

## Das polarographische Verhalten von Thoriumverbindungen in 1,2-Propandiolcarbonat und N,N-Dimethylacetamid

Von

V. Gutmann, H. Bildstein und H. Fleischer

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien  
und dem Institut für Chemie des Reaktorzentrums Seibersdorf  
der Österreichischen Studiengesellschaft für Atomenergie

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 17. April 1968)

Es wird das polarographische Verhalten von Thorium(IV)-Verbindungen in 1,2-Propandiolcarbonat und N,N-Dimethylacetamid untersucht. Die Lage der Halbwellenpotentiale (gegen die wäßr. gesätt. Kalomelelektrode), die Art der Grenzströme, die analytische Verwertbarkeit der Wellen und der Einfluß von Wasser werden beschrieben.

Anhydrous and hydrated thorium compounds were investigated polarographically in both propanediol-1.2-carbonate and N,N-dimethylacetamide. The half-wave potentials (vs. aqueous saturated calomel electrode), the nature of the limiting currents, the analytical applicability of the waves and the influence of water are described.

### Einleitung

In wäßrigen Lösungen werden die polarographischen Untersuchungen von Thoriumverbindungen durch das Auftreten von katalytischen Wasserstoffwellen beeinträchtigt, so daß die wenigen vorliegenden Arbeiten nicht übereinstimmende Ergebnisse aufweisen<sup>1-6</sup>. Die Depolari-

<sup>1</sup> D. Cozzi und S. Vivarelli, Rend. Soc. Min. Ital. **10**, 1 (1953).

<sup>2</sup> G. Faraone und G. D'Amore, Ann. Chim. [Rom] **46**, 508 (1956).

<sup>3</sup> V. I. Gotokhovskaya, Trudy Kazan. Khim-Tekhnol. Inst. S. M. Kirova **22**, 68 (1958).

<sup>4</sup> R. C. Kapoor und O. P. Agarwal, Proc. Natl. Acad. Sci., India, Sect. A **29**, 273 (1960); Vijnana Parish. Anusand. Patrika **3**, 185 (1960).

<sup>5</sup> T. P. Sarma und S. V. Raghava Rato, Current Sci. [India] **27**, 167 (1958).

<sup>6</sup> R. S. Saxena und M. L. Mittal, Indian J. Chem. **2**, 333 (1964).

sationswirkungen der Thoriumionen sind nicht auf die Reduktion des  $\text{Th}^{4+}$  selbst zurückzuführen, sondern auf die von den Thorium(IV)ionen katalysierte Reduktion der Wasserstoffionen aus den Aquokomplexen des Thoriums<sup>7</sup>; die Halbwellenpotentiale werden von der Art des Anions stark beeinflusst<sup>8</sup>. Als nichtwäßrige Lösungsmittel wurden bisher geschmolzenes Ammoniumformiat<sup>9</sup>, Acetonitril<sup>10, 11</sup>, N,N-Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid<sup>12</sup> verwendet. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Lösungsmittel wurden schon mit Erfolg zu polarographischen Untersuchungen an verschiedenen anderen Ionen herangezogen<sup>13-16</sup>.

### Experimenteller Teil

Für die polarographischen Untersuchungen dienten ein Polariter PO 4 b (Radiometer, Kopenhagen) und Elektrodenkapillaren der Firma Sargent, Chicago (21 cm lang, 6—12 sec Tropfzeit). Zur Bestimmung des Wassergehaltes nach *Karl Fischer* wurde ein Titrator TTT 1 c (Radiometer, Kopenhagen) verwendet. Als Bezugs- und Referenzelektrode diente eine wäßr., gesätt. Kalomel-elektrode<sup>17</sup>. Der Minimal-Zellwiderstand wurde mit einer Leitfähigkeitsbrücke (Pye & Co. Ltd., Cambridge, Engl.) gemessen.

1,2-Propandiolcarbonat wurde 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht ( $\text{Sdp.}_1 = 59^\circ$ ) und anschließend zweimal über eine Vigreuxkolonne (80 cm, Rücklauf 1 : 25) fraktioniert. N,N-Dimethylacetamid (Fluka) wurde mit Calciumhydrid (Fluka, purum) am Rückfluß gekocht ( $\text{Sdp.}_1 = 25,5^\circ$ ); nach zweimaliger Fraktionierung über eine Vigreuxkolonne (Rücklauf 1 : 25) wurde nochmals destilliert. Als Leitsalz diente in beiden Lösungsmitteln Tetraäthylammoniumperchlorat (hergestellt nach *Kolthoff* und *Coetzee*<sup>18</sup>) in 0,1*M*-Lösung. Die Polarogramme der Grundlösungen wiesen keine Wellen auf.

Die Herstellung von wasserfr. Thorium(IV)chlorid erfolgte, wie beschrieben<sup>12</sup>. Thorium(IV)perchlorat-Hexahydrat wurde aus  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (Merck, p. a.) durch mehrmaliges Abdampfen mit  $\text{HClO}_4$  dargestellt, umkristallisiert und auf Grund der Analyse als rein befunden.

Die polarographischen Messungen wurden bei  $25^\circ$  durchgeführt; die Höhe der Quecksilbersäule über der Kapillarenmündung betrug 64 cm.

<sup>7</sup> *J. Mašek*, Z. physik. Chem., Sonderheft **1958**, 108; Coll. Cz. ech. Chem. Comm. **24**, 159 (1959).

<sup>8</sup> *R. Ralea* und *L. Bosnea*, Anal. Univ. Stiint. „Al. I. Cuza“ Iasi Sect. I. Chem. **10**, 139 (1964).

<sup>9</sup> *E. L. Colichman*, Anal. Chem. **27**, 1559 (1955).

<sup>10</sup> *F. Willeboordse*, Diss. Univ. Amsterdam (1959).

<sup>11</sup> *I. M. Kolthoff* und *S. Ikeda*, J. Physic. Chem. **65**, 1020 (1961).

<sup>12</sup> *G. Gritzner*, *V. Gutmann* und *M. Michlmayr*, Z. Anal. Chem. **224**, 245 (1967).

<sup>13</sup> *V. Gutmann*, *M. Kogelnig* und *M. Michlmayr*, Mh. Chem. **99**, 693, 699, 707 (1968).

<sup>14</sup> *V. Gutmann*, *G. Peychal-Heiling* und *M. Michlmayr*, Inorg. Nucl. Chem. Letters **3**, 501 (1967).

<sup>15</sup> *L. O. Wheeler* und *D. W. Emerich*, J. Miss. Acad. Sci. **9**, 63 (1963).

<sup>16</sup> *S. Musha*, *T. Nasa* und *K. Tani*, Rev. Polarogr. [Kyoto] **11**, 169 (1963).

<sup>17</sup> *V. Gutmann* und *G. Schöber*, Mh. Chem. **88**, 206 (1957).

<sup>18</sup> *I. M. Kolthoff* und *J. F. Coetzee*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 870 (1957).

## Ergebnisse

## a) In 1,2-Propandiolcarbonat

Das Polarogramm von wasserfr.  $\text{ThCl}_4$  zeigt im Konzentrationsbereich von  $c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M/l}$  bis  $1 \cdot 10^{-3} \text{ M/l}$  zwei irreversible Wellen bei  $-1,61 \text{ V}$  und  $-1,97 \text{ V}$  (Abb. 1), deren Lagen konzentrationsunabhängig sind; die Differenz zwischen Dreiviertelwellenpotential und Einviertelwellenpotential beträgt für die erste Welle  $-0,128 \text{ V}$ , für die zweite  $-0,122 \text{ V}$ . Die Stufenhöhen, verhalten sich wie 1,9 : 1. Auf Grund der linearen Beziehung zwischen

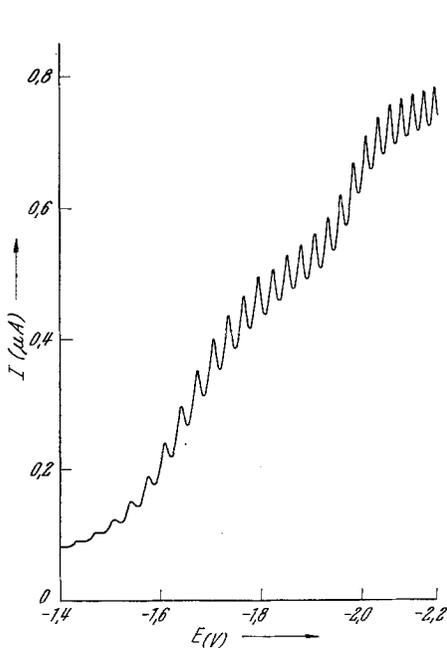


Abb. 1

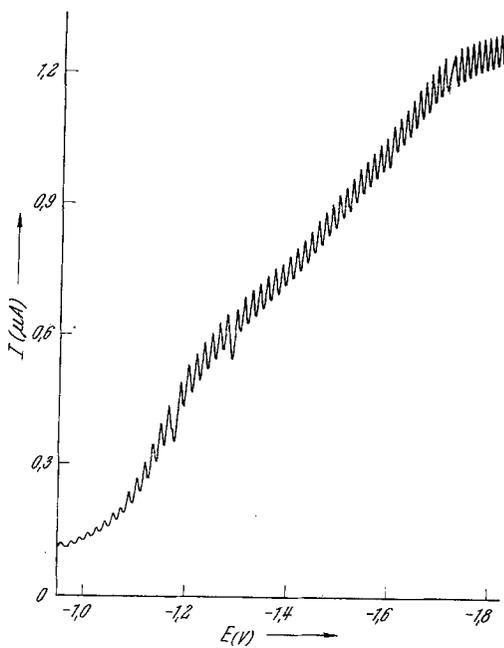


Abb. 2

Abb. 1. Polarogramm von  $\text{ThCl}_4$  ( $c = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$ ) in Propandiolcarbonat (0,1*m*-Tetraäthylammoniumperchlorat-Lösung)

Abb. 2. Polarogramm von  $\text{Th}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  ( $c = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$ ) in Propandiolcarbonat (0,1*m*-Tetraäthylammoniumperchlorat-Lösung)

Stufenhöhe und der Höhe der Quecksilbersäule über der Kapillarenmündung ist der Grenzstrom als Diffusionsstrom anzusehen. Bei  $c > 2 \cdot 10^{-3} \text{ M/l}$  treten die Halbwellenpotentiale der beiden Wellen auf  $-1,64 \text{ V}$  bzw.  $-1,93 \text{ V}$  näher zusammen; bei beiden Wellen sind Maxima zu beobachten und die Stufenhöhen, nun im Verhältnis 1 : 1, steigen nicht mehr linear mit der Konzentration an.

Bei Zusatz von 0,1%  $\text{H}_2\text{O}$  treten die beiden Stufen zu einer einzigen mit  $E_{1/2} = -1,70 \text{ V}$  zusammen. Bei einem Wassergehalt von 1% steigt die Stufenhöhe um ca. 50%.

Thorium(IV)perchlorat-Hexahydrat ergibt im Bereich von  $c = 5 \cdot 10^{-5}$  bis  $1 \cdot 10^{-3} \text{ M/l}$  zwei irreversible, schwer trennbare Wellen, mit Halbwellen-

potentialen bei  $-1,13$  V bzw.  $-1,44$  V (Abb. 2). Die Differenz zwischen Dreiviertel- und Einviertelwellenpotential beträgt  $-0,124$  V für die positivere Welle und  $-0,181$  V für die negativere. Die Grenzströme sind bei beiden Stufen diffusionsbedingt. Zwischen  $15^\circ$  und  $35^\circ$  beträgt der Anstieg der Stufenhöhen mit der Temperatur bei der ersten Welle  $0,62\%$  und bei der zweiten  $1,65\%$  je Grad. Bei  $c > 1,5 \cdot 10^{-3}$  M/l kommt es bei beiden Wellen zur Ausbildung von Maxima. Die negativere Welle verliert mit steigender Konzentration relativ an Höhe, dafür bildet sich bei  $-2,11$  V eine neue

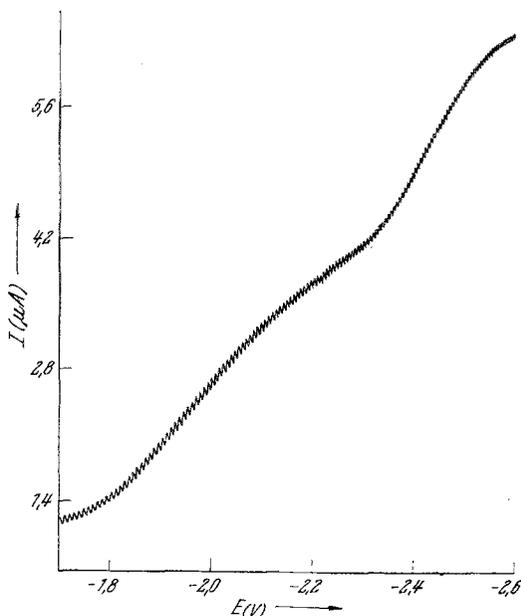


Abb. 3. Polarogramm von  $\text{ThCl}_4$  ( $c = 1,4 \cdot 10^{-3}$  M/l) in Dimethylacetamid (0,1m-Tetraäthylammoniumperchlorat-Lösung)

Stufe, deren kinetischer Charakter aus dem Temperaturkoeffizienten von  $5,9\%$  je Grad hervorgeht. Die Stufenhöhe der Welle bei  $-1,13$  V bleibt bis  $c = 2 \cdot 10^{-3}$  M/l der Konzentration proportional.

Thorium(IV)nitrat-Pentahydrat zeigt nur eine flache, irreversible Welle bei  $-1,48$  V. Der *Tomeš*-Test ergibt einen Wert von  $-0,263$  V. Der Grenzstrom ist diffusionsbedingt und zwischen  $c = 1 \cdot 10^{-4}$  bis  $3 \cdot 10^{-3}$  Konzentrationsabhängig. Ab  $c = 0,7 \cdot 10^{-3}$  spaltet sich die eine Welle in zwei kleinere auf, deren Halbwellenpotentiale bei  $-1,28$  V und  $-1,64$  V liegen.

#### b) In *N,N*-Dimethylacetamid

Wasserfr.  $\text{ThCl}_4$  zeigt zwei flache, irreversible Wellen mit Halbwellenpotentialen bei  $-1,90$  V und  $-2,26$  V (Abb. 3). Die Differenz zwischen Dreiviertelwellen- und Einviertelwellenpotential ergibt  $-0,140$  V für die positivere und  $-0,142$  V für die negativere Welle. Zwischen  $c = 1 \cdot 10^{-4}$  und  $2 \cdot 10^{-3}$  M/l sind beide Wellen konzentrationsabhängig. Die Grenzströme

sind diffusionsbedingt und die Stufenhöhen steigen zwischen 15° und 35° um 1,6% je Grad bzw. 1,2% je Grad.

Bei Zusatz von 0,5% H<sub>2</sub>O steigen die Stufenhöhen um etwa 3%. Das Polarogramm von Th(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> · 6 H<sub>2</sub>O weist drei Wellen auf, deren erste bei — 1,30 V ein starkes Maximum besitzt und möglicherweise auf eine katalytische Wasserstoffabscheidung zurückzuführen ist. Die Halbwellenpotentiale der beiden negativeren Stufen betragen — 2,07 V und — 2,25 V. Mit *Tomeš*-Werten von — 0,20 V, — 0,049 V und — 0,105 V zeigen alle drei Wellen irreversibles Verhalten. Das Verhältnis der Stufenhöhen beträgt 1,3 : 1 : 1. Die Grenzströme der beiden negativeren Wellen sind diffusionsbedingt und zwischen  $c = 1 \cdot 10^{-4}$  und  $1 \cdot 10^{-3}$  M/l konzentrationsabhängig. Die Temperaturkoeffizienten zwischen 15° und 35° betragen 0,91% bzw. 1,2% je Grad für die zweite und dritte Welle. Wasserzusätze bis 0,5% ändern das Polarogramm nicht. Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O ergibt bei  $c = 1,5 \cdot 10^{-4}$  bis  $5 \cdot 10^{-4}$  M/l eine flache, irreversible Welle bei — 1,50 V. Ab  $c > 5 \cdot 10^{-4}$  wird diese in zwei gleich große aufgespalten, mit Halbwellenpotentialen bei — 1,32 V und — 1,87 V. Die *Tomeš*-Werte betragen — 0,187 V bzw. — 0,225 V. Beide Grenzströme sind diffusionsbedingt und die Stufenhöhen gehorchen der *Ilkovič*-Gleichung, wie auch die Gesamthöhe zwischen  $c = 1,5 \cdot 10^{-4}$  und  $2 \cdot 10^{-4}$  M/l. Die Temperaturkoeffizienten betragen 0,87% je Grad bzw. 1,35% je Grad.

### Diskussion

Polarographische Untersuchungen an Thorium(IV)verbindungen in 1,2-Propandiolcarbonat und N,N-Dimethylacetamid ergeben nahezu in allen Fällen zwei gleich hohe Wellen mit irreversiblen Verhalten. Wie schon in früheren Arbeiten festgestellt wurde<sup>8, 12</sup>, hängt das Halbwellenpotential stark von der Art des Anions ab. Die gefundenen Potentialwerte, korrigiert bezüglich des Diffusionspotentials an der Grenzfläche zwischen wäßriger Phase der Bezugselektrode und wasserfreier Phase der Untersuchungslösung mit Hilfe eines Bezugsions (Rb<sup>+</sup>) nach *Pleskov*<sup>19</sup>, liegen in Propandiolcarbonat im allgemeinen positiver als in Dimethylacetamid. Die Summe der je Molekül übergehenden Elektronen ergibt sich aus dem Stufenhöhenvergleich mit Bis-diphenylchrom(I)-jodid. Der Einfluß von Wasser ist im allgemeinen in Propandiolcarbonat größer als in Dimethylacetamid, wo er bis 1% praktisch vernachlässigbar ist. Eine Erklärung hierfür liefert die Betrachtung der Donorzahlen<sup>20</sup> der beiden Lösungsmittel. Der Ablauf einer Elektrodenreaktion bei der Reduktion eines Kations wird nur von solchen Teilchen (Lösungsmittel, Anion etc.) unmittelbar beeinflusst, die sich an der Elektrodenoberfläche in der Nähe des zu reduzierenden Ions, d. h. in der Solvathülle, befinden. Wasser hat eine Donorzahl von 18,0 und liegt damit über dem Wert von Propandiolcarbonat (15,1), aber weit unter dem von Dimethylacetamid (27,8). Daher

<sup>19</sup> V. A. *Pleskov*, *Uspekhi Khim.* **16**, 254 (1947).

<sup>20</sup> V. *Gutmann* und E. *Wychera*, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **2**, 257 (1966).

verdrängt Wasser Propandiolcarbonat aus der Solvathülle sehr viel leichter als Dimethylacetamid.

In beiden Lösungsmitteln gehorchen die Grenzströme der Thoriumwellen der *Ilkovič*-Gleichung und sind somit analytisch verwertbar. In den Fällen, wo schwer trennbare Wellen auftreten, kann die Summe der Wellen zu Bestimmungen herangezogen werden. In beiden Lösungsmitteln zeigen die Lösungen bei höherer Konzentration ( $c > 1 \cdot 10^{-3} M/l$ ) nach einigen Stunden Zersetzungserscheinungen.

Für die Überlassung des Propandiolcarbonates danken wir den Chemischen Werken Hüls AG., Marl/BRD.