

Polarographische Untersuchungen in wasserfreiem Äthylendiamin

3. Mitteilung¹

Von

G. Schöber und V. Gutmann

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

Mit 12 Abbildungen

(Eingegangen am 29. August 1958)

Es wird die Darstellung von wasserfreiem Äthylendiamin mit bisher noch nicht erreichter Reinheit beschrieben sowie über die Einbeziehung der Derivatpolarographie in die Untersuchungsmethodik berichtet. Damit werden die in früheren Arbeiten^{1, 2} erhaltenen Ergebnisse überprüft, der Einfluß der Temperatur untersucht sowie eine Relation zwischen wäßriger Normalkalomelektrode und nicht wäßriger Gegenelektrode gegeben.

1. Reindarstellung des wasserfreien Solvens

Die Reindarstellung des Solvens erfolgte wie kürzlich beschrieben² durch mehrmalige Destillation über geschmolzenem Natrium. Es zeigte sich dabei, daß die in früheren Arbeiten^{1, 2} erzielte Reinheit des Solvens noch erheblich zu steigern ist, wenn sämtliche Teile der Destillationsapparatur vor Aufnahme des Solvens mindestens 2 bis 3 Stdn. mit Äthylendiamin gedämpft werden oder die zur Aufnahme von Untersuchungslösungen dienenden Gefäße mindestens 2 bis 3 Tage reines Solvens enthalten hatten (Tab. 1). Polarographisch zeigt sich dieser Einfluß im Auftreten einer Vorwelle bei Verwendung nicht vorbehandelter Gefäße (Abb. 1 und Abb. 2).

¹ 2. Mitt.: G. Schöber und V. Gutmann, Mh. Chem. **89**, 401 (1958).

² V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **88**, 206 (1957).

Tabelle 1. Leitfähigkeiten des Äthylendiamins bei 20° C

Destillationen	In ungedämpften Gefäßen	In gedämpften Gefäßen
	Spezifische Leitfähigkeit in $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	
1	$2,03 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$
2	$4,78 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-8}$
3	$5,15 \cdot 10^{-7}$	$9,1 \cdot 10^{-9}$
4	$5,12 \cdot 10^{-7}$	$9,0 \cdot 10^{-9}$
5	$5,10 \cdot 10^{-7}$	$9,0 \cdot 10^{-9}$
niedrigster Literatur- wert ³	$9,0 \cdot 10^{-8}$	$9,0 \cdot 10^{-9}$

Die Fraktion mit $\kappa = 9,0 \cdot 10^{-9} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ wies einen Brechungsindex von $n_D^{20} = 1,4532$ auf, während der niedrigste Literaturwert $n_D^{20} = 1,4540$ beträgt⁴.

Bei der Entwässerung über Lithium konnte erst nach der neunten Destillation dieselbe Reinheit erzielt werden. Mit Kalium findet man

Abb. 2

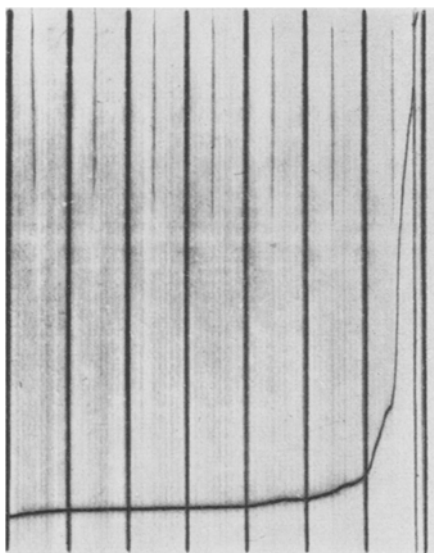


Abb. 1

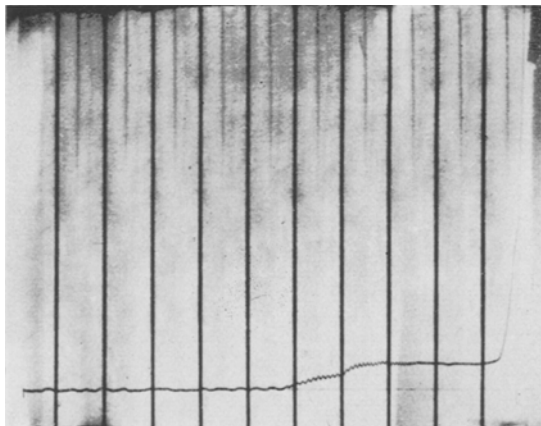


Abb. 1. Polarogramm einer Grundlösung (bestehend aus 0,1 m Tetraäthylammoniumnitrat in Äthylendiamin), welche in nicht ausgedämpften Gefäßen aufbewahrt wurde

Abb. 2. Polarogramm einer Grundlösung (bestehend aus 0,1 m Tetraäthylammoniumnitrat in Äthylendiamin), welche in ausgedämpften Gefäßen aufbewahrt wurde

bei 50° C eine intensive Blaufärbung, die bei 70° C in eine Gelbfärbung übergeht, worauf bei 100° C eine Zersetzung des Äthylendiamins

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

⁴ J. W. Brühl, *Z. physik. Chem.* **16**, 214 (1895).

eintritt. Man erhält unter starker Ammoniakentwicklung eine pechschwarze hochviskose Masse, welche unlöslich in Wasser, Äthanol und Äther ist.

2. Vermessung der Polarogramme

Die polarographischen Messungen wurden mit einem photographisch registrierenden *Heyrovsky*-Polarographen durchgeführt. Zur Vermeidung von Fehlern durch Schrumpfung des Photopapieres, welche nach *Ladisch* und *Balmer*⁵ bis zu 2,5% ausmachen können, wurde das Photopapier vor Gebrauch an den Rändern in gewissen Abständen gelocht. Unter Annahme einer über die ganze Fläche konstanten Schrumpfung wurden ähnlich wie bei Röntgenfilmen Korrekturkonstanten erhalten, welche jedoch bis zu 15% ausmachten. Diese ungewöhnlich große Korrektur dürfte durch die Tatsache bedingt sein, daß die Filme nicht an der Luft, sondern auf einer Hochglanztrockenpresse getrocknet wurden.

3. Die Derivativpolarographie

Bei der sogenannten Derivativpolarographie bedient man sich einer Vorrichtung, die es gestattet, an Stelle von Stromspannungskurven solche zu erzielen, bei denen auf der Abszisse wohl die Spannung, auf der Ordinate jedoch der Differentialquotient des Stromes nach der Spannung aufgetragen ist. Man erhält dadurch statt einer polarographischen Welle eine *Neilsche* Parabel (Abb. 3), deren Scheitel dem Halbwellenpotential entspricht, da dieses den Wendepunkt einer normalen polarographischen Kurve darstellt. Die Höhe des Scheitelpunktes, bezogen auf die Galvanometer-Nulllinie, ist ebenfalls proportional der Depolarisatorkonzentration, d. h. die *Ilkovič*-Gleichung besitzt auch für derivierte Kurven ihre Gültigkeit, wobei der Proportionalitätsfaktor in diesem Falle allerdings einen anderen Wert als in der ursprünglichen Gleichung besitzt.

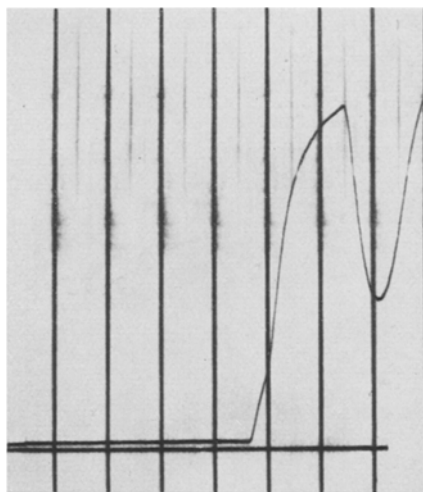


Abb. 3. Deriviertes Polarogramm. $1 \cdot 10^{-3}$ m Magnesiumperchlorat in Äthylendiamin, enthaltend 0,1 m Natriumnitrat als Grundelektrolyt und 10^{-4} % Methylenblau als Dämpfer. Auf der Abszisse befindet sich E , auf der Ordinate di/dE .

⁵ R. K. Ladisch und C. E. Balmer, Anal. Chem. **21**, 679 (1949).

Zur Erzielung einer derartigen Kurvenderivierung wurde nach *Heyrovský*⁶ ein RC-Glied gewählt. Die Wirkungsweise der Anordnung, deren Schaltschema in Abb. 4 wiedergegeben ist, wurde bereits beschrieben⁷⁻¹². Der zum Galvanometer parallel geschaltete, in Abb. 4 mit C_1 bezeichnete Kondensator dient dabei zur kapazitiven Dämpfung des Galvanometers, um trotz der durch den Tropfenfall bedingten Stromzacken glatte Kurven zu erhalten.

Praktisch wurde derart vorgegangen, daß zwei Elektrolytkondensatoren (Kapazität ca. 2000 μF) gegenpolig geschaltet wurden¹³, wodurch die Restspannung unwirksam gemacht wird. Andere Kondensatoren kommen wegen zu geringer Kapazität nicht in Frage. Da bei derart hohen Kapazitätswerten die Spitzenwirkung der Drahtenden bereits eine Rolle spielt, wurden alle Lötstellen mit Paraffin überzogen. Bei Nichtgebrauch wurde jeweils kurz geschlossen. Der dabei erfolgte Abbau der dielektrischen Schicht wurde durch zeitweiliges Anlegen einer polrichtigen Formierungsspannung rückgängig ge-

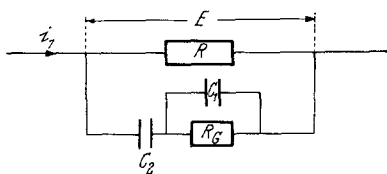


Abb. 4

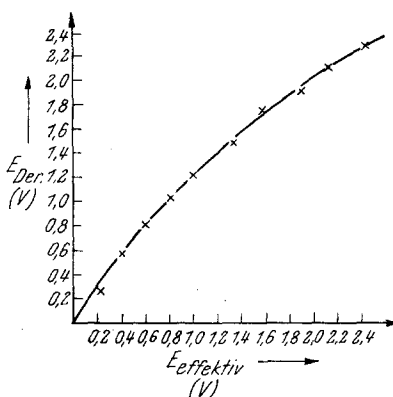


Abb. 5

Abb. 4. Schaltschema zur Differentiation und Dämpfung polarographischer Kurven. E = Spannung; i_1 = Eingangsstrom; R = Widerstand; C_1 = Dämpfungskondensator, parallel zum Galvanometer; C_2 = Differenzierkondensator, in Serie zum Galvanometer; R_G = Galvanometer

Abb. 5. Eichkurve zur Umrechnung der Spannungskordinate derivierter Polarogramme.

$E_{\text{Der.}}$ = Aus Ableitungspolarogramm erhaltene und zu korrigierende Spannung;

E_{effektiv} = Tatsächliche Spannung, welche durch Eichung gegen ein *Weston*-Element erhalten wurde

macht. Die angelegte Spannung und die Regenerierungszeit waren in jedem Falle gleich. Nach dem Formieren wurden die Kondensatoren entladen.

Allerdings sind die Widerstandswerte der Kondensatoren, wie sich mathematisch zeigen läßt¹⁴, vom jeweiligen Wert der angelegten Elektrolysen-Spannung abhängig, d. h. die Kurven sind bezogen auf die Koordinate des Maximums nicht symmetrisch (Abb. 3).

In der Literatur finden sich verschiedene Methoden¹⁴ zur Bestimmung

⁶ *J. Heyrovský*, Chem. Listy **35**, 155 (1941), **43**, 149 (1949).

⁷ *P. Leveque* und *F. Roth*, J. chim. Phys. **46**, 480 (1949).

⁸ *J. Vogel* und *J. Riha*, J. chim. Phys. **47**, 5 (1950).

⁹ *L. Ariey* und *A. A. Smales*, Analyst **75**, 287 (1950).

¹⁰ *P. Leveque* und *F. Roth*, J. chim. Phys. **47**, 623 (1950).

¹¹ *J. J. Lingane* und *R. Williams*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 790 (1952).

¹² *H. L. Kies* und *H. Nijon*, Analyt. Chim. Acta **9**, 462 (1953).

¹³ *H. Berbalk* und *H. Stoll*, Mh. Chem. **86**, 564 (1955).

¹⁴ *H. Berbalk*, Mh. Chem. **86**, 576 (1955).

des Widerstandswertes der Derivieranordnung; zur Korrektur derivierter Polarogramme wurde folgender Weg erstmalig beschritten: es wurden 15 Eichionen in wäßriger Lösung zuerst auf normalem polarographischem Weg und sodann mit Deriviervorrichtung bestimmt. Sodann wurde eine Kennkurve gezeichnet (Abb. 5), wobei auf der Abszisse die auf normalem polarographischem Weg erhaltenen Halbwellenpotentiale und auf der Ordinate die aus der derivierten Kurve desselben Ions unter sonst gleichen Bedingungen sich ergebenden Halbstufenpotentiale aufgetragen sind. Dadurch erfolgt die indirekte Bestimmung des R-Wertes der Derivier-einrichtung. Der zeitlich veränderliche Leckstrom der Kondensatoren, der bei dieser Methode keine Berücksichtigung findet, liegt dabei, wie auf Grund von Eichaufnahmen festgestellt wurde, unterhalb der Grenze der Meßgenauigkeit. Die Geschwindigkeit der Potentialänderung (Umdrehungsgeschwindigkeit der Walzenbrücke) geht ebenfalls in die Korrektur ein, weshalb bei konstanter Laufzeit (0 bis 4 V in 3 Min.) gearbeitet wurde.

4. Überprüfung von polarographischen Ergebnissen mittels Derivativpolarographie

Wie auf normalem polarographischem Wege festgestellt wurde², ergeben sowohl Barium als auch Magnesium in einer Grundlösung von 0,1 m Natriumnitrat in wasserfreiem Äthylendiamin ein Halbwellenpotential von $-1,80$ V gegen die wäßrige NKE. Die Ableitungskurve der Lösung beider Ionen (Abb. 3) führte zu keiner Auf-

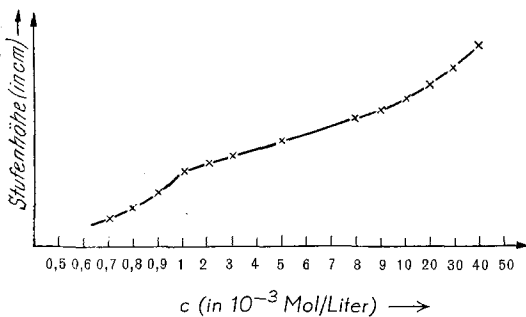


Abb. 6

Abb. 6. Graphische Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionsstromes von Zinksalzen in wasserfreiem Äthylendiamin

Abb. 7. Normales Polarogramm einer Lösung von Aluminiumperchlorat in Äthylendiamin unter Verwendung von Natriumnitrat als Träger elektrolyt

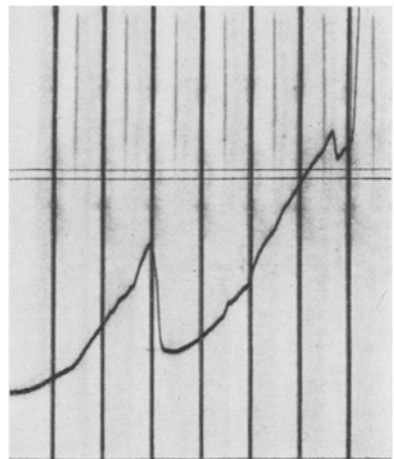


Abb. 7

lösung, so daß ihre Halbwellenpotentiale um höchstens 5 mV differieren können, während sie in wäßriger Lösung um ca. 400 mV getrennt sind.

Beim Fe^{3+} war die Frage zu klären, welcher Elektrodenvorgang der erhaltenen polarographischen Welle zugrunde liegt. Infolge der Irreversibilität der Abscheidung war mittels logarithmischer Analyse die Zahl

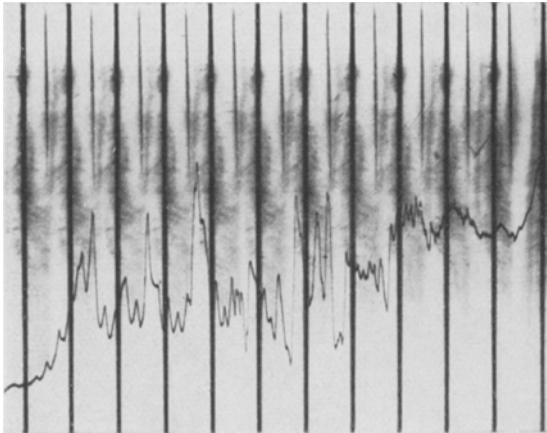


Abb. 8. Normales Polarogramm einer Lösung von Vanadin(III)-chlorid in Äthylendiamin unter Verwendung von Natriumnitrat als Trägerelektrolyt

der übergelassenen Elektronen nicht festzustellen. Eine zweite Welle wurde jedoch trotz Erweiterung des Spannungsbereiches mittels einer

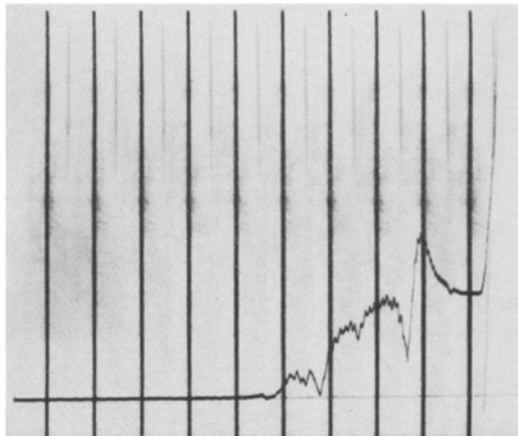


Abb. 9. Normales Polarogramm einer Lösung von Niob(V)-chlorid in Äthylendiamin unter Verwendung von Natriumnitrat als Leitsalz

wäßrigen Sulfatgenelektrode sowie Tetraäthylammoniumnitrat als Leitsalz¹ nicht gefunden. Da auch bei der Ableitungspolarographie nur ein einziges Maximum erhalten wurde, ist anzunehmen, daß der Elektrodenvorgang $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0$ verläuft.

Die normalen Polarogramme des Zinks in wasserfreiem Äthyldiamin lassen eine genäherte Linearität zwischen Stufenhöhe und Konzentration bis zu einer Depolarisatorkonzentration von $9 \cdot 10^{-3}$ Mol/l erkennen. Durch Ausmessung der Scheitelhöhe der entsprechenden derivierten Kurven des Zinks bezogen auf die Galvanometernulllinie er sieht man, daß auch unterhalb einer Depolarisatorkonzentration von $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l die *Ilkovič*-Beziehung nicht mehr gilt (Abb. 6).

Es ist daraus zu ersehen, daß mittels Ableitungspolarographie nicht nur die Festlegung der Halbwellenpotentiale, sondern auch der Diffusionsstromstärken genauer erfolgen kann als mit der normalen Polarographie.

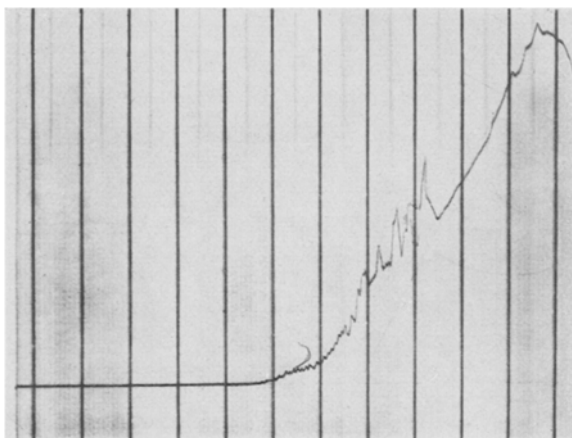


Abb. 10. Normales Polarogramm einer Sauerstoff enthaltenden Grundlösung von 0,1 m Natriumnitrat in Äthyldiamin

Weiters wurde mittels Ableitungspolarographie das Verhalten von Al^{3+} , V^{3+} , Nb^{5+} und Sauerstoff in wasserfreiem Äthyldiamin mit Natriumnitrat als Leitsalz untersucht; die bereits früher auf normalem polarographischem Wege gewonnenen² Kurven (Abb. 7, 8, 9 und 10)¹⁵ sind jedoch auch nach der Derivierung nicht ausmeßbar. Verwendete man Tetraäthylammoniumnitrat als Leitsalz an Stelle von Natriumnitrat, so erhält man beim Sauerstoff mit und ohne Derivierung zwei Wellen (Abb. 11 und 12).

5. Einfluß der Temperatur

Eine Veränderung der Halbwellenpotentiale mit der Temperatur ist nach *Nejedly*¹⁶ prinzipiell gegeben. In wäßriger Lösung beträgt nach

¹⁵ Aluminiumperchlorat wurde nach *J. G. Acerete* und *R. U. Lecal*, Chem. Abstr. **52**, 3577f (1958) hergestellt.

¹⁶ *V. Nejedly*, Coll. Czech. Chem. Comm. **1**, 319 (1929).

*Kerlinger*¹⁷ die Veränderung pro °C bei den meisten Ionen ca. 0,7 mV. In Äthylendiamin wurden die Halbwellenpotentiale von Tl^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} und Au^{3+} im Temperaturbereich von 15—35° C untersucht, wobei keine meßbare Veränderung festgestellt werden konnte. Demnach ist in Äthylendiamin der Temperaturkoeffizient geringer als in Wasser, seine Erfassung war infolge der zu geringen Empfindlichkeit des Meßsystems nicht möglich.

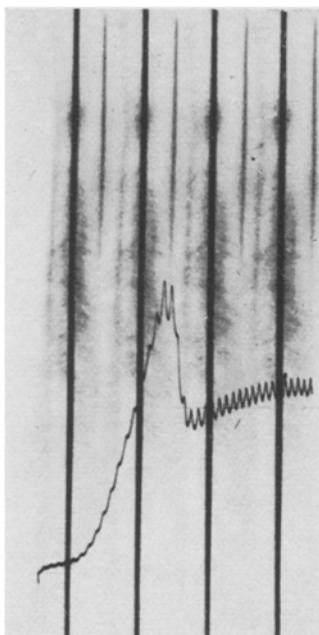


Abb. 11

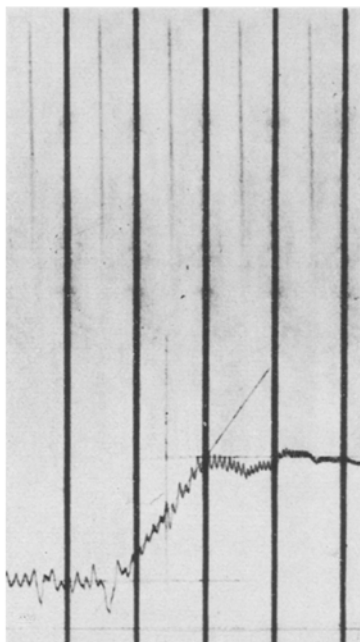


Abb. 12

Abb. 11. Erste Welle einer Sauerstoff enthaltenden Grundlösung von 0,1 m Tetraäthylammoniumnitrat in Äthylendiamin

Abb. 12. Zweite Welle einer Sauerstoff enthaltenden Grundlösung von 0,1 m Tetraäthylammoniumnitrat in Äthylendiamin

Hingegen konnte ein mittlerer Temperaturkoeffizient der Stufenhöhe von 0,65% pro °C im Bereich von 15—35° C festgestellt werden. Ein Temperatureinfluß auf die Stufenhöhe ergibt sich zum Teil aus der Änderung des Diffusionskoeffizienten durch Abnahme der Viskosität des Solvens mit steigender Temperatur. Diese Abnahme entspricht dem Temperaturkoeffizienten der Ionenbeweglichkeit, wobei allerdings Änderungen des Solvatationszustandes mit der Temperatur gewisse Abweichungen bedingen. Außerdem wird die Ionenbeweglichkeit durch Erhöhung des Diffusionskoeffizienten wieder bedingt durch eine stärkere

¹⁷ Nach I. M. Kolthoff und J. J. Lingane, Polarography, New York 1941.

Wärmebewegung des Ions (oder der Molekel) beeinflusst. Letztlich setzt eine Temperaturerhöhung aber auch die Viskosität des Quecksilbers herab und erhöht die Fließ- und Tropfgeschwindigkeit um 0,36% pro °C¹⁷.

6. Polarographische Messungen mit Lithiumchlorid als Leitsalz

Um Vergleichswerte mit den polarographischen Messungen in Äthylendiamin von *Schaap* und Mitarbeitern¹⁸ zu bekommen, wurden Thallium, Kadmium und Blei in einer Grundlösung von 0,1 m LiCl gegen eine wäßrige NKE² polarographiert. Es zeigte sich auch in dieser Grundlösung eine Abhängigkeit der Halbwellenpotentiale von der Natur des Anions¹. In Tab. 2 werden die Halbwellenpotentiale der einzelnen Nitrate, bezogen auf die wäßrige NKE, angegeben und den Werten von *Schaap* und Mitarbeitern¹⁸ gegenübergestellt.

Tabelle 2

	$E_{1/2}$ gegen wäßrige NKE (vorliegende Untersuchungen)	$E_{1/2}$ gegen Bodenquecksilber (nach <i>Schaap</i> ¹⁸)
Tl ⁺	—0,10 V	—0,19 V
Cd ²⁺	—0,60 V	—0,70 V
Pb ²⁺	—0,20 V	—0,35 V

Daraus ergibt sich die Potentialdifferenz zwischen der nicht wäßrigen Bezugelektrode von 0,29 m LiCl in Äthylendiamin über Quecksilber und der wäßrigen NKE zu etwa 0,11 V. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der direkt gemessenen EMK einer Kette vom Typus tropfendes Hg/0,29 m LiCl in wasserfreiem Äthylendiamin/wäßrige NKE von 0,12 V.

In diesem Wert sind allerdings die Diffusionspotentiale enthalten sowie eine Korrekturgröße, welche die Verschiedenartigkeit der potentialbestimmenden Ionen in Wasser und in Äthylendiamin berücksichtigt. Bei der wäßrigen Normalkalomelektrode ist Hg₂²⁺, bei der nicht wäßrigen Gegenelektrode hingegen¹⁷ Hg²⁺ das potentialbestimmende Ion.

7. Diffusionspotentiale

Bei Verwendung einer wäßrigen Gegenelektrode sind die polarographischen Ergebnisse in nicht wäßrigen Solventien durch die unbekanntenen Diffusionspotentiale verfälscht. Mit einer Salzbrücke von 0,1 m Natriumnitrat-Agarlösung in Äthylendiamin wurden Halbwellen-

¹⁸ W. B. *Schaap*, A. E. *Messner* und F. C. *Schmidt*, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2683 (1955).

potentiale gefunden, die um mehrere Zehntel V negativer waren als bei Verwendung einer Membran². Daraus ergibt sich, daß die Diffusionspotentiale bei Verwendung dieses Stromschlüssels größer sind als bei Verwendung einer Membran. Ein Stromschlüssel könnte nur dann zu einer Verminderung der Diffusionspotentiale führen, wenn ein Salz gefunden würde, von welchem Anion und Kation ungefähr die gleiche Ionenbeweglichkeit im entsprechenden Solvens haben. Angaben über Ionenbeweglichkeiten liegen im Solvens Äthylendiamin aber nicht vor.

Es bestünde die Möglichkeit einer Erfassung des Diffusionspotentiales, wenn ein Ion gefunden würde, das in verschiedenen Lösungsmitteln in energetisch gleicher Weise solvatisiert ist. Die Differenz der Halbwellenpotentiale in zwei Lösungen würde Aufschluß über das Diffusionspotential zwischen den beiden Lösungen ergeben.

Der Solvatationszustand in einem Lösungsmittel ist nach den neuesten Untersuchungen über Kernresonanzspektren prinzipiell bestimmbar.

Sollten derartige Untersuchungen zum Ziele führen, würde die nach praktischen Gesichtspunkten vorgenommene Wahl der wäßrigen NKE als Universalgenelektrode auch ihre theoretische Begründung finden.