

# Das Verhalten des Chloritons an der Hg-Tropfkathode.

I. Mitteilung: 1 n NaOH als Grundelektrolyt.

Von

N. Konopik und E. Berger.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 30. April 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1953.)

Über die Reduzierbarkeit alkalischer Natriumchloritlösungen an der Hg-Tropfkathode wurde bereits kurz berichtet<sup>1</sup>. Im folgenden werden diese Ergebnisse näher ausgeführt und ergänzt. Auf Grund der erhaltenen Befunde wird eine Deutung des Reduktionsmechanismus versucht.

## Experimentelles.

*Verwendete Präparate:* Außer den bereits angeführten<sup>1</sup> wurden zwei weitere NaClO<sub>2</sub>-Präparate verschiedener Herkunft<sup>2</sup> untersucht, die alle in 1 n NaOH bei etwa — 1,0 V gegen die gesättigte Kalomelektrode (K. E.) entsprechend ihrem Chloritgehalt eine mehr oder weniger hohe Stufe zeigten. Der Chloritgehalt der Präparate wurde durch jodometrische Titration ermittelt<sup>3</sup>. Alle Präparate waren frei von Hypochlorit und Chlorat. Für die meisten Aufnahmen wurde Degussa-Präparat I verwendet.

Die *Haltbarkeit der Chloritlösungen* wurde teils polarographisch, teils analytisch geprüft. Der Gehalt einer etwa 3 mmol Chloritlösung in 1 n NaOH verändert sich innerhalb von 3 Tagen praktisch nicht. Auch über Quecksilber behält eine unter O<sub>2</sub>-Ausschluß aufbewahrte 0,02 m Chloritlösung in 1 n NaOH etwa über 10 Stdn. ihren Wirkungswert; dagegen findet merkliche Zersetzung in Anwesenheit von O<sub>2</sub> statt. Die untersuchten Lösungen wurden stets frisch hergestellt und bei den meisten Aufnahmen durch Zusatz von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (0,1 n auf das Endvolumen bezogen) von O<sub>2</sub> befreit<sup>4</sup>. Für die

<sup>1</sup> N. Konopik, Mh. Chem. **83**, 255 (1952).

<sup>2</sup> Präparate der Firmen Elektrochemische Werke München und Farbwerke Hoechst. Für die freundliche Überlassung der Präparate sind wir den genannten Firmen sowie der Degussa/Rheinfelden sehr zu Dank verpflichtet.

<sup>3</sup> W. Bray, Z. physik. Chem. **54**, 576 (1906). — Degussa I: 80,4%; Degussa II: 81,2%; EWM: 82,2%; Hoechst: 50,2%; IG-Präparat 1944: 80,7%.

<sup>4</sup> Wie wir feststellten, reagieren Chlorit und Sulfid in alkalischer Lösung nur sehr langsam.

Aufnahmen mit Erdalkalisalzen als Grundelektrolyten wurde von  $O_2$  gereinigter  $N_2$  benützt.

Die verwendete *Apparatur* wurde bereits früher beschrieben<sup>5</sup>. Alle im Text und in den Abbildungen angeführten Potentialwerte beziehen sich auf die ges. K. E.

*Kapillaren*: Die charakteristischen Daten, wie Tropfzeit und Ausflußgeschwindigkeit, wurden nur für die bei den quantitativen Versuchen benützten Kapillaren bestimmt. Nur die mit diesen aufgenommenen Kurven können daher in ihrer Stufenhöhe miteinander verglichen werden.

In Abb. 1a ist die Welle, wie sie für 1 n NaOH als Grundelektrolyt typisch ist, wiedergegeben. Auf den bei  $-1,6$  V einsetzenden steilen Abfall des Diffusionsstromes kommen wir in e) zurück.

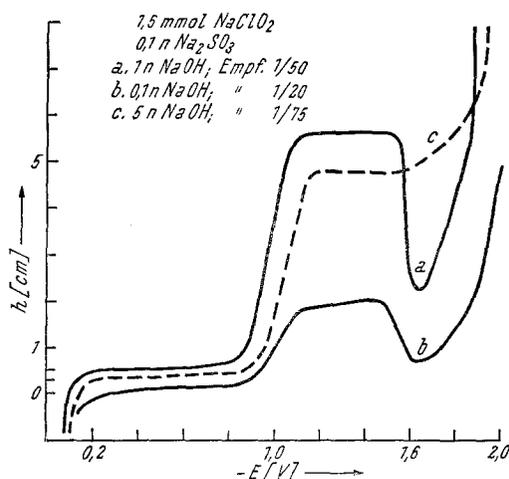


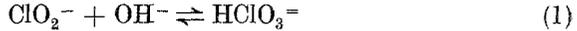
Abb. 1. Stromspannungskurven bei verschiedenem pH.

#### a) pH-Einfluß auf Stufenhöhe und $E_{1/2}$ .

Wie bereits berichtet<sup>1</sup>, erhält man bei konstanter Chloritkonzentration eine starke Abhängigkeit der Stufenhöhe, sowie des Halbwellenpotentials  $E_{1/2}$  von der  $H^+$ -Ionenkonzentration des Grundelektrolyten (vgl. Tabelle 1 und Abb. 2; strichliert sind die Ergebnisse eines Vorversuches mit etwa halber  $NaClO_2$ -Konzentration eingetragen). Der Habitus der Wellen bei verschiedenem pH ist aus Abb. 1a, b und c zu ersehen. Die Stufenhöhe (Abb. 2 unten), bei  $pH = 12,5$  ( $0,03 \text{ n NaOH}$ ) noch gering, nimmt mit steigendem pH sehr rasch zu, erreicht bei  $pH = 14,7$  ( $5 \text{ n NaOH}$ ) ein Maximum und fällt dann wieder steil ab. Die Kurve verläuft wie die Konzentrationskurve einer bei Stufengleichgewichten auftretenden Zwischenform. Daher nehmen wir an, daß im pH-Bereich um  $14,7$

<sup>5</sup> E. Werner und N. Konopik, Mh. Chem. 83, 600 (1952).

maximal ein bestimmter aus  $\text{ClO}_2^-$  gebildeter Komplex vorliegt, der an der Hg-Tropfkathode reduziert wird. Als einfachster Fall ist eine Reaktion nach



denkbar, wobei also ein Anion der bis jetzt hypothetischen ortho-chlorigen Säure gebildet würde. Aus Abb. 2 unten erhält man für die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{[\text{HClO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{ClO}_2^-] \cdot K_w} \quad (2)$$

den Wert  $1,6 \cdot 10^{-14}$ , das heißt bei  $\text{pH} = 13,8$  sollte die Hälfte aller vorhandenen  $\text{ClO}_2^-$ -Ionen als  $\text{HClO}_3^-$  vorliegen. Eine Stütze für diese Annahme findet sich in e).

Das *Halbstufenpotential* (vgl. Abb. 2 oben und Tabelle 1) nimmt im untersuchten pH-Bereich zunächst positivere Werte an, um ab  $\text{pH} = 13,8$  wieder stetig negativer zu werden. Das Minimum der Potentialkurve fällt mit dem Punkt größter Steigung in der Stufenhöhenkurve zusammen. Vom  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Zusatz (in allen Fällen um 0,1 n) ist das Halbstufenpotential *unabhängig*.

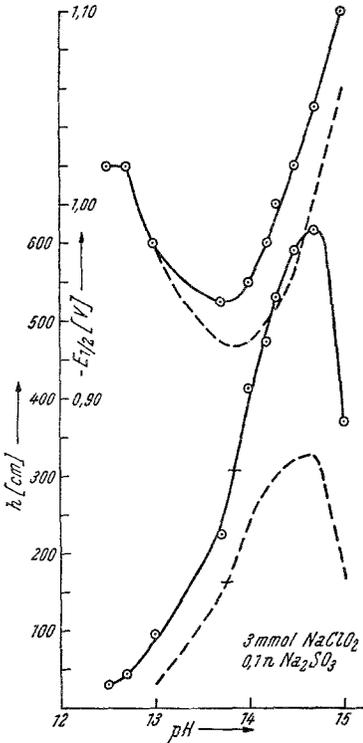


Abb. 2.  $E_{1/2}$ -Werte und Stufenhöhe in Abhängigkeit vom pH.

Tabelle 1.

3 mmol  $\text{NaClO}_2$ ; 0,1 n  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . 20° C. Tropfzeit der Kapillare nicht bestimmt.

Pol. Nr.	pH	h (cm)	$-E_{1/2}$ (Volt)
17/1	12,5	32	1,02
17/2	12,7	46	1,02
17/3	13,0	94	0,98
17/4	13,7	225	0,95
17/5	14,0	413	0,96
18/1	14,2	473	0,98
18/2	14,3	530	1,00
18/3	14,5	590	1,02
18/4	14,7	615	1,05
18/5	15,0	370	1,10

b) Konzentrationsabhängigkeit von Stufenhöhe und  $E_{1/2}$ .

Die Konzentrationsabhängigkeit der Stufenhöhe wurde zunächst in 1 n NaOH untersucht. Die Abhängigkeit ist nicht linear, auch nicht innerhalb einer Zehnerpotenz. Dieser Befund weist darauf hin, daß

der Reduktionsvorgang nicht nur diffusionskontrolliert ist, sondern von einem anderen Vorgang überlagert sein muß. Später wurde die Konzentrationsabhängigkeit auch in 4 n NaOH, etwa dem Punkt maximaler Stufenhöhe, untersucht. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 2 und Abb. 3 enthalten. Besonders hervorzuheben ist, daß noch  $10^{-6}$  m Chloritlösungen einwandfrei erkannt und bestimmt werden können.

Das Halbstufenpotential verschiebt sich mit steigender Chloritkonzentration zu negativeren Werten (vgl. Tabelle 2).

Ganz allgemein muß bemerkt werden, daß sowohl Stufenhöhe wie  $E_{1/2}$  bei konstanter Chloritkonzentration und konstantem pH stark von der Art der Kapillare abhängen, in dem Sinne, daß nicht nur Tropfzeit (Höhe des Hg-Behälters), sondern offenbar auch Tropfengröße von besonderem Einfluß sind [siehe e)].

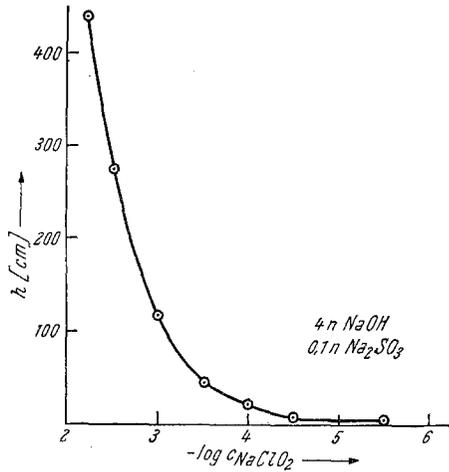


Abb. 3. Stufenhöhe in Abhängigkeit von  $\log c_{\text{NaClO}_2}$ .

Tabelle 2.  
4 n NaOH; 0,1 n  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . 18° C. Tropfzeit 2,45 Sek.

Pol. Nr.	$c_{\text{NaClO}_2}$ (m. $10^4$ )	$-\log c$	$h$ (cm)	$-E_{1/2}$ (Volt)
10a/1	61,2	2,22	438	1,02
10a/2	30,6	2,52	275	1,01
10a/3	10,2	3,00	117	1,00
10a/4	3,06	3,52	45	0,98
10a/5	1,02	4,00	22,5	0,97
10a/6	0,31	4,52	8,3	0,96
10a/7	0,03	5,52	4,0	0,95

c) Temperaturkoeffizient der Stufenhöhe.

Zu seiner Ermittlung wurden Aufnahmen bei 0, 18, 30 und 44,5° C durchgeführt. Untersucht wurde eine 3 mmol  $\text{NaClO}_2$ -Lösung in 4 n NaOH (Abb. 4). Auf 20° bezogen, erhält man einen Temperaturkoeffizienten von etwa 4,5% pro Grad. Versuche in 0,5 n NaOH ergaben einen ähnlichen Wert. — Der starke Temperaturkoeffizient deutet gleichfalls darauf hin, daß der Reduktionsvorgang nicht nur diffusionskontrolliert ist [vgl. b) und e)].

d) Einfluß von chlorhaltigen Ionen anderer Wertigkeitsstufen.

Chlorat- und Chloridionen üben, auch in großer Konzentration hinzugefügt (0,5 bis 1 n), weder einen Einfluß auf die Stufenhöhe, noch auf  $E_{1/2}$

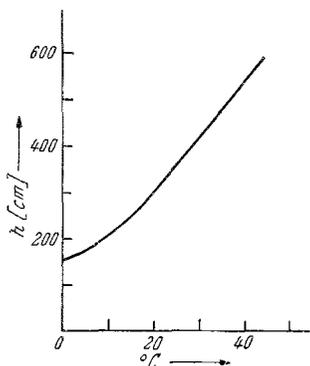


Abb. 4. Stufenhöhe in Abhängigkeit von der Temperatur.

aus. Ergänzend wurden Aufnahmen von Chlorit in *hypochlorithaltigen* Laugen durchgeführt. Bekanntlich sind Chlorit und Hypochlorit nicht längere Zeit nebeneinander beständig; doch erfolgt die Reaktion nur langsam<sup>6</sup>. Die Chloritstufe sitzt mit richtiger Höhe und in der aus Abb. 1 ersichtlichen typischen Form auf der bei 0,0 V liegenden Hypochloritstufe auf.

Das Chloritium kann somit sehr spezifisch neben Chlor anderer Wertigkeitsstufe erkannt und bestimmt werden.

Perchloratzusätze wurden nicht untersucht.

e) Der Desorptionsabschnitt der Kurve.

Wie unter a) angeführt, nehmen wir in stark alkalischen Lösungen die Bildung von Hydroxokomplexen des Chloritiums an. Im Sinne dieser Annahme bedeutet der bei etwa  $-1,6$  V einsetzende steile Abfall des Diffusionsstromes, daß bei diesem Potential der negativ geladene Hydroxokomplex von der immer stärker negativ aufgeladenen Hg-Kathode abgestoßen wird; bis zu diesem Potential bleibt der Hydroxokomplex an der Tropfenoberfläche adsorbiert. Die relativ leichte Reduktion des Chloritiums in genügend alkalischer Lösung an der Hg-Tropfkathode wird somit auf den vermutlich durch Adsorption aktivierten Hydroxokomplex zurückgeführt. (Wir werden später, siehe S. 672, sehen, daß diese Vorstellung noch nicht ganz korrekt ist, wollen aber der Einfachheit halber vorläufig dabeibleiben.) Der Diffusion ist ein Adsorptionsvorgang überlagert.

Da der Desorptionsstrom nur in verdünnter NaOH den Wert Null erreicht, weil sonst stets vorher der Stromanstieg des Grundelektrolytenkations einsetzt (vgl. Abb. 1), wird es praktisch unmöglich, Aussagen über Lage bzw. Veränderung des Desorptions-Halbwellenpotentials zu machen. Prinzipiell wäre für diese Untersuchungen eine Tetraalkylammoniumbase als Grundelektrolyt geeigneter. Uns stand lediglich eine 10%ige Lösung von  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{OH}$  in Wasser zur Verfügung, die auf 0,2 n verdünnt, einen Endstromanstieg bei  $-1,8$  V zeigte, also un-

<sup>6</sup> F. Foerster und P. Dolch, Z. Elektrochem. **23**, 142 (1917).

brauchbar war. Die Chloritstufe tritt in diesem Medium mit gleichem Habitus und gleicher Lage wie in 0,2 n NaOH auf.

Während in der Polarographie organischer Verbindungen mehrere Fälle bekannt sind, wo der Reduktion eine Adsorption an der Hg-Tropf-elektrode vorangeht, gibt es in der anorganischen Polarographie — zumindest in der uns zugänglichen Literatur — bisher nur *ein* Beispiel, nämlich das Tetrachloro-Pt(II)-ion. Die Stufe von  $\text{ClO}_2^-$  in alkalischer Lösung hat, wenn auch nicht in der Potentiallage, so doch in ihrem Aussehen, große Ähnlichkeit mit der des  $\text{PtCl}_4^-$ -Ions. *H. A. Laitinen* und *E. I. Onstott*<sup>7</sup> leiteten für die Desorptionskurve des  $\text{PtCl}_4^-$  eine Gleichung ab, die formal der polarographischen Stromspannungsgleichung für ein mit Hg amalgamierbares Metallion entspricht:

$$E_{\text{Des.}} = E_{1/2 (\text{Des.})} - RT/zF \cdot \log (i_a - i)/i; \quad (3)$$

jedoch mit dem Unterschied, daß  $z$  im Ausdruck  $RT/zF$  die Wertigkeit des Anions bedeutet. Trägt man, wie üblich,  $\log (i_a - i)/i$  gegen  $E$  auf, so ergibt sich eine Gerade, aus deren Steigung man die Wertigkeit des reduzierbaren Anions erhält. Wir haben einige unserer Kurven danach (und zwar bis auf den verlängert gedachten Grundstrom) ausgewertet und in allen Fällen Werte zwischen 38 und 40 mV erhalten. Dieser Befund weist auf die Anwesenheit eines 2- oder mehrwertigen Ions hin und bedeutet eine Stütze für unsere durch Gl. (1) ausgedrückte Annahme.

Über die auffallende Abhängigkeit des Halbwellenpotentials der Reduktionsstufe vom pH (vgl. Tabelle 1 und Abb. 2 oben) kann folgendes gesagt werden. Die Adsorption von  $\text{HClO}_3^-$  vermag die Überspannung von Chlorit an Hg herabzusetzen. Ab pH = 12 wird das zur Adsorption befähigte  $\text{HClO}_3^-$  in steigendem Maße gebildet, womit  $E_{1/2}$  zunächst *positiver* wird. Sobald alle verfügbaren Oberflächenplätze besetzt sind, wäre ein Konstantwerden von  $E_{1/2}$  zu erwarten. Bei unseren Versuchen nimmt aber mit steigendem pH auch die Gesamtionenkonzentration der Lösung beachtlich zu, so daß die Hydroxiform immer stärker durch die Grundlektrolytenkationen von der Hg-Oberfläche verdrängt wird. Dadurch verschiebt sich  $E_{1/2}$  wieder nach negativeren Potentialwerten.

#### f) Einfluß kapillaraktiver Stoffe auf die Stufe.

Geht der Reduktion des Chloritons eine Adsorption an der Tropfenoberfläche voran, so müßte die Stufe durch Zusatz kapillaraktiver Stoffe beeinflussbar sein. Auf Grund der Erfahrungen bei  $\text{Na}_2\text{S}_x$ -Lösungen<sup>5</sup> wurde zunächst *Campher* als stark kapillaraktive Substanz verwendet, der allerdings in NaOH als Grundlektrolyt zwischen — 1,3 bis — 1,4 V, also positiver als der Hydroxokomplex des Chloritons, desorbiert wird.

<sup>7</sup> J. Amer. Chem. Soc. 72, 4565 (1950).

Tatsächlich vermag Campher, und zwar je nach der zugegebenen Menge, nur die Reduktionsstufe des Chlorits, nicht aber dessen Desorptionsabschnitt zu verschieben (Abb. 5). Der  $E_{1/2}$ -Wert der Reduktionswelle fällt praktisch mit dem Desorptionspotential des Camphers zusammen (Tabelle 3).

Tabelle 3.

3 mmol  $\text{NaClO}_2$ ; 1 n NaOH; 10% Methanol. 20° C.  $\text{O}_2$  mit  $\text{N}_2$  entfernt.

Pol. Nr.	26/2	26/5	26/4	26/3	27/1
% Campher . . . . .	—	0,001	0,01	0,1	1,0 (fällt aus)
— $E_{1/2}$ (Volt) . . . . .	0,98	0,97	1,07	1,37	1,42

Außer Campher wurden *Coffein*, *Theobromin*, *Thymolblau* und *Glycerin* untersucht. Coffein wird bei weniger negativen Potentialen desorbiert, verschiebt also die Reduktionswelle schwächer. Thymolblau verflacht etwas. Theobromin ist ohne Einfluß. Zusatz von Glycerin drückt die Stufe und verflacht sie sehr stark, wodurch die  $E_{1/2}$ -Werte negativer werden. Mit steigendem Glycerinzusatz erreicht die Welle nicht mehr ihre volle Höhe, da bereits vorher der Endstromanstieg erfolgt; der Desorptionsabschnitt ist nicht mehr sichtbar. Ähnlich, wenn auch viel schwächer, wirkt das als Lösungsvermittler für Campher verwendete Methanol.

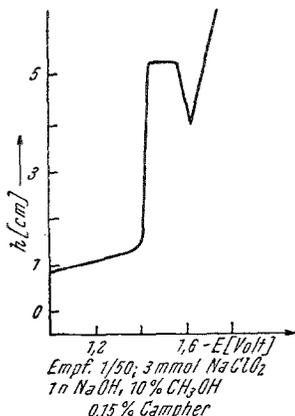


Abb. 5. Einfluß von Campher auf die Chloritstufe.

Durch Zusatz geringer Mengen des von der Firma Sandoz hergestellten Emulgators Sandozin NJ (Polyäthylenoxyd) kann die Chloritstufe allerdings vollständig ausgelöscht und damit die Tatsache einer der Reduktion vorangehenden *Adsorption* bewiesen werden.

Ganz allgemein erscheint es merkwürdig, ein in diesem negativen Potentialbereich an der Hg-Tropfkathode noch adsorbiertes Anion zu finden. So wird z. B. das als stark kapillaraktiv bekannte Sulfidion bereits bei  $-1,0$  V desorbiert. Die von uns aufgenommenen Elektrokapillarkurven von Chlorit in wäßriger bzw. alkalischer Lösung zeigen aber, daß das Chlorit weder als  $\text{ClO}_2^-$ - noch als Hydroxokomplex kapillaraktiv ist. Unsere Vorstellung betreffend die Adsorption des Hydroxokomplexes bedarf offenbar noch einer Ergänzung.

Wenn man aber annimmt, daß es zwischen dem Hydroxokomplex des Chloritons und den Natriumionen zu losen Assoziaten kommt, dann wird verständlich, wieso ein an sich negativ geladenes Ion noch bei  $-1,6$  V, also 1 Volt negativer als der elektrokapillare Nullpunkt

des Hg, adsorbiert sein kann: Die Natriumionen werden ja bevorzugt an der *negativ* geladenen Hg-Oberfläche adsorbiert und schirmen deren negativ geladenes elektrisches Feld gegen die assoziierten Chloritionen ab.

g) Einfluß der Zusammensetzung des Grundelektrolyten auf die Adsorptionsstufe.

Daß die Annahme von Natriumchloritassoziaten berechtigt ist, zeigt der Einfluß der Zusammensetzung des Grundelektrolyten auf die Adsorptionsstufe. Während Anionen, soweit wir sie untersucht haben [ $\text{SO}_4^-$ , vgl. außerdem d)] und soweit sie nicht mit Chlorit reagieren ( $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ), *ohne Einfluß* auf die Adsorptionsstufe sind, ist diese Kationen gegenüber *äußerst empfindlich*. Zwar ist es gleichgültig, ob man NaOH, KOH oder Tetraalkylammoniumbase als Grundelektrolyt verwendet, sofern nur das entsprechende pH eingestellt ist [vgl. a)]. Schon in der I. Mitt. haben wir aber darauf hingewiesen, daß in 1 n LiOH die Stufe *nicht* auftritt, ebenso nicht in gesätt.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und gesätt.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , obwohl, mit Ausnahme von letzterem, das pH genügend groß ist. Gibt man zu einer chlorithaltigen 1 n NaOH steigende Mengen an Ca-Ionen, so wird die Stufe bei gleicher Lage immer niedriger und verschwindet in einer an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gesätt. Lösung schließlich ganz. Auch Zusatz von  $\text{MgCl}_2$  (und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  als Lösungsvermittler) zu 1 n NaOH wirkt ähnlich.

Diese Ergebnisse lassen sich verstehen, wenn man annimmt, daß es bei Anwesenheit mehrwertiger Kationen zu einer Umordnung kommt, indem aus den losen Natriumchloritassoziaten fester gebundene Erdalkalichloritkomplexe entstehen. Kommt es nun wirklich zur Bildung von Erdalkalichloritkomplexen, dann ist in Anwesenheit mehrwertiger Kationen eventuell auch in *neutraler* Grundlösung, wo die Reduktionspotentiale im allgemeinen positiver liegen als in alkalischer Lösung, eine Chloritstufe zu erwarten. Wir haben, wie in einer folgenden Mitt. gezeigt werden wird, Chlorit unter anderem in  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{LaCl}_3$  als Grundelektrolyt aufgenommen und tatsächlich, wie erwartet, in allen Fällen Stufen erhalten. Diese Stufen verhalten sich *völlig anders* wie die Adsorptionsstufe: Sie sind nicht pH-abhängig [vgl. a)]; sie zeigen keinen Desorptionsabschnitt [vgl. e)]; sie sind — für die *quantitative Analyse* des Chlorits von großer Bedeutung — der Chloritkonzentration streng proportional und viel höher als die Maximalhöhe der Adsorptionsstufe [vgl. b)].

Nach diesem Befund gelang es leicht, die analoge Stufe auch in alkalischer Lösung zu finden. Wenn man nämlich  $\text{NaClO}_2$  in ges.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , wo also keine Adsorptionsstufe auftritt, bei *stark* verminderter Galvanometerempfindlichkeit polarographiert, so erhält man eine neue, sehr negativ (bei  $-1,65$  V) liegende Stufe. Ähnliche Stufen lassen sich

auch in ges.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und in 0,1 n  $\text{NaOH}/0,3$  n  $\text{MgCl}_2$  (+ soviel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  als gerade zum Lösen des Hydroxyds nötig ist) erhalten.

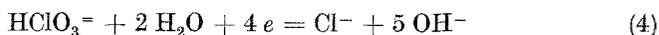
Diese neue Chloritstufe ist nicht pH-abhängig, sie ist der Chloritkonzentration streng proportional (vgl. Tabelle 4) und zeigt in ihrer Höhe wie in der Potentiallage große Ähnlichkeit mit der neutralen Stufe des Chloritons. Die Annahme liegt nahe, daß diese Stufe der Reduktion des durch Komplexbildung mit den Erdalkalitionen aktivierten Chloritons zugeschrieben werden muß und nicht den oben erwähnten, an Hg adsorbierten Hydroxokomplexassoziaten. Während in Anwesenheit lwertiger Kationen die Stufe offenbar sehr negativ liegt und daher vom Grundstromanstieg verdeckt wird, verschiebt sie sich in Anwesenheit mehrwertiger Kationen zu wesentlich positiveren Potentialwerten und kommt so zum Vorschein. Wie auch sonst oft ist innerhalb der senkrechten Reihen des Periodensystems jeweils das erste Element am wirksamsten. Bei Anwesenheit von Li-Ionen hingegen tritt weder die Adsorptionsstufe auf (siehe oben), noch konnte unter den von uns untersuchten Bedingungen in  $\text{LiOH}$  eine weitere Chloritstufe gefunden werden. Dreiwertige Kationen, wie  $\text{La}^{3+}$ , können in alkalischer Lösung nicht untersucht werden. Aus Tabelle 4 sind einige  $E_{1/2}$ -Werte, sowie die Konzentrationsabhängigkeit der Chloritstufe in ges.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zu ersehen.

Tabelle 4.

Pol. Nr.	Grundelektrolyt	$c_{\text{NaClO}_2}$ (mmol)	$h$ (cm)	$-E_{1/2}$ (Volt)
36	ges. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .....	0,5	nicht auswertbar	zirka 1,65
37	0,1 n $\text{NaOH}$ ; 0,3 n $\text{MgCl}_2$ + + etwas $\text{NH}_4\text{Cl}$ .....	1,0	352	1,56
38/1	ges. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .....	0,4	140	1,77
38/2	„ „ .....	1,0	350	1,77
38/3	„ „ .....	2,0	710	1,78
38/4	„ „ .....	4,0	1420	1,78

h) Molekularer Elektronenumsatz. Der Reduktionsvorgang.

Zunächst muß gegenüber der 1. Mitt. berichtend festgestellt werden, daß die Höhe der Adsorptionsstufe in 1 n  $\text{NaOH}$  ( $\text{pH} = 14$ ), verglichen mit einer äquivalenten Bleistufe in demselben Medium, einer 2-Elektronenreduktion entspricht. Da bei  $\text{pH} = 14,7$ , das heißt in 5 n  $\text{NaOH}$ , die Stufenhöhe etwa doppelt so hoch wie bei  $\text{pH} = 14$  ist, so würden hier je 1 Mol Chlorit 4 Elektronen umgesetzt werden (wie durch Vergleich der Stufenhöhen in 5 n  $\text{NaOH}$  tatsächlich festgestellt werden konnte) und damit eine Gleichung wie



gültig sein.

Es erscheint aber fraglich, ob dieser Stufenvergleich zulässig ist. Deshalb wurde ein Mikroelektronenumsatz nach *G. A. Gilbert* und *E. K. Rideal*<sup>8</sup> in 4 n NaOH durchgeführt. Besonders sorgfältig wurde auf O<sub>2</sub>-Ausschluß geachtet, da das Chloritium mit Wasserstoffperoxyd, dem ersten Reduktionsprodukt des O<sub>2</sub>, relativ schnell reagiert. Um die apparative Anordnung nicht überflüssig zu komplizieren, wurde, wie üblich, die Lösung mit gereinigtem N<sub>2</sub> von O<sub>2</sub> befreit und dann Paraffinöl übergeschichtet, so daß sie auch im Verlauf der länger dauernden Elektrolyse praktisch keinen O<sub>2</sub> aufnahm (die Kapillare wurde selbstverständlich vorher eingesetzt). Aus Tabelle 5 sind die erhaltenen Daten zu ersehen. Mit ihnen berechnet sich ein molekularer Elektronenumsatz von  $n = 4,15$ .

Tabelle 5.

$t = 3,90$  sek.;  $K_2 = 3,42 \cdot 10^{-8}$  A (Entfernung Galv.-Spiegel-Photopapier: 82 cm);  $K_1 = 7,52 \cdot 10^{-8}$  mmol;  
 $v = 0,325$  ml; 4 n NaOH; 1,06 mmol NaClO<sub>2</sub>.

Pol. Nr.	$h$ (cm)	$\log h$	Zeit (min)
22a/1	141	2,1492	0
22a/2	135	2,1303	15
22a/3	129	2,1106	35
22a/4	123	2,0899	65

$\Delta \log h = 0,0593$

Außerdem wurde die Reduktion präparativ an einer kräftig gerührten Hg-Oberfläche durchgeführt. Hierzu wurde eine Apparatur in Anlehnung an die Angaben von *J. J. Lingane*<sup>9</sup> und *R. Pasternak*<sup>10</sup> gebaut. Als Bezugselektrode diente eine Ag/AgCl, 1 n KCl-Halbkette. Auch hier wurde der Grundelektrolyt (1 n NaOH), und zwar bei einem Kathodenpotential von  $-1,4$  V, sorgfältig von O<sub>2</sub> befreit. Gereinigter N<sub>2</sub> wurde während der ganzen Versuchsdauer eingeleitet. Nachdem der Strom unter 1 mA gesunken war, wurde 0,5 ml Chloritlösung, enthaltend 40 mg NaClO<sub>2</sub>, zugesetzt und bei praktisch konstantem Kathodenpotential von  $-1,2$  V elektrolysiert. Die hindurchgegangene Strommenge wurde mit einem Knallgascoulometer nach *J. J. Lingane*<sup>11</sup> gemessen. Die Versuche wurden bei 752 mm Hg und 18° C ausgeführt. Die umgesetzte Chloritmenge wurde aus der Differenz der durch jodometrische Titration vor und nach der Reduktion gefundenen Werte ermittelt. Tabelle 6 enthält die Ergebnisse. Bei 0° C und 760 mm Hg entspricht 1 Coulomb 0,1741 ml Knallgas. Auch hier ergaben sich im

<sup>8</sup> Trans. Faraday Soc. **47**, 396 (1951). Vgl. auch *E. Werner* und *N. Konopik*, Mh. Chem. **83**, 1392 (1952).

<sup>9</sup> Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **16**, 147 (1944).

<sup>10</sup> Helv. Chim. Acta **31**, 772 (1948).

<sup>11</sup> J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1916 (1945).

Mittel Werte nahe bei  $n = 4$ . Somit kann als sicher angesehen werden, daß bei der Reduktion des Chloritrons je 1 Mol Natriumchlorit 4 Elektronen aufgenommen werden, das heißt das + 3wertige Chlor des Chloritrons wird zum — 1wertigen Chlorid reduziert.

Tabelle 6.

Versuchs-Nr.	ml Knallgas	ml <sub>760</sub> <sup>0°</sup>	Cb	mg NaClO <sub>2</sub> umgesetzt	Cb	n
1	3,85	3,49	20,04	4,281	4,57	4,39
2	6,89	6,24	35,88	8,194	8,74	4,10

*Zusammenfassend* kann gesagt werden: Die charakteristische pH-Abhängigkeit der Chloritstufenhöhe in NaOH als Grundelektrolyt kann man am einfachsten damit verstehen, daß sich in stark alkalischen Lösungen aus Chlorit- und OH-Ionen *Hydroxokomplexe*, also Anionen einer bis jetzt hypothetischen *ortho-chlorigen Säure* bilden. Die nicht-lineare Konzentrationsabhängigkeit, sowie der große Temperaturkoeffizient der Stufe weisen darauf hin, daß der Diffusionsvorgang von anderen Vorgängen überlagert wird. Als einer von diesen wurde die *Adsorption* der reduzierbaren Substanz an der Hg-Tropfenoberfläche erkannt. Zur Erklärung dafür, daß der *negativ* geladene, *nicht* kapillaraktive Hydroxokomplex noch bei — 1,6 V *adsorbiert* sein kann, werden lose *Natriumhydroxochloritassoziante* angenommen. Der bei — 1,6 V einsetzende, steile Abfall des Diffusionsstromes kann dann darauf zurückgeführt werden, daß die immer dicker werdende Kationenadsorptionsschicht die Natriumhydroxochloritassoziante von der Tropfenoberfläche verdrängt. Durch Zusatz kapillaraktiver Stoffe läßt sich die Adsorption beeinflussen, im Grenzfall vollständig verhindern. In Anwesenheit mehrwertiger Kationen verschwindet die Adsorptionsstufe; dies wird durch die Bildung fester gebundener *Erdalkalichloritkomplexe* erklärt, die ihrerseits — allerdings bei wesentlich negativeren Potentialwerten — polarographisch wirksam werden. Nach drei verschiedenen Methoden wurde festgestellt, daß je 1 Mol NaClO<sub>2</sub> *vier* Elektronen umgesetzt werden, was gleichbedeutend mit der Reduktion des + 3wertigen Chlors im Chloritron zum — 1wertigen *Chlorid* ist.