

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

Verbindungen von Thallium, Aluminium, Zinn und einigen
Übergangselementen

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

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 17. November 1967)

Die Perchlorate von Tl(I), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) und Cd(II) sowie AlCl_3 , SnCl_4 und SnCl_2 wurden in 1,2-Propandiolcarbonat polarographisch untersucht; die Art der Grenzströme, die Diffusionsstromkonstanten, die Diffusionskoeffizienten, die Art der Abscheidungs Vorgänge und die Lage der Halbwellenpotentiale, bezogen auf die gesätt. wäfr. Kalomelektrode, wurden bei 25° in 0,1 *M*-Lösungen von Tetraäthylammoniumperchlorat bestimmt. Es erfolgen durchwegs direkte Reduktionen zur Oxydationsstufe 0.

Polarographic investigations have been carried out on the perchlorates of Tl(I), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) and on AlCl_3 , SnCl_4 and SnCl_2 in 1,2-propanediol-carbonate; the nature of the limiting currents, the diffusion current constants, the diffusion coefficients, the reversibility or irreversibility of the electrode process and the half-wave potentials vs. aqueous saturated calomel electrode, have been determined in 0,1 *M*-solutions of tetraethylammonium-perchlorate at 25°. One-step reductions were found to occur to the valency state 0.

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

¹ 1. Mitt.: V. Gutmann, M. Kogelnig und M. Michlmayr, Mh. Chem. **99**, 693 (1968).

Einleitung

Da sich 1,2-Propandiolcarbonat (PDC) schon für polarographische Studien an Alkali- und Erdalkalimetallionen bewährt hatte^{1, 2}, wurde es nun für Untersuchungen einiger weiterer Elemente herangezogen.

Die Reduktion der Ionen von Thallium, Aluminium, Zinn, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und Kadmium ist in wäßriger Lösung bekannt³. Zum Teil liegen Ergebnisse über Arbeiten in Äthylendiamin⁴⁻⁷, Morpholin⁵⁻⁸, Pyridin⁹, Formamid¹⁰, N-Methylformamid¹¹, N,N-Dimethylformamid^{12, 13}, N-Methylacetamid¹⁴, N,N-Dimethylacetamid¹⁵, Acetonitril¹⁶, Isobuttersäurenitril¹⁷, Propio-, Acryl-, Benzo- und Phenylacetoneitril¹⁸, Nitromethan¹⁹, Aceton²⁰, Essigsäureanhydrid^{5, 7}, Ameisen-

² V. Gutmann, G. Peychal-Heiling und M. Michlmayr, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **3**, 501 (1967).

³ I. M. Kolthoff und J. J. Lingane, „Polarography“, 2. Aufl., 2. Bd., New York-London 1952; A. A. Vlček, Chem. Listy **50**, 400 (1956); L. Meites, Polarographic Techn., 2. Aufl., New York-London 1965; J. Heyrovsky und J. Kůta, „Principles of Polarography“, Publ. House Czechoslovak Acad. Sci., Prag 1965.

⁴ V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **88**, 206 (1957).

⁵ G. Schöber und V. Gutmann, Z. Elektrochem. **63**, 274 (1959).

⁶ G. Schöber und V. Gutmann, Z. analyt. Chem. **173**, 2 (1960); G. Schöber und V. Gutmann, Mh. Chem. **92**, 292 (1961); G. Schöber und V. Gutmann, Mh. Chem. **89**, 401 (1958); W. B. Schaap, R. E. Bayer, J. R. Siefker, J. Y. Kim, P. W. Brewster und F. C. Schmidt, Rec. Chem. Progr. (Kresge Hooker Sci. Lib.) **22**, 197 (1961).

⁷ G. Schöber, V. Gutmann und E. Nedbalek, Z. analyt. Chem. **186**, 115 (1962).

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

⁹ A. Cisak und P. J. Elving, J. Electrochem. Soc. **110**, 160 (1963).

¹⁰ G. H. Brown und H. S. Hsiung, J. Electrochem. Soc. **107**, 57 (1960).

¹¹ J. H. Hale und R. Parsons, „Adv. Polarography“, Ed. I. S. Longmuir, London 1960, Vol. 3, p. 829.

¹² G. H. Brown und R. Al-Urfali, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2113 (1958).

¹³ D. L. McMasters, R. B. Dunlap, J. R. Kuempel, L. W. Kreider und T. R. Shearer, Anal. Chem. **39**, 103 (1967).

¹⁴ L. A. Knecht und I. M. Kolthoff, Inorg. Chem. **1**, 195 (1962); D. E. Sellers und G. W. Leonard, Analyt. Chem. **33**, 334 (1961).

¹⁵ S. Musha, T. Wasa und K. Tani, Rev. Polarog. [Kyoto] **11**, 169 (1963).

¹⁶ I. M. Kolthoff und J. F. Coetzee, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1852 (1957); A. I. Popov und D. H. Geske, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2074 (1957); I. V. Nelson und R. T. Iwamoto, J. Electroanalyt. Chem. **6**, 234 (1963).

¹⁷ J. F. Coetzee und J. L. Hedrick, J. Physic. Chem. **67**, 221 (1963).

¹⁸ R. C. Larson und R. T. Iwamoto, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3239, 3526 (1960).

¹⁹ J. D. Voorhies und E. J. Schurdak, Analyt. Chem. **34**, 939 (1962).

²⁰ J. F. Coetzee und W.-S.-Siao, Inorg. Chem. **2**, 14 (1963).

säure²¹, Essigsäure²², Dimethylsulfoxid^{7, 13, 23}, Phenylphosphoroxychlorid²⁴ und flüssigem Ammoniak²⁵ vor. Auch wasserhaltige Lösungsmittelgemische fanden Verwendung²⁶.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Zellen und Geräte, die Reinigung des Lösungsmittels, die Darstellung des Leitsalzes, die Herstellung der 0,1 *M*-Grundlösung von Et_4NClO_4 sowie die Auswertung der Polarogramme wurden vor kurzem beschrieben¹.

Thallium(I)-, Eisen(III)-, Kobalt(II)-, Nickel(II)-, Kupfer(II)-, Zink(II)- und Cadmium(II)-perchlorat wurden aus den entsprechenden Sulfaten mit äquivalenten Mengen Bariumperchlorat in wäßr. Lösung dargestellt. Zufolge der Metall- und Wasserbestimmungen lagen folgende Produkte vor: $TlClO_4 \cdot 4 H_2O$, $Fe(ClO_4)_3 \cdot 9 H_2O$, $Co(ClO_4)_2 \cdot 3 H_2O$, $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$, $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$, $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ und $Cd(ClO_4)_2 \cdot 3 H_2O$; $AlCl_3$ und $SnCl_4$ wurden durch Chlorierung der Metalle erhalten, $SnCl_2$ aus Sn und HCl hergestellt. Die Stammlösungen der untersuchten Verbindungen (5—10 mM/l) waren, mit Ausnahme von $AlCl_3$, längere Zeit stabil.

Ergebnisse

Thallium(I)perchlorat: Der reversible Einelektronenvorgang wird durch die logarithmische Analyse, den Temperaturkoeffizienten des konzentrationsunabhängigen Halbwellenpotentials, Stufenhöhenvergleiche mit Alkalimetallionen und mikroculometrische Bestimmungen der Elektronenzahl bestätigt. Die Gültigkeit der *Ilkovič*-Gleichung zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ und $2 \cdot 10^{-3}$ *M/l* ergab sich aus der Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Konzentration (Abb. 1), Wurzel aus der Quecksilberhöhe und Temperatur.

²¹ T. A. Pinfold und F. Sebba, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2095, 5193 (1956).

²² J. Čihálik und J. Šimék, Coll. Czech. Chem. Comm. **23**, 615, 1037 (1958).

²³ V. Gutmann und G. Schöber, Z. analyt. Chem. **171**, 339 (1959); V. Gutmann, P. Heilmayr und G. Schöber, Mh. Chem. **92**, 240 (1961); G. Schöber und V. Gutmann, „Adv. Polarography“, Ed. I. S. Longmuir, London 1960, Vol. **3**, p. 940; H. Dehn, V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **93**, 453, 877 (1962); I. M. Kolthoff und T. B. Reddy, J. Electrochem. Soc. **108**, 980 (1961).

²⁴ V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **93**, 1353 (1962).

²⁵ W. B. Shaap, R. F. Conley und F. C. Schmidt, Analyt. Chem. **33**, 498 (1961).

²⁶ E. J. Kuta, Analyt. Chem. **32**, 1065 (1960); I. Tachi und R. Takahashi, Coll. Czech. Chem. Comm. **25**, 3111 (1960); R. Takahashi, Rev. Polarog. [Kyoto] **9**, 116 (1961); **11**, 190 (1963); K. Schwabe, Adv. Polarography, Ed. I. S. Longmuir, London 1960, Vol. **3**, p. 911; D. Glietenberg, G. van Riesenbeck und H. W. Nürnberg, Z. analyt. Chem. **186**, 102 (1962); T. Fujinaga, H. A. Brodowsky, T. Nagai und K. Yamashita, Rev. Polarog. [Kyoto] **11**, 217 (1963); T. Fujinaga, T. Nagai und K. Yamashita, J. Chem. Soc. Japan **84**, 506 (1963).

Aluminium(III)chlorid: An frisch hergestellten Lösungen wird eine regelmäßige, vollkommen irreversible Welle (Abb. 2) mit konzentrationsabhängigem Halwellenpotential gefunden: $E_{1/2} = -1,14$ V bei $c =$

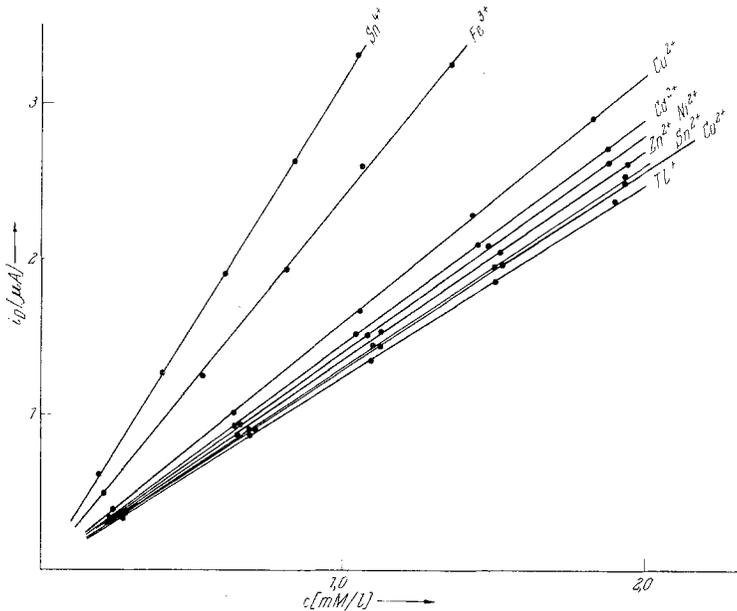


Abb. 1. Abhängigkeit der Stufenhöhen von der Konzentration

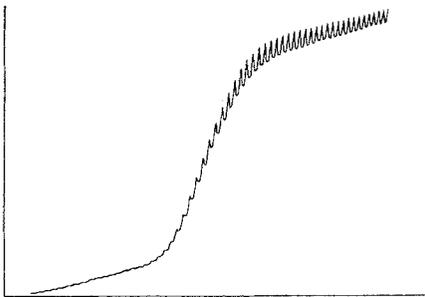


Abb. 2

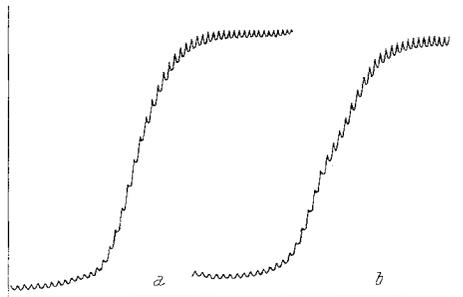


Abb. 3

Abb. 2. Aluminium(III)chlorid

Abb. 3. Zinn(IV)chlorid: a) wasserfrei; b) mit Spuren Wasser

$= 0,4$ mM/l; $-1,11$ V bei $1,0$ mM/l; $-1,08$ V bei $1,5$ mM/l. Die Lösung von AlCl_3 in *PDC* ist unbeständig, wahrscheinlich kommt es zu einer Solvolysereaktion. Daher ergeben sich für die i - c -Beziehung nicht reproduzierbare Kurven, die sich mit steigender Konzentration immer

weiter von der Geraden entfernen. Nach Stromdurchgang im Verlauf einer polarographischen Messung geht die Veränderung rascher vor sich. Trotz dieses Verhaltens ist, wie die lineare $i-\sqrt{h}$ -Beziehung und der Temperaturkoeffizient der Stufenhöhe angeben, der Grenzstrom dieser Welle diffusionsbedingt. Bei Anwesenheit geringer Mengen Wasser tritt eine Aufspaltung der Welle in halber Höhe auf, die oberhalb 30° wieder verschwindet. Die Gesamthöhe dieser zwei Wellen entspricht zwar der Stufenhöhe der regulären AlCl_3 -Stufe, doch gibt sie im $i-\sqrt{h}$ -Diagramm keine Gerade: die untere Welle gibt eine $i-\sqrt{h}$ -Gerade durch den Ursprung, die obere dagegen eine lineare $i-\sqrt{h}$ -Beziehung (adsorptionsbedingter Grenzstrom). Wegen der Instabilität der Lösung geben weder Stufenhöhenvergleiche noch Dauerelektrolysen brauchbare Werte für die Anzahl der am Elektrodenprozeß beteiligten Elektronen.

Zinn(IV)chlorid: Die linearen $i-c$ - und $i-\sqrt{h}$ -Beziehungen gelten zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ und $2 \cdot 10^{-3}$ M/l. Anwesenheit von Wasser bewirkt bei Zinnkonzentrationen über 0,4 mM/l eine Aufspaltung in halber Wellenhöhe (Abb. 3 b); das Halbwellenpotential der oberen Welle verschiebt sich mit zunehmender Konzentration zu negativeren Werten, während die Lage der unteren Welle weitgehend unverändert bleibt. Das Stufenhöhenverhältnis ändert sich mit steigender Konzentration zugunsten der unteren Stufe. Die Gesamtwellenhöhe gehorcht auch bei Aufspaltung der *Ilkovič*-Gleichung und entspricht einem Vierelektronenübergang, wie Stufenhöhenvergleiche mit Erdalkalimetallionen und mikrocoulometrische Dauerelektrolysen ergaben.

Zinn(II)chlorid: Der Übergang in den Grenzstrom ist nur bei $c < 0,2$ mM/l gut auswertbar. Dauerelektrolysen geben keine brauchbaren n -Werte, aber I_D -Wert-Vergleiche mit Erdalkalimetallionen und SnCl_4 (s. oben) zeigen die Zweielektronenreduktion $\text{Sn(II)}-\text{Sn(0)}$.

Eisen(III)-, Kobalt(II)- und Nickel(II)perchlorat: Der diffusionsbedingte Grenzstrom wurde im Bereich von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ M/l auf Grund der $i-c$ - bzw. $i-\sqrt{h}$ -Diagramme und der Temperaturkoeffizienten der Stufenhöhen (Tab. 1) nachgewiesen. Stufenhöhenvergleiche mit Erdalkalimetallionen¹ zeigen für Fe^{3+} einen Drei-, für Co^{2+} und Ni^{2+} jeweils einen Zweielektronenvorgang an. Potentiostatische Elektrolysen in kleinen Volumina ergaben für Fe^{3+} Werte zwischen 2 und 3,5, was auf die wechselnde Stufenausbildung bei der Messung gegen Bodenquecksilber zurückzuführen ist. Im Verlauf der Dauerelektrolyse tritt nämlich am Grenzstrombeginn ein Maximum auf, das eine exakte Auswertung unmöglich macht. Co^{2+} gibt bis zu $c \sim 1,0$ mM/l eine regelmäßige Welle, die

bei höherer Konzentration durch ein Maximum erster Art bei $-0,85$ V am Grenzstrombeginn verzerrt wird (Abb. 4); dieses Maximum verschwindet oberhalb 40° . Ni^{2+} zeigt ebenfalls am Grenzstrombeginn bei $-1,25$ V ein niedriges Maximum 2. Art. Eisen(III)chlorid ist in PDC polarographisch inaktiv und zeigt keine Reduktionswelle.

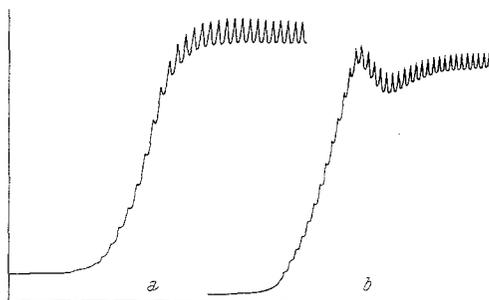


Abb. 4. Kobalt(II)perchlorat:
a) $c = 1,25$ mM/l; b) $c = 1,80$ mM/l

Kupfer(II)perchlorat:

bis zu $c \sim 0,6$ mM/l findet man eine regelmäßige Welle, auf der bei höheren Konzentrationen ein Maximum erster Art sichtbar wird. Über $1,7$ mM/l verdeckt dieses Maximum einen weiten Bereich des Grenzstromes und verhindert eine genaue Auswertung der Stufen; ab $0,6$ mM/l verschiebt sich auch das Halbwellen-

potential zu negativeren Werten. Der diffusionsbedingte Grenzstrom wurde von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $1,5 \cdot 10^{-3}$ M/l nachgewiesen. Auf Grund der Diffusionsstromkonstanten (Tab. 1) handelt es sich um einen Zweielektronenübergang.

Tabelle 1. Polarographische Daten einiger Perchlorate und Chloride in PDC, 0,1M-Lösung von Et_4NClO_4

Untersuchte Verbindung	$E_{1/2}^*$ [V]	log. Anal. [V]	Temperaturkoeffizient von $E_{1/2}$ [mV/°C]	I_D	$D \cdot 10^6$ [cm ² · sec ⁻¹]	Temperaturkoeffizient von i_D [%/°C]	bei Konz. [mM/l]
$\text{TlClO}_4 \cdot \text{aq}$	-0,24	0,058	0,6	1,25	4,28	1,0	0,1—2,0
AlCl_3	-1,08	0,168	3,9	—	—	1,4	1,5
SnCl_2	-1,32	0,175	3,7	1,31	1,17	1,3	0,1—2,0
SnCl_4	-1,30	0,055	3,6	3,18	1,69	1,4	0,1—2,0
$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{aq}$	-0,93	0,095	5,4	2,42	1,78	1,5	0,1—2,0
$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{aq}$	-0,73	0,064	4,8	1,30	1,15	1,7	0,1—2,0
$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{aq}$	-0,91	0,132	4,1	1,41	1,36	1,9	0,1—2,0
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{aq}$	+0,18	0,055	2,8	1,60	1,76	1,5	0,1—0,6
$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{aq}$	-0,54	0,042	1,7	1,38	1,31	1,7	0,1—2,0
$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{aq}$	-0,11	0,042	3,2	1,47	1,48	2,0	0,1—2,0

* Gegen gesätt. wäfr. Kalomelektrode.

Zink(II)perchlorat: Am Beginn des Grenzstroms zeigt sich ein kleines Maximum, das sich mit der Quecksilberhöhe und Temperatur ändert: es verschwindet oberhalb 38° oder unter 60 cm Hg-Höhe. Von $c \sim 1 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-3} M/l$ ist der Grenzstrom diffusionsbedingt. Der Zweielektronenvorgang ergibt sich aus Stufenhöhenvergleichen mit Erdalkalimetallionen (Tab. 1).

Cadmium(II)perchlorat: Man findet eine maxima- und verzerrungsfreie Welle mit diffusionsbedingtem Grenzstrom im untersuchten Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-3} M/l$. Die zweielektronige Reduktion wurde aus Dauerelektrolysen sowie auf Grund des I_D -Wertes gefolgert.

Diskussion

Thallium(I)verbindungen verhalten sich auch bei der Reduktion an der Quecksilbertropfelektrode in *PDC* ähnlich wie Alkalimetallverbindungen. Tl^+ gibt eine reversible Einelektronenreduktion zum Amalgam und für I_D und D werden trotz des großen Ionenradius relativ hohe Werte erhalten, die mit denen von Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ und Cs^+ vergleichbar sind.

Die Ergebnisse bei $AlCl_3$ sind wegen der Instabilität der Lösungen schwierig zu interpretieren, es dürfte sich um den Gesamtvorgang $Al(III) \rightarrow Al(0)$ handeln; bei Anwesenheit von Wasser zeigt sich eine Nachwelle, die durch die Adsorption der oxydierten Form am Quecksilbertropfen zustande kommt. Im Verband des $AlCl_3$ dürften Cl-Atome durch OH-Gruppen ersetzt worden sein, wodurch ein adsorbierbares Depolarisatormolekül entstanden ist.

$SnCl_4$ und $SnCl_2$ werden direkt zur nullwertigen Form reduziert; die Vorgänge $Sn(IV) \rightarrow Sn(0)$ bzw. $Sn(II) \rightarrow Sn(0)$ laufen fast bei demselben Potential ab. Berücksichtigt man die relativ schwachen Donoreigenschaften von *PDC*²⁷, so kann sowohl bei $AlCl_3$ als auch bei $SnCl_4$ und $SnCl_2$ die Reduktion von Chlorokomplexen angenommen werden, da *PDC* die Cl-Atome der Chloride kaum quantitativ austauscht. Bei $FeCl_3$ scheint überhaupt kein Austausch zu erfolgen; es verbleibt das ungeladene Molekül, das im erzielbaren Potentialbereich nicht reduziert werden kann, in Lösung.

Die Ionen der untersuchten Übergangsmetalle unterliegen einer direkten Reduktion zum Metall; die Elektrodenprozesse sind $Fe(III) \rightarrow Fe(0)$, $Co(II) \rightarrow Co(0)$, $Ni(II) \rightarrow Ni(0)$, $Cu(II) \rightarrow Cu(0)$, $Zn(II) \rightarrow Zn(0)$, und $Cd(II) \rightarrow Cd(0)$.

Die polarographische Reduktion der untersuchten Verbindungen verläuft mit Ausnahme von $Tl(I) \rightarrow Tl(0)$ in *PDC* irreversibel.

²⁷ V. Gutmann und E. Wychera, Inorg. Nucl. Chem. Letters 2, 257 (1966).

Auf Grund der Gültigkeit der *Ilkovič*-Gleichung über einen weiten Konzentrationsbereich (mit Ausnahme von AlCl_3) ist die analytische Anwendbarkeit der aufgefundenen Reduktionsstufen gegeben. Beispielsweise erscheint auf Grund der Lage der Halbwellenpotentiale eine Simultanbestimmung von Cu^{2+} , Cd^{2+} , Tl^+ , Zn^{2+} , Co^{2+} und Fe^{3+} durchaus möglich.

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