

Das Verhalten des Chloritions an der Hg-Tropfelektrode.

II. Mitt.: In stark alkalischem Medium.

Von

N. Konopik und E. Werner.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 9 Abbildungen.

(Eingelangt am 30. September 1955.)

Die bisher nur in neutraler bzw. in Anwesenheit mehrwertiger Kationen auch in alkalischer Lösung erhaltene Hauptstufe wurde nun auch in NaOH genügender Kationenkonzentration gefunden. Im folgenden werden die Eigenschaften der Hauptstufe wie auch der Vorwelle in Abhängigkeit vom pH, von der Leitsalzkonzentration sowie von der Chloritkonzentration beschrieben.

Auf Grund der früher^{1, 2} versuchten Deutung des Reduktionsvorganges erschien es zweckmäßig, den pH-Einfluß auf Stufenhöhe und $E_{1/2}$ bei konstanter Kationenkonzentration zu studieren. Dabei wurde festgestellt, daß der Endstromanstieg bei Abwesenheit von Chlorit stets bei viel negativeren Potentialen einsetzt als bei Anwesenheit von Chlorit. Der Unterschied betrug etwa 400 mV und wurde — sofern nur die Leitsalzkonzentration genügend hoch war — bei allen untersuchten pH-Werten gefunden. Dies legte die Vermutung nahe, daß anschließend an die bei zirka — 1,0 V (gegen die gesättigte Kalomelelektrode³) liegende Chloritstufe noch mindestens eine weitere Reduktionsstufe folgt. Tatsächlich ergaben diesbezügliche Versuche, daß es sich bei der früher beschriebenen^{1, 2} Welle nur um eine *Vorwelle* handelt, während die eigentliche *Hauptstufe*, die zuweilen auch in 2 Wellen aufspaltet, erst bei negativerem Potential (zirka — 1,6 V gegen GKE) liegt. Diese Haupt-

¹ N. Konopik, Mh. Chem. 83, 255 (1952).

² N. Konopik und E. Berger, Mh. Chem. 84, 666 (1953).

³ im folgenden als GKE bezeichnet.

stufe war in Gegenwart *mehrwertiger* Kationen zwar schon beobachtet, in Anwesenheit einwertiger Kationen (Na^+) jedoch wegen zu geringer Kationenkonzentration früher nicht aufgefunden worden. Auf Grund dieses Befundes war es notwendig, die Abhängigkeit der Chloritwellen

- a) vom pH,
- b) von der Leitsalzkonzentration und
- c) von der Chloritkonzentration näher zu untersuchen.

In dieser Arbeit wird das für diese Fragen bisher vorliegende experimentelle Material gebracht.

Experimentelles.

Verwendete Präparate: Als Ausgangsprodukt zur Herstellung der Chloritlösungen dienten verschiedene technische Präparate der Firmen Degussa-Rheinfelden⁴ und der Elektrochemischen Werke München⁴, deren Chloritgehalt durchwegs bei zirka 80% lag, während die restlichen 20% aus NaCl , NaOH und H_2O bestanden. Alle übrigen verwendeten Reagenzien, wie z. B. NaOH , NaCl , NaClO_3 und Na_2SO_3 , waren p. a.-Präparate.

Herstellung der zur polarographischen Aufnahme bestimmten Lösungen: Die zu untersuchenden Lösungen wurden vor jeder polarographischen Aufnahme frisch hergestellt, indem bestimmte Mengen Grundlösung (in der Regel 10 ml), Chlorit-Stammlösung (in der Regel 1 ml⁵) und Sulfit-Stammlösung (1 ml⁵) zusammengemischt wurden.

Grundlösungen: Die verschiedenen pH-Werte wurden durch NaOH -Lösungen entsprechender Normalität erhalten und durch azidimetrische Titration kontrolliert. Um bestimmte Na^+ -Konzentrationen einzustellen, wurden beim Herstellen der Lösungen berechnete Mengen NaCl - oder NaClO_4 -Lösung zugesetzt.

Die *Chlorit-Stammlösungen*, deren Gehalt jodometrisch ermittelt wurde⁶, wurden in einem dunklen Raum aufbewahrt und zirka alle 14 Tage frisch hergestellt. In dieser Zeit nahm ihr polarographischer Wirkungswert, wie mehrfach überprüft wurde, nur sehr geringfügig ab.

Die *Sulfit-Stammlösung* war 7,45%ig und wurde jede Woche erneuert⁷. Der Sulfitzusatz (zum Entfernen von gelöstem Luftsauerstoff) betrug stets 1 ml und war so gewählt, daß die Probelösung etwa 0,1 n an Sulfit war.

Apparatur: Zur Aufnahme der Stromspannungskurven wurde ein Leybold-Polarograph mit photographischer Registrierung verwendet sowie ein Drehspul-Spiegelgalvanometer der Fa. Hartmann & Braun, bei dem 1 mm Verschiebung in der benutzten Entfernung von 90 cm $3,12 \cdot 10^{-8}$ A entspricht. Die Höhe der Quecksilbersäule betrug in der Regel 65 cm. Die verwendete Kapillare hatte in verd. KCl -Lösung, gemessen bei offenem Stromkreis, bei $21,4^\circ\text{C}$ und einer Hg-Säulenhöhe von 65 cm, folgende Daten: $m = 7,28 \text{ mg/sec}$ und $t = 4,79 \text{ sec}$. Als Bezugselektrode diente entweder eine GKE, eine Cd-Amalgam/ges. CdSO_4 -Elektrode (-595 mV gegen

⁴ Für die freundliche Überlassung der Präparate sind wir den genannten Firmen sehr zu Dank verpflichtet.

⁵ Präzisionspipetten mit automatischer Nullpunktseinstellung. Hersteller: Fa. Haack, Wien IX, Garnisongasse 3.

⁶ W. Bray, Z. physik. Chem. 54, 576 (1906).

⁷ S. Kikuchi, K. Honda und S. Kim, Bull. Chem. Soc. Japan 27, 65 (1954).

GKE) oder eine Zn-Amalgam/ges. $ZnSO_4$ -Elektrode (-1020 mV gegen GKE). Alle im Text und in den Abbildungen angeführten Potentialwerte beziehen sich jedoch auf die GKE. Die an die Walzenbrücke angelegten Anfangs- und Endpotentiale wurden vor und nach jeder Aufnahme mittels eines PEHAVI gemessen und die jeweiligen Mittelwerte für die Auswertung der Halbstufenpotentiale verwendet.

a) Stufenhöhen und Halbstufenpotentiale der Chloritwellen in Abhängigkeit vom pH (11 bis 14,5) bei konstanter Kationenkonzentration (~ 4 n Na^+).

Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen wurden sowohl Kationen- wie Chloritkonzentration konstant gehalten und nur das pH der Lösungen variiert.

Vorversuche ergaben, daß sich dadurch das Aussehen der Wellen bei niederen pH-Werten gegenüber früher insofern änderte, als nun kein Abfall des Grenzstromes mehr beobachtet wurde. In allen Fällen nahm die Stufenhöhe mit steigendem pH zu und das Halbstufenpotential wurde negativer.

Weiters wurde beobachtet, daß der Unterschied zwischen den Endstromanstiegen von chlorithaltigen und chloritfreien Lösungen bei mittleren Na^+ -Konzentrationen 200 mV, in konzentrierten Lösungen jedoch 400 mV und mehr betrug, das heißt, daß in chlorithaltigen Lösungen vor dem Endstromanstieg noch mindestens eine weitere Reduktionsstufe zu erwarten war. Durch Verringerung der Gesamtpolarisationsspannung von 4 auf 2 V einerseits, der Chloritkonzentration sowie Galvanometerempfindlichkeit anderseits gelang es dann auch bei etwa $-1,6$ V eine neue Stufe zu finden.

Hauptversuche.

1. In $NaOH$ — $NaCl$ -Gemischen als Grundelektrolyt.

Die Abhängigkeit der Chloritwellen von der OH^- -Konzentration bei konstantem Chloritgehalt und bei einer Gesamt- Na^+ -Konzentration von zirka 4 n wurde im pH-Bereich 11 bis 14,5 untersucht. Die Grundlösungen wurden durch Zusammenmischen entsprechender Volumina von $NaOH$ - und $NaCl$ -Lösungen hergestellt. Der Chloritgehalt der Lösungen der verschiedenen Meßreihen schwankt zwischen 2,32 und 2,65 mmol $NaClO_2$ und die Gesamt- Na^+ -Konzentration zwischen 4,0 und 4,2 n. Die erhaltenen Meßwerte sind in Tabelle 1, nach steigendem pH geordnet, angeführt.

Tabelle 2 enthält die Werte einer Meßreihe zwischen $pH = 13$ und 14, die zu Kontrollzwecken mit einem Sargent-Polarographen (Modell XXI)⁸

⁸ Die Benutzung des Apparates wurde uns in dankenswerter Weise von Herrn Prof. Dr. F. Wessely, Vorstand des II. Chem. Univ.-Lab., gestattet.

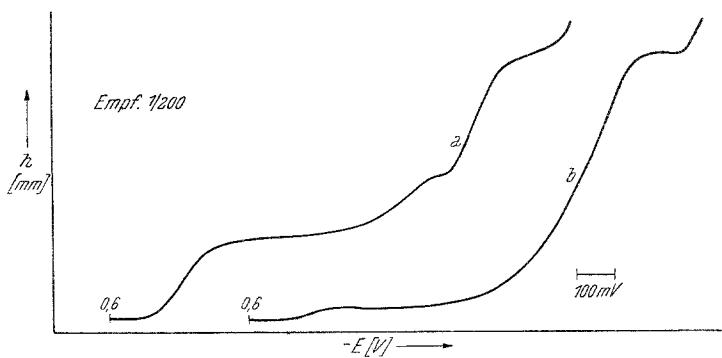
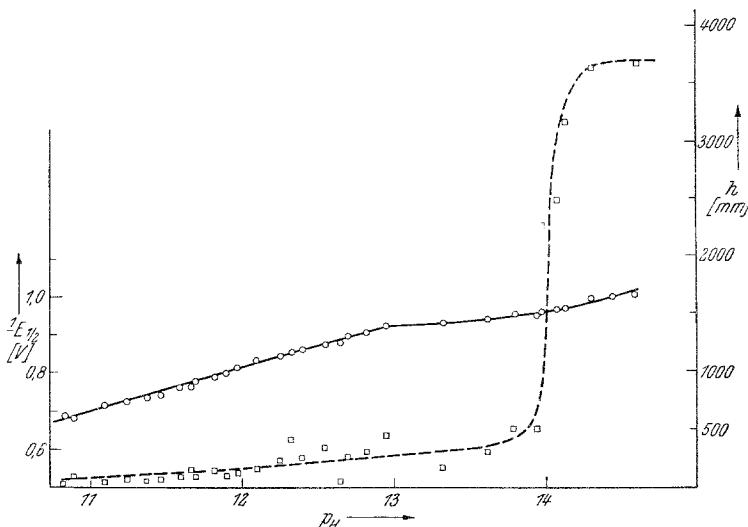


Abb. 1. Chloritstufen in Lösungen mit verschiedenem pH.

$c_{\text{NaClO}_2} = 2,55 \text{ mmol}$; $c_{\text{Na}^+} = 4,22 \text{ n}$; $c_{\text{Sulfit}} = 0,1 \text{ n}$;
a) $\text{pH} = 14,3$; b) $\text{pH} = 13,9$.

Abb. 2. Stufenhöhe (□) und Halbstufenpotential (○) der Vorwelle in Abhängigkeit vom pH bei $c_{\text{Na}^+} \approx 4,1 \text{ n}$.

$c_{\text{NaClO}_2} = 2,55 \text{ mmol}$; $c_{\text{Sulfit}} = 0,1 \text{ n}$.

unter Verwendung einer anderen Kapillare und bei geänderter Hg-Säulen-höhe aufgenommen wurde und die im wesentlichen dieselben Ergebnisse lieferte.

Im gesamten untersuchten pH-Bereich wurden 2 Wellen beobachtet: Eine kleinere Vorwelle bei Potentialen von etwa $-0,7$ bis $-1,0 \text{ V}$ und eine bedeutend höhere 2. Stufe bei negativerem Potential, die häufig in zwei mehr oder weniger diskrete Wellen aufspaltet (vgl. Abb. 1).

Wie ergänzende Versuche zeigten, ist die 1. Welle (Vorwelle) in neutraler Lösung nicht vorhanden; sie tritt erst bei Beginn des Untersuchungsbereiches, nämlich zwischen $\text{pH} = 10$ und 11, in Erscheinung. Ihre Stufenhöhe ist zunächst *sehr* klein, nimmt bis etwa $\text{pH} = 14$ nur langsam zu und steigt dann sprunghaft auf ungefähr die 8fache Höhe an. Trägt man die Stufenhöhe gegen das pH der Lösung auf (vgl. Abb. 2),

Tabelle 1. Chloritstufen im pH -Bereich 11 bis 14,5 bei konstanter Na^+ -Konzentration.

$c_{\text{NaClO}_2} = 2,55 \text{ mmol}$; $c_{\text{Na}^+} = 4,1 \text{ n}$; $c_{\text{Sulfit}} = 0,1 \text{ n}$.

pH	1h (mm)	$-{}^1E_{1/2}$ (V)	2h (mm)	$-{}^2E_{1/2}$ (V)
10,85	35*	0,69*	7 800	1,604
10,91	100	0,685	—	—
11,10	45*	0,716*	10 000*	1,646*
11,25	80*	0,727*	8 500	1,602
11,37	60	0,736	7 400	1,605
11,48	70	0,742	8 400	1,616
11,59	98	0,762	9 400	1,629
11,67	180*	0,764*	8 100	1,618
11,71	105	0,780	—	—
11,83	145	0,791	8 700	1,635
11,89	110	0,801	10 800*	1,58*
11,97	120	0,813	8 900	1,609
12,11	160	0,836	9 200	1,632
12,26	240	0,843	9 000	1,630
12,33	425	0,855	9 200*	1,58*
12,39	260	0,861	9 000	1,622 ⁹
12,54	350*	0,876*	8 700	1,621 ⁹
12,65	50*	0,88*	12 200*	1,595*
12,69	280	0,898	8 400*	1,618 ⁹
12,82	305	0,906	9 270	1,617
12,95	480	0,924	8 845	1,615 ⁹
13,32	190*	0,93*	11 400*	1,59*
13,63	308	0,941	10 300	1,628
13,81	513	0,953	10 000*	1,59*
13,94	513	0,953	13 200*	1,62*
13,98	2290	0,96	6 200*	1,615 ⁹
14,07	2508	0,968	6 400	1,61 ⁹
14,12	3190	0,97	8 000	1,65 ⁹
14,31	3650	0,997	7 430	1,69 ⁹
14,46	4410	1,00	800	1,69 ⁹
14,60	690	1,004	100	1,695 ⁹

Die mit einem Sternchen versehenen Daten sind Einzelwerte; alle übrigen Daten sind Mittelwerte aus 2 bis 4 Aufnahmen.

⁹ Hauptstufe aufgespalten.

so erhält man eine Kurve, ähnlich der Konzentrationskurve zweier miteinander im Gleichgewicht stehender Partner, wobei sich die Sprungstelle zwischen $\text{pH} = 13,8$ und $14,2$ befindet (vgl. auch Abb. 2 in Zitat 2). Bemerkenswert ist ferner, daß die Stufenhöhe im ganzen untersuchten Bereich nur sehr schlecht reproduzierbar ist und Schwankungen aufweist, die weit über die in der Polarographie üblichen Fehlergrenzen hinausgehen.

Tabelle 2. Chloritstufen im pH-Bereich 13 bis 14 bei konstanter Na^+ -Konzentration.

$c_{\text{NaClO}_2} = 2,55 \text{ mmol}$; $c_{\text{Na}^+} = 4,22 \text{ n}$; $c_{\text{Sulfit}} = 0,1 \text{ n}$.

pH	${}^1h \text{ } (\mu\text{A})$	$-{}^1E_{1/2} \text{ (V)}$	${}^2h \text{ } (\mu\text{A})$	$-{}^2E_{1/2} \text{ (V)}$
14,02	3,49	0,988	15,5*	1,619*
13,96	3,45	0,975	22,4	1,620
13,90	2,96	0,979	30,6*	1,658*
13,82	2,15	0,962	20,9	1,700
13,73	2,35	0,958	26,6*	1,604*
13,62	1,63	0,949	29,4*	1,617*
13,46	1,08	0,946	29,6*	1,698*
13,22	0,81*	0,926	32,4*	1,689*
12,92	0,55*	0,912*	29,7*	1,599*

Die mit einem Sternchen versehenen Daten sind Einzelwerte; alle übrigen Daten sind Mittelwerte aus 2 bis 4 Aufnahmen.

Das Halbstufenpotential von Welle 1 hingegen ist — mit Ausnahme der näheren Umgebung der Sprungstelle — gut reproduzierbar und wird mit zunehmendem pH negativer (vgl. Abb. 2). Bis $\text{pH} = 13$ ändert es sich linear mit dem Logarithmus der OH^- -Konzentration; und zwar gilt in diesem Bereich:

$$E_{1/2} \text{ (mV)} = K - 115 \cdot \text{pH} \quad (K = 585). \quad (1)$$

Oberhalb $\text{pH} = 13$ ändert es sich nicht mehr streng linear mit dem Logarithmus der OH^- -Konzentration, doch kann für die mittlere Steigung zirka 60 mV je pH angenommen werden.

Die 2. Welle, im folgenden als Hauptstufe bezeichnet, ist — da wegen ihrer negativen Potentiallage der Endstromanstieg der Grundlösung sehr bald nach Erreichen der vollen Stufenhöhe einsetzt — nur schwierig auszumessen. Dies dürfte mit einer Ursache für die außerordentlich großen und nicht reproduzierbaren Schwankungen der Stufenhöhe sein, die bei $\text{pH} = 14$ besonders deutlich werden. Abgesehen von diesen Schwankungen bleibt die Höhe der Hauptwelle bis $\text{pH} = 14$ von derselben Größenordnung und fällt dann merklich ab. So wie bei der Vorwelle ist auch das Halbstufenpotential der Hauptstufe wesentlich besser reproduzier-

bar; es bleibt bis ungefähr $\text{pH} = 14$ konstant, wobei es im Mittel $-1,61 \text{ V}$ beträgt, und wird bei weiter ansteigendem pH negativer.

2. In $\text{NaOH}-\text{NaClO}_4$ -Gemischen als Grundelektrolyt.

Um das untersuchte Gebiet zu höheren pH -Werten zu erweitern, wurde eine Versuchsreihe bei einer Gesamt- Na^+ -Konzentration der Lösung von zirka 8,5 n durchgeführt. Die Grundlösungen wurden hierbei durch Zusammenmischen von 10,7 n NaOH mit einer NaOH -

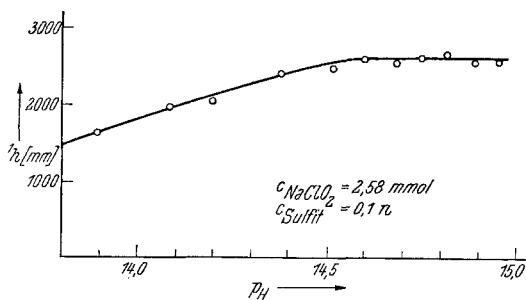


Abb. 3. Stufenhöhe der Vorwelle in Abhängigkeit vom pH bei $c_{\text{Na}^+} = 8,5 \text{ n}$.
 $c_{\text{NaClO}_4} = 2,58 \text{ mmol}$; $c_{\text{Sulfit}} = 0,1 \text{ n}$.

haltigen NaClO_4 -Lösung (8,39 n NaClO_4 und 0,94 n NaOH) erhalten. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 bzw. den Abb. 3 und 4 dargestellt.

Tabelle 3. Chloritstufen im pH -Bereich 14 bis 15 bei konstanter Na^+ -Konzentration.

$c_{\text{NaClO}_4} = 2,58 \text{ mmol}$; c_{Na^+} zirka 8,5 n; $c_{\text{Sulfit}} = 0,1 \text{ n}$.

pH	$c_{\text{Na}^+} (\text{n})$	1h (mm)	$-{}^1E_{1/2}$ (V)	2h (mm)	$-{}^2E_{1/2}$ (V)	${}^{1+2}h$ (mm)
13,89	7,88	1650	1,006*	5400	1,526	7050
14,08	7,93	1940	1,022	4650	1,534	6590
14,20	8,00	2050	1,015	4000	1,530	6050
14,38	8,11	2425	1,021	4250	1,557	6675
14,51	8,22	2500	1,037	3650	1,581	6150
14,60	8,32	2588	1,037	3600	1,610	6188
14,68	8,44	2550	1,040	3425	1,632	5975
14,75	8,55	2600	1,044	3250	1,621	5850
14,81	8,66	2650	1,061*	3650*	1,657*	6300
14,89	8,83	2550	1,078	3350	1,695	5900
14,95	9,00	2550	1,080*	3150*	1,674*	5700

Die mit einem Sternchen versehenen Daten sind Einzelwerte; alle übrigen Daten sind Mittelwerte aus 2 Aufnahmen.

Beim Vergleich der Ergebnisse der Meßreihen in NaCl- bzw. NaClO_4 -haltigem Medium ist nicht nur die verschiedene Ionenstärke, sondern auch die Tatsache zu berücksichtigen, daß Cl^- -Ion als Reduktionsprodukt von Chlorit^{1, 2} Reaktionspartner ist und seine Konzentration demnach in die *Nernstsche* Gleichung eingeht. Dasselbe gilt im übrigen auch für

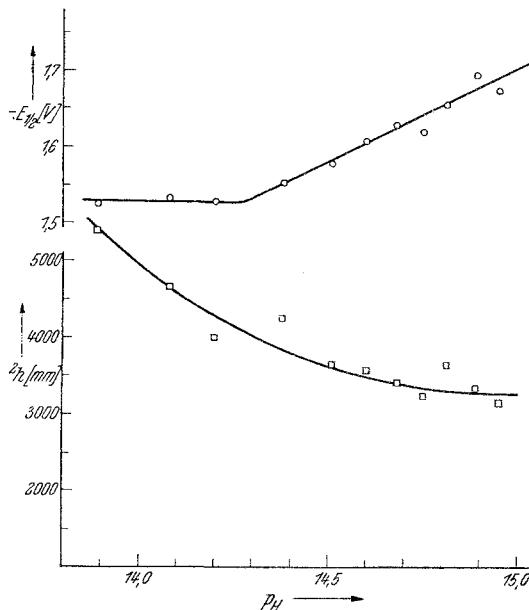


Abb. 4. Stufenhöhe (□) und Halbstufenpotential (○) der Hauptwelle in Abhängigkeit vom pH bei $c_{\text{Na}^+} = 8,5 \text{ n}$.

$$c_{\text{NaClO}_4} = 2,58 \text{ mmol}; c_{\text{Sulfit}} = 0,1 \text{ n.}$$

die OH^- -Konzentration, da OH^- -Ionen ebenfalls am Reduktionsgleichgewicht beteiligt sind.

Die Höhe der 1. Welle (Abb. 3) nimmt von Beginn des untersuchten Bereiches, nämlich von $\text{pH} = 13,9$ bis zu $\text{pH} = 14,5$ stetig zu und bleibt bei weiter ansteigendem pH konstant. Die Zunahme der Stufenhöhe im Sprunggebiet ist geringer als in der vorher beschriebenen Versuchsreihe bei $c_{\text{Na}^+} = 4 \text{ n}$ in NaCl-haltigem Medium. Auch die Maximalhöhe der Stufe bei pH-Werten $> 14,5$ ist kleiner als in der vorhergehenden Versuchsreihe. Das Halbwellenpotential von Welle 1 verschiebt sich mit zunehmenden pH-Werten zu negativeren Potentialen, besonders stark ab $\text{pH} = 14,5$.

Die Stufenhöhe der Hauptwelle (Abb. 4) wird im untersuchten Bereich kleiner. Ihr Halbstufenpotential bleibt von $\text{pH} = 13,9$ bis 14,2 konstant,

beträgt etwa $-1,53$ V und ist somit um 80 mV positiver als in der vorhergehenden Versuchsreihe; ab $\text{pH} = 14,25$ jedoch wird das Halbstufenpotential sehr stark negativer, und zwar mit einer Steigung von 240 mV je pH (Abb. 4). Die Gesamtstufenhöhe nimmt mit steigendem pH nur geringfügig ab.

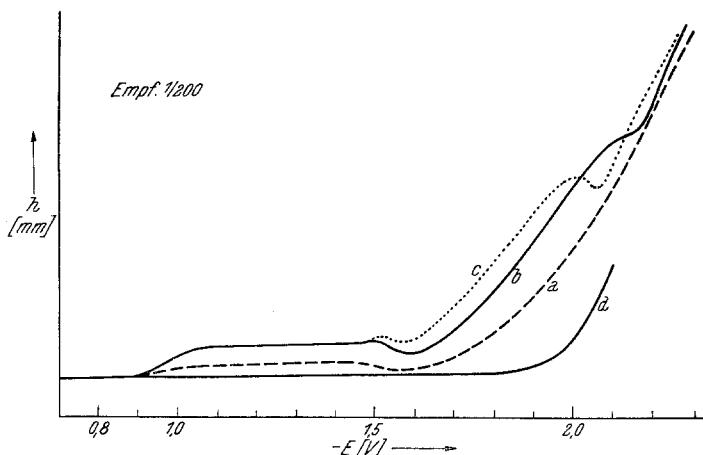


Abb. 5. Einfluß der Leitsalzkonzentration auf die Chloritwellen ($c_{\text{NaClO}_2} = 2,65$ mmol) bei $\text{pH} = 13,6$;

- a) $c_{\text{Na}^+} = 0,51$ n;
- b) $c_{\text{Na}^+} = 1,34$ n;
- c) $c_{\text{Na}^+} = 2,18$ n;
- d) Grundlösung bei $c_{\text{Na}^+} = 4,1$ n.

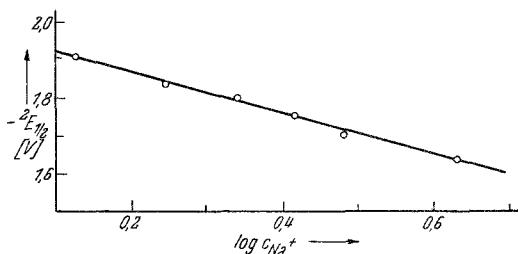
b) Stufenhöhen und Halbstufenpotentiale in Abhängigkeit von der Kationenkonzentration (0,5 bis 4,3 n Na^+) bei konstantem pH.

Die in a beschriebenen, bei einer Na^+ -Konzentration von zirka 4 n beobachteten Strom-Spannungs-Kurven sind von den in früheren Versuchen^{1, 2}, bei niedrigerer Leitsalzkonzentration erhaltenen Kurven verschieden. Aus diesem Grunde wurde der Einfluß der Konzentration der Grundlösung auf die Reduktion des Chloritions bei $\text{pH} = 14,3$ und $\text{pH} = 13,6$ näher untersucht.

1. Versuchsreihe bei $\text{pH} = 14,3$. Wie die Ergebnisse bei $\text{pH} = 14,3$ (vgl. Tabelle 4) zeigen, konnte oberhalb des Sprunggebietes (vgl. Abb. 2) keine Abhängigkeit der Wellen von der Kationenkonzentration der Lösung beobachtet werden. Die Hauptwelle setzt sich meist aus zwei mehr oder weniger diskreten Einzelstufen zusammen, weshalb die in Tabelle 4 für die gesamte Hauptstufe angegebenen Halbwellenpotentiale nur Richtwerte darstellen.

Tabelle 4. Einfluß der Kationenkonzentration bei $\text{pH} = 14,32$ auf die Chloritwellen. $c_{\text{NaClO}_2} = 2,65 \text{ mmol}$; $c_{\text{Sulfit}} = 0,1 \text{ n.}$

$c_{\text{Na}^+} \text{ (n)}$	$1h \text{ (mm)}$	${}^1E_{1/2} \text{ (V)}$	$2h \text{ (mm)}$	${}^2E_{1/2} \text{ (V)}$
2,13	3300	1,006	6200^{10}	$1,824^{10}$
2,13	3080	1,002	5100^{10}	$1,827^{10}$
2,55	3700	1,004	7200^{11} (3400; 3800)	$1,720^{11}$ (1,586; 1,837)
2,97	3500	1,002	6700^{10}	$1,829^{10}$
3,80	3400	1,009	5300^{11} (2200; 3100)	$1,717^{11}$ (1,571; 1,784)
4,23	3500	1,008	7000	1,780

Abb. 6. Halbstufenpotential der Hauptwelle bei $\text{pH} = 13,61$ in Abhängigkeit von der Leitsalzkonzentration ($\log c_{\text{Na}^+}$).

2. Versuchsreihe bei $\text{pH} = 13,6$. Eine Versuchsreihe bei $\text{pH} = 13,61$ (vgl. Tabelle 5) brachte folgende Ergebnisse: Der Habitus der Stromspannungskurven bei niedriger Leitsalzkonzentration (0,5 n) ist in Abb. 5 wiedergegeben. Die Stromstärke bleibt nach Erreichen der vollen Stufenhöhe der Vorwelle in einem größeren Potentialbereich bis etwa $-1,5 \text{ V}$ konstant, durchläuft bei zirka $-1,55 \text{ V}$ ein Minimum, steigt bereits bei $-1,6 \text{ V}$ wieder an und geht dann ohne Ausbildung der Hauptwelle in den Endstromanstieg über (vgl. auch Abb. 1, Zitat 2). Die Stufenhöhe von Welle 1, die — wie schon im vorhergehenden Abschnitt erwähnt — sehr schlecht reproduzierbar ist, nimmt offenbar mit wachsender Leitsalzkonzentration zunächst zu, erreicht zwischen $c_{\text{Na}^+} = 1,3$ und 2,2 n ein Maximum, fällt hierauf bis $c_{\text{Na}^+} = 3,0 \text{ n}$ ab und bleibt dann konstant. Ihr Halbstufenpotential wird hierbei stetig positiver.

Die Hauptwelle erscheint erst bei höherer Ionenstärke (ab $c_{\text{Na}^+} = 1,3 \text{ n}$); ihre Höhe bleibt bei wachsender Leitsalzkonzentration konstant, während

¹⁰ Ansatz zu der bei $-1,5 \text{ V}$ liegenden Stufe mit nachfolgendem Minimum.

¹¹ Deutliche Doppelwelle; die in Klammer angegebenen Werte beziehen sich auf die beiden Einzelwellen.

sich das Halbstufenpotential nach folgender Gleichung zu positiveren Potentialen verschiebt (Abb. 6):

$$E_{1/2} (\text{mV}) = K + 540 \log c_{\text{Na}^+} \quad (K = -1974). \quad (2)$$

Tabelle 5. Einfluß der Kationenkonzentration bei $\text{pH} = 13,61$ auf die Chloritwellen.

$c_{\text{NaClO}_2} = 2,65 \text{ mmol}$; $c_{\text{Sulfit}} = 0,1 \text{ n}$.

$c_{\text{Na}^+} (\text{n})$	1h (mm)	$-{}^1E_{1/2}$ (V)	2h (mm)	$-{}^2E_{1/2}$ (V)
0,51	750	0,977	—	—
0,93	1145	0,972	—	—
1,34	1408	0,969	10000*	1,909*
1,76	735*	0,946*	10100*	1,833*
2,18	1450	0,962	8500*	1,799*
2,59	975*	0,952*	8400*	1,752*
3,01	375*	0,946*	8800*	1,700*
4,26	240*	0,945*	8200*	1,635*

Die mit einem Sternchen versehenen Daten sind Einzelwerte; alle übrigen Daten sind Mittelwerte aus 2 bis 3 Aufnahmen.

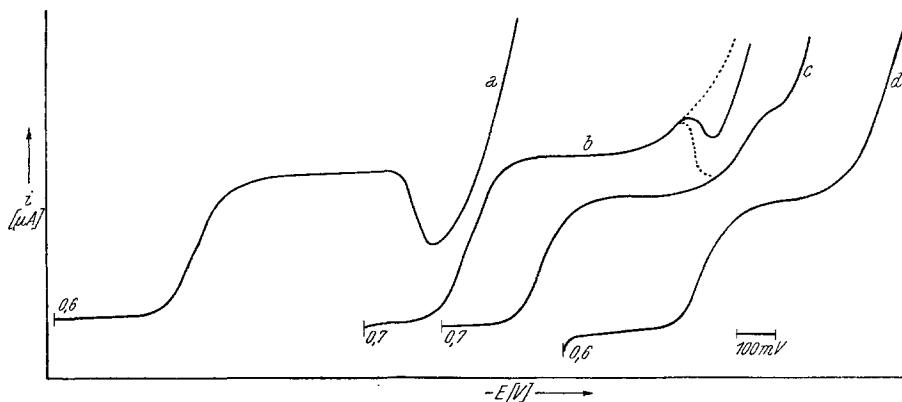


Abb. 7. Einfluß der Leitsalzkonzentration auf Welle 1 und 2 bei $\text{pH} = 13,6$ und $c_{\text{NaClO}_2} = 2,65 \text{ mmol}$;

- a) $c_{\text{Na}^+} = 0,51 \text{ n}$; b) $c_{\text{Na}^+} = 2,18 \text{ n}$;
c) $c_{\text{Na}^+} = 2,59 \text{ n}$; d) $c_{\text{Na}^+} = 3,01 \text{ n}$.

Auffallende Veränderungen vollziehen sich im Potentialgebiet zwischen $-1,45$ und $-1,6 \text{ V}$, wenn man die Konzentration der Grundlösung von $c_{\text{Na}^+} = 2 \text{ n}$ auf 4 n erhöht (vgl. Abb. 7). Die Stromstärke steigt knapp vor dem Minimum erneut an, während das Minimum selbst flacher wird und schließlich ganz verschwindet, wobei sich bei zirka $-1,5 \text{ V}$

eine weitere Welle ausbildet, die bei noch höheren Leitsalzkonzentrationen mit der Hauptwelle zu einer einzigen Stufe verschmilzt. Hier liegen somit ähnliche Verhältnisse vor wie in den in Abschnitt c beschriebenen Versuchsreihen mit wechselnder Chloritkonzentration. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um einen Kompensationseffekt zwischen dem Minimum und dem Stromanstieg der Hauptwelle (vgl. hierzu die strichlierten Linien in Abb. 7). Im Einklang mit dieser Deutung steht die Beobachtung, daß die Hauptwelle im Gegensatz zu normalen polarographischen Wellen einen unsymmetrischen Verlauf zeigt; das heißt, die Neigung di/dE ist bei Potentialen, die positiver sind als das Halbstufenpotential, geringer als bei Potentialen, die negativer sind als $E_{1/2}$.

c) **Stufenhöhen und Halbstufenpotentiale in Abhängigkeit von der Chlorit-Konzentration bei konstantem pH und konstanter Kationenkonzentration.**

Schon mehrmals^{2, 12} wurde darauf hingewiesen, daß die polarographische Methode zur selektiven qualitativen sowie quantitativen Analyse von Chlorit neben Chlorid, Hypochlorit und Chlorat dienen kann. Durch das Auffinden der Hauptstufe im alkalischen Gebiet wurde es allerdings notwendig, die Abhängigkeit auch dieser Welle von der Chloritkonzentration zu untersuchen sowie das bereits vorliegende Material durch Messungen bei geringerem pH, aber konstanter Na^+ -Konzentration zu ergänzen. Insgesamt wurden 2 Versuchsreihen, bei $\text{pH} = 14,6$ und $\text{pH} = 13,6$, ausgeführt.

Tabelle 6. Abhängigkeit der Stufenhöhen und Halbstufenpotentiale von der Chloritkonzentration bei $\text{pH} = 14,60$.

$$c_{\text{Na}^+} = 4,25 \text{ n}; c_{\text{Sulfit}} = 0,1 \text{ n}.$$

c_{NaClO_2} (mmol)	1h (mm)	$-{}^1E_{1/2}$ (V)	2h (mm)	$-{}^2E_{1/2}$ (V)	${}^1+{}^2h$ (mm)
9,01	8850	—	20500*	—	29350*
4,704	6350	1,034	7550	1,725	13900
2,547	3950	1,025	6500*	1,745*	10500*
2,352	3800*	1,008*	4850*	1,725*	8650*
1,273	2480*	0,991*	2050*	1,70*	4530*
0,637	1400*	0,987*	1165*	1,71*	2565*
0,318	795*	0,977*	610	1,70	1415*
0,159	430*	0,974*	315	1,710	745*
0,080	270	0,962*	210	1,695	480

Die mit einem Sternchen versehenen Daten sind Einzelwerte; alle übrigen Daten sind Mittelwerte aus 2 Aufnahmen.

¹² N. Konopik und E. Berger, Österr. Chem.-Ztg. 54, 151 (1953); Angew. Chem. 65, 262 (1953).

1. Versuchsreihe bei $pH = 14,6$. Die Chloritkonzentration variierte von 0,08 bis 10 mmol. Die Ergebnisse sind Tabelle 6 zu entnehmen.

Trägt man die Stufenhöhe der Vorwelle gegen die Chloritkonzentration auf, so erhält man eine nach oben durchgebogene Kurve, die in ihrem Aussehen einer Adsorptionsisotherme ähnelt (vgl. Abb. 8). Diese Welle eignet sich nicht zur analytischen Chloritbestimmung.

Die Hauptstufe spaltet im untersuchten Bereich in 2 Wellen auf. Diese Aufspaltung hängt von der Chloritkonzentration ab, in dem Sinne, daß sie bei Konzentrationen $< 0,08$ mmol und > 10 mmol verschwindet.

Die Gesamtstufenhöhe (gegen (also Vorwelle + Hauptstufe) steigt linear mit der

Chloritkonzentration an (Abb. 9). Eine zweite Versuchsreihe mit nur vier Meßpunkten, bei der als Grundlösung eine Lauge etwas anderer Konzentration verwendet wurde, ergab prinzipiell das gleiche Bild. Die Werte für die Gesamtstufenhöhe, die praktisch pH-unabhängig ist, sind ebenfalls in Abb. 9 eingetragen.

Während das Halbstufenpotential der Vorwelle mit steigender Chloritkonzentration deutlich negativer wird, verschiebt sich die Potentiallage (siehe S. 945) der Hauptstufe offenbar nur wenig zu negativeren Potentialen.

2. Versuchsreihe bei $pH = 13,6$. Sowohl Vorwelle wie Gesamtstufe zeigen das gleiche Verhalten wie bei $pH = 14,6$ (Tabelle 7), das heißt, nur die Höhe der Gesamtstufe ist eine lineare Funktion der Chloritkonzentration und kann daher zur quantitativen Auswertung dienen. Da die Vorwelle, besonders bei größeren Chloritkonzentrationen, relativ klein ist, kann gegebenenfalls die Hauptwelle allein analytisch verwendet werden.

Auch bei $pH = 13,6$ wurde eine Aufspaltung der Hauptwelle gefunden, nur tritt diese erst bei wesentlich geringeren Chloritkonzentrationen, nämlich bei 0,32 mmol, auf.

Im Gegensatz zur Versuchsreihe bei $pH = 14,6$ bleibt das Halbstufenpotential der Vorwelle bei steigender Chloritkonzentration praktisch konstant, während die Potentiallage der Hauptstufe negativer wird.

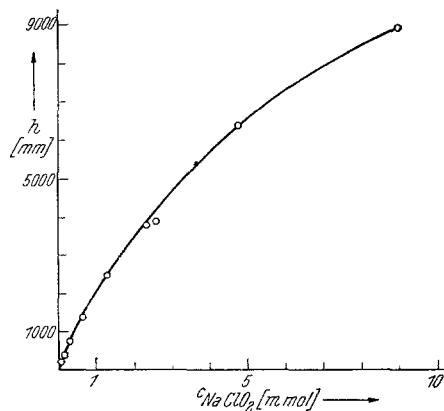


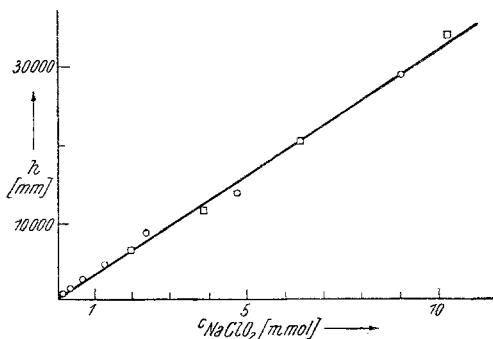
Abb. 8. Abhängigkeit der Stufenhöhe von Welle 1 von der Chloritkonzentration bei $pH = 14,6$ und $c_{\text{Na}^+} \approx 4,2$ n.

Tabelle 7. Abhängigkeit der Stufenhöhen und Halbstufenpotentiale von der Chloritkonzentration bei $\text{pH} = 13,60$.

$$c_{\text{Na}^+} = 4,25 \text{ n}; c_{\text{Sulfit}} = 0,1 \text{ n.}$$

$c_{\text{NaClO}_2 \text{ (mmol)}}$	${}^1h \text{ (mm)}$	$-{}^1E_{1/2} \text{ (V)}$	${}^2h \text{ (mm)}$	$-{}^2E_{1/2} \text{ (V)}$	${}^1+{}^2h \text{ (mm)}$
4,704	1300*	—	15500*	1,626*	16800*
2,547	750	0,944*	8800*	1,606*	9370*
2,352	—	—	8000*	1,602*	—
1,273	430*	0,938*	5000*	1,588*	5430*
0,637	280	0,940	2550*	1,582*	2830*
0,318	180*	0,945	1230*	1,579*	1410*
0,159	145	0,950	680*	1,60*	825*
0,080	125	0,950	445	1,520	570

Die mit einem Sternchen versehenen Daten sind Einzelwerte, alle übrigen Daten sind Mittelwerte aus 2 Aufnahmen.

Abb. 9. Abhängigkeit der Gesamtstufenhöhe von der Chloritkonzentration bei $\text{pH} = 14,6$ und $c_{\text{Na}^+} \approx 4,2 \text{ n}$;

○ 1. Versuchsreihe, □ 2. Versuchsreihe.

Zusammenfassung.

Bei der bisher beschriebenen Chloritwelle handelt es sich nur um eine *Vorwelle*, der — sofern die Leitsalzkonzentration genügend hoch ist — bei etwa — 1,6 V die eigentliche *Hauptstufe* folgt.

Die Chloritwellen wurden bei einer Kationenkonzentration von $c_{\text{Na}^+} \approx 4 \text{ n}$ im Bereich von $\text{pH} = 11$ bis 14,5 und bei $c_{\text{Na}^+} \approx 8,5 \text{ n}$ im Bereich von $\text{pH} = 14$ bis 15 untersucht. Die Hauptwelle (Stufenhöhe und $E_{1/2}$) ist zwischen $\text{pH} = 11$ und 14 praktisch unabhängig von der OH^- -Konzentration. Oberhalb $\text{pH} = 14$ nimmt die Stufenhöhe ab und das Halbstufenpotential wird negativer.

Die Stufenhöhe der Vorwelle wird mit zunehmendem pH zunächst nur wenig größer, um dann bei $\text{pH} = 14$ sprunghaft anzusteigen. Das

Diagramm Stufenhöhe/pH ergibt eine Kurve ähnlich der Konzentrationskurve zweier miteinander im Gleichgewicht stehender Komplexe.

Das Halbstufenpotential der Vorwelle wird im gesamten untersuchten pH-Bereich negativer, wobei es sich im Gebiet von pH = 11 bis 13 um 115 mV je pH ändert.

Ferner wurde der Einfluß der *Leitsalzkonzentration* bei pH = 14,3 und pH = 13,6 geprüft. Die Stufenhöhe der Hauptwelle ist praktisch unabhängig von der Leitsalzkonzentration, während sich ihre Potentiallage mit zunehmender Kationenkonzentration stark zu positiven Werten verschiebt. Aus diesem Grunde tritt die Welle erst bei hinreichender Kationenkonzentration (ab zirka $c_{\text{Na}^+} \simeq 1,3 \text{ n}$) auf. Die Abhängigkeit der Vorwelle von der Leitsalzkonzentration sollte noch näher untersucht werden.

Schließlich wurde die Abhängigkeit der einzelnen Wellen von der *Chloritkonzentration* bei pH = 13,6 und 14,6 studiert, wobei gefunden wurde, daß die Gesamtstufenhöhe für die *quantitative Chloritbestimmung* auch im alkalischen Medium geeignet ist.

Die vorliegende Arbeit wurde durch die European Research Associates, S. A., Brüssel, 95, rue Gatti de Gamond, weitgehend gefördert, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei. Frl. *Lucia Jaciw* sind wir für die sorgfältige Aufnahme der Polarogramme sehr zu Dank verpflichtet.