

Polarographische Untersuchungen in wasserfreiem Äthylendiamin

Von

V. Gutmann und G. Schöber

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 10. Januar 1957)

Es wird die Messung der Halbwellenpotentiale von insgesamt 28 Kationen in wasserfreiem Äthylendiamin beschrieben sowie der Gültigkeitsbereich der *Ilkovic*-Gleichung untersucht.

1. Einleitung

Im Rahmen der Untersuchungen auf dem Gebiete der Chemie nicht-wäßriger Lösungen wurden polarographische Messungen in Angriff genommen. Als Lösungsmittel wurde zunächst sorgfältig gereinigtes und entwässertes Äthylendiamin gewählt.

Da eine große Anzahl von Kationen mit Äthylendiamin Komplexe bilden, war in diesem Lösungsmittel eine veränderte Reihung der Halbwellenpotentiale gegenüber der in wäßriger Lösung zu erwarten. Ferner besteht in diesem Lösungsmittel die Möglichkeit, infolge Fehlens von aktivem Wasserstoff die Spannung bis zum Leitsalzanstieg steigern zu können, ohne die störende Wasserstoffwelle zu erhalten. Daraus ergibt sich die Möglichkeit einer exakten Vermessung mancher Wellen bzw. der quantitativen Erfassung von Ionen, die in wäßriger Lösung nicht bestimmbar sind. Während *Shaap*, *Messner* und *Schmidt*^{1a} zur Bestimmung von 4 Metallionen in Äthylendiamin eine Gegenelektrode aus Quecksilber in Äthylendiamin und Lithiumchlorid als Leitsalz verwendeten, haben wir mit Hilfe eines geeigneten Diaphragmas gegen eine wäßrige Normal-Kalomelektrode gemessen und Natriumnitrat als Leitsalz verwendet.

^{1a} *W. B. Shaap, A. E. Messner und F. C. Schmidt, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2683 (1955).*

2. Die Meßanordnung

Die Messungen wurden mit einem photographisch registrierenden *Heyrovsky*-Polarographen der Type V 301 vorgenommen. Orientierende Messungen wurden mittels eines *Norma*-Lichtmarkengalvanometers 251 U ausgeführt. Zur Überprüfung der Spannung des Gefälldrahtes diente ein *Weston*-Element. Die Messungen erfolgten bei konstanter Temperatur.

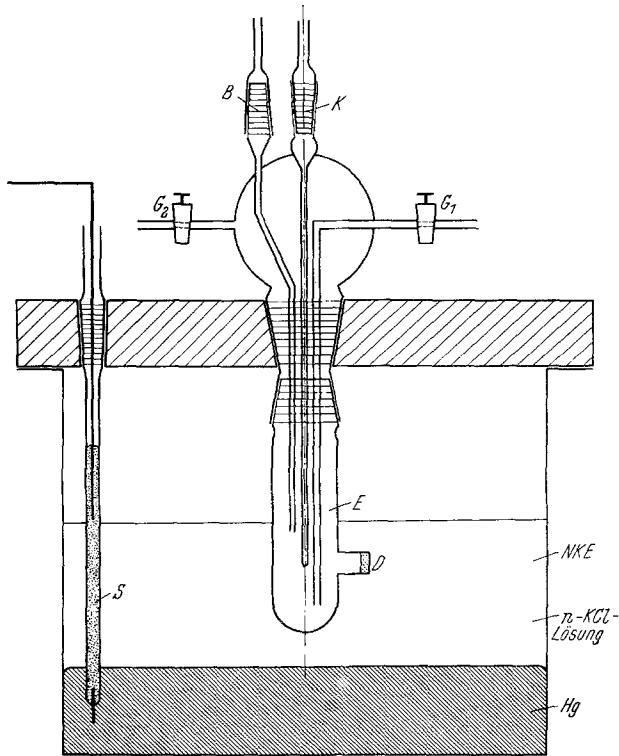


Abb. 1. Meßzelle. *K* Kapillare, *B* Bürette, *G*₁ Gaszuleitung, *G*₂ Gasableitung, *D* Diaphragma, *E* Elektrolysegefäß mit Probelösung, *NKE* Normal-Kalomelektrode, *S* Quecksilberkontakt mit eingeschmolzenem Platinstift

Die in Abb. 1 wiedergegebene Meßzelle gestattete es, gegen eine wäbr. Normal-Kalomelektrode zu messen. Das Elektrolysegefäß *E* mit Probelösung wird in ein geräumiges Gefäß eingesetzt, in welchem sich die Normal-Kalomelektrode befindet. Die Zelle *E* ist durch einen Schliffkopf verschlossen, der zwei Schliffbohrungen besitzt, durch die die Kapillare und eine Bürette für polarometrische Titrations eingeführt werden. Bei polarographischen Messungen befindet sich an Stelle der Bürette eine Schliffkappe. Das Quecksilberreservoir ist mit der Kapillare durch einen Polyvinylchloridschlauch verbunden, der eine genaue Einstellung der Quecksilbersäule gestattet. Das verwendete Quecksilber wurde zuerst mittels Salpetersäure und nachfolgender zweifacher Vakuumdestillation gereinigt. Das

Potential wird zwischen dem Quecksilbervorrat und der Normal-Kalomel-elektrode angelegt, welche durch ein Diaphragma von der Probelösung getrennt ist.

Die Kapillare wurde in der Grundlösung (Abschnitt 3 c) bei 0 Volt geeicht. Aus der gemessenen Tropfzeit $\vartheta = 2,5$ Sek. und der Ausflußmenge pro Sek. von 0,0027 g Quecksilber ergibt sich die „Kapillarenkonstante“ $K = 0,02259 \text{ g}^2/\text{s} \cdot \text{sec.}^{-1/2}$.

Als inertes Gas wurde Reinstickstoff verwendet, der noch Spuren Feuchtigkeit und Sauerstoff enthielt. Zur Sauerstoffbefreiung wurde eine alkohol. Chrom(II)-acetat-Lösung verwendet; sodann wurde das Gas zur Trocknung durch konz. Schwefelsäure und schließlich durch gereinigtes, wasserfreies Äthylendiamin geleitet.

Als Diaphragma wurde, wie von *Stackelberg*^{1b} bereits empfohlen, ein G-4-Filter verwendet, welches folgendermaßen gedichtet wurde: Die Sinterplatte wurde mit Wasserglaslösung getränkt, sodann mit konz. Salzsäure und schließlich mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Nach der Spülung mit Aceton wurde kurz bei 120° getrocknet. Auch bei längerem Arbeiten erfolgte kein Durchtritt der Flüssigkeit durch das Diaphragma. Andererseits war der Widerstand desselben klein genug, um die Ausbildung von Stufen zu gewährleisten, wovon wir uns durch Probemessungen an sehr verdünnten wäßrigen Lösungen überzeugen konnten.

Nach dem Einfüllen der Untersuchungslösung wurde das Potential der Kette Kalomelektrode-Probelösung-tropfendes Quecksilber sowie die Leitfähigkeit der Probelösung bestimmt. Nachdem die Anordnung mehrere Stunden im stromlosen Zustand belassen worden war, wurden die Messungen wiederholt. Die Werte waren praktisch konstant geblieben. Potential- und Leitfähigkeitsmessungen wurden jeweils nach Aufnahme mehrerer Polarogramme, also nach längerem Stromdurchgang, wiederholt. Auch dabei waren die Werte bis auf wenige Promille konstant geblieben; letzteres folgt schon aus der Tatsache, daß beim Polarographieren nur äußerst geringe Ströme fließen.

Die Normal-Kalomelektrode wurde durch Zusatz einer 1 n KCl-Lösung zu metallischem Quecksilber erhalten. Die Fläche des Bodenquecksilbers wurde sehr groß gewählt und betrug etwa 64 cm². Dadurch konnte es infolge der geringen Stromdichte nur zu unbedeutenden Konzentrationsänderungen an der Oberfläche kommen, wodurch die resultierende Polarisationsspannung nur einige Millivolt beträgt, also innerhalb der Versuchsfehler liegt.

Es ist allerdings mehrere Male vorgekommen, daß die von *Majer*² behandelte Passivierung der Gegenelektrode eingetreten ist. Nach Erneuerung der Gegenelektrode unterblieb unter denselben Bedingungen (Potentialwerten) eine Passivierung.

Die Fehlerbreite der angegebenen Anordnung beträgt, wie durch Eich-aufnahmen festgestellt wurde, $\pm 2\%$.

3. Herstellung der Lösungen

a) *Reinigung des Lösungsmittels.* 1 l des Handelsproduktes wurde mit 100 g NaOH versetzt³ und unter Normaldruck destilliert. Die bei 117°

^{1b} *M. v. Stackelberg*, Polarographische Arbeitsmethoden, S. 43. Walter de Gruyter & Co. 1950.

² *V. Majer*, Coll. Czech. Chem. Communic. 7, 215 (1935).

³ *L. F. Audrieth* und *J. Kleinberg*, Non-Aqueous Solvents, S. 119. John Wiley & Sons. 1953.

übergehende Fraktion wurde mit 10 g Natrium 2 Stdn. lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt⁴. Sodann wurde vom gebildeten NaOH abgegossen und mit 5 g Natrium 3mal im Reinst-Stickstoffstrom destilliert, wobei die reine wasserfreie Substanz bei 116° überging. Von der Verwendung des energischer wirkenden Kaliums wurde abgesehen, da dieses in Äthylendiamin löslich ist⁵.

Als Reinheitskriterium wurde die Leitfähigkeit herangezogen, deren Messung mit einer *Philips*-Meßbrücke erfolgte⁶.

Tabelle 1. Leitfähigkeiten des Äthylendiamins

Anzahl der Destillationen	λ (Ohm ⁻¹ cm ⁻¹) bei 20°
1	$2,03 \cdot 10^{-5}$
2	$4,78 \cdot 10^{-6}$
3	$5,15 \cdot 10^{-7}$
4	$5,12 \cdot 10^{-7}$
5	$5,10 \cdot 10^{-7}$

Der von *Audrieth* und *Kleinberg*³ angegebene Leitfähigkeitswert von $0,9 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm konnte nicht erreicht werden. Dies dürfte vielleicht im Zusammenhang mit den Schwierigkeiten der Handhabung des Äthylendiamins stehen, das begierig Wasser und Kohlendioxyd anzieht.

b) *Reinigung der gelösten Stoffe*. Es wurden vorzugsweise solche Ionen untersucht, die uns in Form reiner, wasserfreier Verbindungen leicht zugänglich waren.

Kalziumnitrat, Bariumchlorid, Strontiumnitrat, Kadmiumchlorid, Thallium(I)-sulfat, Gold(III)-chlorid, Silbernitrat und Bleinitrat wurden im Trockenschrank bei 120° und sodann im Vakuumexsikkator über P₂O₅ getrocknet.

Vanadin(III)-chlorid, Ammoniumnitrat und Natriumnitrat wurden über P₂O₅ getrocknet.

Zirkonium(IV)-chlorid und Aluminiumchlorid wurden durch Sublimation im Vakuum gereinigt, während Eisen(III)-chlorid, Zinkchlorid und Kupfer(II)-chlorid durch Erwärmen im Chlorstrom von Feuchtigkeit befreit wurden. Niob(V)-chlorid und Tantal(V)-chlorid wurden aus den Elementen erhalten und durch Sublimation im Vak. gereinigt.

Da Titan(IV)-chlorid stürmisch mit Äthylendiamin reagiert, wurde an seiner Stelle Dicyclopentadienyl-titanchlorid verwendet. Seine Herstellung erfolgte aus Cyclopentadiennatrium und Titan(IV)-chlorid in Tetrahydrofuran⁷.

Wegen der Feuchtigkeits- und Kohlendioxydempfindlichkeit des Lösungsmittels wurden die Lösungen in einer aus Plexiglas gefertigten Kammer hergestellt, die von reinstem Stickstoff gespült wurde und in der sich P₂O₅ befand.

⁴ *J. T. Clark* und *E. R. Blout*, *J. Polymer Sci.* 1, 419 (1946).

⁵ *P. Walden*, *Elektrochemie nichtwäßriger Lösungen*, S. 483. 1924.

⁶ Wasserbestimmungen wurden mittels *Karl-Fischer*-Lösung ausgeführt. Nach der 5. Destillation betrug der Wassergehalt 0,05% H₂O.

⁷ *G. Wilkinson* und *J. M. Birmingham*, *J. Amer. Chem. Soc.* 76, 4281 (1954).

c) *Leitsalz*. Als Trägerelektrolyt diente Natriumnitrat. Um bei konstanter Ionenstärke zu arbeiten, wurden 0,1 m NaNO_3 -Lösungen als Grundlösung verwendet. Unter den Alkalinitraten hatte nämlich Natriumnitrat die beste Löslichkeit und Leitfähigkeit in Äthylendiamin. Die Leitfähigkeit einer 0,1 n LiNO_3 -Lösung beträgt $4,22 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 20° , während diejenige der gleichkonzentrierten NaNO_3 -Lösung $1,52 \cdot 10^{-2} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Kaliumnitrat besitzt eine wesentlich geringere Löslichkeit. Höhere Salzkonzentrationen wurden vermieden, um der Bildung „nicht abbrechender“ Maxima aus dem Wege zu gehen^{8, 9}.

Da festgestellt wurde, daß die schon seit langem bekannte „Historie“ der Lösungen in Äthylendiamin besonders stark ausgeprägt ist, wurde jeweils erst 24 Stdn. nach Herstellung der Lösungen mit der Aufnahme von Polarogrammen begonnen.

d) *Dämpfer*. Bei der Ausbildung starker Maxima, wie sie in Äthylendiamin öfter zu beobachten sind, findet in der Lösung eine derartige Rührung statt, daß die Ausbildung einer Konzentrationspolarisation überhaupt verhindert wird. In solchen Fällen wird statt eines Anstieges nach der *Ilkovic*-Gleichung eine *Ohmsche* Gerade erhalten, welche jedoch durchwegs eine geringere Steilheit aufweist, als dem Widerstand des Elektrolyten entsprechen würde⁸.

Zur Dämpfung der auftretenden Maxima wurde eine $10^{-4}\%$ ige Lösung von Methylenblau verwendet. Manche Maxima, so z. B. bei Ba, Ti, Th und andere lassen sich mit Methylenblau nur bis zu einer gewissen Mindesthöhe dämpfen. Mit Hilfe einer $10^{-5}\%$ igen Agarlösung lassen sich jedoch auch diese Restmaxima dämpfen, ausgenommen die Lösungen des Vanadin(III)-chlorids, für die kein Dämpfer gefunden werden konnte. Die Agarlösung allein vermag jedoch nach unseren Beobachtungen in Äthylendiamin keine dämpfende Wirkung auszuüben. Gelegentlich wurden auch Minima beobachtet, die nicht eliminiert werden konnten, die Ausmessung der Polarogramme aber nicht weiter störten.

4. Auswertung der Polarogramme

Die erhaltenen Halbwellenpotentiale wurden nach *Stackelberg*¹⁰ korrigiert. Bei gleichbleibender Grundlösung wurde jede Stufe bei verschiedenen Depolarisatorkonzentrationen aufgenommen und die verschiedenen Halbwellenpotentiale gegen den Strom i aufgetragen. Die durch Extrapolation auf $i = 0$ erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 enthalten. Auf diese Weise ist eine Verfälschung des Halbwellenpotentials durch den Potentialabfall innerhalb der Lösung beseitigt¹¹. Es wurden auch die „Depolarisationspotentiale“¹², oder auch „Stufenfußpotentiale“ genannt¹³, ermittelt. Für Stufen gleicher Höhe ergaben sich tatsächlich gleiche Stufenpotentiale; in keinem Fall ergab sich aber der Raumbedarf

⁸ M. v. *Stackelberg*, Polarographische Arbeitsmethoden, S. 318. Berlin: Walter de Gruyter. 1950.

⁹ F. *Buckley* und J. K. *Taylor*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **34**, 97 (1945).

¹⁰ M. v. *Stackelberg*, Polarographische Arbeitsmethoden, S. 89.

¹¹ O. H. *Müller*, Chem. Rev. **24**, 95 (1939).

¹² A. *Winkel* und G. *Proske*, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 693 (1936).

¹³ M. v. *Stackelberg*, Polarographische Arbeitsmethoden, S. 91.

zwischen Stufenfußpotential am Anfang und am Ende einer Welle als der theoretisch geforderte Wert von $\frac{100}{\nu}$ mV. Die erhaltenen Kurven hatten durchwegs eine geringere Steilheit (siehe Abschnitt 6).

Bei der Ausmessung der Stufenhöhen wurde nach der von *Kolthoff* und *Lingane*^{14, 15} angegebenen Methode der Grenzstrom gegen den Reststrom vermessen. Die Grundlösung wurde zuerst ohne und sodann mit Depolarisator aufgenommen. Bei einem Potential, das dem Diffusionsstrom der Kurve mit Depolarisator entspricht, wurde die Differenz der Stromstärken bei beiden Kurven bestimmt (siehe Abschnitt 5 und 6).

Da ein Polaroskop nicht zur Verfügung stand, wurde die Prüfung auf Reversibilität angenähert mit folgender Gleichung durchgeführt¹⁶:

$$E = \varepsilon + \frac{R \cdot T}{\nu \cdot F} \lg \frac{\bar{i}}{i_D - \bar{i}}$$

Wird E gegen $\lg \frac{\bar{i}}{i_D - \bar{i}}$ aufgetragen, so ergibt sich bei reversiblen Vorgängen eine Gerade, aus deren Steigung ν berechnet werden kann.

Tabelle 2. Halbwellenpotentiale in Äthylendiamin bei 23°

Ion	$E_{1/2}$	Art des Elektrodenvorganges	$D \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$	Bemerkung
Ag ⁺	— 1,84 V	irrev.	0,80	Dämpfung nur mit Agar + Methylenblau
Mg ²⁺	— 1,80 V	irrev.		
Ba ²⁺	— 1,80 V	rev.		
Ca ²⁺	— 1,74 V	irrev.	0,80	
Sr ²⁺	— 1,68 V	rev.		
Zn ²⁺	— 1,60 V	irrev. rev.		
Ti ⁴⁺	— 1,55 V	irrev. rev.	1,52	Dämpfung nur mit Agar + Methylenblau
Fe ³⁺	— 1,55 V	irrev.		
Pb ²⁺	— 1,20 V	rev.		
Au ³⁺	— 0,74 V	rev.	2,23	
Cd ²⁺	— 0,64 V	irrev. rev.		
Nb ⁵⁺	— 0,62 V	irrev.		
Tl ⁺	— 0,46 V	rev.	1,85	Dämpfung nur mit Agar + Methylenblau
Zr ⁴⁺	— 0,15 V	irrev.		
Cu ²⁺	— 0,12 V	rev.		
Al ³⁺	keine reproduzierbaren Ergebnisse			
V ³⁺	keine Dämpfung möglich			

¹⁴ I. M. Kolthoff und J. J. Lingane, Polarography, S. 65. New York. 1941.

¹⁵ I. M. Kolthoff, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. 14, 195 (1942).

¹⁶ I. M. Kolthoff und J. J. Lingane, loc. cit., S. 266.

Bei $\lg \frac{\bar{i}}{\bar{i}_D - \bar{i}} = 0$ muß für E das Halbwellenpotential erhalten werden¹⁷.

Obwohl diese Methode mit Unsicherheiten behaftet ist, so konnte in Äthylendiamin eine befriedigende Übereinstimmung zwischen theoretischem und tatsächlich beobachtetem Anstieg aufgefunden werden. Bei nur wenigen Ionen (Tabelle 2) konnten übereinstimmende Werte für den Diffusionskoeffizienten erhalten werden, wobei folgende Form der *Ilkovic*-Gleichung¹⁸ benützt wurde:

$$D = \frac{\bar{i}_D^2}{12,759 \cdot \nu^2 \cdot F^2 \cdot K^2 \cdot c^2}$$

ν elektrochemische Wertigkeit; F *Faraday*-Konstante; K Kapillarenkonstante (siehe Abschnitt 2); \bar{i}_D mittlerer Diffusionsstrom; D Diffusionskoeffizient; c Konzentration des Depolarisators.

Außerdem wurden Lösungen von NH_4^+ , Be^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Th^{4+} , U^{4+} und Ta^{5+} untersucht. In allen diesen Fällen konnte jedoch bis zum Leitsalzanstieg keine Stufe erhalten werden.

5. Einzelbesprechung der untersuchten Kationen

Magnesium: Es wurden Lösungen von Magnesiumperchlorat verwendet, das in Äthylendiamin gut löslich war. Infolge Fehlens der Wasserstoffwelle ist durch Messung der Stufenhöhe eine quantitative Bestimmung des Mg in Äthylendiamin möglich. Bis zu Konzentrationen von 10^{-2} Mole/l besteht Linearität zwischen \bar{i}_D und der Konzentration. Der Diffusionsstrom ist nur bei Tropfzeiten von 3 bis 5 Sek. befriedigend ausgebildet.

Kalzium: Kalziumnitrat war ausgezeichnet löslich. Die Linearität zwischen \bar{i}_D und c ist bis 10^{-1} m gegeben.

Barium: Es wurde Bariumchlorid verwendet, womit bei 23° eine 10^{-1} m Lösung hergestellt wurde. Die Vermeßbarkeit wird durch einen sehr unruhigen Grenzstrom beeinträchtigt. Linearität zwischen \bar{i}_D und c bis 0,1 m.

Strontium: Strontiumnitrat erwies sich als gut löslich. Merkwürdigerweise befindet sich das auftretende Maximum nicht auf dem Grenzstrom, sondern am Stufenanstieg, eine Erscheinung, wie sie von *Majer*¹⁹ und *Abresch*²⁰ bei der Alkalibestimmung in wäßriger Lösung schon festgestellt wurde.

¹⁷ M. v. Stackelberg, Z. Elektrochem. **45**, 466 (1939).

¹⁸ D. Ilkovic, Coll. Czech. Chem. Communic. **6**, 498 (1934).

¹⁹ V. Majer, Z. analyt. Chem. **92**, 401 (1933).

²⁰ K. Abresch, Angew. Chem. **48**, 683 (1935).

Titan: Es wurden Lösungen des Dicyclopentadientitanchlorids verwendet, für dessen Herstellung wir Herrn E. Nedbalek danken. Bis zu Konzentrationen von $6 \cdot 10^{-2}$ m war irreversible Abscheidung zu beobachten, während bei höheren Molaritäten praktisch reversible Abscheidung stattfand. Auch in 1 m Lösungen konnte die Linearität zwischen \bar{i}_D und c noch festgestellt werden. Allerdings ist ein sehr unruhiger Grenzstrom zu beobachten, wodurch die Ausmessung beeinträchtigt wird.

Zirkonium: Verwendet wurde Zirkonium(IV)-chlorid, das nur in geringem Maße in Äthylendiamin löslich war. Quantitative Bestimmungen wurden nur bei Tropfzeiten ab 10 Sek. möglich.

Eisen: Lösungen von Eisen(III)-chlorid wurden in den Konzentrationsbereichen von 10^{-4} m bis 10^{-2} m untersucht, wobei weitgehende Linearität zwischen \bar{i}_D und c vorhanden ist.

Aluminium: Mit Aluminium(III)-chlorid-Lösungen konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden.

Kadmium: Kadmiunchlorid war in Äthylendiamin gut löslich. Linearität zwischen \bar{i}_D und c wurde nur im Konzentrationsbereich von 10^{-3} m aufgefunden. Oberhalb $6,4 \cdot 10^{-3}$ m erfolgt Übergang zur Reversibilität.

Zink: Polarographiert wurden Zinkchloridlösungen. Quantitative Bestimmungen sind infolge des sehr unruhigen Grenzstromes mit großen Unsicherheiten behaftet. Ab 10^{-3} erfolgt Übergang zu Reversibilität.

Kupfer: Kupfer(II)-chlorid war gut löslich. Bei Konzentrationen bis zu 10^{-1} m erwies sich die Stufenhöhe proportional der Konzentration.

Thallium: Bei den untersuchten Thallium(I)-sulfat-Lösungen besteht Linearität zwischen \bar{i}_D und c bis 10^{-1} m.

Gold: Im Gegensatz zu den meisten anderen Chloriden löst sich Gold(III)-chlorid besonders gut in Äthylendiamin. Bei Zimmertemperatur konnte eine 3 m Lösung hergestellt werden. Es treten keinerlei Maxima auf, so daß sich die Zugabe eines Dämpfers erübrigt. Die Stufenhöhe steigt bis 10^{-1} m linear mit der Konzentration an.

Silber: Silbernitrat war ausgezeichnet löslich. Linearität zwischen \bar{i}_D und c ist auch bei 1 m Lösungen gegeben.

Blei: Wie die meisten Nitrats, war auch Bleinitrat gut löslich. Die Linearitätsbeziehung zwischen \bar{i}_D und c ist im Konzentrationsbereich von 10^{-3} m bis 10^{-2} m erfüllt.

Vanadin: Es gelang nicht, an den Lösungen des wasserfreien Vanadin(III)-chlorids einwandfreie Polarogramme zu erhalten. Es wurde

wohl eine Stufe beobachtet, doch war diese wegen nicht zu dämpfender Maxima sowie eines sehr unruhigen Grenzstromes nicht auswertbar.

Tantal: Bei den Lösungen des Tantal(V)-chlorids wurde nur der Leitsalzanstieg beobachtet.

Niob: Im Gegensatz zum Verhalten der Tantal(V)-chlorid-Lösung wurde eine Stufe bei der Untersuchung der Niob(V)-chlorid-Lösung beobachtet. Damit ist erstmalig eine Niobstufe erhalten worden, wie dies bekanntlich in wäßriger Lösung nicht möglich ist²¹. Man erhielt zahlreiche Maxima, die nicht gedämpft werden konnten.

6. Diskussion der Ergebnisse

Da keinerlei konkrete Anhaltspunkte über die Größen von Diffusions- und *Donnan*-Potential²² vorliegen, ist es nicht möglich, die Werte der aufgefundenen Halbstufenpotentiale in Äthylendiamin mit denen in wäßriger Lösung direkt zu vergleichen. Etwaige Potentialverfälschungen, wie sie sich aus der Anordnung ergeben, müssen jedoch bei der Differenzbildung von Halbwellenpotentialen zweier Kationen herausfallen. Aus diesem Grunde kann wohl die Reihenfolge der Abscheidungen direkt mit der in wäßriger Lösung verglichen werden, nicht aber die Absolutwerte der Halbwellenpotentiale.

Erscheint bemerkenswert, daß die meisten untersuchten Elektrodenvorgänge in Äthylendiamin irreversibel verlaufen; solche Reaktionen können bekanntlich durch einen Katalysator „reversibel gemacht“ werden. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen konnte ein derartiger Katalysator nicht aufgefunden werden. Bei manchen Kationen, z. B. beim Titan(IV)-ion, ist der Grad der Irreversibilität eine Funktion der Konzentration: bei steigender Molarität erfolgt Übergang zur Reversibilität. Dieser Übergang könnte demnach als autokatalytische Wirkung gedeutet werden.

Da die Stufen nicht die erwartete Steilheit aufweisen (Abschnitt 4), liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei den beobachteten irreversiblen Reduktionen in kinetischer Hinsicht um eine „vorgelagerte Hemmung“ handelt, das heißt, daß zuerst eine Desolvatisierung und Überwindung des ξ -Potentials und dann erst Umladung eintritt. Da die Stufen die volle Höhe ergeben, wird der Vorgang durch Erhöhung des Kathodenpotentials allmählich erzwungen.

Die Linearität zwischen Konzentration und Diffusionsstrom, welche aus der *Ilkovic*-Gleichung folgt, wurde in einem Bereich von 10^{-3} bis 10^{-1} molar bei fast allen untersuchten Ionen bestätigt. Bei höheren

²¹ S. Zeltzer, Coll. Czech. Chem. Communic. **3**, 223, 302 (1931).

²² Die *Donnan*-Potentiale der Membran sind höchstwahrscheinlich nur gering.

Konzentrationen ergaben sich meist Abweichungen, welche vermutlich aus der Vernachlässigung der interionischen Kräfte resultieren. Als günstigste Depolarisationskonzentration wurde eine solche von 10^{-3} molar gefunden, ähnlich den Bedingungen bei polarographischen Messungen in wäßriger Lösung.

Nur bei 6 Elementen, die reversibel abgeschieden wurden, konnten übereinstimmende Werte für den Diffusionskoeffizienten erhalten werden. Bei den übrigen untersuchten Ionen treten beträchtliche Diskrepanzen bei den aus verschiedenen Messungen erhaltenen Werten auf. Dies ist dadurch zu erklären, daß bei vorgelagert gehemmten Reduktionen die Stromstärke nicht durch eine Diffusionsgeschwindigkeit, sondern eine Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt wird²³.

Da die vorliegenden Untersuchungen nicht ausreichen, um einen geschlossenen Überblick über Äthylendiamin als Lösungsmittel in polarographischer Hinsicht zu gewähren, werden weitere Untersuchungen vorgenommen werden. Vor allem wird der Versuch unternommen, mit Hilfe eines tetraalkylsubstituierten Ammoniumnitrates als Leitsalz Messungen vorzunehmen, wodurch negativere Spannungsbereiche zugänglich und die Halbwellenpotentiale der Alkaliionen bzw. ihrer Komplexe in Äthylendiamin erfaßbar sein sollten. Ferner werden die polarographischen Untersuchungen auf eine Reihe anderer Lösungsmittel ausgedehnt, sowie polarimetrische Titrations unternommen.

²³ R. Brdlička und K. Wiesner, Coll. Czech. Chem. Communic. **12**, 39 (1947).