

# Polarographische Untersuchungen in essigsäurefreiem Essigsäureanhydrid I

Von

V. Gutmann und E. Nedbalek

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 20. Dezember 1957)

Es wird die Messung der Halbwellenpotentiale von 8 Kationen und der Stufenfußpotentiale von 9 Kationen in essigsäurefreiem Essigsäureanhydrid beschrieben.

Als Beitrag zur Kenntnis nichtwässriger Elektrolytlösungen wurden polarographische Untersuchungen in essigsäurefreiem Essigsäureanhydrid ausgeführt. Hierbei wurde in der von Gutmann und Schöber<sup>1</sup> beschriebenen Anordnung gearbeitet, die es gestattet, gegen eine getrennte wässrige Bezugs elektrode zu messen. Als solche wurde eine Normal-Kalomelektrode oder zur Erweiterung des Potentialbereiches zur positiven Seite eine Quecksilber(I)sulfatelektrode verwendet. Als Grundelektrolyt diente eine 0,1 m Tetraäthylammoniumperchlorat-Lösung, deren Stufenfußpotential ( $-1,94$  V gegen NKE) durch aziden Wasserstoff (z. B. Essigsäure) zu positiveren Werten verschoben wurde.

## Experimenteller Teil

*Reagenzien:* Das gereinigte Acetanhydrid<sup>2</sup> hatte eine spezifische Leitfähigkeit von  $7,81 \cdot 10^{-8}$  Ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. Tetraäthylammoniumperchlorat wurde aus Tetraäthylammoniumhydroxyd und Überchlorsäure hergestellt<sup>3</sup> und im Vak. bei 60° getrocknet. Die Messung des Stufenfußpotentials in Essigsäureanhydrid, das bei der Verwendung reiner Stoffe  $-1,94$  V betrug, diente als Reinheitskriterium sowohl für das Leitsalz als auch für das Solvens. Tetraäthylammoniumacetat wurde durch Neutralisation einer 25%igen Tetra-

<sup>1</sup> V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **88**, 206 (1957).

<sup>2</sup> V. Gutmann und E. Nedbalek, Mh. Chem., im Druck.

<sup>3</sup> I. M. Kolthoff und J. F. Coetzee, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 870 (1957).

äthylammoniumhydroxyd-Lösung mit Eisessig hergestellt, über  $P_2O_5$  entwässert und aus wasserfreiem Äthylacetat zweimal umkristallisiert. Das Salz ist äußerst hygroskopisch. Die Erdalkaliperchlorate wurden aus den Carbonaten mit Perchlorsäure hergestellt und bei  $250^\circ$  im Vak. getrocknet, wobei keinerlei Zersetzung auftritt<sup>4</sup>. Das aus einem Gemisch von Essigsäure und Essigsäureanhydrid mit Mennige hergestellte Bleitetraacetat<sup>5</sup> wurde unmittelbar vor Gebrauch aus heißem, Essigsäureanhydrid enthaltenden Eisessig unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert und im Vak. über KOH getrocknet. Folgende Stoffe wurden nach dem Umkristallisieren aus Wasser im Vak. getrocknet: Blei(II)acetat bei  $60^\circ$ , Calcium- und Strontiumacetat bei  $100^\circ$  und Bariumacetat bei  $150^\circ$ . Die Salze wurden, soweit sie nicht mit  $SO_2$  oder  $J_2$  reagierten, mit *Karl-Fischer*-Lösung auf Abwesenheit von Wasser geprüft.

*Meßanordnung:* Die Meßanordnung war dieselbe, wie sie bei den Untersuchungen in wasserfreiem Morpholin verwendet wurde<sup>6</sup>. Es wurde bei  $20 \pm 0,1^\circ$  gearbeitet. Als Gegenelektrode diente eine wäßrige NKE und in einzelnen Fällen eine Mercurousulfatelektrode. Vor jeder Aufnahme wurde das Potential der Gegenelektrode durch Messung gegen eine gesättigte Kalomелеktrode überprüft. Die Abdichtung der Glasfritte G 4, die die Verbindung zwischen der Acetanhydrid-Lösung und der Gegenelektrode herstellte, erfolgte mit Wasserglas. Die Wirksamkeit der Frittendichtung wurde durch Verfolgung des Stufenfußpotentials der Grundlösung in Abhängigkeit von der Zeit geprüft, wobei auch nach 10 Stdn. keine Änderung desselben festgestellt wurde. Vor der Aufnahme jedes Polarogramms wurde mittels eines Metrohm-Präzisionspotentiometers die Eigen-EMK des Systems NKE-Probeflösung-Tropfelektrode gemessen, deren Werte etwa nach 15 Min. konstantblieben.

Der mit einer Philips-Leitfähigkeitsmeßbrücke gemessene Widerstand durchlief nach dem Einsetzen der gefüllten Zelle in die NKE zunächst einen Minimalwert und blieb dann nach einiger Zeit konstant. Sein Wert von meist etwa 2000 Ohm wurde durch Multiplikation des bei maximaler Tropfengröße gefundenen Widerstandes mit  $4/3$  erhalten<sup>7</sup>.

Die Tropfelektrode wurde in der Grundlösung durch Auswägen einer bestimmten Tropfenzahl unter Berücksichtigung der Tropfzeit bei offenem Stromkreis geeicht. Bei einer Niveaudifferenz des Hg von 37 cm und einer Tropfzeit von 4,53 sec., die bei allen Messungen konstant gehalten wurden, ergab sich eine Ausflußgeschwindigkeit des Quecksilbers von  $m = 1,677$  mg/sec. und daraus die Kapillarkonstante  $k = 1,82$  mg% · sec<sup>-1/2</sup>. Die bei den Messungen verwendeten Galvanometerempfindlichkeit betragen meist 0,2, in einzelnen Fällen 0,1 bzw. 0,05  $\mu A/mm$ .

*Herstellung der Lösungen:* Die Herstellung der Lösungen erfolgte unter trockenem und sauerstofffreiem  $N_2$ . Zur Bereitung der Grundlösung wurde in einem Meßkolben eingewogenes Tetraäthylammoniumperchlorat zur Entfernung der letzten Wasserspuren unmittelbar vorher in diesem im Vak. bei  $60^\circ$  getrocknet. Das Essigsäureanhydrid wurde dann über einen Heber aus der Vorratsflasche mit  $N_2$  in den Meßkolben gedrückt. In der monatelang unverändert haltbaren Grundlösung wurden die zu untersuchenden Salze bei

<sup>4</sup> G. F. Smith und E. G. Koch, Z. anorg. allg. Chem. **223**, 18 (1935).

<sup>5</sup> A. J. Vogel, „Pract. Org. Chem.“, Longmans, Green u. Co., 3. Aufl., London 1956, S. 199.

<sup>6</sup> V. Gutmann und E. Nedbalek, Mh. Chem. **88**, 320 (1957).

<sup>7</sup> J. Heyrovský, „Polarographie“, Wien, Springer-Verlag 1941, S. 52.

Raumtemperatur gelöst. Vor dem Einfüllen der Lösung in die Zelle wurde diese mit sauerstofffreiem und trockenem Stickstoff 15 Min. lang gespült. Erst dann wurde die Tropfelektrode eingesetzt, sodaß die Möglichkeit der Bildung von Peroxyden ausgeschlossen war<sup>8</sup>.

### Auswertung der Polarogramme

Die Halbstufenpotentiale wurden durch Verbindung der Halbstufenpunkte der bei verschiedenen Depolarisatorkonzentrationen und gleichbleibender Grundlösung erhaltenen Kurven nach Extrapolation auf  $i = 0$  ermittelt<sup>9</sup>. Dadurch wird der Potentialabfall i. R. in der Lösung eliminiert, sofern die Halbstufenpotentiale von der Depolarisatorkonzentration unabhängig sind. Der aus der Neigung der Verbindungslinie errechnete Widerstand wurde mit den gemessenen R-Werten verglichen. Die Diffusionsstromstärke wurde unter Berücksichtigung des Reststromes ausgemessen. In *Tab. 2* sind auch die Diffusionsstromkonstanten<sup>10</sup> angegeben, die durch die Formel

$$J = \frac{\bar{i}_D}{c_0 \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}}$$

definiert sind ( $\bar{i}_D$  mittlerer Diffusionsstrom in  $\mu\text{A}$ ,  $c_0$  Depolarisatorkonzentration in Millimol/l,  $m$  Ausflußgeschwindigkeit des Hg in mg/sec,  $t$  Tropfzeit in sec). Die Prüfung auf Reversibilität wurde mit Hilfe folgender Gleichung auf graphischem Wege durchgeführt<sup>11</sup>:

$$E = E_{1/2} - \frac{0,058}{n} \log \frac{\bar{i}}{\bar{i}_D - \bar{i}} \quad (\text{bei } 20^\circ)$$

Bei Ionen, die vor dem Leitsalzanstieg keine Stufen ergaben, wurden an Stelle der Halbwellenpotentiale die Stufenfußpotentiale bei konstanter Galvanometerempfindlichkeit von  $0,2 \mu\text{A}/\text{mm}$  ermittelt (*Tab. 1*).

### Einzelbesprechung der untersuchten Kationen

*Alkalien*: Natrium gibt als  $\text{NaClO}_3$  in 5 bis  $10 \cdot 10^{-3}$  n-Lösungen knapp vor dem Leitsalzanstieg gut vermeßbare Stufen bei einem Halbwellenpotential von  $-1,87$  V. Die Polarogramme sind bei verdünnteren Lösungen nicht mehr auswertbar. Bei den übrigen Alkaliionen, sowie dem Ammoniumion konnten vor dem Leitsalzanstieg keine vermeßbaren Stufen erhalten werden. Daher sind in *Tab. 1* ihre Stufenfußpotentiale

<sup>8</sup> W. Hans und F. v. Sturm, *Angew. Chem.*, **65**, 393 (1953).

<sup>9</sup> M. v. Stackelberg, „Polarographische Arbeitsmethoden“, W. d. Gruyter u. Co., Berlin 1950.

<sup>10</sup> J. J. Lingane, *Ind. Engng. Chem., Anal. Ed.* **15**, 588 (1943).

<sup>11</sup> I. M. Kolthoff und J. J. Lingane, „Polarography“. Interscience Publ. Corp. New York 1952, S. 192.

angeführt. Lithium wurde sowohl als Perchlorat in  $1,25$  bis  $10 \cdot 10^{-3}$  n-Lösungen als auch als Chlorid in gesättigter Lösung, die übrigen Alkalien als Perchlorate in  $0,0045$  n sowie in gesättigten Lösungen und das Ammoniumion als Perchlorat in  $2,5$  bis  $10 \cdot 10^{-3}$  n-Lösungen untersucht.

Tabelle 1. Stufenfußpotentiale einiger Alkali- und Tetraalkylammoniumsalze in Essigsäureanhydrid gegen NKE bei  $20^\circ$

| Salz             | $E_P(V)$ | Salz   | $E_F(V)$ |
|------------------|----------|--|----------|
| $\text{LiClO}_4$ | -1,35    | $\text{NH}_4\text{ClO}_4$                    | -1,36    |
| $\text{LiCl}$    | -1,35    | n-( $\text{C}_4\text{H}_9$ ) $_4\text{NJ}$   | -1,7     |
| $\text{NaClO}_4$ | -1,58    | ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) $_4\text{NCl}$    | -1,7     |
| $\text{NaJ}$     | -1,58    | ( $\text{CH}_3$ ) $_4\text{NCl}$             | -1,7     |
| $\text{KClO}_4$  | -1,66    | ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) $_4\text{NOAc}$   | -1,9     |
| $\text{RbClO}_4$ | -1,65    | ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) $_4\text{NPi}$    | -0,4a)   |
| $\text{CsClO}_4$ | -1,63    | ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) $_4\text{NClO}_4$ | -1,94    |

a) Vermutlich durch Reduktion des Pikrat-Ions.

Die in *Tab. 1* angeführten Werte beziehen sich bei den Alkaliionen auf  $0,0045$  n-Lösungen, bei den Tetraalkylammoniumionen auf  $0,1$  n bzw. gesättigte Lösungen ( $< 0,1$  n).

*Erdalkalien:* Magnesiumperchlorat wurde in  $1,25$  bis  $10 \cdot 10^{-3}$  n-Lösungen untersucht. Während die verdünnteren Lösungen sehr flach ansteigende Diffusionsströme ergaben, zeigte eine  $1 \cdot 10^{-2}$  n-Lösung einen gut auswertbaren waagrechten mittleren Diffusionsstrom. Calciumperchlorat zeigt in  $0,01$  n-Lösung eine gut ausgebildete Doppelstufe. Die beiden Teilstufen sind annähernd gleich hoch und sind um etwa  $0,15$  V voneinander entfernt. Beim Zusatz von Essigsäure wird die erste Teilstufe erhöht; nach Zusatz von  $0,6\%$  Essigsäure ist die Doppelstufe in eine einfache übergegangen. Verdünntere Lösungen von Calciumperchlorat ( $1,2$  bis  $5 \cdot 10^{-3}$  n) geben stark irreversible einfache flache Stufen, deren mittlere Diffusionsströme der Konzentration proportional sind. Strontiumperchlorat gibt im Konzentrationsbereich von  $1,2$  bis  $5 \cdot 10^{-3}$  n konzentrationsproportionale Diffusionsströme; in  $0,01$  n-Lösung fällt der  $i_D$  zu klein aus. Bariumperchlorat zeigt in  $1,2$  bis  $10 \cdot 10^{-3}$  n-Lösungen sehr gut ausgebildete Stufen bei  $-1,68$  V. Die mittleren Diffusionsströme sind der Konzentration proportional. Mit gesättigten Lösungen der nur geringfügig löslichen Erdalkaliacetate konnten keine Stufen erhalten werden.

*Thallium:* Für Thalliumperchlorat besteht im Konzentrationsbereich  $1,5$  bis  $6 \cdot 10^{-3}$  n, für Thalliumacetat von  $3,7$  bis  $30 \cdot 10^{-3}$  n Linearität zwischen  $i_D$  und  $c$ . Während das Perchlorat auch in  $6 \cdot 10^{-3}$  n-Lösung

kein Maximum zeigt, gibt das Acetat in  $3,10^{-3}$  n-Lösung ein kleines Maximum, das durch Zusatz von 1% Essigsäure verschwindet. Gleichzeitig tritt durch den Essigsäurezusatz ebenso wie beim Perchlorat eine Verschiebung der Stufe um etwa 0,03 V zu positiverem Potential ein. Bei kleineren Konzentrationen tritt auch beim Acetat kein Maximum auf.

*Blei*: Bleiperchlorat gibt im Konzentrationsbereich von 2,5 bis  $10 \cdot 10^{-3}$  n ausgeprägte Maxima erster Art. Erst eine  $1,25 \cdot 10^{-3}$  n-Lösung weist kein Maximum mehr auf. Es besteht in den untersuchten Konzentrationsbereichen Proportionalität zwischen  $i_D$  und  $c$ . Ein Zusatz von 5% Essigsäure hat keinen Einfluß auf die Lage des Halbstufenpotentials. Blei(II)acetat ist in Essigsäureanhydrid sehr wenig löslich, gibt aber eine gut ausgebildete annähernd reversible Stufe ohne Maximum. Diese wird schon durch 2% Essigsäure um 0,07 V zu positiverem Potential verschoben. Blei(IV)acetat, das in wässriger Lösung nicht beständig ist, gibt in wasserfreier Essigsäure stark abnormale diskontinuierliche Kurven<sup>12</sup>. In wasserfreiem Essigsäureanhydrid war bei Messung gegen eine Normalkalomelektrode im Konzentrationsbereich von 1,25 bis  $10 \cdot 10^{-3}$  n ohne Anlegen einer Spannung ein positiver Stromfluß<sup>13</sup> festzustellen, der als konzentrationsproportionaler Diffusionsstrom bis zu einer bei  $-0,45$  V liegenden Stufe parallel zur Spannungsabszisse verlief. Der Diffusionsstrom der bei  $-0,45$  V erhaltenen Stufe ist ebenfalls proportional der Konzentration und entspricht dem Übergang  $Pb^{2+}/Pb$ . Die von der Tropfelektrode abfallenden Quecksilbertröpfchen sind mit einem grauen Belag überzogen und bleiben am Boden des Gefäßes liegen, ohne sich zu einem großen Tropfen zu vereinigen. Offenbar erfolgte eine Reaktion zwischen Bleitetraacetat und Quecksilber<sup>14</sup>. Bei der Stufe  $Pb^{4+}/Pb^{2+}$ , die nur gegen eine Mercurosulfatelektrode gemessen werden konnte, wurde die Prüfung auf Reversibilität des Elektrodenvorganges nicht nur graphisch, sondern auch dadurch ausgeführt, daß ein Polarogramm einer Mischung von Blei(IV)acetat und Blei(II)acetat aufgenommen wurde. Bei reversibler Reaktion müßte durch letzteres die Oxydationsstufe  $Pb^{2+}/Pb^{4+}$  bei dem gleichen Halbwellenpotential auftreten, das der Reduktion  $Pb^{4+}/Pb^{2+}$  zukommt. Da dies nicht der Fall ist, ist der Elektrodenvorgang irreversibel. Somit ist es in Essigsäureanhydrid innerhalb des untersuchten Bereiches möglich, qualitativ und quantitativ auswertbare Stufen des Blei(IV) zu erhalten.

<sup>12</sup> G. B. Bachmann und M. J. Astle, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1303, 2177 (1942).

<sup>13</sup> Vorzeichen entsprechend Kolthoff und Lingane, „Polarography“, 1. c.

<sup>14</sup> G. A. Rasuwajew, Ju. A. Oldekop, Ju. A. Ssorokin und W. M. Twerdawa, ref. Chem. Zbl. **1957**, 13275.

## Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 2. Polarographische Eigenschaften von Metallsalzen in Essigsäureanhydrid

| Salz                               | $(E_{\frac{1}{2}}^1)_{\text{Ac}_2\text{O}}$ <sup>a)</sup><br>(Volt) | $(E_{\frac{1}{2}}^1)_{\text{H}_2\text{O}}$ <sup>a)</sup><br>(Volt) | $(E_{\frac{1}{2}}^1)_{\text{H}_2\text{O}} - (E_{\frac{1}{2}}^1)_{\text{EA}_{\text{C}_2\text{O}}}$ | $-j^b)$ | $\frac{0,058^c)}{n}$ |
|------------------------------------|---|--|---|---------|----------------------|
| NaClO <sub>4</sub>                 | -1,87   | -2,15  | 0,28  | 1,7     | 0,064 <sup>d)</sup>  |
| Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | -1,1  | (-2,3)   | (1,2)   | 2,1     |                      |
| Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | -1,46   | -2,23  | 0,77  | 2,2     | 0,15                 |
| Sr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | -1,55   | -2,13  | 0,58  | 2,3     | 0,15                 |
| Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | -1,68   | -1,94  | 0,26  | 2,3     | 0,064                |
| TiClO <sub>4</sub>                 | -0,30   | -0,50  | 0,20  | 1,6     | 0,056                |
| TiOAc                              | -0,30   | -0,50  | 0,20  | 1,6     | 0,062                |
| Pb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | -0,06   | -0,42  | 0,34  | 2,7     | 0,033                |
| Pb(OAc) <sub>2</sub>               | -0,45   | -0,42  | -0,03   | 2,7     | 0,061                |
| Pb(OAc) <sub>4</sub>               |   |  |   |         |                      |
| Pb <sup>IV</sup> /Pb <sup>II</sup> | +0,25   |  |   | 2,7     | 0,045                |
| Pb <sup>II</sup> /Pb <sup>0</sup>  | -0,45   |  |   | 2,7     | 0,058                |

a) bezogen auf NKE.

b) Diffusionsstromkonstante.

c) Werte für  $1 \cdot 10^{-3}$  n-Lösung.

d) für  $5 \cdot 10^{-3}$  n-Lösung.

Die in Essigsäureanhydrid gefundenen Halbwellenpotentiale sind wegen der unbekanntenen Diffusionspotentiale keine Absolutwerte, können aber mit denen für Wasser als Lösungsmittel verglichen werden. Wie *Tab. 2* zeigt, sind sie zu positiveren Potentialen verschoben, was auf eine geringere Solvatationsenergie in Essigsäureanhydrid hinweist. In dieser Hinsicht sind die Verhältnisse ähnlich wie in Acetonitril<sup>15</sup> und Ameisensäure<sup>16</sup>.

Aus der letzten Kolonne von *Tab. 2* geht hervor, daß bei den untersuchten Verbindungen fast durchwegs irreversible Reaktionen erfolgen. Hierbei fällt das Bleiperchlorat mit seinem einer reversiblen Reduktion am nächsten liegenden Wert heraus.

Bei den Erdalkali-Ionen ist die Reihenfolge der Halbstufenpotentiale entgegengesetzt derjenigen in Wasser. Der erste Teil der beim Calcium auftretenden Doppelstufe ist möglicherweise als katalytische Wasserstoffwelle aufzufassen, zumal auch im sorgfältig gereinigten Essigsäureanhydrid sich mindestens 1 Millimol (0,006%) Essigsäure befinden.

Beim Blei (II) sind die unterschiedlichen Halbwellenpotentiale von Perchlorat und Acetat beachtenswert, ähnlich wie dies bei Zinknitrat und Zinkchlorid in Acetonitril<sup>15</sup> der Fall ist.

<sup>15</sup> I. M. Kolthoff und J. E. Coetzee, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 870, 1852 (1957).

<sup>16</sup> T. A. Pinjold und F. Sebba, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5193 (1956).

Die Umrechnung der bei Blei (IV) gegen die Mercurosfatelektrode bestimmten Halbstufenpotentiale von  $-0,10$  bzw.  $-0,80$  V auf die Normalkalomelektrode ergibt  $+0,25$  bzw.  $-0,45$  V, wobei das Halbwellenpotential der Blei(II)acetatstufe von  $-0,45$  V als Bezugspunkt genommen wurde. Dies ist dadurch gerechtfertigt, daß die Stufe des Blei(II)acetats nach Zusatz von Blei(IV)acetat ohne Verschiebung entsprechend der zugegebenen Menge erhöht wird. Die Stufenverschiebung zwischen Mercurosfat- und Normalkalomelektrode beträgt demnach  $0,35$  V in Übereinstimmung mit  $0,36$  V, die die Mercurosfatelektrode gegen die Normalkalomelektrode aufwies.

Ersetzte man in der Mercurosfatelektrode die n-Kaliumsulfat-Lösung durch n-Schwefelsäure, so betrug, obwohl ihre EMK gegen die Normalkalomelektrode unverändert blieb, die Stufenverschiebung bei  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  in Essigsäure-anhydrid  $0,49$  V. Der Unterschied von  $0,14$  V könnte durch die Änderung der Diffusionspotentiale innerhalb der Fritte beim Ersatz der Kaliumionen durch die wesentlich schneller wandernden Wasserstoffionen bedingt sein.

Um bei den Ionen der Alkalien und des tetraalkylierten Ammoniums aus den Stufenfußpotentialen bei reversiblen Stufen annähernd die Halbwellenpotentiale zu ermitteln, wurde nach *v. Stackelberg*<sup>9</sup> die Beziehung verwendet:

$$E_{1/2} = E_F - \frac{0,05}{n}$$

Im Falle des Natriumperchlorats ergab sich  $E_{1/2} = -1,63$  V, während experimentell  $-1,87$  V gefunden wurde (*Tab. 2*). Außerdem wiesen die in *Tab. 1* angeführten Salze auch bei hinreichender Verdünnung und kleiner Galvanometerempfindlichkeit nach dem Ansteigen der Strom-Spannungskurve kein Umbiegen zu einem Diffusionsstrom auf. Daraus ist zu schließen, daß ohne Leitsalz entweder überhaupt keine oder eine nur als Teilreaktion verlaufende Reduktion der Kationen stattfindet. Es ist denkbar, daß eine Reduktion des Lösungsmittels erfolgt, die durch die gelösten Salze in verschiedener Weise katalysiert wird. Hervorzuheben ist, daß in Essigsäureanhydrid das Lithium von allen Alkaliionen das positivste Stufenfußpotential besitzt. Die Unterschiede der Stufenfußpotentiale zwischen Alkalien und tetraalkylierten Ammoniumsalzen betragen in Essigsäureanhydrid nur wenige Zehntel Volt.

Bei einigen Salzen treten bei größeren Konzentrationen Maxima erster Art auf. Diese werden beim Thalliumacetat durch Zusatz von Essigsäure gedämpft. Möglicherweise ist diese ebenso wie Ameisensäure kapillaraktiv<sup>17</sup>. Die aus der Steilheit der Maxima errechneten Widerstandswerte sind in *Tab. 3* eingetragen, während in allen Fällen  $2300 \pm 150$  Ohm

<sup>17</sup> *F. Sebba* und *T. A. Pinfold*, *Journ. Colloid Sci.* **11**, 473 (1956).

gemessen wurden. Aus der Steilheit der Maxima kann daher nicht auf den Widerstand der Zelle geschlossen werden. Die Abweichung ist beim Thallium besonders ausgeprägt, wobei das Maximum allerdings relativ klein war.

Während mit der angegebenen Meßanordnung in wäßriger Lösung gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den aus der graphischen Ermittlung der Halbwellenpotentiale erhaltenen Widerständen gefunden

Tabelle 3. Aus der Steilheit der Maxima errechnete Widerstandswerte

| Salz                               | Konz.<br>mMol/l | R aus Max.<br>Ohm |
|------------------------------------|-----------------|-------------------|
| Pb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 5,0             | 2 300             |
|                                    | 2,5             | 3 600             |
|                                    | 1,2             | 6 000             |
| Pb(OAc) <sub>4</sub>               | 5,0             | 2 500             |
| (IV → II)                          |                 |                   |
| TlOAc                              | 3,0             | 14 000            |

wurde, ergaben sich in Essigsäureanhydrid Unterschiede bis zu einigen 1000 Ohm. Die gemessenen Widerstände ( $R_{\text{Min}} \cdot 4/3$ ) waren in allen Fällen kleiner. Der Unterschied ist um so größer, je irreversibler der betreffende Elektrodenvorgang ist. Die gemessenen EMK-Werte der Zelle Normalkalomelektrode — Probelösung — Tropfelektrode waren in den untersuchten Konzentrationsbereichen von der Depolarisatorkonzentration

praktisch unabhängig [mit Ausnahme von Blei(IV)acetat, das mit Quecksilber reagiert]. Eine Potentialänderung innerhalb der Fritte während der Aufnahme des Polarogramms ist wegen der geringen Ströme nicht zu erwarten. Als Erklärungsmöglichkeit könnte eine Abhängigkeit der Halbwellenpotentiale von der Depolarisatorkonzentration in Betracht gezogen werden (die Leitsalzkonzentrationen waren bei allen Untersuchungen konstant).

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.