

Polarographische Untersuchungen in wasserfreiem Äthyldiamin, 4. Mitt.:¹

Der „polarographische Anioneneffekt“

Von

G. Schöber und V. Gutmann

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

(Eingegangen am 18. Januar 1961)

Als „polarographischer Anioneneffekt“ wird die vor kurzem aufgefundene Abhängigkeit des Halbwellenpotentials von Kationen vom Depolarisator-anion bezeichnet und auf Ionendipolbildung zwischen Depolarisator-kation und Depolarisator-anion zurückgeführt. Der Effekt ist demnach in Lösungen mit geringer Dielektrizitätskonstante und bei stark unterschiedlichen Dissoziationskonstanten der Verbindungen mit gleichem Kation zu erwarten.

Es ist bekannt, daß in wäßriger Lösung Natur und Konzentration des Leitsalzes einen Einfluß auf die Halbwellenpotentiale ausüben („Leitsalzeffekt“), und zwar durch Komplexbildung mit dem Depolarisator-kation² oder durch die Beeinflussung der Aktivitätsverhältnisse in der Lösung³. Systematisch wurde die Abhängigkeit der Halbwellenpotentiale von der Leitsalzkonzentration in wasserfreier Ameisensäure⁴ und in Äthyldiamin⁵ untersucht.

In nichtwäßrigen Solventien kann der Leitsalzeinfluß auf das Halbwellenpotential verursacht werden durch:

1. Komplexbildung der Anionen des Leitsalzes mit dem Depolarisator-Kation²,

¹ 3. Mitt.: G. Schöber und V. Gutmann, Mh. Chem. **89**, 649 (1958).

² D. D. DeFord und D. N. Hume, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5321 (1951).

³ J. J. Lingane, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2099 (1939).

⁴ T. A. Pinfold und F. Sebba, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5193 (1956).

⁵ G. Schöber und V. Gutmann, Mh. Chem. **89**, 401 (1958).

2. Veränderung der Aktivitätsverhältnisse der Lösung^{3, 6},
3. Veränderung der Diffusionskoeffizienten der Depolarisator-kationen,
4. Ionenpaarbildung, vor allem in Lösungsmitteln niedriger Dielektrizitätskonstante⁷.

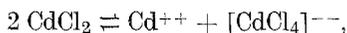
Bei Verwendung einer wäßrigen Gegenelektrode, welche von der Probelösung durch eine Membran⁸ getrennt ist, wäre außerdem zu berücksichtigen, daß

5. durch Variation des Grundelektrolyten selbst bei gleicher Ionenstärke die Diffusionspotentiale verändert werden und
6. die Diffusionspotentiale auch von der Natur der wäßrigen Gegenelektrode beeinflußt werden.

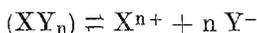
Vor kurzem wurde festgestellt, daß in Acetonitril⁹, Äthylendiamin^{5, 10} und Essigsäureanhydrid¹¹ die Halbwellenpotentiale auch vom Depolarisator-Anion abhängen, ein Effekt, der in wäßriger Lösung unbekannt ist und für den der Ausdruck „polarographischer Anioneneffekt“⁴ vorgeschlagen wird.

*Shaap*⁷ konnte mathematisch zeigen, daß der Leitsalzeffekt durch Ionendipole bedingt ist. Eine Ionenpaarbildung zwischen Depolarisator-kation und Leitsalzanion wurde jedoch nicht in Betracht gezogen, vermutlich deshalb, weil *Shaap* und Mitarbeiter¹² bei ihren Untersuchungen in wasserfreiem Äthylendiamin keine Anioneneffekte aufgefunden haben.

Wäre der polarographische Anioneneffekt durch die Bildung von Autokomplexen bedingt, z. B.



so sollten mehrere Wellen erhalten werden, was bei den untersuchten Systemen nicht der Fall ist. Vielmehr ist der Effekt durch Bildung von Ionendipolen zwischen Depolarisator-kation und Depolarisator-anion erklärbar. Aus dem Ionendipolgleichgewicht



erhält man bei einem n,1-Elektrolyten $K_{\text{Diss}} = \frac{a_{\text{X}^{n+}} \cdot a_{\text{Y}^-}^n}{a_{(\text{XY}_n)}}$.

Zur mathematischen Behandlung des polarographischen Anioneneffektes wird von den Voraussetzungen *Shaaps* (reversible Reduktion zum Metall und Löslichkeit in Quecksilber) ausgegangen.

⁶ D. D. DeFord und D. L. Andersen, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3918 (1950).

⁷ W. B. Shaap, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1837 (1960).

⁸ V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **88**, 206 (1957).

⁹ I. M. Kolthoff und J. F. Coetzee, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 870 (1957).

¹⁰ G. Schöber und V. Gutmann, Z. anal. Chem. **173**, 2 (1960).

¹¹ V. Gutmann und E. Nedbalek, Mh. Chem. **89**, 203 (1958).

¹² W. B. Shaap, A. E. Messner und F. C. Schmidt, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2683 (1955).

Eingesetzt in die *Nernstsche* Gleichung erhält man:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{Am} \cdot a_{Y^-}^n}{K_{Diss} \cdot a_{XY_n} \cdot a_{Hg}}$$

Im Amalgam kann $f = 1$ gesetzt werden. Durch Verwendung von

$$E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Hg} \equiv \varepsilon$$

und Heranziehung der Randbedingung für das Halbwellenpotential

$$E = E_{1/2}; \quad \frac{C_{ox}}{C_{Red}} = \left(\frac{D_{Red}}{D_{Ox}} \right)^{1/2}$$

sowie

$$\alpha \equiv \varepsilon + \frac{RT}{2nF} \ln D_{Am}$$

erhält man für das Halbwellenpotential:

$$E_{1/2} = \alpha + \frac{RT}{nF} \ln K_{Diss} - \frac{RT}{F} \ln a_{Y^-} + \frac{RT}{nF} \ln f_{XY_n} - \frac{RT}{2nF} \ln D_{XY_n}$$

Für das auf die Ionenstärke Null extrapolierte Halbwellenpotential erhält man

$$\lim_{J \rightarrow 0} E_{1/2} = \alpha + \frac{RT}{nF} \ln K_{Diss} - \frac{RT}{F} \ln C_Y - \frac{RT}{2nF} \ln (D_{XY})$$

Da nun K_{Diss} für jedes Salz in einem bestimmten Lösungsmittel verschieden sein wird, ergibt sich dadurch der polarographische Anioneneffekt. Die Abwesenheit dieses Effektes in wäßriger Lösung ist durch die hohe Dielektrizitätskonstante erklärbar. Der Effekt wird um so ausgeprägter sein, je stärker die Ionendipolbildung (vor allem in Lösungen niedriger Dielektrizitätskonstante) erfolgt und je größer die Unterschiede der Dissoziationskonstanten von Salzen mit gleichem Kation sind. Im irreversiblen Fall müssen die Verhältnisse mathematisch gesondert erfaßt werden; es kann jedoch sein, daß manchmal eine Kompensation diverser irreversibler Effekte eintritt.

Tabelle 1. Halbwellenpotentiale von Cadmiumverbindungen in Äthylendiamin

Depolarisator	Leitsalz		
	NaNO ₃	LiCl	[(C ₂ H ₅) ₂ N] · NO ₃
CdCl ₂	—0,64 V	—0,74 V	—0,46 V
Cd(NO ₃) ₂	—0,50 V	—0,60 V	—0,60 V
Cd(ClO ₄) ₂	—0,70 V	—0,80 V	—0,54 V

Tabelle 2. Ungefähre Relationen der Dissoziationskonstanten (bezogen auf $E_{1/2}$ von CdCl_2 mit NaNO_3 als Leitsalz)

Leitsalzeffekt Anioneneffekt	Salz		
	NaNO_3	LiCl	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}] \cdot \text{NO}_3$
CdCl_2	1	Komplexbildung wahrscheinlich	10^7
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	Komplexbildung wahrscheinlich	10^{-1}	Komplexbildung wahrscheinlich
$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$

In einem bestimmten Lösungsmittel werden sich bei der Reihe MX, MY, MZ die Halbwellenpotentiale des Kations um je 59 mV verändern, wenn die entsprechenden K_{Diss} um je eine Zehnerpotenz verschieden sind. Im Falle des Cadmiums in Äthylendiamin (Tab. 1) (Leitsalz: Tetraäthylammoniumnitrat) lassen sich die Dissoziationskonstanten der Salze wie $1:10^{-2}$ abschätzen (Tab. 2).

Genauere Werte für die Dissoziationskonstanten lassen sich auf diesem Wege nicht ermitteln, da sich Leitsalzeffekt und Anioneneffekt überlagern.

Eine Vergleichbarkeit von Halbwellenpotentialen ist grundsätzlich nur dann möglich, wenn entsprechende rechnerische Korrekturen in bezug auf K_{Diss} vorgenommen werden.