

# Organische Bezugssionen in der Polarographie, I. Mitt.

Von

G. Schöber und V. Gutmann

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

(Eingegangen am 22. Oktober 1959)

Es wird die Heranziehung eines organischen Bezugssions in der Polarographie vorgeschlagen, die Gründe dafür diskutiert und über experimentelle Ergebnisse in Dimethylsulfoxyd berichtet.

Bei der Polarographie in nicht-wäßrigen Lösungen ist die Wahl des Potentialbezugspunktes von erheblicher Bedeutung. Die Nachteile der Messung gegen Bodenquecksilber oder gegen eine nicht-wäßrige Bezugselektrode wurden vor kurzer Zeit an anderer Stelle erörtert<sup>1</sup>. Als einheitlichen Potentialbezugspunkt kann man eine wäßrige Gegenelektrode, z. B. gesättigte Kalomelektrode verwenden<sup>2-7</sup>. Auch in diesem Fall ist ein direkter Vergleich der numerischen Werte der Halbwellenpotentiale eines Ions in verschiedenen Lösungsmitteln nicht möglich, da in den Potentialwerten die Diffusionspotentiale zwischen wäßriger und nicht-wäßriger Phase enthalten sind.

Potentialwerte, die Diffusionspotentiale enthalten, sind vielfach zeitabhängig; ist nämlich die wäßrige Phase der Gegenelektrode mit der Probelösung mischbar, so wird erst bei völliger Mischung Gleichgewicht eingetreten sein. Durch Trennung der beiden Phasen, z. B. mit einer Membran<sup>3</sup>, wird der Mischungsvorgang derart gehemmt, daß nach einigen

<sup>1</sup> V. Gutmann und G. Schöber, *Angew. Chem.* **70**, 98 (1958).

<sup>2</sup> I. M. Kolthoff und J. F. Coetzee, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 870 (1957).

<sup>3</sup> V. Gutmann und G. Schöber, *Mh. Chem.* **88**, 206 (1957).

<sup>4</sup> J. Čihalík und J. Šimek, *Chem. Listy* **51**, 1283 (1957).

<sup>5</sup> F. Holleck, Private Mitteilung.

<sup>6</sup> Th. B. Reddy, Ph. D. Thesis, University of Minnesota.

<sup>7</sup> V. Gutmann und G. Schöber, *Z. anal. Chem.*, im Druck.

Minuten, in denen die Ausbildung der Diffusionsschicht erfolgt, ein innerhalb der Meßgenauigkeit konstantes Diffusionspotential erreicht wird<sup>7, 8, 9</sup>.

Da Diffusionspotentiale an der Grenzfläche zwischen wäßriger und nicht-wäßriger Phase nicht berechnet werden können, hat *Plesskow*<sup>10</sup> ein sogenanntes „Bezugselement“ vorgeschlagen, welches besser als „Bezugsion“ bezeichnet werden sollte. Da die Verschiedenheit der Normalpotentiale ein und desselben Ions in verschiedenen Lösungsmitteln außer durch die Diffusionspotentiale nur durch die verschiedene Solvationsenergie bedingt ist<sup>11</sup>, können die Normal-, bzw. Halbwellenpotentiale auf ein „Bezugsion“ bezogen werden. Dieses muß in allen Lösungsmitteln eine annähernd gleich geringe Solvationsenergie, am besten überhaupt keine besitzen. Aus dem Vergleich eines Halbwellenpotentials mit dem des Bezugsions kann dann die freie Solvationsenthalpie des Ions ohne Kenntnis des Diffusionspotentials ermittelt werden. Die idealen Eigenschaften eines Bezugsions sind folgende:

1. keine chemische Solvataion,
2. keine oder nur äußerst geringe physikalische Solvataion; dies wird durch sehr geringe effektive Oberflächenladung des Ions erreicht, wozu möglichst großer Radius, Einwertigkeit und symmetrischer Bau notwendig sind.
3. Die Polarogramme des Bezugsions müssen in allen Lösungsmitteln genau vermeßbar und der Endanstieg des Leitsalzes von der Welle des Bezugsions möglichst weit entfernt sein.

Die chemische Solvataion, bei der es sich um eine komplexartige Bindung von Solvensmolekeln an das betreffende Metallion handelt, ist auch polarographisch registrierbar. Es wird in einer weiteren Arbeit gezeigt werden, daß es möglich ist, die Anzahl der komplex gebundenen Solvensmolekeln, d. h. die Solvationszahl eines Ions, auch in reinen wasserfreien Lösungen polarographisch zu bestimmen.

Die physikalische Solvataion wird bei ein und demselben Ion in verschiedenen Solventien je nach dem Ausbildungsgrad der jeweiligen

<sup>8</sup> V. Gutmann und E. Nedbalek, Mh. Chem. **88**, 320 (1957).

<sup>9</sup> V. Gutmann und E. Nedbalek, Mh. Chem. **89**, 203 (1958).

<sup>10</sup> W. A. Plesskow, Uspechi Chim. **16**, 254 (1947); Chem. Zbl. **1947**, II 1645.

<sup>11</sup> Dies trifft bei reversiblen Elektrodenvorgängen auch auf das Halbwellenpotential zu, exakt allerdings nur auf die auf unendliche Verdünnung extrapolierten Halbwellenpotentiale, da die experimentell ermittelten Werte von der Aktivität des Ions in der Lösung und damit auch indirekt vom Lösungsmittel abhängen. Praktisch ist diese Korrektur allerdings sehr gering, wie von Vlček<sup>12, 13</sup> festgestellt wurde.

<sup>12</sup> A. A. Vlček, Chem. Listy **48**, 1474 (1954).

<sup>13</sup> A. A. Vlček, Chem. Listy **48**, 1485 (1954).

Flüssigkeitsstruktur variieren. Ihr Nachweis ist auf indirektem Wege möglich, da die vielfältigen Bestimmungsmethoden einer Solvatationszahl zum Teil auch die physikalische Solvation miteinfassen. Würde man also bei einem Bezugssion in einer großen Anzahl Solventien nach den verschiedensten Methoden einen annähernd konstanten sehr geringen Wert finden, würde dies auch auf sehr geringe physikalische Solvation hindeuten.

Als „Bezugselemente“ schlug *Plesskow*<sup>10</sup> die Ionen des Rubidiums und Cäsiums vor<sup>14</sup>, da sie einen großen Ionenradius bei geringer Polarisierbarkeit und außerdem die geringste Solvatationsenergie unter den Atomionen besitzen. Diese Ionen zeigen jedoch in verschiedenen Lösungsmitteln verschiedene Solvatationsenthalpien, welche *Strehlow*<sup>16, 17</sup> nach dem Verfahren von *Latimer*<sup>18</sup> näherungsweise berechnet hat.

*Vlček*<sup>19</sup> schlug das Kaliumion wegen der besseren Vermeßbarkeit der Polarogramme als „Bezugselement“ vor.

Wie *Strehlow*<sup>16, 17</sup> gezeigt hat, trifft bei allen Alkaliionen, also auch beim Kalium, die Voraussetzung, daß die freie Solvatationsenergie in allen Solventien gleich ist, nur angenähert zu. Am besten wird sich mit seinem großen Ionenradius noch Cäsium, in verstärktem Maße Francium eignen. Darüber hinaus sind keine positiven Atomionen<sup>20</sup> als Bezugssionen denkbar.

Wie schon erwähnt, sollen bei einem Bezugssion die Unterschiede der freien Solvatationsenthalpie in verschiedenen Solventien derart gering sein, daß der dadurch bedingte Fehler kleiner als die Meßgenauigkeit der Versuchsanordnung ist. Diese Bedingung wird durch Heranziehung eines geeigneten organischen Ions als Bezugssion in der Polarographie erfüllt.

Die Anwendung z. B. eines quartären Ammoniumions als Bezugssion würde gegenüber den Alkaliionen eine bedeutend bessere Approximation an die idealen Bedingungen bieten.

Bei der polarographischen Erfassung der quartären Ammonium-

<sup>14</sup> Der Solvatationszustand des vorhandenen Anions spielt keine Rolle, da die Anode unpolarisiert ist. Die Halbwellenpotentiale von Kationen sind meist invariant gegenüber der Natur des Anions. In einigen wenigen Fällen, bei denen dies nicht gegeben ist<sup>2, 9, 15</sup>, müssen andere Gründe maßgebend sein.

<sup>15</sup> *G. Schöber* und *V. Gutmann*, *Mh. Chem.* **89**, 401 (1958).

<sup>16</sup> *H. Strehlow*, *Z. Elektrochem.* **56**, 827 (1952).

<sup>17</sup> *T. Pavlopoulos* und *H. Strehlow*, *Z. phys. Chem.* [N. F.] **2**, 89 (1954).

<sup>18</sup> *W. M. Latimer*, *K. S. Pitzer* und *C. M. Slansky*, *J. Chem. Phys.* **7**, 108 (1939).

<sup>19</sup> *A. A. Vlček*, *Chem. Listy* **48**, 1863 (1954).

<sup>20</sup> Die von *N. A. Ismailow* (*J. Phys. Chim.* [russ.] **23**, 639, 647 (1949); ref. in *Chem. Zbl.* **1950** I, 672) vorgeschlagenen Halogenionen dürften infolge ihrer großen Polarisierbarkeit nicht als Bezugssionen herangezogen werden können.

ionen treten mitunter Schwierigkeiten auf, da bei Messungen im stark negativen Potentialbereich gelegentlich Störungen, z. B. Sprühen der Tropfelektrode, auftreten. Selbst in Wasser liegen widersprechende Angaben über die Halbwellenpotentiale von quartären Ammoniumionen vor<sup>21, 22, 23</sup>. Nach neuen Untersuchungen<sup>24</sup> wurden die Angaben von *Rysselberghe*<sup>21</sup> bestätigt, weshalb diese als Vergleichsdaten verwendet werden.

Im folgenden werden einige Überprüfungsmöglichkeiten vorgeschlagen, welche Aufschluß über die Brauchbarkeit eines organischen Bezugsions geben können. Zunächst muß bei zwei in Aussicht genommenen Bezugsionen die Differenz ihrer Normalpotentiale<sup>11</sup> in allen Solventien konstant sein. Diese Bedingung ist notwendig, aber nicht hinreichend, da eine gleichartige Verschiebung der Normalpotentiale von Solvens zu Solvens die Konstanz der Differenzen nicht ändert. *Strehlow*<sup>16</sup> hat in zweiter Näherung derartige Schwankungen beim Rubidium zu etwa  $10^{-1}$  V berechnet; diese Schwankung wird beim sehr ähnlichen Cäsium ebenfalls gegeben sein.

Bei zwei verschieden gebauten quartären Ammoniumionen erscheint eine gleichartige Verschiebung der Halbwellenpotentiale unwahrscheinlich, weswegen die Konstanz der Differenz von Normalpotentialen ein erstes Kriterium für die Brauchbarkeit zweier organischer Ionen als Bezugsionen darstellt.

Eine unabhängige Überprüfungsmethode, wie sie von *Strehlow*<sup>16</sup> in Acetonitril, Methylalkohol und Wasser durchgeführt wurde, besteht in der Messung der Änderung der Protonensolvatation nach *Hammitt*<sup>25, 26</sup>.

Eine weitere Überprüfung von Bezugsionen ist unter Heranziehung der Diffusionspotentiale möglich. Wenn nämlich ein Bezugsion unter den Bedingungen der wäßrigen Gegenelektrode und unter denen der nicht-wäßrigen Probelösung ein verschiedenes Normalpotential<sup>11</sup> besitzt, muß die Differenz der beiden Werte das Diffusionspotential ergeben. Auch bei anderen Bezugsionen müssen dieselben Diffusionspotentiale resultieren. Die durch die äußerst geringen Depolarisatorzusätze bedingten Veränderungen im Diffusionspotential sind dabei nicht meßbar<sup>3, 8, 9, 15</sup>. Der Vergleich der durch Betrachtung von verschiedenen quartären Ammoniumionen erhaltenen Diffusionspotentiale läßt demnach Rückschlüsse auf die Brauchbarkeit eines organischen Bezugsions zu.

<sup>21</sup> *P. van Rysselberghe* und *J. M. McGee*, *J. Amer. Chem. Soc.* **67**, 1039 (1945).

<sup>22</sup> *I. Zlotowski* und *I. M. Kolthoff*, *Ind. Engng. Chem., Anal. Ed.* **14**, 473 (1942).

<sup>23</sup> *H. A. Laitinen* und *S. Wawzonek*, *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 1765, 2365 (1942).

<sup>24</sup> *V. Gutmann*, *G. Schöber* und *K. Utvary*, *Mh. Chem.* **88**, 887 (1957).

<sup>25</sup> *L. P. Hammett*, *Physic. Organ. Chem.*, MacGraw Hill, New York 1940.

<sup>26</sup> *L. P. Hammett* und *A. J. Deyrup*, *J. Amer. Chem. Soc.* **54**, 2721 (1932).

Allerdings wäre es wünschenswert, noch mindestens ein unabhängiges Verfahren zur Abschätzung des Diffusionspotentials zu haben, um die mit organischen Bezugsionen erhaltenen Ergebnisse kontrollieren zu können. Dies sollte über das elektrokapillare Maximum möglich sein. Wenn man dieses von einer nicht-wässrigen Probelösung einmal gegen Bodenquecksilber und einmal gegen eine wässrige Gegenelektrode mißt, sodann das Nullpotential einer n-Kalomelektrode mit  $-0,56$  V einsetzt, ist das Diffusionspotential die einzige unbekannte Größe, die in der zweiten Messung enthalten ist. Die so erhaltenen Werte stellen nur eine erste Näherung dar, da infolge spezifischer Adsorption und des Anteils der Dipolorientierung die innere Potentialdifferenz auch im Maximum der Elektrokapillarkurve, also bei verschwindender Oberflächenladung, nicht exakt Null ist. In manchen Fällen kann man jedoch Aufschlüsse über die Größenordnung der Diffusionspotentiale bekommen.

Als weitere Möglichkeit des Vergleiches der Normalpotentiale in verschiedenen Solventien ist die graphische Extrapolationsmethode nach *Vlček*<sup>27</sup> gegeben, welche allerdings experimentell schwieriger durchführbar ist. Tetraalkylsubstituierte Ammoniumsalze wurden in Dimethylsulfoxyd<sup>7</sup> als Bezugsionen untersucht und die erhaltenen Werte der Diffusionspotentiale mit den mittels Rubidium, Cäsium und Kalium erzielten verglichen (Tab. 1). Dabei zeigte sich, daß bei Tetrapropylammoniumion sowie Tetraäthylammoniumion als Bezugsionen untereinander gut übereinstimmende und von den mit Hilfe von Rubidium, Cäsium und Kalium erhaltenen Werten abweichende Resultate für das Diffusionspotential erhalten werden. Mit ersteren übereinstimmende Resultate wurden in Dimethylsulfoxyd auch mit dem Cetylpyridiniumion erhalten, obwohl dieses nicht symmetrisch gebaut ist. Cetylpyridiniumbromid gibt in Dimethylsulfoxyd

Tabelle 1. Diffusionspotentiale an der Grenzfläche zwischen einer Lösung von 0,1 m Tetrabutylammoniumjodid in Dimethylsulfoxyd und der gesättigten, wässrigen Kalomelektrode bei 21° C. (Mittelwerte aus mindestens 12 Messungen; der mittlere Fehler des Mittelwertes, der nach Gauss berechnet wurde, beträgt 3 mV).

Methode	Diffusionspotential (mV)
Bezugsion $\text{Rb}^+$	22
Bezugsion $\text{Cs}^+$	35
Bezugsion $\text{K}^+$	48
Bezugsion $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$	121
Bezugsion $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}]^+$	120
Bezugsion $[(\text{C}_{16}\text{H}_{33})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]^+$	124
Elektrokapillarkurve	148

<sup>27</sup> A. A. Vlček, Chem. Listy **45**, 297 (1951).

in 0,1 m Lösung von Tetrabutylammoniumjodid ein glattes Polarogramm ohne Maximum, allerdings nur bei Depolarisatorkonzentrationen unterhalb 5 mM/l. Das Halbwellenpotential des Cetylpyridiniumions liegt bei  $-1,20$  V gegen die wäßrige, gesättigte Kalomelelektrode, so daß die notwendigen Vergleichsmessungen in einem experimentell leicht erfaßbaren Potentialbereich durchzuführen sind.

In Dimethylsulfoxyd unterscheiden sich demnach die Ergebnisse beträchtlich, je nachdem, ob man anorganische oder organische Bezugssionen verwendet. Bis zur Auffindung eines universell verwendbaren Bezugssions muß für jedes Solvens ein dazu geeignetes organisches Ion gesucht werden, was im Hinblick auf die großen Variationsmöglichkeiten keine Schwierigkeiten mit sich bringen dürfte.

Da in der Literatur nahezu keine Angaben über Halbwellenpotentiale quartärer Ammoniumionen in nicht-wäßrigen Solventien vorliegen, muß zur Auffindung eines universell verwendbaren Bezugssions weiteres experimentelles Material abgewartet werden. Jedenfalls sprechen keine prinzipiellen Gründe gegen die Verwendung von quartären Ammoniumionen als Bezugssion, welche vielmehr wahrscheinlich die beste Approximation für einen Vergleich der Spannungsreihen in verschiedenen Solventien liefern werden. Die Polarographie ist dazu die einzige Möglichkeit. Die Untersuchungen werden in verschiedenen Lösungsmitteln fortgesetzt.

### Experimenteller Teil

Dimethylsulfoxyd wurde durch mehrmalige fraktionierte Destillation gereinigt<sup>7</sup>, was sich als hinreichend für die polarographischen Untersuchungen erwies. Tetrabutylammoniumjodid wurde durch mehrmalige Extraktion mit absolutem Äthanol und Äthylacetat (1:1) gereinigt und 9 Stdn. bei  $56^\circ$  über Phosphorperoxyd getrocknet (Schmp.  $145^\circ$  bis  $146^\circ$ ). Tetraäthylammoniumperchlorat wurde nach *Kolthoff* und *Coetzee*<sup>1</sup> gewonnen. Die übrigen verwendeten tetraalkylsubstituierten Ammoniumsalze sowie die Alkalisalze waren p. a.-Präparate.

Die Messungen erfolgten mit der kürzlich beschriebenen Versuchsanordnung<sup>3</sup>. Als Polarograph wurde ein PO 4-Gerät der Firma Radiometer, Kopenhagen verwendet, die Messungen bei konstanter Temperatur ausgeführt.

Herrn Prof. *Mark v. Stackelberg*, Bonn, danken wir herzlich für die Gelegenheit zur Diskussion und Herrn Doz. *H. L. Schläfer* für die Überlassung des Dimethylsulfoxyds.