

Polarographische Untersuchungen in Äthylensulfit

Von

V. Gutmann und O. Duschek

Aus dem Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule Wien

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 5. März 1969)

Es wird das polarographische und oszillographische Verhalten der Perchlorate von Tl(I), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) sowie von Bisbiphenylchrom(I)jodid in 0,1*m*-[(C₂H₅)₄N]ClO₄-Lösung von wasserfr. Äthylensulfit beschrieben. Die Art der Grenzströme, die Diffusionskoeffizienten, die Diffusionsstromkonstanten, die Halbwellenpotentiale gegen die gesätt. wäfr. Kalomelelektrode und ihre Temperaturabhängigkeit, die Reversibilität bzw. Irreversibilität der elektrochemischen Vorgänge sowie der Einfluß geringer Wassermengen werden angegeben.

Polarography in Ethylene Sulphite

The polarographic and oscillographic behaviour of Tl(I), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) as well as of Bisbiphenylchromium(I)iodide is described in 0,1*m*-[(C₂H₅)₄N]ClO₄-solutions in anhydrous ethylene sulphite. The nature of the limiting currents, the diffusion coefficients, the diffusion current constants, the half wave potentials vs. an aqueous saturated calomel electrode and the temperature dependence, the reversibility or irreversibility of the electrochemical processes and the influence of small amounts of water have been determined.

Einleitung

Vor kurzem wurde gezeigt, daß Äthylensulfit für koordinationschemische Umsetzungen ein gutes Lösungsmittel ist^{1, 2}. Es hat eine

¹ V. Gutmann und A. Scherhauer, Mh. Chem. **99**, 1686 (1968).

² V. Gutmann und A. Scherhauer, Inorg. Chim. Acta **2**, 325 (1968).

mittlere Donorzahl und relativ hohe Dielektrizitätskonstante³ und läßt sich leicht in hoher Reinheit gewinnen.

Der Unterschied der polarographischen Halbwellenpotentiale eines Kations in verschiedenen Lösungsmitteln wird bestimmt:

- a) durch die freie Solvatationsenthalpie des Ions,
- b) durch Komplexierung mit anderen Liganden,
- c) durch die Ionenassoziation der elektroaktiven Formen und des Leitsalzes,
- d) durch die Aktivitätskoeffizienten der elektroaktiven Formen und des Leitsalzes.

Einfluß (b) wird durch Verwendung eines Perchlorates als Leitsalz sehr verringert, (c) und (d) treten in Lösungsmitteln höherer Dielektrizitätskonstante stark zurück. Die Lage des Halbwellenpotentials in einem Solvens mittlerer oder hoher Dielektrizitätskonstante hängt demnach bei geeignetem Leitsalz in erster Linie von der freien Solvatationsenthalpie ab⁴. $E_{1/2}$ wird mit zunehmender Donorzahl des Lösungsmittels^{5, 6} zu negativeren Potentialen verschoben^{4, 6}. Diese Beziehung wurde bisher vor allem an den Ionen der Alkalimetalle⁷, Erdalkalimetalle⁸ und der Lanthanoide⁹ in Lösungsmitteln mittlerer und hoher Donorzahl bestätigt. Die Untersuchung in Äthylensulfid sollte an Ionen erfolgen, für welche vergleichbare Daten¹⁰ in einigen anderen Lösungsmitteln vorliegen, wie Thallium(I), Kupfer(II), Zink(II), Cadmium(II), Mangan(II), Kobalt(II), Nickel(II). Zum Vergleich der Halbwellenpotentiale in verschiedenen Lösungsmitteln wurde als Bezugsion Bisbiphenylchrom(I)-jodid¹¹⁻¹³ herangezogen.

Experimenteller Teil

Verwendet wurden: ein Polariter PO 4 b der Fa. Radiometer, Kopenhagen, ein Umschalter nach Kalousek und Rálek¹⁴, eine Philips Meßbrücke

³ V. Gutmann und A. Scherhaufer, Mh. Chem. **99**, 335 (1968).

⁴ V. Gutmann, G. Peychal-Heiling und M. Michlmayr, Inorg. Nucl. Chem. Letters **3**, 501 (1967).

⁵ V. Gutmann und E. Wychera, Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 257 (1966).

⁶ V. Gutmann, „Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions“, Wien-New York: Springer-Verlag, 1968.

⁷ V. Gutmann, M. Michlmayr und G. Peychal-Heiling, Anal. Chem. **40**, 619 (1968).

⁸ V. Gutmann, M. Michlmayr und G. Peychal-Heiling, J. Electroanal. Chem. **17**, 153 (1968).

⁹ V. Gutmann und G. Peychal-Heiling, Z. analyt. Chem., im Druck.

¹⁰ V. Gutmann und R. Schmid, wird demnächst veröffentlicht.

¹¹ A. A. Vlček, Z. anorg. allgem. Chem. **304**, 119 (1960).

¹² H. P. Schroer und A. A. Vlček, Z. anorg. allgem. Chem. **334**, 205 (1964).

¹³ A. Rusina und H. P. Schroer, Coll. Czech. Chem. Comm. **31**, 2600 (1966).

¹⁴ M. Kalousek und M. Rálek, Coll. Czech. Chem. Comm. **19**, 1099 (1954).

GM 4144, Kapillaren der Fa. Sargent, Chicago, 21 cm lang, Tropfzeit zwischen 6 und 12 sec; für die oszillographischen Untersuchungen nach *Heyrovský* und *Forejt* ein Polaroscop P 576 der Fa. Křížik, Prag, und eine strömende Quecksilberelektrode¹⁵ und für die Messungen an der hängenden Quecksilberlektrode eine Anordnung nach *Gerischer*¹⁶. Die polarographischen Untersuchungen an der Quecksilbertropfelektrode und der hängenden Quecksilbertropfenelektrode erfolgten in einer bewährten Diaphragmazelle¹⁷ gegen eine gesätt. wäbr. Kalomelektrode. Die Zelle bei Verwendung der strömenden Quecksilberelektrode wurde vor kurzem beschrieben¹⁸.

Äthylensulfit wurde aus Äthylenglykol und Thionylchlorid hergestellt¹⁹ und unter N₂ bei 10 Torr über eine 90 cm lange Vigreux-Kolonne mit einem Rücklaufverhältnis 1 : 25 fraktioniert. Nach dreimaliger Fraktionierung war das Produkt polarographisch rein.

Die Grundlösung mit Tetraäthylammoniumperchlorat wurde wie in anderen Lösungsmitteln hergestellt⁷. Der Meßbereich der 0,1*m*-Grundlösung erstreckt sich von + 0,65 V bis - 1,9 V an der Quecksilbertropfelektrode, von + 0,57 V bis - 2,13 V an der strömenden Quecksilberelektrode. Die Wasserbestimmung nach *Karl Fischer* ergab einen Gehalt von $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l.

Bisbiphenylchrom(I)jodid wurde, wie vor kurzem beschrieben⁹, hergestellt. Die Entwässerung der Perchlorate erfolgte mit 2,2-Dimethoxypropan²⁰ und nachfolgendem mehrmaligem Eindampfen mit Äthylensulfit. Die Bestimmung der Konzentration der Lösungen in Äthylensulfit erfolgte durch komplexometrische Titration in wäbr. Lösung.

Alle Messungen erfolgten bei 25°. Die Oszillogramme wurden, wie beschrieben¹⁸, ausgewertet. Als Eichsubstanzen für die Festlegung des oszillographischen Potentialbereichs (Abb. 5b) dienten TiClO₄ ($E_{1/2} = - 0,26$ V) und Bisbiphenylchrom(I)jodid ($E_{1/2} = - 0,73$ V).

Ergebnisse

Die Ergebnisse mit Tetraäthylammoniumperchlorat als Leitsalz sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Thallium(I): $E_{1/2} = - 0,26$ V, reversibel auf Grund der logarithmischen Analyse, des *Kalousek*-Polarogramms, des „anodic stripping“-Polarogramms und der Oszillographie. Temperaturabhängigkeit zwischen 20 und 40° 0,8 mV/Grad. Grenzstrom von $c = 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$ proportional der Konzentration, lineare Beziehung i vs. \sqrt{h} .

Kupfer(II): Die Welle bei + 0,41 V ist durch einen schwach irreversiblen Zweielektronenvorgang bedingt. Bei $c > 2,5 \cdot 10^{-4}$ tritt am Grenzstrombeginn ein Maximum erster Art auf, dessen Höhe mit steigender Konzentration zunimmt. Bei höherer $c_{Cu^{2+}}$ wird ein Maximum 2. Art

¹⁵ *H. Woggon* und *J. Spranger*, Chem. Zvesti **16**, 250 (1962).

¹⁶ *H. Gerischer*, Z. physik. Chem. **202**, 302 (1953).

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

¹⁸ *G. Gritzner*, *V. Gutmann* und *R. Schmid*, Electrochim. Acta **13**, 919 (1968).

¹⁹ *W. W. Carlson* und *L. H. Cretcher*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1952 (1947).

²⁰ *K. Starke*, Inorg. Nucl. Chem. **11**, 77 (1959).

Tabelle 1. Meßergebnisse in Äthylensulfid mit $[(C_2H_5)_4N][ClO_4]$ als Leitsalz

	$E_{1/2}$ gegen GKE bei 25° (V)	$E_{1/2}$ gegen $(Ph-Ph)_2Cr(I)$ (V)	Temperatur- abhängigk. von $E_{1/2}$ (mV/°C)	log. Analyse $tg \beta$ (V)	I_D	$D \cdot 10^6$ (cm ² sec ⁻¹)	Temp.-Ab- hängigk. von I_D (%/°C)	„anodic- stripping“ Spitzen- pot. (V)	Oszillo- graphie, Einschn.- Pot. (V)
Tl(I)	- 0,26	+ 0,47	0,8	0,059	1,16	3,64	1,1	- 0,20	- 0,26
Cu(II)	+ 0,41	+ 1,14	1,6	0,035	2,15	3,16	0,9	- 0,40	- 0,65
Zn(II)	- 0,63	+ 0,10	3,5	0,087	1,99	2,70	1,2	-	- 0,76
Cd(II)	- 0,21	+ 0,52	2,5	0,037	2,00	2,70	1,0	- 0,03	- 0,24 ^k
Mn(II)	- 1,19	- 0,46	2,1	0,029	2,01	2,73	1,1	-	- 0,22 ^a
*	- 0,91	- 0,18	5,0	0,112	-	-	0,6	-	- 1,20
Co(II)	- 0,97	+ 0,06	3,8	0,062	1,98	2,68	1,1	-	- 1,00
Ni(II)	- 0,60 ^{**}	+ 0,13 ^{**}	4,5	0,098	1,70	1,96	1,4	-	- 1,18
$(Ph-Ph)_2Cr(I)$	- 0,73	0,00	1,1	0,061	0,98	2,80	0,9	-	- 0,73

* Adsorptionswelle

** $c = 0,3$ mM/l

k kathodisch

a anodisch

beobachtet, so daß eine genaue Ausmessung der Stufe nicht mehr möglich ist. Von $c = 7 \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-3} ist die Stufenhöhe eine lineare Funktion der Konzentration. 0,5% Wasser unterdrücken die Maxima; bei 3% Wasser liegt $E_{1/2}$ bei $+0,25$ V.

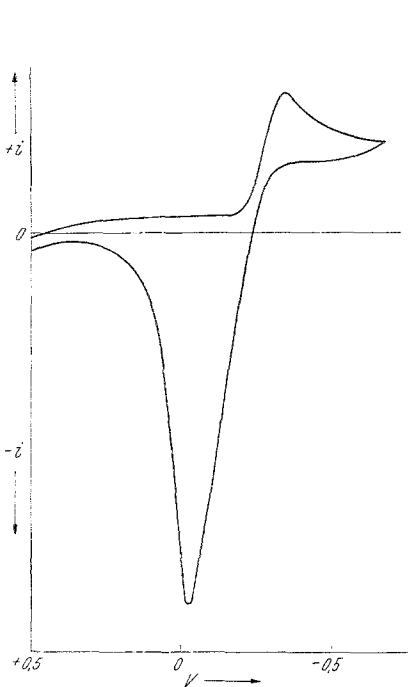


Abb. 1.

Abb. 1. „Anodic stripping“-Polarogramm von Cd(II) in ES an der hängenden Quecksilbertropfenelektrode

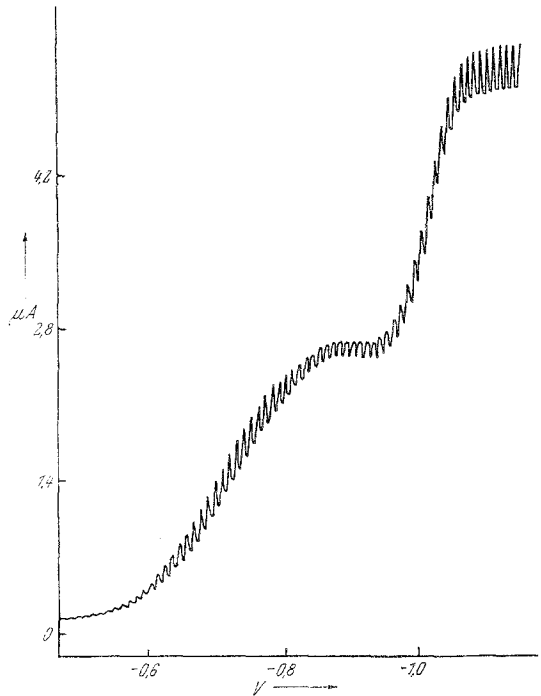


Abb. 2.

Abb. 2. Polarogramm von Mn(II) in ES bei $c = 2,05 \cdot 10^{-3}$ Mol/l

Zink(II): Die Welle bei $-0,63$ V ist stark irreversibel, aus der logarithmischen Analyse ergibt sich für die Steigung ein Wert von $0,087$ V, auch die Temperaturabhängigkeit ($+3,5$ mV/Grad) zeigt Irreversibilität des Elektrodenvorganges an, ebenso wie die Überprüfung mit dem *Kalousek*-Schalter. Die Welle ist leicht verzerrt, der Grenzstrom diffusionsbedingt; sein Temperaturkoeffizient beträgt $1,2\%$ /Grad. Hingegen zeigen die oszillopolarographischen dE/dt vs. E -Kurven bei $-0,76$ V reversible Einschnitte. Bei 3% Wasser ist $E_{1/2} = -0,95$ V.

Cadmium(II): $E_{1/2} = -0,21$ V, schwach irreversibler Elektrodenprozeß auf Grund der logarithmischen Analyse (Steigung $0,037$ V) sowie auf Grund des Polarogramms mit dem *Kalousek*-Schalter und mit dem

hängenden Tropfen (Abb. 1). Die *Ilkovič*-Gleichung ist erfüllt. Bei $c > 1,5 \cdot 10^{-3}$ tritt ein scharfes Maximum erster Art auf. 3% Wasser

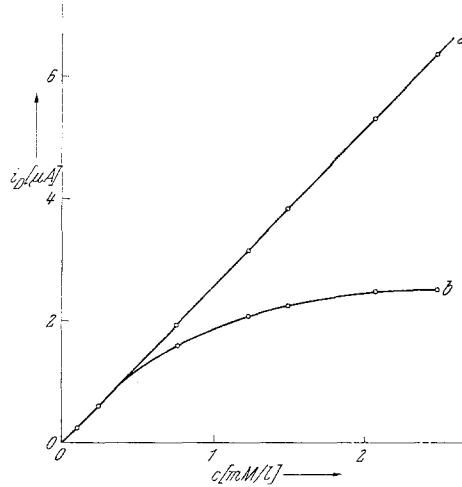


Abb. 3. Abhängigkeit des Grenzstromes von der Mn(II)-Konzentration. a) Gesamtwelle; b) Adsorptionswelle

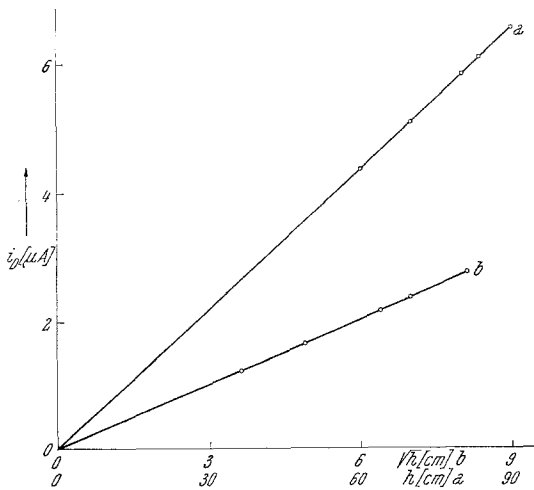


Abb. 4. Abhängigkeit des Grenzstromes von Mn(II) in *ES* von der Quecksilberhöhe. a) Gesamtwelle; b) Adsorptionswelle

verschieben $E_{1/2}$ nach $-0,35$ V. Bei der Oszillographie liegt der kathodische Einschnitt bei $-0,24$ V und der anodische Einschnitt bei $-0,22$ V (Abb. 5c).

Mangan(II): Bei $c > 10^{-4}$ erscheint eine sehr flache Welle mit $E_{1/2} = -0,91$ V, welche mit zunehmender Konzentration im oberen Teil mehr und mehr verzerrt wird. Bei $c > 4 \cdot 10^{-4}$ treten zwei Wellen auf (Abb. 2). Für die Gesamtwellen wird von $c = 10^{-4}$ bis $2,5 \cdot 10^{-3}$ die *Ilković*-Gleichung erfüllt (Abb. 3); zwischen Gesamtstufenhöhe und der Wurzel aus der Quecksilberhöhe besteht linearer Zusammenhang (Abb. 4). Die Vorwelle hingegen zeigt keine Proportionalität zwischen Stufenhöhe und Konzentration (der Grenzstrom nähert sich einem Grenzwert, bei $c = 1,5 \cdot 10^{-3}$ ist $i = 2,25 \mu\text{A}$, bei $c = 2,5 \cdot 10^{-3}$ ist $i = 2,50 \mu\text{A}$), die Stufenhöhe weist lineare Abhängigkeit von der Quecksilberhöhe auf. Die logarithmische Analyse liefert für die Vorwelle eine Steigung von 0,112 V, für die zweite Welle bei $-1,19$ V eine Steigung von 0,029 V. Auch unter Verwendung des *Kalousek*-Schalters erweist sich die Vorwelle als irreversibel, die zweite Welle als reversibel. Bei der Vorwelle handelt es sich um eine Adsorptionswelle. Die Oszillogramme zeigen reversible Einschnitte bei $-1,2$ V (Abb. 5d). Adsorptionserscheinungen werden hierbei nicht beobachtet. Durch Wasserzusatz wird die reversible Welle schwach irreversibel und gegen negativere Werte verschoben. Bei 3% Wasser liegt das Halbwellenpotential bei $-1,28$ V. Die Adsorptionswelle ist bei Gegenwart von 1,5% Wasser nicht mehr vorhanden.

Kobalt(II): $E_{1/2} = -0,67$ V mit im oberen Teil leicht verzerrter Welle. Die logarithmische Analyse gibt eine Steigung von 62 mV. Der Temperaturkoeffizient von $E_{1/2}$ (3,8 mV/Grad) sowie das Verhalten mit dem *Kalousek*-Umschalter bestätigen das Vorliegen eines irreversiblen Abscheidungs Vorganges. Stufenhöhenvergleiche zeigen einen Zweielektronenprozeß an. Der Grenzstrom ist von $c = 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ diffusionsbedingt. Bei der Oszillographie werden unscharfe Einschnitte bei $-1,00$ V beobachtet. Wasserzusatz bedingt am Grenzstrombeginn ein schwaches Maximum erster Art, 3% Wasser verschieben $E_{1/2}$ nach $-0,98$ V, die Stufenhöhe wird dabei nur unbedeutend größer.

Nickel(II): Die stark irreversible Welle ist im oberen Teil verzerrt, die logarithmische Analyse zeigt zwei Kurvenäste mit einer

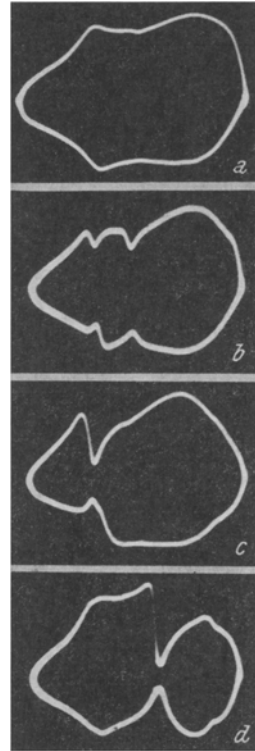


Abb. 5. Oszillographische dE/dt vs. E -Kurven. a) Grundelektrolyt; b) Eichionen: Thallium(I) + Bisbiphenylchrom(I)-jodid; c) Cadmium(II); d) Mangan(II)

Steigung von 98 mV und 150 mV. $E_{1/2}$ ist konzentrationsabhängig.

Tabelle 2. Konzentrationsabhängigkeit der Ni-Welle

c [Mol/l]	$E_{1/2}$ [V]
$1,6 \cdot 10^{-4}$	— 0,59
$4,6 \cdot 10^{-4}$	— 0,61
$8,0 \cdot 10^{-4}$	— 0,64
$1,2 \cdot 10^{-3}$	— 0,66
$2,0 \cdot 10^{-3}$	— 0,68

Temperaturerhöhung bewirkt Verschiebung des Halbwellenpotentials um 4,5 mV/Grad gegen positivere Werte. Auf Grund von Stufenhöhenvergleichen kann ein Zweielektronenprozeß angenommen werden. Die *Ilković*-Gleichung wird erfüllt, die i vs. \sqrt{h} -Beziehung ist linear. Die oszillopolarographischen Einschnittpotentiale liegen bei $c = 2 \cdot 10^{-3}$ bei — 1,18 V und zeigen reversible Abscheidung an der strömenden Quecksilberelektrode. Wasser führt zur Ausbildung von Maxima erster und zweiter Art. $E_{1/2}$ liegt bei einer Depolarisatorkonzentration von $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l und 3% Wasser bei — 0,91 V.

Bisbiphenylchrom(I)jodid: zeigt eine zweistufige anodische Welle (Jodid) und eine regelmäßige kathodische Welle mit $E_{1/2} = -0,73$ V. Die logarithmische Analyse gibt eine Steigung von 0,061, die Temperaturabhängigkeit des Halbwellenpotentials beträgt 1,1 mV/Grad und auch die Ergebnisse mit dem *Kalousek*-Schalter zeigen einen reversiblen Elektrodenprozeß an. Der Grenzstrom erweist sich als Diffusionsstrom. Von $c = 10^{-4}$ bis $c = 2 \cdot 10^{-3}$ besteht Linearität zwischen Stufenhöhe und Konzentration sowie zwischen Stufenhöhe und \sqrt{h} . Das Oszillopolarogramm weist reversible Einschnitte an zwei Potentialstellen auf, dasjenige bei — 0,73 V ist durch Bisbiphenylchrom(I) verursacht. 3% Wasser ergaben die nur sehr geringfügige Verschiebung des Halbwellenpotentials um 4 mV.

Diskussion

Thallium(I), Bisbiphenylchrom(I) und Mangan(II) werden sowohl an der tropfenden als auch an der strömenden Quecksilberelektrode in reversiblen Elektrodenreaktionen, Cadmium(II) und Kupfer(II) teilweise reversibel entladen, Zink(II), Kobalt(II) und Nickel(II) werden an der Quecksilbertropfelektrode irreversibel zu den Metallen reduziert.

Die Ergebnisse der Gleich- und Wechselstrompolarographie scheinen sich teilweise zu widersprechen. Bei ersterer zeigen die Kurven von Cu(II), Zn(II), Co(II) und Ni(II) Irreversibilität an, während sie oszillopolaro-

graphisch reversibel sind. Dies kann auf einem der Durchtrittsreaktion nachgelagerten Inaktivierungsvorgang des primären Reduktionsproduktes beruhen. Die Oxydation des Sekundärproduktes erfolgt dann bei positiveren Potentialen. Da diese Inaktivierung bei der Oszillographie, wo mit einer Frequenz von 50 Hz umgepolt wird, nicht feststellbar ist, muß es sich um einen relativ langsamen Vorgang handeln⁷.

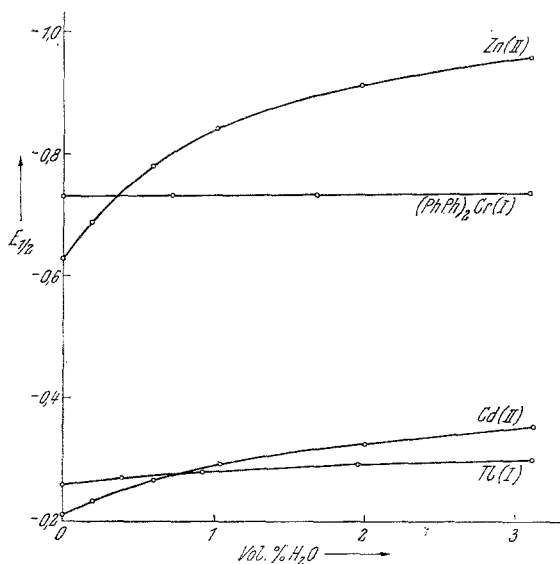


Abb. 6. Wassereinfluß auf das Halbwellenpotential von Zn(II), (PhPh)₂Cr(I), Cd(II) und Tl(I) in ES

Die Zahl der am Reduktionsprozeß beteiligten Elektronen ergab sich aus mikrocoloumetrischen Messungen, aus Stufenhöhenvergleichen und der logarithmischen Analyse. Für Tl(I), Cu(II) und Cd(II) wurde der Übergang in die Oxydationsstufe null direkt durch „anodic stripping“ an der stationären Elektrode festgestellt. Bei Zink wird durch „anodic stripping“ die Amalgambildung nicht erkennbar. Als Ursache kommt eine der Amalgambildung nachfolgende Inaktivierungsreaktion in Betracht, wodurch die Oxydation des Reduktionsproduktes verhindert wird.

Die Grenzströme der untersuchten Wellen sind diffusionsbedingt. Lediglich bei Mn(II) tritt eine adsorptionsbedingte Vorwelle auf, der Gesamtgrenzstrom ist jedoch ein Diffusionsstrom; die Vorwelle verschwindet bei Gegenwart von Wasser.

Wasser verschiebt die Halbwellenpotentiale zu negativeren Werten (Abb. 6), da die entstehenden Hydrate stabiler und daher schwerer

reduzierbar sind als die entsprechenden Äthylensulfit-Solvate. Gleichzeitig verschwinden die bei Abwesenheit von Wasser auftretenden Maxima erster Art bei Kupfer(II) und Cadmium(II). Andererseits treten Maxima bei Kobalt(II) und Nickel(II) erst nach Wasserzusatz auf. Die Stufe von Bisbiphenylchrom(I) wird durch einen Wassergehalt bis zu 3% nicht verändert (ideal für ein Bezugsion²¹); die Tl(I)-Welle wird unter diesen Bedingungen nur wenig zu negativeren Potentialen, die Zn(II)-Welle jedoch stark verschoben. Die unterschiedliche Wirkung des Wassers beruht auf der unterschiedlichen Hydratisierungstendenz der Ionen. Der relativ starke Einfluß des Wassers steht mit seiner höheren Donorzahl im Einklang.

Die Halbwellenpotentiale wurden auf die Bisbiphenylchrom(I)jodidwelle umgerechnet, um einen Vergleich mit den Halbwellenpotentialen in Lösungsmitteln verschiedener Donorzahlen zu ermöglichen¹⁰.

²¹ R. Takahashi, *Talanta* [London-New York] **12**, 1211 (1965).