

Polarographische Untersuchungen in wasserfreiem Dimethylsulfoxid, 3. Mitt.*

Chlorokomplexe des Chroms^{1,2}

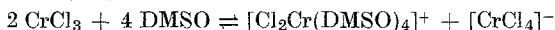
Von

V. Gutmann und G. Schöber

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

(Eingegangen am 13. Dezember 1961)

Es wird das polarographische Verhalten der Lösungen von Kaliumchromsulfat, Chrom(III)-phosphat, Chrom(III)-nitrat, Chrom(III)-perchlorat und Chrom(III)-chlorid in wasserfreiem Dimethylsulfoxid beschrieben. Autokomplexbildung tritt nur beim Chrom(III)-chlorid ein:



Bei Zusatz von Tetraäthylammoniumchlorid zu Chrom(III)-nitratlösungen werden die Koordinationsformen $[\text{Cr}(\text{DMSO})_6]^{3+}$, $[\text{Cl}_2\text{Cr}(\text{DMSO})_4]^{2+}$, $\text{Cl}_3\text{Cr}(\text{DMSO})_3$, $[\text{CrCl}_4]^-$, $[\text{CrCl}_5]^{2-}$ und $[\text{CrCl}_6]^{3-}$ beobachtet, deren Gleichgewichtseinstellungen gehemmt sind. Bei steigender Chloridionenaktivität wird bevorzugt $[\text{CrCl}_4]^-$ gebildet. Es werden die Schwierigkeiten besprochen, die bei der polarographischen Erfassung von Koordinationsgleichgewichten in nicht-wässrigen Systemen auftreten.

1. Einleitung

Die polarographische Erfassung von Koordinationsvorgängen beschränkte sich bisher auf wässrige Lösungen. In nicht-wässrigen Lösungsmitteln treten einerseits zusätzliche experimentelle Schwierigkeiten auf,

* Herrn Prof. Dr. O. Kratky zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ 2. Mitt.: V. Gutmann, P. Heilmayer und G. Schöber, Mh. Chem. **92**, 240 (1961).

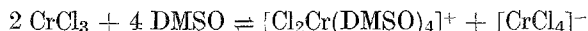
² Zugleich 2. Mitt. der Reihe: „Chloridionenübergänge in wasserfreiem Dimethylsulfoxid“ [1. Mitt.: V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **92**, 1261 (1961)].

z. B. geringes Lösevermögen, Wasserempfindlichkeit der Lösungen, Aufbau einer geeigneten Elektrolysenanordnung, und andererseits ist die Auswertung der Ergebnisse schwierig, z. B. zufolge unbekannter Diffusionspotentiale, der starken Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von der Ionenstärke oder des Eintretens des Anioneneffektes³. Nachdem in wasserfreiem Dimethylsulfoxid einerseits polarographische Messungen leicht möglich sind¹ und andererseits Chloridionenübergänge vor kurzem festgestellt wurden^{2,4}, wurde der Versuch unternommen, das Verhalten der Chrom(III)-Verbindungen in wasserfreiem Dimethylsulfoxid polarographisch zu studieren. Dabei konnten die einzelnen Koordinationsformen qualitativ erkannt werden, die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten gelang jedoch nicht.

2. Die polarographische Reduktion von Chrom(III)-verbindungen in Dimethylsulfoxid

A. Chrom (III). Dimethylsulfoxid-Lösungen von Kalium-Chrom-Sulfat, Chrom(III)-phosphat, Chrom(III)-nitrat und Chrom(III)-perchlorat ergaben jeweils zwei polarographische Wellen, und zwar bei $-0,67$ V und bei $-1,05$ V, gemessen gegen die gesättigte wäßrige Kalomelektrode. Die erste konnte der Reduktion $\text{Cr}_{\text{sv}}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_{\text{sv}}^{2+}$ und die zweite dem Vorgang $\text{Cr}_{\text{sv}}^{2+} \rightarrow \text{Cr}(\text{O})$ zugeordnet werden. Innerhalb der Meßgenauigkeit waren die Halbwellenpotentiale unabhängig von der Natur des Depolarisatoranions; der Anioneneffekt ist also in vorliegenden Systemen, vermutlich wegen der relativ hohen Dielektrizitätskonstante des Solvens⁵, nicht nachweisbar. Außerdem wurde festgestellt, daß Spuren von Wasser die polarographischen Meßergebnisse in Dimethylsulfoxid praktisch nicht beeinflussen.

Wasserfreies Chrom(III)-chlorid gibt außerdem zwei weitere stark negativ liegende Wellen. Die für eine $1,05 \cdot 10^{-3}$ m-Lösung bei $-1,41$ V liegende Welle ist mit der später identifizierten Welle des $[\text{Cl}_2\text{Cr}(\text{DMSO})_4]^+$ -Ions ident, während die Welle bei $-1,84$ V der Reduktion des Tetrachlorochromat (III)-ions entsprechen dürfte, so daß Autokomplexbildung erfolgt:



Für die folgenden Untersuchungen wurde von Lösungen des Chrom(III)-nitrats ausgegangen, bei welchen keine Autokomplexbildung erfolgt. Die Polarogramme waren unabhängig davon, ob wasserfreies Chrom(III)-nitrat oder aber das Hydrat gelöst wurde; allerdings erforderte die

³ G. Schöber und V. Gutmann, Mh. Chem. **92**, 292 (1961).

⁴ D. W. Meek, D. K. Straub und R. S. Drago, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 6013 (1960).

⁵ H. L. Schläfer und W. Schaffernicht, Angew. Chem. **72**, 618 (1960).

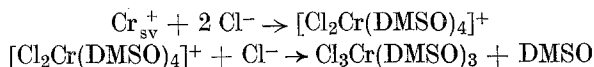
Umwandlung des Hydrates in das Dimethylsulfoxid-Solvat einige Minuten. Ein störender Einfluß des Nitrations scheint nicht aufzutreten, da Lösungen von Chrom(III)-perchlorat und Chrom(III)-nitrat identische Polarogramme ergeben.

Der Reduktionsvorgang $\text{Cr}_{\text{sv}}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_{\text{sv}}^{2+}$ ist nur in einer 0,1 m-Tetraäthylammoniumperchloratlösung reversibel⁶. Die irreversible Welle $\text{Cr}_{\text{sv}}^{2+} \rightarrow \text{Cr}(\text{O})$ interessiert bei der Untersuchung der Koordinationsvorgänge nicht; erwähnt sei jedoch, daß sie aus zwei Einzelwellen besteht, woraus sich die Existenz von $\text{Cr}_{\text{sv}}^{+}$ in Dimethylsulfoxid ergibt. Die Welle $\text{Cr}_{\text{sv}}^{+} \rightarrow \text{Cr}(\text{O})$ wird durch Zugabe von Wasser verkleinert, da die durch Dimethylsulfoxid erfolgte Stabilisierung durch Wasser verringert wird.

B. Leitsalz. Als solches eignet sich entweder Tetraäthylammoniumnitrat oder Tetraäthylammoniumperchlorat. Die Polarogramme sind unabhängig vom Leitsalzanion und zeigen keine Komplexbildung mit Chrom(III)-salzen an. Es muß jedoch stets eine 0,1 molare Grundlösung verwendet werden, da nur dann die Reduktionswelle $\text{Cr}_{\text{sv}}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_{\text{sv}}^{2+}$ exakt reversibel ist⁶.

3. Das polarographische Verhalten von Chrom(III)-nitrat nach Zusatz von Chloridionendonoren

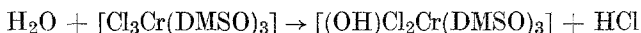
Der Zusatz von Tetraäthylammoniumchlorid zur Chrom(III)-nitratlösung bedingt schon beim Verhältnis $\text{Cr}(\text{III}) : \text{Cl}^{-} = 10 : 1$ einerseits eine Erniedrigung der Reduktionswelle $\text{Cr}_{\text{sv}}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_{\text{sv}}^{2+}$ und andererseits das Auftreten von Wellen, die den Reduktionen von $[\text{Cl}_2\text{Cr}(\text{DMSO})_4]^{+}$ und $[\text{Cr}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ entsprechen, jedoch keine dem $[\text{ClCr}(\text{DMSO})_5]^{++}$ -Ion zuzuordnende Welle. Zugabe der Chloridionen bedingt Abbau der Solvation vom hochsolvatisierten zum hexasolvatisierten Chrom(III)-ion in Form eines gehemmten Gleichgewichtes. Beim Molverhältnis $\text{Cr}_{\text{sv}}^{3+} : \text{Cl}^{-} = 1 : 1$ tritt außerdem die Reduktion des solvatisierten Chrom(III)-chlorids $\text{Cl}_3\text{Cr}(\text{DMSO})_3$ ein, dessen Bildung folgendermaßen erfolgen dürfte:



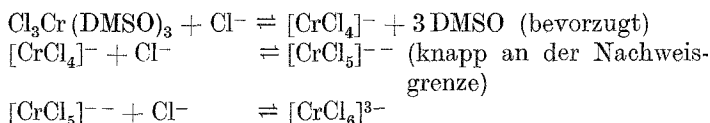
Da unter diesen Bedingungen keine Autokomplexbildung des Chrom(III)-chlorids beobachtet wurde, dürften die untersuchten Systeme nicht im Gleichgewicht vorgelegen sein. Durch Derivativpolarographie wurde festgestellt, daß in der Welle des solvatisierten Chrom(III)-chlorids zwei weitere Wellen enthalten sind, welche die Gegenwart zweier weiterer Komponenten, allerdings nur zu je etwa 1%, anzeigen. Aus Messungen der Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Höhe des Niveaugefäßes¹ wurde geschlossen, daß es sich in einem Fall um kinetische Ströme, im

⁶ G. Schöber und G. Rehak, Mh. Chem. 93, im Druck (1962).

anderen um einen durch Adsorption oder Katalyse bedingten Grenzstrom handelt. Da Wasserzusatz eine wenn auch geringfügige Erhöhung der Stufen bewirkt, könnte es sich um durch Wasserspuren entstandene Hydroxoverbindungen und Chlorwasserstoff handeln, wobei letzterer eine katalytische Wasserstoffabscheidung bedingt:

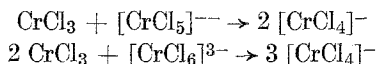


Bei einem Molverhältnis $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3:\text{Cl}^- = 1:15$ treten drei weitere Wellen auf, welche den Chlorochromaten(III) entsprechen, deren Gleichgewichtseinstellung bei vorliegenden Untersuchungen nicht erreicht wurde.



Interessanterweise fördert weiterer Chloridionenzusatz nicht die Bildung des Hexachlorochromates(III), sondern die des Tetrachlorochromates(III), dessen Konzentration zunimmt, während die von Pentachlorochromat(III) und Hexachlorochromat(III) sogar verringert werden, d. h. es findet unter dem Einfluß des erhöhten Chloridionenangebotes sogar ein Abbau der höher Cl-kooordinierten Formen zu Tetrachlorochromat(III) statt. Auf Grund verschiedener anderer Methoden wurden auch in anderen nicht-wäßrigen Systemen bei Umsetzungen von Trichloriden, wie Aluminium(III)-chlorid oder Eisen(III)-chlorid, mit Chloridionen unter ähnlichen Bedingungen Tetrachlorometallate(III) festgestellt⁷.

Einen Hinweis auf eine Katalyse von $[\text{CrCl}_4]^-$ -Ionen etwa auf die Reaktionen



bietet die Tatsache, daß die durch Diffusion bedingten Grenzströme durch Chloridionenzusatz kinetischen Charakter erhalten. Es konnte jedoch nicht festgestellt werden, ob bei sehr hohem Chloridionenüberschuß schließlich nur mehr Tetrachlormetallat vorliegt, da

- a) eine durch den Chloridionendonator erhöhte Ionenstärke zur Irreversibilität führt,
- b) bei allzu geringer Depolarisatorkonzentration ($< 10^{-4}$) zu große Unsicherheiten der Messungen auftreten und
- c) Tetraäthylammoniumchlorid nicht als Leitsalz verwendet werden kann, da sowohl Maxima⁸ als auch Kurvenverzerrungen auftreten.

Die Analyse einer weiteren Welle weist auf ein Komplexion der Zusammensetzung $[\text{CrCl}_7]^{4-}$, doch dürfte diese tatsächlich durch ein

⁷ V. Gutmann, Österr. Chemiker-Ztg. **62**, 326 (1961).

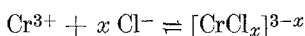
⁸ Die Maxima konnten durch $5 \cdot 10^{-4}$ Gew.-% Kongorot gedämpft werden.

Kolloid bedingt sein (Deformationen und Verzerrungen der Elektrokapillarkurven).

Ein Einfluß des Chloridionendonorkations ergibt sich aus dem Vergleich der mit Kaliumchlorid als Chloridionendonor erhaltenen Ergebnisse. Die Koordinationsform $[\text{CrCl}_5]^-$ tritt in diesem Fall überhaupt nicht auf, die Kationen $[\text{Cl}_2\text{Cr}(\text{DMSO})_4]^+$ und $[\text{Cr}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ in geringerem Umfang als bei vergleichbaren Konzentrationen von Tetraäthylammoniumchlorid.

4. Ermittlung der Koordinationszahlen

A. Cl-Koordinationszahl (x): Für die Reaktion



ist die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{a_{[\text{CrCl}_x]^{3-x}}}{a_{\text{Cr}^{3+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^x}$$

und

$$a_{\text{Cr}^{3+}} = \frac{a_{[\text{CrCl}_x]^{3-x}}}{K \cdot a_{\text{Cl}^-}^x}$$

Einsetzen in die *Nernstsche* Gleichung führt zu:

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cr}^{2+}} \cdot K \cdot a_{\text{Cl}^-}^x}{a_{[\text{CrCl}_x]^{3-x}}}$$

oder nach Umformung:

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln K - \frac{x RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cr}^{2+}}}{a_{[\text{CrCl}_x]^{3-x}}}$$

Nach Einführung der Randbedingung der Polarographie

$$E = E_{1/2}; \quad \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} = \sqrt{\frac{D_{\text{Red}}}{D_{\text{Ox}}}}$$

ergibt sich:

$$E_{1/2} = E_0 - \frac{RT}{F} \ln K - \frac{x RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} - \frac{x RT}{F} \ln f_{\text{Cl}^-} \\ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{D_{[\text{CrCl}_x]^{3-x}}}{D_{\text{Cr}^{2+}}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{f_{\text{Cr}^{2+}}}{f_{[\text{CrCl}_x]^{3-x}}}$$

Bei Messungen gegen eine wäßrige Gegenelektrode sind außerdem die Diffusionspotentiale und Membranpotentiale zu berücksichtigen.

$$E_{1/2} = E_0 - \frac{RT}{F} \ln K - \frac{x RT}{F} \ln c_{\text{Cl}^-} - \frac{x RT}{F} \ln f_{\text{Cl}^-} \\ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{D_{[\text{CrCl}_x]^{3-x}}}{D_{\text{Cr}^{2+}}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{f_{\text{Cr}^{2+}}}{f_{[\text{CrCl}_x]^{3-x}}} + E_{\text{Diff}}$$

Bei konstanter Ionenstärke werden die Aktivitätskoeffizienten und das Diffusionspotential in erster Näherung konstant:

$$E_{\text{Diff.}} \sim \text{Const.}$$

und

$$f_{\text{Cr}^{2+}} \simeq f_{\text{CrCl}_x}]^{3-x} \simeq f_{\text{Cr}^{3+}} \quad \text{usw.}$$

In vorliegenden Systemen bedingt die Chloridionenzugabe erst bei $c > 8 \text{ mM/l}$ eine meßbare Veränderung der Gleichgewichtskonstante, Aktivitätskoeffizienten, Diffusionskoeffizienten und Grenzflächenpotentiale. Daher sind bis zu dieser Konzentration die Werte in erster Näherung konstant. Unter Einführung der Definition des p_{Cl} -Wertes mit

$$p_{\text{Cl}} \equiv -\lg c_{\text{Cl}^-}$$

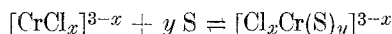
ergibt sich

$$\frac{\partial E_{1/2}}{\partial p_{\text{Cl}}} = \frac{x RT}{F} \cdot \text{const}$$

wobei const aus dem *Briggschen* Modul zu berechnen ist.

Diese Formeln bieten im speziellen Fall den Vorteil, daß die Ergebnisse in erster Näherung unverändert bleiben, gleichgültig in welchem Koordinationszustand Cr^{2+} vorliegt, da die in die Gleichungen eingehenden Diffusionskoeffizienten sich nicht wesentlich voneinander unterscheiden.

B. Solvatationszahl (y): Die Feststellung der Zahl der koordinativ gebundenen Solvensmolekeln erreicht man durch Zugabe des koordinierenden Lösungsmittels zu einer wäßrigen Lösung⁹. Um teilweises Eindringen des selbst koordinierenden Wassers in die Koordinationsphäre auszuschließen, wurde zur Variation der Solvenskonzentration Benzol als nicht koordinierendes Lösungsmittel, welches mit Dimethylsulfoxid mischbar ist, verwendet. Für die Reaktion



mit $\text{S} = \text{DMSO}$

ist die Gleichungskonstante

$$K = \frac{a_{[\text{Cl}_x \text{Cr}(\text{S})_y]^{3-x}}}{a_{[\text{CrCl}_x]^{3-x}} a_{\text{S}}^y}$$

Durch Einführen in die *Nernstsche* Gleichung erhält man die Solvensaktivität. Bei Variation derselben durch Vermischen mit Benzol ergibt sich dann analog der Berechnung der Cl-Koordinationszahl x die Zahl der Solvensmolekeln y . Da sich dabei die Diffusionskoeffizienten und die Aktivitätskoeffizienten ändern, wurden die jeweiligen Änderungen mit der Methode des organischen Bezugsions¹⁰ bestimmt.

⁹ A. A. Vlček, Coll. Czech. Chem. Comm. **16**, 230 (1951).

¹⁰ G. Schöber und V. Gutmann, Mh. Chem. **90**, 897 (1959).

Auf die quantitative Bestimmung der Komplexkonstanten mußte verzichtet werden, da die Gleichgewichtseinstellungen nicht erreicht wurden. Außerdem sind infolge der hohen Ionenstärke nur Relativzahlen erhältlich und Extrapolation der Halbwellenpotentiale auf die Ionenstärke Null¹¹ wegen des engen Konzentrationsbereiches des Leitsalzes, in dem die Reversibilitätsbedingung erfüllt ist, unmöglich.

Experimenteller Teil

Versuchsordnung, Reinigung und Entwässerung des Lösungsmittels sowie der Leitsalze wurden an anderen Stellen beschrieben^{1, 12}. Die polarographischen Messungen erfolgten mit einem PO 4-Gerät der Firma Radiometer, Kopenhagen. Eine Messung gegen Bodenquecksilber kam nicht in Frage, da schon bei geringen Chlorionenzusätzen die Eigen-EMK des Bodenquecksilbers in Dimethylsulfoxid stark verändert und somit sämtliche Wellen zu positiveren Potentialwerten um bis zu 0,7 V verschoben wurden. Es wurde daher gegen eine wäßrige Bezugs elektrode gemessen¹². Um festzustellen, ob Verschiebungen des Halbwellenpotentials nicht auf Änderungen der Diffusionspotentiale oder Aktivitätskoeffizienten beruhen, wurde den Lösungen noch ein Alkaliion, meist K oder Rb, beigegeben, bei denen eine Wellenverlagerung durch Bildung von Chlorokomplexen ausgeschlossen werden kann.

Als Chloridionendonator wurde in erster Linie Tetraäthylammoniumchlorid gewählt, so daß ein breiter Potentialbereich gegeben war. Um von Dämpfungsverzerrungen unabhängige Potentialwerte zu bekommen, wurde das arithmetische Mittel aus den Werten bei sonst gleichen Polarogrammen, welche in beiden Potentialrichtungen aufgenommen wurden, verwendet. Die Berechtigung dieses Verfahrens wurde an ungedämpften Kurven mit Hilfe der Maximalstromeinrichtung bewiesen. Widerstandskorrekturen wurden sowohl auf klassischem Wege, als auch nach einer kürzlich beschriebenen Methode¹³ vorgenommen.

Jeder Punkt der Elektrokapillarkurven wurde als Mittelwert von 36 Tropfen berechnet.

Wasserfreies Chrom(III)-nitrat wurde sowohl von der Firma Merck als auch von Herrn Prof. Dr. *Gropp*, Gainesville, Fa. verwendet. Die übrigen Chrom(III)-verbindungen waren *Riedel-de Häen*-Präparate.

Für die teilweise Unterstützung der Untersuchungen wird der Regierung der USA. und für die Überlassung des Dimethylsulfoxids der Union Rheinische Braunkohlen und Kraftstoff-Aktiengesellschaft gedankt.

¹¹ A. A. Vlček Coll. Czech. Chem. Comm. **20**, 400 (1955).

¹² V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **88**, 206 (1957).

¹³ G. Schöber, Mh. Chem. **89**, 671 (1958).