

## Polarographie in 1,2-Propandiolcarbonat, 1. Mitt.:

Ionen der Alkali- und Erdalkalimetalle

Von

V. Gutmann, M. Kogelnig und M. Michlmayr\*

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien  
und den Laboratorien der Ebenseer Solvay-Werke, Hallein

(Eingegangen am 21. September 1967)

Die Ionen der Alkali- und Erdalkalimetalle sowie von Ammonium wurden in 1,2-Propandiolcarbonat polarographisch untersucht; die Art der Grenzströme, die Diffusionsstromkonstanten, die Diffusionskoeffizienten, die Art der Abscheidungsvorgänge und die Halbwellenpotentiale gegen die gesättigte wäßrige Kalomelektrode wurden bei 25,0° in 0,1*m*-Lösungen von Tetraäthylammoniumperchlorat in 1,2-Propandiolcarbonat bestimmt. Alle untersuchten Ionen geben je eine klare Reduktionswelle mit diffusionsbedingtem Grenzstrom, wobei die Elektrodenreaktion an der tropfenden Quecksilberelektrode für Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup> und Ba<sup>2+</sup> reversibel, für Li<sup>+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> und Ca<sup>2+</sup> irreversibel abläuft. Analytische Simultanbestimmungen von Natrium und Kalium bzw. Calcium, Strontium und Barium sind auf Grund der Lage der Halbwellenpotentiale möglich. Der Einfluß von Wasser ist bis zu 1% unmerklich.

Polarographic investigations were carried out on alkali and alkaline earth metal ions, and on the ammonium ion, in propanediol-1,2-carbonate; the nature of the limiting currents, the diffusion current constants, the diffusion coefficients, the reversibility or irreversibility, and the half-wave potentials vs. aqueous saturated calomel electrode, were determined in 0,1*m*-solutions of tetraethylammonium perchlorate at 25.0°. Each of the ions investigated exhibits a well defined reduction wave with diffusion-controlled limiting current; the electrode reactions are reversible for Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, and Ba<sup>2+</sup>, and irreversible for Li<sup>+</sup>, Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, and Ca<sup>2+</sup>. The simultaneous analytical determination of sodium and potassium as well as of

---

\* Derzeitige Anschrift: Department of Chemistry, University of California, Riverside, California 92502, USA.

calcium, strontium, and barium is possible. The influence of water up to 1% is negligibly small.

### Einleitung

1,2-Propandiolcarbonat (*PDC*) wurde bisher noch nicht als Lösungsmittel für polarographische Untersuchungen herangezogen, obwohl es ein hervorragendes Lösungsmittel darstellt<sup>1</sup> und vor allem für Studien komplexchemischer Vorgänge<sup>2-7</sup> günstige Eigenschaften aufweist: Dielektrizitätskonstante = 69; Viskosität = 3,37 cp; Donorzahl<sup>8, 9</sup> = 15,1.

Zunächst sollte das polarographische Verhalten von Alkali- und Erdalkalimetallionen untersucht werden, um einen Beitrag für einen Vergleich von Halbwellenpotentialen in Lösungsmitteln verschiedener Donorzahl<sup>10</sup> zu liefern und die Beziehung zwischen Solvation und Donorzahl kennenzulernen. Die Reduktion von Ionen der Alkali- und Erdalkalimetalle an der Quecksilbertropfelektrode ist in wäßriger Lösung bekannt<sup>11-20</sup>, ferner in Essigsäureanhydrid<sup>21</sup>, Aceton<sup>22</sup>, Äthylendiamin<sup>23</sup>, Morpholin<sup>24</sup>, flüssigem Ammoniak<sup>25-27</sup>, N,N-Dimethylformamid<sup>28</sup>,

<sup>1</sup> Jefferson Chemical Comp. Inc., Techn. Bull. „Propylene Carbonate“.

<sup>2</sup> V. Gutmann und K. Fenkart, Mh. Chem. **98**, 1 (1967).

<sup>3</sup> V. Gutmann, O. Leitmann, A. Scherhaufer und H. Czuba, Mh. Chem. **98**, 188 (1967).

<sup>4</sup> V. Gutmann und W. K. Lux, Mh. Chem. **98**, 276 (1967).

<sup>5</sup> V. Gutmann und K. Fenkart, Mh. Chem. **98**, 286 (1967).

<sup>6</sup> V. Gutmann und H. Laussegger, Mh. Chem. **98**, 440 (1967).

<sup>7</sup> V. Gutmann, A. Scherhaufer und H. Czuba, Mh. Chem. **98**, 619 (1967).

<sup>8</sup> V. Gutmann und E. Wychera, Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 257 (1966).

<sup>9</sup> V. Gutmann und E. Wychera, Rev. Chim. Min. **3**, 941 (1966).

<sup>10</sup> V. Gutmann, G. Peychal-Heiling und M. Michlmayr, Inorg. Nucl. Chem. Letters **3**, 501 (1967).

<sup>11</sup> J. Heyrovsky, Chem. Listy **16**, 256 (1922).

<sup>12</sup> J. Heyrovsky und S. Berezicky, Coll. Czech. Chem. Comm. **1**, 19 (1929).

<sup>13</sup> G. Kimura, *ibid.* **4**, 492 (1932).

<sup>14</sup> W. Kemula und M. Michalski, *ibid.* **5**, 436 (1933).

<sup>15</sup> E. S. Peracchio und V. W. Meloche, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1770 (1938).

<sup>16</sup> I. Zlotowsky und I. M. Kolthoff, Ind. Engng. Chem., Anal. Ed. **14**, 473 (1942).

<sup>17</sup> I. Zlotowsky und I. M. Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1297 (1942).

<sup>18</sup> I. Zlotowsky und I. M. Kolthoff, *ibid.* **66**, 1431 (1944).

<sup>19</sup> I. Zlotowsky und I. M. Kolthoff, J. Physic. Chem. **49**, 386 (1945).

<sup>20</sup> A. A. Vlček, Coll. Czech. Chem. Comm. **20**, 413 (1955).

<sup>21</sup> V. Gutmann und E. Nedbalek, Mh. Chem. **89**, 203 (1958).

<sup>22</sup> J. F. Coetzee und Wei-San Siao, J. Inorg. Chem. **2**, 14 (1963).

<sup>23</sup> G. Schöber und V. Gutmann, Mh. Chem. **89**, 401 (1958).

<sup>24</sup> V. Gutmann und E. Nedbalek, Mh. Chem. **88**, 320 (1957).

<sup>25</sup> H. A. Laitinen und C. J. Nyman, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2241 (1948).

<sup>26</sup> C. J. Nyman, *ibid.* **71**, 3914 (1949).

<sup>27</sup> H. A. Laitinen und C. E. Shoemaker, *ibid.* **72**, 4975 (1950).

<sup>28</sup> G. H. Brown und R. Al-Urfali, *ibid.* **80**, 2113 (1958).

N-Methylacetamid<sup>29</sup>, N,N-Dimethylacetamid<sup>30, 31</sup>, Acetonitril<sup>32</sup>, Benzonnitril<sup>33</sup>, Propionitril<sup>33</sup>, Phenylacetonnitril<sup>33</sup>, Isobuttersäurenitril<sup>34</sup> und Dimethylsulfoxid<sup>35-37</sup>.

### Experimenteller Teil

In Verwendung stand ein Polariter PO 3 der Fa. Radiometer, Kopenhagen, und Tropfelektroden der Fa. Sargent, Chicago. Die Kapillarkonstanten der für die Bestimmung der  $I_D$ -Werte verwendeten Kapillare betragen  $m = 0,71 \text{ mg} \cdot \text{sec}^{-1}$  und  $t = 3,81 \text{ sec}$  (bei  $h = 70 \text{ cm}$  und  $E = -2,20 \text{ V}$ ). Als Bezugslektrode diente eine gesätt. wäbr. Kalomelektrode mit einer Fläche von etwa  $80 \text{ cm}^2$ ; die Trennung von wäbr. und nichtwäbr. Phase erfolgte durch ein speziell gedichtetes Diaphragma<sup>38</sup>. Zur Widerstandsmessung stand ein direktanzeigendes Philips-Gerät PR 9501 zur Verfügung. Die Wasserbestimmungen wurden mit Hilfe eines automatischen Karl-Fischer-Titrators TTT 1c der Fa. Radiometer, Kopenhagen, durchgeführt.

*PDC* (Loba-Chemie, Wien) wurde durch mehrmalige Destillation in trockenem  $\text{N}_2$  über eine Vigreux-Kolonne (80 cm lang) bei 0,1 bis 0,4 Torr bei einem Rücklaufverhältnis von 1 : 20 in polarographischer Reinheit erhalten. Wassergehalt  $< 1 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/Liter}$ . Als Leitsalz diente Tetraäthylammoniumperchlorat, das aus Tetraäthylammoniumhydroxid (Schuchardt, München, 20proz. Lösung) und Perchlorsäure (Riedel de Haën, 60proz. p. a.) dargestellt wurde<sup>32</sup>. Eine 0,1*m*-Lösung von Tetraäthylammoniumperchlorat in *PDC* gestattet die Verwendung eines Potentialbereiches von  $+ 0,2 \text{ V}$  bis  $- 2,3 \text{ V}$  (gegen die gesätt. wäbr. Kalomelektrode).

Die Messungen erfolgten, falls nicht anders angegeben, bei  $25,0 \pm 0,1^\circ$  unter wasserfreien Bedingungen mit einer Grundlösung von 0,1*m*-Tetraäthylammoniumperchlorat in *PDC*. Zur Untersuchung gelangten wasserfreie Perchlorate, die durch Umsetzung der Hydroxide bzw. Carbonate (Merck, p. a.) mit Perchlorsäure, Eindampfen bei  $50^\circ$  im Vak. und anschließendes 6stdg. Trocknen der Kristalle bei  $250^\circ$  gewonnen wurden. Ammoniumperchlorat wurde nur auf  $100^\circ$  erhitzt. Berylliumperchlorat konnte nicht nach diesem Verfahren hergestellt werden, da es beim Eindampfen zur Explosion kam. Es wurde das *PDC*-Solvat von  $\text{Be}(\text{ClO}_4)_2$  untersucht, das durch Umsolvatisieren bei 70 bis  $80^\circ$  im Vak. erhalten wurde. Die Perchlorate sind in *PDC* gut löslich (im Gegensatz zu Chloriden und Sulfaten); die Lösungen zeigen einige Wochen lang keine Veränderungen hinsichtlich ihres polarographischen Verhaltens.

<sup>29</sup> L. A. Knecht und I. M. Kolthoff, J. Inorg. Chem. **1**, 195 (1962).

<sup>30</sup> V. Gutmann, M. Michlmayr und G. Psychal-Heiling, Anal. Chem., im Druck.

<sup>31</sup> V. Gutmann, M. Michlmayr und G. Psychal-Heiling, J. Electroanal. Chem., im Druck.

<sup>32</sup> I. M. Kolthoff und J. F. Coetzee, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 870 (1957).

<sup>33</sup> R. C. Larson und R. T. Iwamoto, ibid. **82**, 3239, 3526 (1960).

<sup>34</sup> J. F. Coetzee und J. L. Hedrick, J. Physic. Chem. **67**, 221 (1963).

<sup>35</sup> V. Gutmann und G. Schöber, Z. anal. Chem. **17**, 339 (1959).

<sup>36</sup> G. Schöber und V. Gutmann, in „Adv. in Polarography“, Ed. I. S. Longmuir, Pergamon Press 1960, S. 940.

<sup>37</sup> H. Dehn, V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **93**, 877 (1962).

<sup>38</sup> V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **88**, 206 (1957).

Die Potentialwerte (gemessen gegen die gesätt. wäßr. Kalomelelektrode) wurden in bezug auf die Dämpfung und auf  $iR$ -Verluste im Stromkreis korrigiert. Zur Feststellung der Art der Abscheidungsvorgänge wurde die logarithmische Analyse herangezogen, bei der die korrigierten Potentialwerte  $E$  gegen  $\log \frac{i}{i_D - i}$  aufgetragen werden, wobei sich aus der Neigung der resultierenden Gerade die Reversibilität bzw. Irreversibilität des Elektrodenprozesses ergibt  $\left(\frac{0,059 \text{ V}}{n}$  für reversible, höher für irreversible Prozesse). Auch die Regel von

*Nejedlý*<sup>39</sup> wurde überprüft, nach der der Temperaturkoeffizient des Halbwellenpotentials für reversible Vorgänge unter 3 mV/°C, für irreversible über 3 mV/°C liegt. Die Temperaturabhängigkeit der Bezugselektrode wurde nach einer empirischen Formel<sup>40</sup> berücksichtigt.

Zur Überprüfung der Gültigkeit der *Ilkovič*-Gleichung wurde die Abhängigkeit des Grenzstromes von der Konzentration, Temperatur und Wurzel aus der Höhe der Quecksilbersäule über der Kapillarenmündung herangezogen.

Die Diffusionsstromkonstanten  $I_D$ <sup>41</sup> und die Diffusionskoeffizienten  $D$  wurden nach der *Ilkovič*-Gleichung auf Grund der bekannten bzw. bestimmten Werte für  $i_D$ ,  $c$ ,  $m$ ,  $t$ ,  $n$  und  $F$  errechnet.

Die Anzahl der an den Elektrodenprozessen beteiligten Elektronen wurde durch potentiostatische, mikroculometrische Experimente ermittelt<sup>42</sup>.

### Ergebnisse

Sämtliche Alkalimetallionen sowie das Ammoniumion geben in *PDC* gut ausgebildete, verzerrungs- und maximafreie Wellen. Die Halbwellenpotentiale liegen sehr nahe beisammen, nur Kalium- und das fast gleich große Ammoniumion setzen sich deutlich ab (Tab. 1).

Tabelle 1. Polarographisches Verhalten von Alkalimetallionen in *PDC* (Reaktion 1  $\rightarrow$  0)

Ion	$E_{1/2}$ [V]	log. Anal. [V]	Temperatur- koeffizient von $E_{1/2}$ [mV/°C]	$I_D$	$D \cdot 10^6$ [cm <sup>2</sup> sec <sup>-1</sup> ]	Temperatur- koeffizient von $i_D$ [%/°C]
Li <sup>+</sup>	— 1,99	0,067	3,4	0,965	2,53	1,3
Na <sup>+</sup>	— 1,96	0,058	1,9	1,09	3,28	1,7
K <sup>+</sup>	— 1,84	0,060	2,0	1,32	4,73	1,2
Rb <sup>+</sup>	— 1,97	0,060	2,2	1,30	4,59	1,3
Cs <sup>+</sup>	— 1,97	0,060	1,2	1,26	4,34	1,0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	— 1,85	0,061	3,9	1,15	3,62	1,2

Die ähnlichen  $I_D$ -Werte aller Alkalimetallionen weisen darauf hin, daß jeweils dieselbe Anzahl von Elektronen an den einzelnen Elektroden-

<sup>39</sup> V. Nejedlý, Coll. Czech. Chem. Comm. **1**, 319 (1929).

<sup>40</sup> H. Chateau und J. Pouradier, J. chim. phys. **52**, 358 (1955).

<sup>41</sup> J. J. Lingane, Ind. Engng. Chem., Anal. Ed. **15**, 583 (1943).

<sup>42</sup> G. A. Gilbert und E. K. Rideal, Trans. Farad. Soc. **47**, 369 (1951).

prozessen beteiligt ist. Wie durch Dauerelektrolysen an  $K^+$  festgestellt wurde, handelt es sich durchwegs um Einelektronenvorgänge, die mit Ausnahme von  $Li^+$  alle polarographisch reversibel ablaufen.  $Li^+$  gibt bei der logarithmischen Analyse einen Anstieg von 0,067 V, was einem schwach irreversiblen Vorgang entspricht. Bei  $NH_4^+$  weist zwar der hohe Temperaturkoeffizient des Halbwellenpotentials auf einen irreversiblen Vorgang hin, aber auf Grund der logarithmischen Analyse und der Ergebnisse in anderen Lösungsmitteln ist die reversible Abscheidung wahrscheinlicher.

Die Gültigkeit der *Ilkovič*-Gleichung wurde für alle untersuchten Ionen im Konzentrationsbereich von  $1 \cdot 10^{-4}$  bis  $2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l bewiesen, womit die analytische Anwendbarkeit gegeben ist. Die Summe von  $K^+$  und  $NH_4^+$  kann gleichzeitig neben den anderen Alkalimetallionen bestimmt werden,  $Na^+$  und  $K^+$  können bei Abwesenheit anderer Alkalimetallionen getrennt werden.

Obwohl die Ionen der Erdalkalimetalle in Wasser teilweise nicht polarographisch erfaßbar sind, geben in *PDC* alle gut vermeßbare Stufen bei ziemlich weit auseinanderliegenden Halbwellenpotentialen (Tab. 2). Beryllium gibt eine langgezogene, in halber Höhe schwach abgesetzte, flache Welle, die bei  $-2,0$  V am Beginn des Grenzstromes ein Maximum aufweist. Die Höhe des Maximums beträgt im gesamten Konzentrationsbereich etwa 20% der gesamten Stufenhöhe und nimmt mit zunehmender Quecksilberbehälterhöhe zu; durch Zugabe von 0,2% Gelatine kann man es unterdrücken (Maximum 2. Art). Magnesium zeigt eine klare Welle bei  $-1,72$  V, die im oberen Teil allerdings leicht verzerrt ist. Die übrigen Erdalkalimetallionen weisen sehr steile, deutliche Wellen auf. Die Elektrodenprozesse sind für Beryllium, Magnesium und Calcium irreversibel, für Strontium und Barium reversibel; es handelt sich durchwegs um Zweielektronenvorgänge, was aus den ähnlichen Werten der Diffusionsstromkonstanten (Tab. 2) und dem Ergebnis der Dauerelektrolyse bei  $Ba^{2+}$  bestätigt wurde.

Tabelle 2. Polarographisches Verhalten von Erdalkalimetallionen in *PDC* (Reaktion  $2 \rightarrow 0$ )

Ion	$E_{1/2}$ [V]	log. Anal. [V]	Temperatur- koeffizient von $E_{1/2}$ [mV/°C]	$I_D$	$D \cdot 10^6$ [cm <sup>2</sup> sec <sup>-1</sup> ]	Temperatur- koeffizient von $i_D$ [%/°C]
Be <sup>2+</sup>	— 1,60	0,260	4,6	1,21	1,00	0,4
Mg <sup>2+</sup>	— 1,72	0,084	3,7	1,52	1,57	1,1
Ca <sup>2+</sup>	— 1,92	0,077	3,6	1,30	1,15	1,3
Str <sup>2+</sup>	— 1,83	0,030	2,9	1,43	1,39	1,4
Ba <sup>2+</sup>	— 1,67	0,028	1,2	1,50	1,53	1,0

Für alle Erdalkalimetallionen wurde im Konzentrationsbereich von  $1 \cdot 10^{-4}$  bis  $1,5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l die Gültigkeit der *Ilkovič*-Gleichung bewiesen. Auf Grund der Lage der Halbwellenpotentiale ist eine Simultanbestimmung von Calcium, Strontium und Barium möglich. Bei allen untersuchten Ionen ist bis zu 1% Wasser keinerlei Veränderung der Polarogramme zu bemerken.

Die Werte der Diffusionsstromkonstanten bzw. Diffusionskoeffizienten sind nur wenig niedriger als in den meisten anderen Lösungsmitteln, obwohl die hohe Viskosität des Lösungsmittels höhere Unterschiede erwarten ließe. Die Größe der diffundierenden Solvatkomplexe scheint eine wesentliche Rolle zu spielen.

Weitere Untersuchungen in *PDC* sind im Gange.

Herrn Direktor Dr. *N. Lorber* danken wir für die stete Förderung der Untersuchungen.