

Polarographische Untersuchungen in wasserfreiem Morpholin

Von

V. Gutmann und E. Nedbalek

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 28. März 1957)

Untersucht wird das polarographische Verhalten einiger Metallsalze in wasserfreiem Morpholin. Wegen häufig auftretender und nicht zu dämpfender Maxima konnten nur einige Halbwellenpotentiale genau festgelegt werden.

Im Anschluß an polarographische Untersuchungen in wasserfreiem Äthylendiamin¹ wurde das Verhalten von Metallsalzlösungen in wasserfreiem Morpholin untersucht.

Mitbedingt durch die geringe Dielektrizitätskonstante des Morpholins von nur 7,33 zeigten — wie schon bei den Salzen seltener Erden bekannt ist² — die meisten der untersuchten Salze bei nur geringer Löslichkeit geringe Leitfähigkeiten.

Gut löslich sind: $(C_4H_9)_4NJ$, LiJ , $LiNO_3$, $NH_4NO_3^3$, NH_4Cl^3 , $CuCl_2$, $La(NO_3)_3^2$, NdJ_3^2 , $Nd(CH_3COO)_3^2$.

Weniger gut bis ziemlich schwer löslich sind: $LiCl$, NaJ , KJ , $(C_2H_5)_4NCl$, CaJ_2 , $AgNO_3$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $PbCl_2$, $NiCl_2$, $CrCl_3$, $BiCl_3$, $NdBr_3^2$, $TiCl_4^3$ und $(C_5H_5)_2TiCl_2^3$.

Sehr schwer löslich bis unlöslich sind: LiF , Li_2CO_3 , NaF , $NaNO_3$, Na_2SO_4 , KCl , KBr , KNO_3 , $KHCO_3$, KJO_3 , K_2SO_4 , K_2TiF_6 , $RbCl$, RbJ , $CsCl$, CsJ , $(CH_3)_4NCl$, $MgCl_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$ und SrJ_2 .

Die spezifischen Leitfähigkeiten gesättigter Alkalihalogenidlösungen steigen einerseits in der Reihe $K < Na < Li$ und andererseits $Cl < Br < J$ stark an, erreichen aber auch in einer gesättigten Lösung von Lithiumjodid nur den Wert von $3,7 \cdot 10^{-4}$ rez. Ohm bei 20°.

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

² Th. Moeller und P. A. Zimmermann, *J. Amer. Chem. Soc.* 75, 3940 (1953).

³ Unter deutlich erkennbarer Reaktion löslich.

Tabelle 1. Leitfähigkeiten gesättigter Lösungen einiger Salze bei 20°

Salz	κ (Ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	Salz	κ (Ohm ⁻¹ cm ⁻¹)
LiCl.....	1,9 · 10 ⁻⁵	NaBr	2,1 · 10 ⁻⁶
LiBr.....	4,3 · 10 ⁻⁵	KBr	1,0 · 10 ⁻⁷
LiJ.....	3,7 · 10 ⁻⁴	KJ	5,9 · 10 ⁻⁶
LiNO ₃	1,5 · 10 ⁻⁴	KNO ₃	1,8 · 10 ⁻⁷
NaJ.....	1,0 · 10 ⁻⁵	K ₂ SO ₄	1,1 · 10 ⁻⁷
NaNO ₃	7,7 · 10 ⁻⁷	(CH ₃) ₄ NCl	5,5 · 10 ⁻⁷
Na ₂ SO ₄	8,6 · 10 ⁻⁸	BaCl ₂	4,8 · 10 ⁻⁷

Als Grundelektrolyt wurde eine 0,1 m n-Tetrabutylammoniumjodidlösung verwendet, deren spezifische Leitfähigkeit $1,8 \cdot 10^{-4}$ Ohm⁻¹ cm⁻¹ betrug. Der Leitsalzanstieg gegen die Normal-Kalomelektrode erfolgte bei einem Stufenfußpotential von $-3,04$ V. Der zur Verfügung stehende Potentialbereich erstreckte sich von etwa $-0,6$ V bis $3,0$ V.

Die polarographischen Untersuchungen in wasserfreiem Morpholin wurden vor allem durch die hohe Empfindlichkeit des Reststromes der Grundlösung auf geringe Mengen Verunreinigungen des Lösungsmittels erschwert. Die sorgfältig mit trockenem und sauerstofffreiem Stickstoff entlüftete Grundlösung zeigte bei etwa $-2,0$ V eine kleine Stufe, die weder durch wiederholtes Umkristallisieren des Morpholins als saures Oxalat noch durch Umkristallisieren des Tetrabutylammoniumjodids aus wasserfreiem Äthylacetat beseitigt werden konnte.

Ähnlich wie in Acetonitril⁴ war es nicht möglich, Dämpfer für auftretende Maxima aufzufinden.

Bemerkenswert ist das Verhalten des Sauerstoffes in wasserfreiem Morpholin: Es werden 2 Sauerstoffstufen erhalten, und zwar eine gut ausgeprägte bei $-0,95$ V und eine sehr flache bei etwa $-2,0$ V. Auch ohne Anwendung von Dämpfern treten hier keine Maxima auf. Die Stufen werden durch Spülen der Lösung mit sauerstofffreiem Stickstoff innerhalb von 10 Min. zum Verschwinden gebracht.

Neben dem Sauerstoff ist die Anzahl der Stoffe, die in wasserfreiem Morpholin keine Maxima zeigen, nur gering (Tabelle 2). In vielen anderen Fällen werden Maxima, vorwiegend solche erster Art, aufgefunden, die auch mit Hilfe von über 20 verschiedenen Stoffen bzw. deren Kombinationen nicht beseitigt werden konnten (siehe exper. Teil).

Bei Kupfer(II)-chlorid, Silbernitrat und Gold(III)-chlorid erfolgt bei $-0,55$ V ein Stufenanstieg mit Maximum von der Galvanometernullinie. Die Maxima von Kupfer und Silber sind in wasserfreiem Morpholin von der Richtung der Potentialänderung abhängig, während dies z. B. in wässriger Lösung bei den meisten Kationen nicht der Fall

⁴ S. Wawzonek und M. E. Runner, J. Electrochem. Soc. **99**, 457 (1952).

Tabelle 2. Halbwellenpotentiale von Kationen verschiedener Salze in wasserfreiem Morpholin, gemessen gegen eine Normal-Kalomelelektrode

Ohne Maxima		Mit Maxima	
PbCl ₂	— 0,70 V	ZnCl ₂	— 1,3 V
CdCl ₂	— 0,95 V	CrCl ₃	— 1,8 V
NiCl ₂	— 1,17 V	BiCl ₃	— 1,8 V
BaJ ₂	— 1,70 V	CaJ ₂	— 1,9 V
KJ.....	— 1,89 V	TiCl ₄	— 1,9 V
NaJ.....	— 1,89 V	(C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂	— 1,9 V
LiJ.....	— 2,03 V	RbJ.....	— 1,9 V

ist⁵. Bei Potentialänderung zu negativeren Werten liegt das Maximum beim Kupfer um 0,052 V negativer als umgekehrt; die dazugehörige Stromstärke ist um 1,8 μ A größer. Die entsprechenden Unterschiede der Werte betragen beim Silber 0,19 V und 5,2 μ A. Die Konzentrationsabhängigkeit dieser reproduzierbaren Verschiebung wurde nicht untersucht.

Kadmium zeigt bei Konzentrationen oberhalb $2 \cdot 10^{-3}$ m ebenfalls ein ausgeprägtes Maximum. Der Diffusionsstrom beträgt etwa 40% des in einer gleichkonzentrierten wäßrigen Lösung gemessenen Wertes.

Barium zeigt bei — 0,60 V von der Galvanometernulllinie weg ein Maximum, das bei zunehmender Konzentration kleiner wird. Beim Kalzium fällt die Tropfgeschwindigkeit des Quecksilbers bei — 2,4 V plötzlich von 2,1 auf 4,3 Sek. Diese Erscheinung war reproduzierbar.

Wegen der zu geringen Löslichkeiten der Chloride und Jodide des Cäsiums, Magnesiums und Strontiums und der bei etwa — 2 V auftretenden kleinen Stufe der Grundlösung konnten hierfür keine Halbwellenpotentiale erhalten werden.

Experimenteller Teil

Reinigung der Stoffe

Morpholin: Das Handelsprodukt wurde über einer 80 cm langen Vakuummantelkolonne mit Glas-*Raschig*-Ringern unter einem Rücklaufverhältnis 1 : 25 fraktioniert und sodann über das saure Oxalat weiter gereinigt⁶: 375 g Oxal säuredihydrat (3 Mol) wurden in 1600 ml Äthanol gelöst und unter Rühren anteilweise 250 g (2,85 Mol) Morpholin hinzugefügt. Das ausgefallene Hydrogenoxalat wurde zweimal aus 60%igem Äthanol umkristallisiert und bei 110° 12 Stdn. getrocknet (Schmp. 197° unter Zers.). Sodann wurde es zu 700 ml einer konz. wäßr. KOH-Lösung hinzugefügt und diese erwärmt. Die aufschwimmende Morpholinschicht wurde abgetrennt, mit festem KOH

⁵ I. M. Kolthoff und J. J. Lingane, *Polarography*, 2. Aufl., S. 156. New York: Intersci. Publ. 1952.

⁶ V. H. Dermer und O. C. Dermer, *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 1765 (1942).

getrocknet und zweimal nach 8stünd. Kochen unter Rückfluß über metallischem Na und unter Durchleiten von N_2 destilliert. Da Morpholin Glas etwas angreift, wurde unmittelbar vor der Bereitung der Untersuchungslösungen das so gereinigte Morpholin mittels einer 30 cm langen *Vigreux*-Kolonne mit elektrischer Mantelheizung unter N_2 destilliert, wo es bei 129° überging. Der Wassergehalt des so erhaltenen Produktes wurde durch Titration mit *Karl-Fischer*-Lösung ermittelt und betrug stets weniger als 0,022%. Die spezifische Leitfähigkeit des Morpholins war kleiner als $7 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und lag unterhalb des Meßbereiches der verwendeten Meßzelle mit der *Philips*-Leitfähigkeitsmeßbrücke. Der Brechungsindex n_D^{20} betrug 1,4546. Sämtliche Manipulationen mit dem Lösungsmittel und seinen Lösungen wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit und Kohlendioxyd ausgeführt.

n-Tetrabutylammoniumjodid: Das gelbliche Rohprodukt wurde zunächst aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle und sodann dreimal aus wasserfreiem Äthylacetat umkristallisiert und im Vak. über Silikagel getrocknet. Das reine Salz zeigte einen scharfen Schmp. von 146° gegenüber dem in der Literatur angegebenen Wert von 141 bis 142° .

Ausführung der Messungen

Als Elektrolysengefäß wurde die vor kurzem beschriebene Zelle mit getrennter Normal-Kalomelektrode als Gegenelektrode verwendet¹. Die Diffusionspotentiale an der mit Wasserglas gedichteten Glasfritte⁸ stellten sich rasch ein und blieben mindestens 16 Stdn. lang konstant. Die Wirksamkeit der Frittendichtung wurde außerdem durch Wasserbestimmungen in der Morpholinlösung überprüft. Der Wassergehalt stieg innerhalb von 16 Stdn. nur von 0,04 auf 0,08%. Vor dem Einfüllen der Untersuchungslösung in die Zelle wurde diese mit N_2 gefüllt und die Fritte mit 1 n KCl-Lösung getränkt. Nach dem Einfüllen der Lösung wurde ein Widerstand von etwa 25000 Ohm gemessen. Tränkte man hingegen die Glasfritte mit der Morpholinlösung, so betrug der Zellenwiderstand mehr als das Doppelte.

Die Ablesungen erfolgten über ein *Norma*-Lichtmarkengalvanometer, Modell 251. Zur Eichung der Walzenbrücke und zur Messung der Eigen-EMK der polarographischen Zelle wurde ein *Metrohm*-Präzisionspotentiometer E 187 verwendet. Zur Messung des Gesamtwiderstandes im Stromkreis diente eine *Philips*-Leitfähigkeitsmeßbrücke. Nach Einbringen der Untersuchungslösung unter N_2 wurde 15 Min. lang mit sauerstofffreiem N_2 gelüftet, der durch schwefelsaure Vanadin(II)-salzlösung⁹ und sodann über Silikagel, Natronasbest und P_2O_5 gereinigt worden war.

Zur Ermittlung des Halbstufenpotentials fand der durch den inneren Widerstand bedingte Spannungsabfall entsprechende Berücksichtigung. Die Depolarisatorkonzentrationen bewegten sich zwischen $5 \cdot 10^{-4}$ und $5 \cdot 10^{-3}$ molar.

Maximaldämpfer

Folgende Substanzen wurden untersucht: Methylenblau, Rohrzucker, Brucein, Dionin, Methylrot, Methylrot + Methylenblau, Rosolsäure, Naphtha-

⁷ H. A. Laitinen und S. Wawzonek, J. Amer. Chem. Soc. 64, 1765 (1942).

⁸ M. v. Stackelberg, Polarographische Arbeitsmethoden, S. 43. W. de Gruyter, 1950.

⁹ L. Meites und T. Meites, Analyt. Chemistry 20, 984 (1948).

lin, Thymolblau, Bromthymolblau, Tropäolin 00, Cinchonin, Eosin, Thymolphthalein, Stearinsäure, Methylenblau + Tropäolin 00, Sulfosalizylsäure, Methylenblau + Bromthymolblau, Methylenblau + Eosin, Rhodamin, Methylviolett, Diphenylamin, Agar, Gelatine. Die beiden zuletzt genannten sind in wasserfreiem Morpholin praktisch unlöslich. Hiedurch konnte nicht einmal eine teilweise Dämpfung der Maxima erreicht werden.