

Polarographische Untersuchungen in wasserfreiem Äthylendiamin

II. Mitteilung¹

Von

G. Schöber und V. Gutmann

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

(Eingegangen am 8. April 1958)

Es werden die Halbwellenpotentiale von Alkali- und Tetraalkylammoniumionen sowie des Sauerstoffes in wasserfreiem Äthylendiamin gegen eine wäßrige Normalkalomelektrode bestimmt und die Einflüsse von Leitsalz und Anion studiert.

Zur Erweiterung des Potentialbereiches in Äthylendiamin wurde Tetraäthylammoniumnitrat an Stelle von Natriumnitrat als Leitsalz verwendet. Es besitzt von den untersuchten quartären Ammoniumsalzen die beste Löslichkeit und Leitfähigkeit bei einem Stufenfußpotential von $-2,74$ V (Tab. 1). Dieses wird durch Wasserzusatz zu positiveren Potentialen verschoben. Dabei ist bemerkenswert, daß bei Zugabe von nur 5 Vol.-% Wasser das Stufenfußpotential von $-2,08$ V erreicht wird, das mit dem der rein wäßrigen Lösung des Tetraäthylammoniumnitrates identisch ist.

Beim ebenfalls gut löslichen Tetraäthylammoniumperchlorat wird ein Stufenfußpotential von nur $-1,80$ V aufgefunden (Tab. 1). Die ausgeprägte Abhängigkeit des Stufenfußpotentials von der Natur des Anions ist in der beschriebenen Meßanordnung¹ auch bei Salzen anderer Kationen in wasserfreiem Äthylendiamin zu beobachten.

Halbwellenpotentiale und Kurvenform der Polarogramme verschiedener Ionen, z. B. Thallium(I), Kadmium(II), Silber oder Natrium hängen

¹ I. Mitt.: V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. 88, 206 (1957).

in Äthylendiamin sowohl von der Natur des Leitsalzes als auch von der Natur des Anions ab, ähnlich wie in Lösungen in Acetonitril² und Essigsäureanhydrid³.

Tabelle 1. Stufenfußpotentiale tetraalkylierter Ammoniumsalze in Äthylendiamin gegen NKE
Galvanometerempfindlichkeit jeweils 1 μ A/mm

Salz	Konzentration (Mol/Liter)	Spez. Leitfähigkeit (Ohm ⁻¹ ·cm ⁻¹) bei 23°	E _F (Volt)
[(C ₂ H ₅) ₄ N]NO ₃	0,1	1,3 · 10 ⁻³	— 2,74
[(C ₂ H ₅) ₄ N]ClO ₄	0,1	2,7 · 10 ⁻⁴	— 1,80
[(C ₂ H ₅) ₄ N]Cl	0,01	1,5 · 10 ⁻⁴	— 2,12
[(CH ₃) ₄ N]Br	0,01	2,0 · 10 ⁻⁵	— 1,79
[(CH ₃) ₄ N]ClO ₄	0,01	—	— 1,98
[(C ₃ H ₇) ₄ N]J	0,01	—	— 1,68
[n-(C ₄ H ₉) ₄ N]J	0,01	—	— 2,35
[(C ₂ H ₅) ₃ iso-C ₅ H ₁₁ · N]J ...	0,01	—	— 1,98

In Äthylendiamin treten bei gleicher Grundlösung unter gleichen Meßbedingungen verschiedene Halbwellenpotentiale bei Kadmiunchlorid, Kadmiunnitrat und Kadmiumperchlorat auf. Außerdem hängt das Halbwellenpotential eines Kadmiunsalzes auch von der Natur des Leitsalzes ab (Tab. 2).

Tabelle 2. Abhängigkeit des Halbwellenpotentials des Kadmiuns von Anion und Leitsalz

Kadmiunsalz	Leitsalz		
	NaNO ₃	LiCl	[(C ₂ H ₅) ₄ N]NO ₃
Chlorid	— 0,64	— 0,74	— 0,46
Nitrat	— 0,50	— 0,60	— 0,60
Perchlorat	— 0,70	— 0,80	— 0,54

Als Erklärung hierfür kommt die Überlagerung von zwei Effekten in Betracht:

1. Die Diffusionspotentiale an der Grenze zwischen wäßriger und nichtwäßriger Phase werden durch die Natur des Leitsalzes mitbestimmt. Ein Einfluß des Depolarisators ist, wie festgestellt wurde, bei Konzentrationen unterhalb 10⁻² Mol/Liter nicht vorhanden. Oberhalb dieser

² I. M. Kolthoff und J. E. Coetzee, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 870, 1852 (1957).

³ V. Gutmann und E. Nedbalek, Mh. Chem. **89**, 203 (1958).

Konzentration werden die Halbwellenpotentiale auch trotz i.R.-Korrektur konzentrationsabhängig, was auf meßbare Veränderungen des Diffusionspotentials auch durch den Depolarisator schließen läßt.

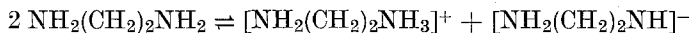
Die Dichtungsverhältnisse der Membran sind ohne meßbaren Einfluß auf das Donnan-Potential, wie durch polarographische Untersuchungen von Kadmium-, Thallium- und Bleisalzen bei extrem verschiedenen Membrandichtungen festgestellt wurde.

2. Die Solvatationsverhältnisse in der Äthylendiaminlösung werden ebenfalls vom Leitsalz abhängig sein, wie z. B. in Wasser oder Acetonitril bekannt ist⁴.

Die Verwendung eines Nitrates als Leitsalz in Äthylendiamin ist dadurch möglich, daß in Äthylendiamin keine katalytische Verschiebung der Nitratwelle durch einwertige Kationen erfolgt, wie folgendermaßen gezeigt wurde⁵.

In reinem Äthylendiamin erfolgt bei 10^{-3} m Lösungen von LiNO_3 oder Tetraäthylammoniumnitrat nach der Welle des Kations ein steiler Anstieg mit $E_F = -3,05$ V. Dieselben Ergebnisse erbrachten auch die Untersuchungen von 10^{-3} m Lösungen von LiCl und KClO_4 . Dieser Anstieg ist somit von der Natur der gelösten Stoffe unabhängig und auf eine Reaktion des Lösungsmittels an der Quecksilbertropfenelektrode zurückzuführen. Zur Erklärung sind in Betracht zu ziehen:

a) Abscheidung des bei der Eigenionisation des Lösungsmittels entstehenden Solvens-Kations:



b) Quecksilber fungiert in Äthylendiamin als Elektronenelektrode, ähnlich wie in flüssigem Ammoniak^{6,7} und Hydrazin⁸.

c) Amalgambildung.

Äthylendiammoniumchlorid gibt in Äthylendiamin eine Welle, die mit steigender Konzentration zu negativen Werten wandert. Der Endanstieg bei $-3,05$ V wird jedoch hiedurch nicht beeinflusst; er ist demnach nicht auf das Äthylendiammoniumion zurückzuführen.

Da weiters die Möglichkeit der Amalgambildung durch die weit vom Endanstieg entfernte Welle des Kations ausgeschlossen werden konnte, ist die Funktion des Quecksilbers als Elektronenelektrode in Äthylen-

⁴ H. Strehlow, Z. Elektrochem. **56**, 827 (1952).

⁵ Ähnliche Versuche hat D. Ilkovič [Coll. Czech. Chem. Communic. **4**, 480 (1932)] in wäßriger Lösung ausgeführt.

⁶ H. A. Laitinen und C. J. Nyman, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2241 (1948).

⁷ H. A. Laitinen und C. J. Nyman, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3002 (1948).

⁸ C. Furlani, Ann. Chim. [Rom] **45**, 264 (1955); ref. Chem. Abstr. **49**, 14531 (1955).

diamin wahrscheinlich, wie schon von *Shaap* und Mitarbeitern vermutet wurde⁹.

Tabelle 3. Halbwellenpotentiale von Alkalisalzen und Sauerstoff in Äthylendiamin mit Tetraäthylammoniumnitrat als Leitsalz gegen NKE

Salz	Volt	Tomeš-Zahl mV
LiCl	— 2,41	98
NaClO ₄	— 1,97	108
NaNO ₃	— 2,15	112
RbCl	— 2,11	110
RbNO ₃	— 1,86	110
NH ₄ Cl	— 2,05	74
KClO ₄	— 2,00	37
CsCl	— 1,82	122
CsNO ₃	— 2,15	117
O ₂	1. Stufe: etwa — 0,20 2. Stufe: — 1,58	— 74

Lithium, untersucht als Lithiumchlorid: Bei Konzentrationen unterhalb $5 \cdot 10^{-4}$ m werden Kurven mit horizontalem Grenzstrom ohne Maximum erhalten. Dabei besteht Linearität zwischen Konzentration und Stufenhöhe. Die irreversible Abscheidung ergibt sich außerdem aus dem Vergleich des Halbwellenpotentials (— 2,41 V) mit dem Stufenfußpotential von — 2,31 V.

Natrium gibt als Perchlorat bei $c = 10^{-3}$ m ein stark entwickeltes Maximum 1. Ordnung, das durch die in Äthylendiamin aktiven Dämpfer (Methylenblau und Agar) nicht unterdrückt wird. Beim Nitrat tritt kein Maximum auf, wohl aber ein unregelmäßiger Grenzstrom, durch den die Ausmessung der Polarogramme unmöglich gemacht wird. Es wurde keine Linearität zwischen i_p und c aufgefunden.

Rubidium als Chlorid ergibt bei Konzentrationen bis zu $8 \cdot 10^{-3}$ m Kurven mit horizontalem Grenzstrom ohne Maximum, wobei die *Ilkovič*-Gleichung befolgt wird. Bei höheren Konzentrationen treten Maxima und Anomalien beim Stufenanstieg auf.

Ammonium als Chlorid befolgt nicht die *Ilkovič*-Gleichung. Außerdem zeigten sich Maxima, deren Höhen bis $c = 5 \cdot 10^{-3}$ konzentrationsabhängig sind und nicht gedämpft werden konnten.

Kalium als Perchlorat zeigt bei $c = 2 \cdot 10^{-3}$ m Kurven mit waagrech-

⁹ *W. B. Shaap, A. E. Messner und F. C. Schmidt, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2683 (1955).*

tem Diffusionsstrom ohne Maxima, wobei die *Ilkovič*-Gleichung befolgt wird. Oberhalb $5 \cdot 10^{-3}$ m erhält man unbrauchbare Kurven, die nicht einmal die Feststellung des Halbwellenpotentials gestatten.

Cäsium als Chlorid gibt bei $c < 1 \cdot 10^{-3}$ m trotz eines konzentrationsabhängigen sehr spitzen Maximums noch vermeßbare Kurven, die die *Ilkovič*-Gleichung erfüllen. Ähnlich wie beim Kalium bekommt man bei Konzentrationen zwischen $1 \cdot 10^{-3}$ m und $5 \cdot 10^{-3}$ m unbrauchbare Kurven, zwischen $5 \cdot 10^{-3}$ m und $8 \cdot 10^{-3}$ m Kurven mit waagrechttem Diffusionsstrom und zwei Maxima, von denen sich das erste am Stufenanstieg befindet, wie dies bei Alkalibestimmungen in Wasser von *Abresch*¹⁰ und *Majer*¹¹ beobachtet wurde.

Sauerstoff gibt in Äthylendiamin zwei Stufen, von denen die erste einen so unregelmäßigen Kurvenverlauf besitzt, daß die Ausmessung nur näherungsweise erfolgen konnte. Die zweite Stufe ($-1,58$ V), welche kein Maximum aufweist, ist sowohl von der Tropfgeschwindigkeit als auch von der Zusammensetzung der Untersuchungslösung abhängig. Das in Tab. 3 angegebene Halbstufenpotential ist bei einer Tropfgeschwindigkeit von 7 Sek. gemessen; bei einer Tropfgeschwindigkeit von 3 Sek. wird bei der 2. Sauerstoffwelle bei anderem Kurvenverlauf ein Halbwellenpotential von $-1,01$ V gefunden. Schließlich sinkt bei extrem langsam tropfenden Kapillaren ($t = 15$ Sek.) das Halbwellenpotential auf $-0,65$ V. Zusätze von Erdalkalinitraten verringern das Halbwellenpotential der 2. Stufe weiter auf $-0,5$ V, ohne die 1. Stufe nachweisbar zu verändern.

Ähnlich wie in Wasser geben Alkalisalze in Äthylendiamin gut vermeßbare Kurven nur bei Tropfzeiten oberhalb 10 Sek. sowie innerhalb eines bestimmten Konzentrationsbereiches. Andererseits ist die in Wasser bekannte Invarianz des Halbwellenpotentials gegenüber anderen Ionen nicht gegeben. Die Abhängigkeit des Halbwellenpotentials von Anion und Leitsalz ist in Äthylendiamin so ausgeprägt, daß es nur in bezug auf ein *bestimmtes* Leitsalz und Anion definiert werden kann.

Im Gegensatz zu den bisherigen Untersuchungen in Äthylendiamin¹ konnten die bei den Alkalien auftretenden Maxima weder mit einer Kombination von Methylenblau und Agar noch mit einer der beiden Komponenten gedämpft werden. Bemerkenswert erscheint ferner, daß Rubidium und Cäsium in Äthylendiamin quantitativ bestimmt werden können (Tab. 3). Analytische Bedeutung dürfte dies jedoch nur dann erlangen, wenn die Maxima gedämpft und der Konzentrationsbereich, in dem die *Ilkovič*-Beziehung gilt, erweitert werden kann.

Systematische Versuche zur Auffindung wirksamer Dämpfer werden gegenwärtig unternommen.

¹⁰ K. Abresch, Angew. Chemie **48**, 683 (1935).

¹¹ V. Majer, Z. analyt. Chemie **92**, 401 (1933).

Experimenteller Teil

Das gereinigte und entwässerte Äthylendiamin¹ hatte bei 20° C eine spezifische Leitfähigkeit von $5,1 \cdot 10^{-7}$ Ohm⁻¹ cm⁻¹. [(C₂H₅)₄N]NO₃¹² wurde durch Neutralisation von [(C₂H₅)₄N]OH mit Salpetersäure hergestellt. Die unreinen Kristalle wurden dreimal mit chromatographisch reinem, wasserfreiem Aceton im Soxhlet extrahiert und 24 Stdn. über P₂O₅ getrocknet. Die verwendeten Salze waren analysenrein und wurden wie folgt getrocknet:

LiCl durch mehrtägiges Erhitzen auf 200° C, KClO₄ bei 250° C, RbCl bei 150° C, CsCl bei 120° C, NH₄Cl über P₂O₅ bei Zimmertemperatur und NaNO₃ mehrere Tage bei 80° C. [(C₂H₅)₄N]ClO₄¹³ wurde aus [(C₂H₅)₄N]OH und HClO₄ hergestellt und im Vak. bei 100° C getrocknet. Die übrigen quartären Ammoniumsalze wurden mehrere Tage im Vak. über P₂O₅ getrocknet. [(C₂H₅)₃iso-(C₅H₁₁)N]J wurde aus Triäthylamin und Isoamyljodid hergestellt und aus Äther-Alkohol (1:4) dreimal umkristallisiert¹⁴.

Äthylendiammoniumchlorid wurde durch Neutralisation einer wäßrigen Äthylendiaminlösung mit HCl hergestellt. Nach dem Eindampfen erhält man beim Ausfrieren weiße Kristalle, welche über P₂O₅ getrocknet werden.

Es wurde die vor kurzem beschriebene Meßanordnung¹ verwendet. Auch bei extrem verschiedener *Fritten*-Dichtung wurden nach entsprechender R.i.-Korrektur immer dieselben Werte für $E_{1/2}$ erhalten.

Vor der Aufnahme jedes Polarogrammes wurde die Eigen-EMK des Systems NKE-Probelösung-Tropfelektrode gemessen, deren Werte nach maximal 10 Min. konstant blieben.

Der mit einer *Philips*-Leitfähigkeitsmeßbrücke gemessene Widerstand von meist 5000 Ohm wurde durch Multiplikation des bei maximaler Tropfengröße gefundenen Widerstandes mit $\frac{4}{3}$ erhalten¹⁵.

Die Tropfelektrode wurde in der Grundlösung durch Auswägen einer bestimmten Tropfenzahl unter Berücksichtigung der jeweiligen Tropfzeit bei offenem Stromkreis geeicht. Für jede verwendete Tropfzeit wurde die jeweilige Kapillarkonstante berechnet.

Die Halbwellenpotentiale wurden, wie früher beschrieben¹, korrigiert. Die Korrektur stimmte in den meisten Fällen mit der R.i.-Korrektur aus gemessenem Widerstand überein. In keinem Falle konnte aber eine Übereinstimmung der Werte mit den aus der Steilheit der Maxima oder des Leitsalzanstieges¹⁶ erzielten Widerstandswerten bzw. den daraus berechneten Korrekturen gefunden werden. Die Prüfung auf Reversibilität wurden einerseits mit Hilfe der Gleichung nach *Tomeš*¹⁷

$$E_{3/4} - E_{1/4} = \frac{0,056}{n} \quad (\text{bei } 20^\circ),$$

andererseits auch graphisch mit Hilfe folgender Gleichung durchgeführt:

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

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

¹² L. M. Tucker und Ch. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 454 (1947).

¹³ I. M. Kolthoff und J. F. Coetzee, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 870 (1957).

¹⁴ A. A. Marjott und E. R. Smith, Natl. Bur. Standards, Circular 514, 10. August 1951.

¹⁵ J. Heyrovsky, „Polarographie“, Wien, Springer-Verlag 1941, S. 52.

¹⁶ I. Zlotowski und I. M. Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1297 (1942).

¹⁷ J. Tomeš, Coll. Czech. Chem. Communic. **9**, 12, 81, 150 (1937).