom in Grundelektrolyten *ohne* Maximumunterdrücker vom Ende des Maximums an gemessen, da der Anfang der Stufe durch das Maximum verdeckt ist. Auf Zusatz von Campher wird das Maximum stark verkleinert und das verbleibende kleine Maximum von der Stufe deutlich getrennt (vgl. Abb. 3). Die Stufe setzt vom Grundstrom an und ihre Höhe kann, wie üblich, ermittelt werden. Die so gefundenen Diffusionsströme sind, auch bei Berücksichtigung der Verdünnung, die sich durch den Zusatz der Campherlösung ergibt, *kleiner* als die ohne Campher ermittelten Werte für den Fall, daß man die Stufen vom Nullstrom an ausmißt. Diese Differenzen können zweierlei Ursachen haben:

1. Die Disulfidstufe wird durch das vorangehende Maximum gehoben; es ist daher nicht zulässig, sie vom Nullstrom an auszumessen.
2. Die Disulfidstufe wird durch den Zusatz der methanol. Campherlösung gedrückt.

Um dies zu klären, wurde der Einfluß der Campherlösung, die zwei Wirkungskomponenten, nämlich Campher und Methanol enthält, untersucht. Zunächst wurde die Abhängigkeit der Diffusionsstromhöhe von der Campherkonzentration bei konstantem Methanolgehalt der Lösung geprüft.

Herstellen der Lösungen. Von methanol. Campherlösungen verschiedener Konzentration wurde je 1 ml zu 10 ml einer Disulfidstammlösung pipettiert. Die Stammlösung wurde knapp vor der Versuchsreihe durch Einwaage frisch bereitet und während der Versuchsdauer in einem mit N_2 ausgespülten Meßkolben aufbewahrt. Jede Lösung hatte somit anfangs dieselbe Disulfid-, Na^+ , OH^- und Methanolkonzentration.

Um die auf die Zersetzung des Disulfides zurückzuführende Abnahme des Diffusionsstromes auszuschalten, wurde zu Beginn und am Ende der Versuchsreihe eine Lösung mit demselben Camphergehalt aufgenommen, so daß die Diffusionsstromhöhe für jeden dazwischenliegenden Zeitpunkt interpoliert werden konnte.

Aufnahmetechnik. Die zur Aufnahme fertigen Lösungen wurden mit 1 ml einer ges. Natriumsulfidlösung (1,94 m) versetzt und sofort polarographiert. Auf diese Weise konnte das zeitraubende N_2 -Durchleiten erspart und die Versuchsreihe in 80 Min. beendet werden. Durch den Sulfitzusatz wurde die Stufenhöhe verkleinert; da jedoch jede Lösung 0,19 m Na_2SO_3 enthielt, muß die Stufenerniedrigung in allen Fällen gleich groß sein. Der Zeitabstand zwischen den einzelnen Aufnahmen kann mit etwa 15 Min., der mittlere Fehler in i_d bei der verwendeten Galvanometerempfindlichkeit von $1/50$ mit ± 50 mm angenommen werden.

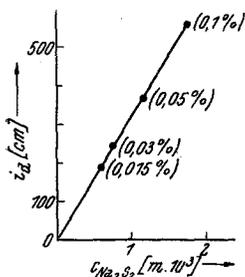


Abb. 5. Stufenhöhe in Abhängigkeit von der Disulfidkonzentration bei verschiedenem Camphergehalt (1,67 n NaOH; 8,3% Methanol).

Die gefundenen Werte sind in Tabelle 5 dargestellt. Aus ihnen geht hervor, daß die *Stufenhöhe des Disulfids vom Camphergehalt der Lösung unabhängig ist.*

Tabelle 5.

$1,24 \cdot 10^{-3}$ m Na_2S_2 ; 1,67 n NaOH; 8,3% CH_3OH ; 0,19 m Na_2SO_3 .

Polarogramm ..	106/1	106/2	106/3	106/4	106/5	106/6
% Campher	0,08	0,04	0,025	0,016	0,008	0,08
i_d (cm)	226	210	213	211	202	184
$E_{1/2}$ (V)	-1,35	-1,34	-1,30	-1,30	-1,31	-1,36

Ist die Diffusionsstromhöhe vom Campherzusatz unabhängig, so muß sie in Lösungen gleichen Methanolgehaltes, aber verschiedener Campherkonzentration der Konzentration des Disulfids proportional sein. Die in Tabelle 6 und Abb. 5 angeführten Versuchsergebnisse bestätigen diese Annahme.

Kolthoff und Mitarb.⁸ haben das bei der Reduktion von Cystin an der Tropfkathode auftretende sehr hohe Maximum durch Zusatz von Campher völlig unterdrücken können. Die Welle wird — wie in unserem Falle (siehe Abb. 3) — steiler, gleichzeitig aber um 1 Volt nach nega-

⁸ Siehe Anm. 5, S. 394.

Tabelle 6.

Pol.	% Campher	i_d (cm)	$E_{1/2}$ (V)	$c_{\text{Na}_2\text{S}_2}$ ($\text{m} \cdot 10^3$)	Bemerkung
105/2	0,1	555	— 1,42	1,74	19,6° C
105/3	0,05	370	— 1,36	1,16	
105/4	0,03	248	— 1,28	0,76	
105/5	0,015	187	— 1,28	0,592	
110/2	0,04	225	— 1,35	0,942	15,8° C
110/4	0,02	260	— 1,33	0,995	
110/6	0,01	300	— 1,25	1,25	

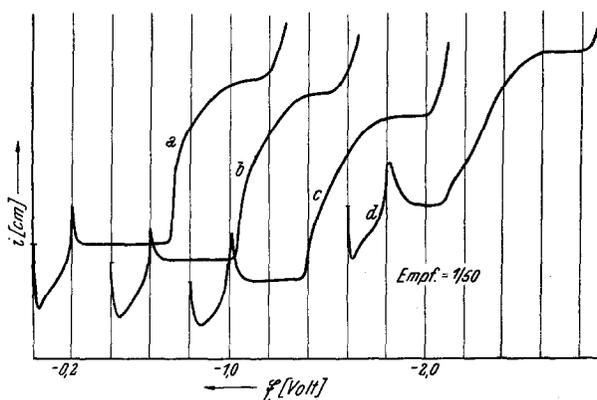


Abb. 6. Einfluß der Campherkonzentration auf die Disulfidwelle ($1,24 \cdot 10^{-3}$ m Na_2S_2 ; 1,67 n NaOH; 0,19 m Na_2SO_3 ; 3,3% CH_3OH). a) 0,04; b) 0,025; c) 0,016; d) 0,008% Campher. Die Nullstromlinie ist jeweils am Kurvenbeginn durch einen waagrechten Strich angedeutet.

tiveren Potentialwerten verschoben. Kolthoff erklärt die Erscheinung folgendermaßen: Campher stört als Dipolmolekül die bevorzugte Orientierung des Cystins am Hg, bzw. verhindert sie ganz. Erst bei so negativen Potentialwerten, bei denen Campher desorbiert wird, kann die Reduktion des Cystins, dann aber praktisch bei konstantem Potential, beginnen. Man erhält ungewöhnlich steile, um ihren Mittelpunkt unsymmetrische Kurven. In 0,1 n NaOH soll die Desorption des Camphers bei $-1,35$ V beginnen und bei $-1,45$ V beendet sein.

Da die Disulfidstufe etwa bei dem Desorptionspotential von Campher liegt, wird sie nicht verschoben, sondern nur aufgerichtet. Aus Abb. 6 ist zu entnehmen, wie sich das Aussehen der Stufe bei steigendem Campherzusatz verändert. So genügen schon kleine Campher-mengen, um das Maximum herabzusetzen; diese können jedoch bei nur etwas negativerem Potential die Hg-Oberfläche nicht mehr genügend blockieren, so daß die Reduktion des Disulfids nur wenig verzögert einsetzt. Die Welle ähnelt dann in Gestalt und Halb-stufenpotential den in thymolblauhaltigem

Medium erhaltenen Stufen (siehe Abb. 4). Mit wachsendem Camphergehalt wird ein immer größerer Anfangsteil der Welle abgeschnitten. Übereinstimmend damit werden die $E_{1/2}$ -Werte, wie aus den Tabellen 5 und 6 ersichtlich, mit steigendem Camphergehalt negativer. Das Maximum wird kleiner und verschwindet bei genügend kleiner Disulfidkonzentration schließlich ganz.

d) *Stufenhöhe in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration.*

Um den Einfluß des Methanolgehaltes der Lösung auf die Disulfidstufe zu untersuchen, wurden jeweils durch Einwaage ungefähr gleich konzentrierte Disulfidlösungen frisch hergestellt. Zu diesen wurde soviel methanol. Campherlösung verschiedener Konzentration zugesetzt, daß die Campherkonzentration in allen Lösungen die gleiche war. Die Disulfidkonzentration lag um $1,5 \cdot 10^{-3}$ m und wurde aus der Geraden der Konzentrationsabhängigkeit auf $1,52 \cdot 10^{-3}$ m interpoliert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 und Abb. 7 enthalten. Sie zeigen, daß die *Stufenhöhe* eine Funktion des Methanolgehaltes ist, und zwar *nimmt sie mit steigendem Gehalt an CH_3OH ab.*

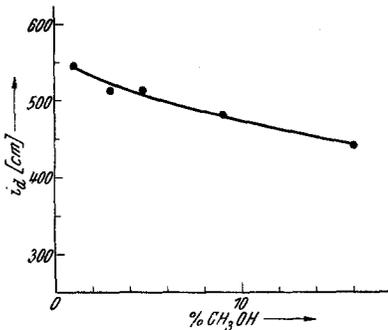


Abb. 7. Stufenhöhe in Abhängigkeit vom Methanolgehalt der Grundlösung. $1,52 \cdot 10^{-3}$ m Na_2S_2 ; 0,05% Campher; 1,82 n NaOH.

Tabelle 7.
1,82 n NaOH; 0,05% Campher.

Pol.	$c_{Na_2S_2}$ (m · 10 ³)	i_d (cm)	$E_{1/2}$ (V)	% CH ₃ OH	i_d ($1,52 \cdot 10^{-3}$ m)
107/1	1,62	470	— 1,32	16	441
107/2	1,52	480	— 1,35	9	480
107/3	1,85	625	— 1,35	4,7	513
107/4	1,51	510	— 1,39	2,9	513
107/5	1,30	466	— 1,36	1,0	545

3. Einfluß des Grundelektrolyten auf die Disulfidstufe.

a) *Einwertige Kationen.*

Alle bisher angeführten Versuche waren in etwa 2 n NaOH als Grundelektrolyt durchgeführt worden. 2 n NaOH haben wir seinerzeit deshalb gewählt, weil wir sowohl beim *Schlippeschen* Salz als auch beim Thioarsenat (loc. cit.) beobachtet hatten, daß die Stufen erst oberhalb eines bestimmten pH-Wertes der Grundlösung gut ausgebildet auftraten.

In der Zwischenzeit durchgeführte Aufnahmen von *Schlipperschem* Salz in verschiedenen Grundelektrolyten, über die wir in Kürze berichten werden, haben jedoch ergeben, daß nicht der pH-Wert der Grundlösung, sondern deren *Kationenkonzentration* bzw. *-wertigkeit* von besonderem Einfluß auf die Stufe ist. Der Grenz-pH-Wert des Grundelektrolyten ist demnach nur durch die Zersetzlichkeit des Thiosalzes gegeben.

So konnte das Disulfid in *neutraler* Grundlösung (2 n NaCl) nicht aufgenommen werden, da spontan Zersetzung eintrat; die Lösung trübte sich, gleichzeitig war H₂S-Geruch über der Lösung wahrnehmbar.

Auch in *Ammoniak* erwies sich Na₂S₂ als unbeständig; schon nach kurzer Zeit tritt Zersetzung unter Schwefelabscheidung ein. Als Grundlösung wurde 2 n NH₃ verwendet, für die sich ein pH von 11,78 berechnet. Leitet man gereinigten N₂ durch eine Disulfidlösung in 2 n NH₃, so ist bereits nach 5 Min. eine weiße Trübe sichtbar (bei ruhigem Stehen der Lösung tritt diese um 2 bis 3 Min. später auf). Nach 2 Std. ist die Zersetzung soweit fortgeschritten, daß man im Polarogramm keine Stufe mehr erhält. Bemerkenswert ist, daß das Maximum, dessen Spitze je nach Disulfidkonzentration zwischen -0,9 bis -1,2 V liegt, *erhalten* bleibt. Wir haben somit ein Maximum vor uns, dem keine Stufe folgt und das sich ebenfalls durch Campherzusatz unterdrücken läßt. Die Welle, die man bei weniger weit vorgeschrittener Zersetzung erhält, hat ein $E_{1/2}$ von -1,25 V; der Diffusionsstrom sinkt auffallenderweise bei negativer werdendem Potential wieder jäh ab. — Macht man die ammoniakal. Disulfidlösung 0,2 n an NaOH, so wird sie beständiger, gibt aber nur schwer auswertbare Stufen, deren $E_{1/2}$ bei -1,45 V, also sehr negativ liegt.

Löst man Disulfid in *KOH*, so erhält man qualitativ wie quantitativ dieselbe Stufe wie in NaOH. Das der Stufe vorangehende Maximum ist etwa so hoch wie diese selbst und durch Campher bzw. Thymolblau unterdrückbar. Die Übereinstimmung in Stufenhöhe und Halbstufenpotential geht aus folgender Übersicht hervor:

Tabelle 8.

Pol.	Grundlösung Ges. Campher; 9% CH ₃ OH	$c_{\text{Na}_2\text{S}_2}$ (m · 10 ³)	i_d (cm)	$E_{1/2}$ (V)	Max.- Spitze
99/3	1,82 n KOH	2,31	660	-1,43	-0,89
interpol.	1,82 n NaOH	2,30	690	-1,42	-0,85

In Grundlösungen, in denen *Hydroxylion* zum Teil durch *Chloridion* ersetzt ist, gibt das Disulfid wesentlich höhere Maxima, die mehr als das Doppelte der Stufenhöhe betragen können.

Der Vollständigkeit halber wurden Aufnahmen von Disulfid in $(C_2H_5)_4NOH$ gemacht. Das bei $-1,0$ V liegende Maximum ist etwa 3mal so hoch wie die Stufe selbst, die sich nur schwer erkennbar mit einem $E_{1/2}$ von $-1,3$ V anschließt. Auch hier fällt der Diffusionsstrom von $-1,6$ V an allmählich ab und beträgt bei $-2,0$ V nur noch ein Drittel seiner ursprünglichen Höhe. Durch die bisher verwendeten Maximumunterdrücker wird das Maximum, allerdings nur bis auf Stufenhöhe, herabgesetzt; immerhin wird die Stufe dadurch soweit abgetrennt, daß man sie auswerten kann. Der Abfall des Diffusionsstromes mit negativer werdendem Potential ist bei Thymolblauzusatz weniger ausgeprägt als mit Campher.

b) Einfluß der Natriumionenkonzentration.

Im folgenden sind Versuche beschrieben, die die Veränderung des Halbstufenpotentials mit der Natriumionenkonzentration beinhalten. Der Variationsbereich ist schmal, da einerseits die obere Grenze der Na^+ -Konzentration durch den Gehalt der ges. $NaCl$ -Lösung (5,4 m) gegeben ist, andererseits die Konzentration des Leitsalzes nicht zu klein gewählt werden darf (so erhält man in 0,1 n $NaOH$ nur mehr eine verkümmerte, schlecht auswertbare Stufe mit einem $E_{1/2}$ von $-1,55$ V). Vorversuche mit Campher als Maximumunterdrücker haben ergeben, daß das Halbstufenpotential mit steigender Na^+ -Konzentration weniger negativ wird (siehe Tabelle 9). Da die Halbstufenpotentiale durch Thymolblau weniger beeinflußt werden, wurde für die endgültigen Versuche dieses dem Campher vorgezogen. Die erhaltenen Werte sind aus Tabelle 10 zu ersehen.

Tabelle 9.

Ges. Campher; 9% CH_3OH .

Pol.	$c_{Na_2S_2}$ ($m \cdot 10^3$)	$E_{1/2}$ (V)	pH ⁹	c_{Na^+} (n)	$E_{1/2}$ ($1,30 \cdot 10^{-3}$ m)
86/4	1,60	— 1,37	11,92	3,34	— 1,37
101/4	0,898	— 1,37	11,92	3,34	— 1,37
87/5	1,31	— 1,39	13,95	2,73	— 1,39
interpol.	1,30	—	—	1,82	— 1,40
102/5	1,32	— 1,40	12,92	1,30	— 1,40
102/3	2,31	— 1,55	12,92	0,09	— 1,52

Interpoliert man auf eine Disulfidkonzentration von $1 \cdot 10^{-3}$ m und trägt die zugehörigen $E_{1/2}$ -Werte (Tabelle 10, letzte Kolonne) gegen die Natriumionenkonzentration auf, so erhält man eine Kurve (Abb. 8a), während sich in der logarithmischen Darstellung ($E_{1/2}$ gegen $\log c_{Na^+}$;

⁹ Das pH der Grundlösung ist, wie in einer folgenden Mitteilung gezeigt wird, auf die Disulfidstufe (Stufenhöhe; $E_{1/2}$) ohne Einfluß.

Tabelle 10.
0,01% Thymolblau; 2% CH₃OH.

Pol.	$c_{\text{Na}_2\text{S}_2}$ ($\text{m} \cdot 10^3$)	$E_{1/2}$ (V)	pH ⁹	c_{Na^+} (n)	$\log c_{\text{Na}^+}$	$E_{1/2}$ ($1,0 \cdot 10^{-3}$ m)
101/3	1,29	— 1,28	11,92	3,34	0,524	— 1,27
interpol.	1,00	—	—	1,82	0,260	— 1,29
102/4	1,60	— 1,31	12,92	1,30	0,170	— 1,30
114/6	0,974	— 1,32	13,96	0,92	— 0,036	— 1,32
114/8	1,03	— 1,34	13,66	0,59	— 0,229	— 1,34
114/2	0,694	— 1,40	13,25	0,42	— 0,377	— 1,40
114/4	0,972	— 1,40	13,25	0,42	— 0,377	— 1,40

Abb. 8b), mit Ausnahme des Wertes für die verdünnteste Lösung, eine lineare *Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von der Na⁺-Konzentration* ergibt.

c) *Mehrwertige Kationen.*

In 0,2 m Ba(OH)₂ gibt Na₂S₂ eine Stufe, die weniger negativ als in 2 n NaOH liegt und daher vom Maximum, das bei — 1,1 V auftritt, fast ganz verdeckt wird. Zusatz von Campher oder Thymolblau vermag auch hier das Maximum zu unterdrücken. Abb. 9 zeigt die Aufnahme

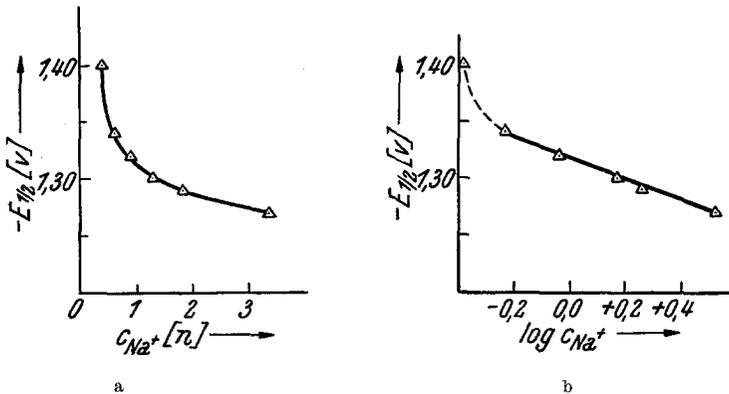


Abb. 8. a) $E_{1/2}$ in Abhängigkeit von der Na⁺-Konzentration. b) $E_{1/2}$ in Abhängigkeit von $\log c_{\text{Na}^+}$.

von $2,8 \cdot 10^{-3}$ m Na₂S₂ in 0,2 m Ba(OH)₂; 10% CH₃OH; 0,02% Campher. Das Halbstufenpotential liegt bei — 1,21 V. Aus Tabelle 11 ist die Konzentrationsabhängigkeit der Disulfidstufe in 0,2 m Ba(OH)₂ ges. an Campher zu ersehen. Die Stufen sind etwas höher als in 2 n NaOH (siehe Abb. 2). Bei Zusatz von Thymolblau erhält man dasselbe $E_{1/2}$ wie in 0,02% Campher enthaltenden Lösungen, nämlich — 1,21 V.

Tabelle II.

Pol.	$c_{\text{Na}_2\text{S}_2}$ ($\text{m} \cdot 10^3$)	i_d (cm)	$E_{1/2}$ (V)	Max.-Unterdrücker
111/1	0,405	90	— 1,37	ges. Campher
111/5	0,692	252	— 1,39	„ „
111/3	1,69	605	— 1,43	„ „
111/7	3,36	1210	— 1,51	„ „
111/8	1,49	411	— 1,21	0,01% Thymolblau

Auf Grund der in Abschnitt 3 b erhaltenen Ergebnisse ist für $1 \cdot 10^{-3}$ m Disulfidlösungen in 0,4 n NaOH (ges. an Campher) — also in der Kationenstärke mit 0,2 m $\text{Ba}(\text{OH})_2$ vergleichbar — ein $E_{1/2}$ von etwa — 1,45 V zu erwarten. In 0,2 m $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ges. an Campher liegt das $E_{1/2}$ für die gleiche Disulfidkonzentration bei — 1,40 V. Der Einfluß des Grundelektrolytenkations auf das Halbstufenpotential ist unverkennbar und in Lösungen geringerer Campherkonzentration bzw. in Anwesenheit von Thymolblau besonders gut ersichtlich.

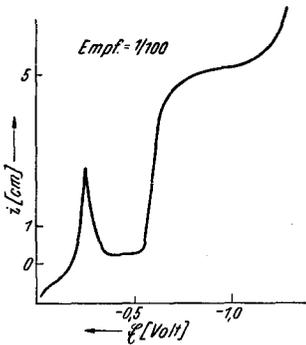


Abb. 9. Stufe des Na_2S_2 in $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
 $2,8 \cdot 10^{-3}$ m Na_2S_2 ; 0,2 m $\text{Ba}(\text{OH})_2$;
 0,02% Campher; 2% CH_3OH .

zugesetzt, daß die Lösung noch klar blieb, so war das Disulfid in ihr nicht mehr beständig und zersetzte sich unter Bildung einer weißen Trübe.

d) Anioneneinfluß.

Um den Einfluß der Anionen auf die Stufe des Disulfids kennenzulernen, wurden Grundelektrolyten mit verschiedenwertigen Anionen untersucht. Grundlösungen folgender Zusammensetzung wurden verwendet:

- Grundlösung A: 0,6 m K_2SO_4 ; 0,2 n NaOH.
 „ B: 0,3 m Na_3PO_4 (pH = 12,8).
 „ C: 0,5 m $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; 0,2 n NaOH.

Ferner wurde eine Na_2S -Lösung als Grundelektrolyt versucht; in ihr ist die Disulfidstufe sehr auseinandergezogen; der Diffusionsstrom steigt allmählich an, so daß die Welle zu einem Knick deformiert ist.

Die in den drei angeführten Grundlösungen gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle 12 enthalten. Sowohl die Halbstufenpotentiale als auch die Stufenhöhen bleiben im Vergleich zu den Aufnahmen in 2 n NaOH im wesentlichen unverändert. Auch das Aussehen der Stufe ist dasselbe. *Die Wertigkeit des Grundelektrolytenanions ist also ohne Einfluß auf die Disulfidstufe.*

Tabelle 12.

Pol.	Grundlösung	Max. Unterdrücker	$c_{\text{Na}_2\text{S}_2}$ ($\text{m} \cdot 10^3$)	i_d (cm)	$E_{1/2}$ (V)
122/2	A	—	1,32	327	— 1,40
122/3	A	0,05% Campher	1,21	385	— 1,40
122/4	A	0,01% Thymolblau . . .	0,825	202	— 1,28
124/3	B	—	1,28	215	— 1,39
124/4	B	0,05% Campher	1,20	400	— 1,37
124/2	B	0,01% Thymolblau . . .	0,660	161	— 1,34
125/2	C	—	1,75	350	— 1,43
125/3	C	0,05% Campher	1,61	520	— 1,39
125/4	C	0,01% Thymolblau . . .	1,05	255	— 1,34

Zusammenfassung.

Natriumdisulfid ist in alkalischer Lösung an der Quecksilber-Tropfkathode reduzierbar. Die Stufenhöhe ist der Disulfidkonzentration im untersuchten Bereich proportional; das Halbstufenpotential verschiebt sich mit steigender Konzentration zu negativeren Potentialwerten. Die Wirkung einer Reihe von Maximumunterdrückern auf das der Stufe vorangehende, scharfe Maximum wurde untersucht. Die Abhängigkeit der Stufenhöhe von Campher- wie auch von Methanolzusätzen wurde ermittelt. Der Einfluß des Grundelektrolyten auf die Stufe wurde geprüft; das Halbstufenpotential ergab sich hierbei als Funktion der Kationenstärke der Lösung.