

## Das polarographische Verhalten von Europium in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und Leitsalz

Von

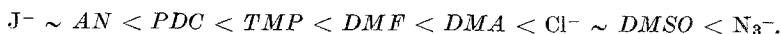
V. Gutmann und G. Peychal-Heiling

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

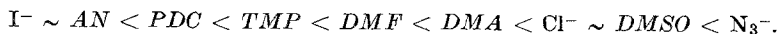
(Eingegangen am 21. Mai 1969)

Polarographische Untersuchungen von Europium(III)perchlorat wurden in Acetonitril, Propandiol-1,2-carbonat, Trimethylphosphat, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid und Dimethylsulfoxid mit verschiedenen Leitsalzen ausgeführt. Die  $E_{1/2}$ , Diffusionskoeffizienten, Diffusionsstromkonstanten und die Reversibilität oder Irreversibilität der elektrochemischen Vorgänge werden angegeben. Auch bei Verwendung der Leitsalze mit komplexierenden Anionen wurde eine lineare Beziehung zwischen  $E_{1/2}$  der Europiumwelle Eu(III)—Eu(II) und der Donorzahl des Lösungsmittels gefunden. Die Reihung der untersuchten Anionen in der Donorzahlreihung der Lösungsmittel lautet:



### *Dependence of the Polarographic Behaviour of Europium from Solvent and Supporting Electrolyte*

Polarographic investigations on europium(III)perchlorate were carried out in acetonitrile, propanediol-1,2-carbonate, trimethylphosphate, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide and dimethyl sulfoxide.  $E_{1/2}$ , the diffusion coefficients, the diffusion current constants and the reversibility or irreversibility of the electrochemical reactions are given. A linear relationship was found between  $E_{1/2}$  for the wave Eu(III)—Eu(II) and the donor number of the solvent investigated even when the supporting electrolyte contained a complexing anion. The donor strength of the anions and that of the solvent molecules increases in the following order:



### Einleitung

Bei der Untersuchung der Halbwellenpotentiale der Alkali- und Erdalkalimetallionen ergab sich, daß  $E_{1/2}$  mit steigender Donorzahl des Lösungsmittels negativer wird<sup>1</sup>. Das Verhalten der Ionen der Lanthanoide in Propandiol-1,2-carbonat<sup>2</sup> und in N,N-Dimethylacetamid<sup>3</sup> bestätigt diese Aussage. Für Halbwellenpotentialvergleiche müssen die meßtechnisch bedingten (die  $E_{1/2}$  werden gegen eine *GKE* gemessen) Diffusionspotentiale eliminiert werden; dies ist mit der Methode des „Bezugsions“<sup>4</sup> möglich, welches in allen Lösungsmitteln praktisch unsolvatisiert vorliegen soll<sup>4</sup>. Als solches wurde das Bisbiphenylchrom(I)ion verwendet, welches in den bisher untersuchten Lösungsmitteln jeweils eine reversible Welle gibt<sup>5-7</sup>.

*Gutmann* und *Mayer*<sup>8</sup> haben auf Grund von spektrophotometrischen Gleichgewichtsuntersuchungen an Vanadylacetylacetonat-Komplexen die Donorzahl für einige Halogenid- und Pseudohalogenidionen abgeschätzt:  $J^- < Br^- < TMP < DMF \leq Cl^- < DMSO < HMPA \leq Py < NCS^- < N_3^-$ . Da durch Komplexbildung eines Metallions sein Halbwellenpotential gegen negativere Werte verschoben wird<sup>9</sup>, besteht die Möglichkeit, bei Zusatz von Halogenid- bzw. Pseudohalogenidionen zur Depolarisatorlösung aus dem Zusammenhang zwischen der Halbwellenpotentialverschiebung und der Donorzahl der Lösungsmittel auf die Donorzahlen der Anionen zu schließen.

### Experimenteller Teil

Verwendet wurden: ein Polariter PO 4g (Radiometer, Kopenhagen), Kapillaren 21 cm (Sargent, Chicago), Meßanordnung wie beschrieben<sup>10</sup>. Die  $E_{1/2}$  wurden gegen eine *GKE* bei  $25,0 \pm 0,1^\circ$  bestimmt.

Acetonitril (*AN*) wurde mit einem Maximalwassergehalt von  $5 \cdot 10^{-4}$  Mol/l durch wiederholte Destillation über eine verspiegelte Füllkörperkolonne von 1 m Länge bei einem Rücklaufverhältnis von 1:25 erhalten<sup>11</sup>. Propandiol-

<sup>1</sup> *V. Gutmann, G. Peychal-Heiling und M. Michlmayr*, Inorg. Nucl. Chem. Letters **3**, 501 (1967).

<sup>2</sup> *G. Peychal-Heiling und V. Gutmann*, Z. analyt. Chem., im Druck.

<sup>3</sup> *V. Gutmann und G. Peychal-Heiling*, Mh. Chem. **100**, 813 (1969).

<sup>4</sup> *V. A. Pleskov*, Uspekhi Khim. **16**, 254 (1947); Chem. Zbl. **1947**, II, 1645

<sup>5</sup> *A. Rusina und H. P. Schroer*, Coll. Czech. Chem. Comm. **31**, 2600 (1966).

<sup>6</sup> *H. P. Schroer und A. A. Vlček*, Z. anorg. allgem. Chem. **334**, 205 (1964).

<sup>7</sup> *A. A. Vlček*, Z. anorg. allgem. Chem. **304**, 109 (1960).

<sup>8</sup> *V. Gutmann und U. Mayer*, Mh. Chem. **99**, 1383 (1968).

<sup>9</sup> *J. Heyrovský und J. Kůta*, "Principles of Polarography", Publ. House of Czech. Academy of Science, Prag 1965.

<sup>10</sup> *V. Gutmann, M. Michlmayr und G. Peychal-Heiling*, Anal. Chem. **40**, 619 (1968).

<sup>11</sup> *J. F. Coetzee, G. P. Cunningham, D. K. McGuire und G. R. Padmanabhan*, Anal. Chem. **34**, 1139 (1962).

1,2-carbonat (*PDC*) wurde in bekannter Weise gereinigt<sup>12</sup>. Trimethylphosphat (*TMP*) wurde über  $\text{CaH}_2$  10 Stdn. im Vak. ( $\text{Sdp}_{0,5} = 41^\circ$ ) unter Rückfluß gekocht und über eine 80 cm lange *Vigreux*-Kolonne mit einem Rücklaufverhältnis von 1:25 fraktioniert. Maximalwassergehalt von  $1 \cdot 10^{-3}$  Mol/l (nach *Karl Fischer*). N,N-Dimethylformamid (*DMF*), N,N-Dimethylacetamid (*DMA*) und Dimethylsulfoxid (*DMSO*) wurden nach bewährten Methoden gereinigt<sup>10, 13</sup>.

Tetraäthylammoniumperchlorat wurde nach *Kolthoff* und *Coetzee* hergestellt<sup>14</sup>. Tetraäthylammoniumjodid und Tetraäthylammoniumchlorid wurden in Aceton gelöst und mit absol. Äther ausgefällt. Nach zweimaliger Wiederholung wurden die Kristalle im Ölpumpenvak. bei  $50^\circ$  vom anhaftenden Fällungsmittel befreit. Tetraäthylammoniumazid, erhalten durch Neutralisation von  $\text{HN}_3$  mit *Et*<sub>4</sub>*NOH* wurde zweimal in Aceton gelöst, mit absol. Äther gefällt und bei  $50^\circ$  im Ölpumpenvak. von den Solvensresten befreit.

Als Grundlösungen dienen in der Regel 0,1*M*-Lösungen; für *Et*<sub>4</sub>*NCl* waren die Lösungen in *TMP* und *DMA* etwas verdünnter. Die Verwendungsbereiche der verschiedenen Grundlösungen sind in Tab. 1 angegeben.

Bisbiphenylchrom(I)jodid wurde nach den Angaben von *Schroer* dargestellt<sup>3</sup>.

Die wasserfr. Perchloratsolatlösungen von Eu(III) wurden durch Umsolvatisieren der kristallwasserhaltigen Verbindungen erhalten. Die Analyse dieser Stammlösungen erfolgte komplexometrisch.

### Ergebnisse

Das Bisbiphenylchrom(I)ion gibt in allen untersuchten Grundlösungen eine reversible Welle entsprechend einem Einelektronenübergang. Auf Grund der *i*—*c*- bzw. *i*— $\sqrt{h}$ -Abhängigkeit ist von  $1 \cdot 10^{-4}$  Mol/l bis  $2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l der diffusionsbedingte Charakter der Wellen gegeben. In Tab. 2 sind die Meßergebnisse zusammengefaßt.

Eu(III) gibt in *AN* in allen untersuchten Grundlösungen zwei diffusionsbedingte Wellen mit einem Stufenhöhenverhältnis von 1:2. Bis auf die positivere Welle in der *Et*<sub>4</sub>*NN*<sub>3</sub>-Grundlösung sind alle Elektrodenvorgänge irreversibel. Das Polarogramm von Eu(III) in *Et*<sub>4</sub>*NJ*-Lösung zeigt eine mit der Jodidwelle des Leitsalzes verschmolzene und daher nicht auswertbare Eu(III)—Eu(II)-Stufe. Bei Zusatz von Europium(III)-perchlorat zur *Et*<sub>4</sub>*NJ*-Grundlösung wird die Lösung sofort leicht gelblich, da  $\text{Eu}^{3+}$  die Jodidionen zu  $\text{J}_2$  oxydiert.

In *PDC* sind in *Et*<sub>4</sub>*NClO*<sub>4</sub>-Grundlösung die Ergebnisse schon beschrieben worden<sup>2</sup>. In *Et*<sub>4</sub>*NJ*-Lösung verhält sich Eu(III) wie in *AN*, d. h., es tritt Jodausscheidung auf und das Polarogramm zeigt eine mit der Jodidwelle verschmierte Eu(III)—Eu(II)-Stufe. In 0,1*M*-*Et*<sub>4</sub>*NN*<sub>3</sub> wurde im gesamten meßbaren Potentialbereich nur eine irreversible Welle erhalten, die der Reduktion Eu(III)—Eu(II) entspricht.

<sup>12</sup> V. Gutmann, M. Kogelnig und M. Michlmayr, Mh. Chem. **99**, 693, 699, 707 (1968).

<sup>13</sup> G. Gritzner, V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **96**, 1056 (1965).

<sup>14</sup> I. M. Kolthoff und J. F. Coetzee, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 870 (1957).

Tabelle 1. Polarographischer Anwendungsbereich verschiedener Grundlösungen (gegen GKE)

Lösungsmittel	Leitsalz 0,1M		$E_{1/2}$ (V)	$tg\alpha$ (V)	$I_D$	$D \cdot 10^5$ $cm^2 \cdot sec^{-1}$	$E_{1/2}$ (V)	$tg\alpha$ (V)	$I_D$	$D \cdot 10^6$ $cm^2 \cdot sec^{-1}$	$E_{1/2}$ (V)	$tg\alpha$ (V)	$I_D$	$D \cdot 10^6$ $cm^2 \cdot sec^{-1}$	$E_{1/2}$ (V)	$tg\alpha$ (V)
	$Et_4NClO_4$	$Et_4NJ$														
AN	+ 0,5 V bis	- 2,8 V	- 0,6 V bis	- 2,8 V	- 0,6 V bis	- 2,8 V	- 0,5 V bis	- 2,8 V	- 0,5 V bis	- 2,8 V	- 0,6 V bis	- 2,8 V	- 0,5 V bis	- 2,8 V	- 0,5 V bis	- 2,8 V
PDC	+ 0,5 V bis	- 2,3 V	- 0,7 V bis	- 2,3 V	- 0,6 V bis	- 2,1 V	- 0,5 V bis	- 2,1 V	- 0,5 V bis	- 2,1 V	- 0,6 V bis	- 2,1 V	- 0,5 V bis	- 2,1 V	- 0,5 V bis	- 2,1 V
TMP	+ 0,4 V bis	- 2,1 V	- 0,6 V bis	- 2,8 V	- 0,6 V bis	- 2,8 V	- 0,5 V bis	- 2,8 V	- 0,5 V bis	- 2,8 V	- 0,6 V bis	- 2,8 V	- 0,5 V bis	- 2,8 V	- 0,5 V bis	- 2,8 V
DMF	+ 0,3 V bis	- 2,8 V	- 0,5 V bis	- 2,8 V	- 0,5 V bis	- 2,8 V	- 0,4 V bis	- 2,8 V	- 0,4 V bis	- 2,8 V	- 0,5 V bis	- 2,8 V	- 0,4 V bis	- 2,8 V	- 0,4 V bis	- 2,8 V
DMA	+ 0,3 V bis	- 2,8 V	- 0,5 V bis	- 2,8 V	- 0,5 V bis	- 2,8 V	- 0,4 V bis	- 2,8 V	- 0,4 V bis	- 2,8 V	- 0,5 V bis	- 2,8 V	- 0,4 V bis	- 2,8 V	- 0,4 V bis	- 2,8 V
DMSO	+ 0,3 V bis	- 2,8 V	- 0,5 V bis	- 2,8 V	- 0,5 V bis	- 2,8 V	- 0,4 V bis	- 2,8 V	- 0,4 V bis	- 2,8 V	- 0,5 V bis	- 2,8 V	- 0,4 V bis	- 2,8 V	- 0,4 V bis	- 2,8 V

Tabelle 2. Messergebnisse an Bisbiphenylchrom(I)jodid

Lösungsmittel	AN		PDC		DMA		DMF		DMSO	
	$E_{1/2}$ (V)	$tg\alpha$ (V)	$I_D$	$D \cdot 10^6$ $cm^2 \cdot sec^{-1}$	$I_D$	$D \cdot 10^6$ $cm^2 \cdot sec^{-1}$	$I_D$	$D \cdot 10^6$ $cm^2 \cdot sec^{-1}$	$I_D$	$D \cdot 10^6$ $cm^2 \cdot sec^{-1}$
Leitsalz	$E_{1/2}$ (V)	$tg\alpha$ (V)	$I_D$	$D \cdot 10^6$ $cm^2 \cdot sec^{-1}$	$I_D$	$D \cdot 10^6$ $cm^2 \cdot sec^{-1}$	$I_D$	$D \cdot 10^6$ $cm^2 \cdot sec^{-1}$	$I_D$	$D \cdot 10^6$ $cm^2 \cdot sec^{-1}$
$Et_4NClO_4$	- 0,73	0,059	2,98	2,43	0,91	2,26	1,57	6,73	1,37	5,11
$Et_4NJ$	- 0,74	0,060	2,96	2,38	1,02	2,84	1,46	5,81	1,16	3,68
$Et_4NCl$	- 0,73	0,060	2,87	2,25	0,88	2,12	1,47	5,9	1,14	3,57
$Et_4NN_3$	- 0,71	0,059	2,60	1,84	0,77	0,059	1,46	5,85	0,97	2,57
$Et_4NClO_4$	- 0,73	0,059	2,98	2,43	0,91	2,26	1,57	6,73	1,37	5,11
$Et_4NJ$	- 0,74	0,060	2,96	2,38	1,02	2,84	1,46	5,81	1,16	3,68
$Et_4NCl$	- 0,73	0,060	2,87	2,25	0,88	2,12	1,47	5,9	1,14	3,57
$Et_4NN_3$	- 0,71	0,059	2,60	1,84	0,77	0,059	1,46	5,85	0,97	2,57

Tabelle 3. Messergebnisse an Europium [die fett gedruckten  $E_{1/2}$ -Werte sind auf Bisbiphenylechrom(I) bezogen]

		Eu(III) — Eu(II)					
Lösungs- mittel	Leitsalz	AN		PDC		TMP	
		$E_{1/2}$ (V)	$I_D$	$E_{1/2}$ (V)	$I_D$	$E_{1/2}$ (V)	$I_D$
		$D \cdot 10^5$ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$	$\text{tg } \alpha$ (V)	$D \cdot 10^6$ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$	$\text{tg } \alpha$ (V)	$D \cdot 10^6$ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$	$\text{tg } \alpha$ (V)
$\text{Et}_4\text{NClO}_4$		+ 0,21	0,091	+ 0,05	0,109	— 0,35	0,064
		+ <b>0,94</b>		+ <b>0,81</b>		+ <b>0,34</b>	
$\text{Et}_4\text{NCl}$		— 0,74	0,090				
		— <b>0,01</b>					
$\text{Et}_4\text{NNO}_3$		— 1,13	0,061	— 1,26	0,104		
		— <b>0,42</b>		— <b>0,49</b>			
		DMSO					
Lösungs- mittel	Leitsalz	DMF		DMA		DMSO	
		$E_{1/2}$ (V)	$I_D$	$E_{1/2}$ (V)	$I_D$	$E_{1/2}$ (V)	$I_D$
		$D \cdot 10^6$ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$	$\text{tg } \alpha$ (V)	$D \cdot 10^6$ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$	$\text{tg } \alpha$ (V)	$D \cdot 10^6$ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$	$\text{tg } \alpha$ (V)
$\text{Et}_4\text{NClO}_4$		— 0,71	0,059	— 0,60	0,060	— 0,85	0,059
		<b>0,00</b>		+ <b>0,08</b>		— <b>0,15</b>	
$\text{Et}_4\text{NJ}$		— 0,72	0,058			— 0,86	0,059
		— <b>0,01</b>				— <b>0,16</b>	
$\text{Et}_4\text{NCl}$		— 0,87	0,068	— 0,90	0,064	— 0,86	0,060
		— <b>0,15</b>		— <b>0,24</b>		— <b>0,16</b>	
$\text{Et}_4\text{NNO}_3$		— 0,96	0,090	— 1,05	0,075	— 0,91	0,058
		— <b>0,30</b>		— <b>0,35</b>		— <b>0,21</b>	

Tabelle 3 (Fortsetzung)

## Eu(II) — Eu(0)

Leitsalz \ Lösungsmittel	AN				PDC			
	$E_{1/2}$ (V)	$I_D$	$D \cdot 10^6$ cm <sup>2</sup> · sec <sup>-1</sup>	tg $\alpha$ (V)	$E_{1/2}$ (V)	$I_D$	$D \cdot 10^6$ cm <sup>2</sup> · sec <sup>-1</sup>	tg $\alpha$ (V)
<i>Et</i> <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	— 1,64 — <b>0,91</b>	3,8	9,86	0,036	— 1,72 — <b>0,96</b>	1,25	1,35	0,041
<i>Et</i> <sub>4</sub> NJ	— 1,64 — <b>0,90</b>	3,56	8,64	0,035	— 1,74 — <b>0,96</b>	1,08	0,789	0,063
<i>Et</i> <sub>4</sub> NCl	— 2,15 — <b>1,41</b>	3,64	9,05	0,133				
<i>Et</i> <sub>4</sub> NN <sub>3</sub>	— 2,08 — <b>1,37</b>	3,62	8,94	0,060				

## Eu(II) — Eu(0)

Leitsalz \ Lösungsmittel	DMF				DMSO			
	$E_{1/2}$ (V)	$I_D$	$D \cdot 10^6$ cm <sup>2</sup> · sec <sup>-1</sup>	tg $\alpha$ (V)	$E_{1/2}$ (V)	$I_D$	$D \cdot 10^6$ cm <sup>2</sup> · sec <sup>-1</sup>	tg $\alpha$ (V)
<i>Et</i> <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	— 2,10 — <b>1,39</b>	2,59	4,59	0,038	— 2,15 — <b>1,45</b>	1,73	2,06	0,048
<i>Et</i> <sub>4</sub> NJ	— 2,10 — <b>1,39</b>	2,54	4,40	0,038	— 2,16 — <b>1,46</b>	1,76	2,10	0,039
<i>Et</i> <sub>4</sub> NCl	— 2,17 — <b>1,45</b>	2,28	3,54	0,047	— 2,18 — <b>1,48</b>	1,82	2,26	0,044
<i>Et</i> <sub>4</sub> NN <sub>3</sub>	— 2,12 — <b>1,46</b>	2,25	3,47	0,047	— 2,17 — <b>1,47</b>	1,66	1,88	0,033

In *TMP* wird mit *Et*<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> als Leitsalz nur die der Reduktion Eu(III)—Eu(II) entsprechende Stufe erhalten [die Welle Eu(II)—Eu(0) ist mit der Zersetzungswelle des Lösungsmittels verschmolzen]. In 0,1*M*-Lösungen von *Et*<sub>4</sub>NCl bzw. *Et*<sub>4</sub>NN<sub>3</sub> gibt Eu(III) keine definierte polarographische Stufe: bei kleinen Konzentrationen tritt bei — 1,45 V eine schlecht ausgebildete Stufe mit anschließendem starken Grenzstromanstieg, bei höheren Konzentrationen Aufspaltung und Verzerrung auf. Die Ursache für dieses Verhalten dürften Reaktionen zwischen Leitsalz und dem Lösungsmittel sein<sup>15</sup>.

In *DMF* sind die Eu(III)—Eu(II)-Stufen in Perchlorat- bzw. Jodidlösung reversibel, in den beiden anderen Grundlösungen irreversibel. Die Stufen für die Reduktionen zur nullwertigen Form sind immer irreversibel. Der Diffusionscharakter aller Wellen wurde festgestellt.

<sup>15</sup> V. Gutmann und K. Fenkart, Mh. Chem. **99**, 1452 (1968); V. Gutmann und G. Beer, Inorg. Chim. Acta, im Druck.

In einer früheren Arbeit wurde schon auf abweichendes Verhalten von Europium(III) in einer *DMA*—Perchlorat-Grundlösung hingewiesen und diskutiert<sup>3</sup>. Die Abweichungen vom normalen polarographischen

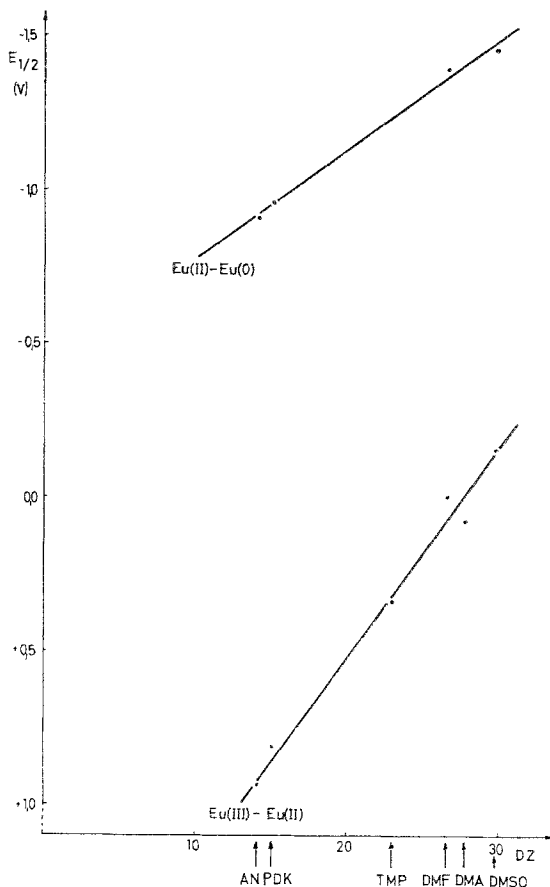


Abb. 1. Abhängigkeit des  $E_{1/2}$  von der Donorzahl für die  $\text{Eu(III)—Eu(II)}$ - bzw.  $\text{Eu(II)—Eu(0)}$ -Stufe;  $E_{1/2}$ -Werte sind auf Bisbiphenylchrom(I)jodid bezogen [„Bisbiphenylchrom(I)-Skala“]

Verhalten wurden nun auch in  $\text{Et}_4\text{NCl}$ - und  $\text{Et}_4\text{NN}_3$ -Grundlösungen in *DMA* beobachtet. Bei  $c < 1 \cdot 10^{-3}$  Mol/l wird nur die der Reduktion  $\text{Eu(III)—Eu(II)}$  entsprechende Welle erhalten; sie ist schwach irreversibel.

In *DMSO* ist bei allen untersuchten Leitsalzen die  $\text{Eu(III)—Eu(II)}$ -Stufe reversibel; die  $\text{Eu(II)—Eu(0)}$ -Stufen zeigen schwach irreversiblen Charakter. Beide Wellen sind sehr gut ausgeprägt und diffusionsbedingt.

## Diskussion

Die Halbwellenpotentiale für das Bisbiphenylchrom(I)ion sind ziemlich unabhängig sowohl vom Lösungsmittel als auch vom verwendeten Grundlektrolyten. Das bedeutet, daß an diesem Ion kaum Komplexbildung auftritt; es ist daher hervorragend als Bezugsion geeignet. Die geringen Unterschiede der  $E_{1/2}$  drücken die verschiedenen Diffusionspotentiale aus. Cr(I) wird so gut von den organischen Molekülresten abgeschirmt, daß praktisch keine Lösungsmittelkoordination stattfinden kann.

Bezieht man die  $E_{1/2}$  von Eu(III) in den verschiedenen Lösungsmitteln (Leitsalz:  $Et_4NClO_4$ ) auf die  $E_{1/2}$  des Bisbiphenylchrom(I)ions in den entsprechenden Grundlösungen [„Bisbiphenylchrom(I)-Skala“] und setzt diese Werte in bezug zu den Donorzahlen<sup>16</sup> der Lösungsmittel, so zeigt sich eine lineare Abhängigkeit der  $E_{1/2}$  von der Donorzahl (Tab. 3, Abb. 1).

Bei Verwendung von Leitsalzen mit komplexierenden Anionen findet man im Vergleich zu den  $E_{1/2}$  in den Perchloratlösungen die  $E_{1/2}$  der beiden Europiumstufen verschoben. Die Größe dieser Verschiebung ist für ein gegebenes Anion von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschieden. Innerhalb der Anionen ist eine Abstufung nach deren Komplexbildungstendenz feststellbar.  $Et_4NJ$  zeigt in allen untersuchten Lösungsmitteln keinen Einfluß auf das  $E_{1/2}$ , da die Donorzahl des Jodidions wesentlich geringer ist als die der untersuchten Lösungsmittel<sup>8</sup>.  $Et_4NCl$  verschiebt die  $E_{1/2}$  in *AN* und *PDC* sehr stark, in *DMF* und *DMA* weniger, in *DMSO* überhaupt nicht, entsprechend den relativen Unterschieden der Donorzahl des Chloridions und denen der Lösungsmittel: je kleiner die Donorzahl des Lösungsmittels, um so größer der Einfluß des Chloridions<sup>8</sup>,  $Et_4NN_3$  übt auch in *DMSO* einen starken Einfluß auf  $E_{1/2}$  aus, da die Donorzahl des Azidions wesentlich höher ist als die des *DMSO*. Die auftretenden Halbwellenpotentialveränderungen sind an der Stufe Eu(III)—Eu(II) deutlicher zu beobachten als an der Stufe Eu(II)—Eu(0).

Das Normalredoxpotential  $E^0$  eines Komplexes steht in Zusammenhang mit der Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G^0$

$$n \cdot F \cdot E^0 = - \Delta G^0 = - \Delta H^0 + T \cdot \Delta S^0.$$

Die Enthalpieänderung  $\Delta H^0$  ist gleich der Elektronenaffinität  $\varepsilon$  des Komplexes in seiner oxydierten Form und hängt von der Struktur des Komplexes ab<sup>17, 18</sup>

<sup>16</sup> V. Gutmann, „Coordination Chemistry in Non Aqueous Solutions“, Springer-Verlag Wien—New York 1968.

<sup>17</sup> A. A. Vlček, Progress in Inorg. Chem. 5, 211 (1963).

<sup>18</sup> J. Mašek, Talanta [London—New York] 12, 1173 (1965).



$$-\Delta H^0 = \varepsilon = \varepsilon_g + \Delta \Delta H_k + \Delta \Delta H_s$$

$\varepsilon$  . . . . . Elektronenaffinität des Komplexes in der oxydierten Form

$\varepsilon_g$  . . . . . Elektronenaffinität des Zentralions

$\Delta \Delta H_k$  . . . Unterschied in den Bildungsenthalpien des gasförmigen Komplexes in der oxydierten und reduzierten Form

$\Delta \Delta H_s$  . . . Unterschied in den Solvatationsenthalpien des Komplexes in der oxydierten und reduzierten Form.

Daraus erhält man:

$$n \cdot F \cdot E^0 = \varepsilon + T \cdot \Delta S^0.$$

Betrachtet man zwei Komplexe mit gleichem Koordinationszentrum und verschiedenen Liganden, so gilt

$$n \cdot F \cdot (E_1^0 - E_2^0) = \varepsilon_1 - \varepsilon_2.$$

$\Delta S^0$  kann bei Komplexen mit ähnlichen Liganden als konstant angesehen werden.

Für reversible und auch für einfache, schwach irreversible polarographische Reduktionsprozesse ist das Halbwellenpotential gleich dem Normalredoxpotential und daher ein Maß für die Elektronenaffinität des Komplexes.

Bei Redoxvorgängen an der Tropfelektrode kann man annehmen, daß das von der Elektrode übergehende Elektron in einen freien Orbital des Komplexes aufgenommen wird. Ein solcher Orbital ist eine Kombination von Metall- und Ligandorbital. Die Energie des aufgenommenen Elektrons kann der Elektronenaffinität des Komplexes in seiner oxydierten Form gleichgesetzt werden. Eine Änderung der Liganden verursacht eine Veränderung der freien Orbitale und damit eine Änderung der Elektronenaffinität. Nur solche Redoxvorgänge können stattfinden, bei denen die Elektronenaffinität gleich oder größer ist als das Ionisationspotential der Elektronen von der Elektrode:  $\varepsilon \geq I_E$ .

$I_E$  ist vom angelegten Potential abhängig: mit zunehmend negativem Potential sinkt das Ionisationspotential und die Elektrode fungiert als stärkeres Reduktionsmittel.

Für ein gegebenes Ion sind die Unterschiede in den Elektronenaffinitäten der verschiedenen Lösungsmittelsolvate nur von den unterschiedlichen  $\Delta \Delta H_s$ -Werten abhängig.  $\varepsilon_g$  ist für alle Solvate gleich groß;  $\Delta \Delta H_k$  bringt bei Verwendung von  $Et_4NClO_4$  als Leitsalz (das Perchloration fungiert kaum als Ligand) keinen Beitrag zur Elektronenaffinität.

Da die Donorzahl näherungsweise eine Kenngröße für das Ausmaß der Wechselwirkung zwischen Donorlösungsmittel und beliebigem Akzeptor (also näherungsweise auch ein Metallion) ist, hängt die Elektronenaffinität und damit das  $E_{1/2}$  verschiedener Solvate eines Metallions

von der Donorzahl ab. Es ist daher die in Abb. 1 gefundene lineare Abhängigkeit  $E_{1/2}$ —Donorzahl verständlich.

Der Unterschied in den freien Standardenthalpien zweier Solvate eines Metallions setzt sich aus einem nichtelektrostatischen und einem elektrostatischen Anteil zusammen<sup>19</sup>

$$\Delta G^0 = \Delta G^0_{el} + \Delta G^0_{nel}.$$

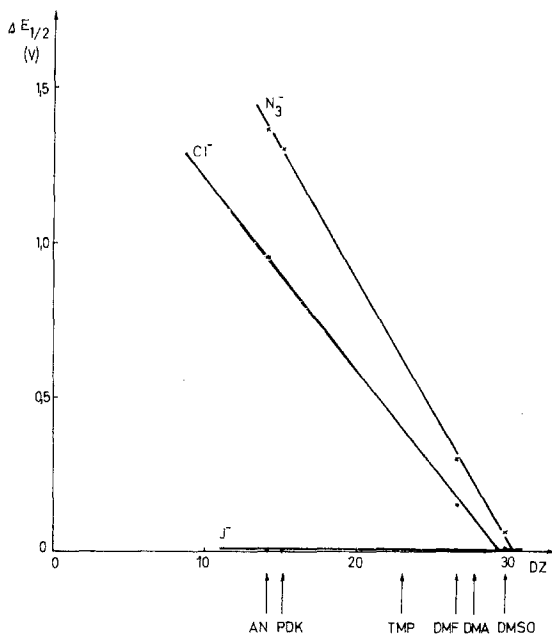


Abb. 2. Abhängigkeit des  $E_{1/2}$  der Eu(III)—Eu(II)-Stufe von Lösungsmittel und Leitsalz;  $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}$  in  $Et_4NClO_4$ -Grundlösung —  $E_{1/2}$  in  $X^-$ -Grundlösung ( $X^- = J^-, Cl^-, N_3^-$ )  $E_{1/2}$ -Werte sind auf Bisbiphenylechrom(I)jodid bezogen

Der elektrostatische Anteil kann durch die *Born*-Gleichung<sup>20</sup> beschrieben werden, in die die Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel eingehen. Da  $E_{1/2}$  von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels nicht abhängt, kann  $\Delta G^0_{el}$  nicht von Bedeutung sein. Da auch bei der Errichtung der kovalenten Bindung zwischen  $SbCl_5$  und dem Donorlösungsmittelmolekül elektrostatische Beiträge eine untergeordnete Rolle spielen und daher die Donorzahl ein angenähertes Maß für die chemische Wechselwirkung zwischen Donor- und Akzeptor ist, kann aus dem vorliegenden Ergebnis gefolgert werden, daß die Änderung der freien Standardenthalpie

<sup>19</sup> I. M. Kolthoff, J. Polarogr. Soc. **10**, 22 (1964).

<sup>20</sup> M. Born, Z. Physik **1**, 45 (1920).

der Solvatbildung von Eu(III) hauptsächlich vom nichtelektrostatischen Anteil  $\Delta G_{nel}^0$  abhängt. Nur in einem Lösungsmittel mit kleiner Dielektrizitätskonstante (unter 20) und kleiner Donorzahl ist der Einfluß der Dielektrizitätskonstante auf die freie Standardenthalpie und damit auf das  $E_{1/2}$  zu erwarten.

Sind in der Depolarisatorlösung neben dem Donorlösungsmittel noch andere Komplexbildner vorhanden, z. B. die Leitsalzanionen  $J^-$ ,  $Cl^-$  oder  $N_3^-$ , so treten diese mit den Lösungsmittelmolekülen als Liganden am Koordinationszentrum in Konkurrenz. Die Elektronenaffinitäten der dabei entstehenden Komplexe unterscheiden sich durch die verschiedenen  $\Delta \Delta H_k$  und  $\Delta \Delta H_s$ -Werte, während die Elektronenaffinität des Metallions konstant ist. Sind die Änderungen in dem  $\Delta \Delta H_k$ -Wert klein gegenüber denjenigen von  $\Delta \Delta H_s$ , so findet keine bzw. eine geringe Verschiebung des  $E_{1/2}$  bei Zusatz von komplexierenden Anionen statt, sind sie größer, so wird sich das  $E_{1/2}$  im Vergleich zu dem in der  $Et_4NClO_4$ -Lösung verschieben. Aus Abb. 2 können daher auf Grund der Linearität zwischen der Halbwellenpotentialverschiebung und der Donorzahl die untersuchten Anionen in die Donorzahlsreihe der Lösungsmittel eingereiht werden:  $J^- \sim AN < PDC < TMP < DMF < DMA < Cl^- \sim DMSO < N_3^-$ . Weiters kann gesagt werden, daß z. B. das  $Cl^-$ -Ion in einem Lösungsmittel mit der Donorzahl 14 (etwa  $AN$ ) die gleiche Donorintensität besitzt wie etwa das  $N_3^-$ -Ion in einem Lösungsmittel der Donorzahl 19.

Die Diffusionsstromkonstanten sind ebenfalls vom Lösungsmittel abhängig. Nach der *Stoke—Einstein*-Beziehung besteht Proportionalität zwischen Diffusionsstromkonstante und dem Reziprokwert der Wurzel aus der Viskosität. Diese Beziehung konnte nur in einigen Fällen verifiziert werden und dürfte nur soweit gelten, solange die Teilchengröße konstant bleibt<sup>21, 22</sup>. Diese ändert sich aber mit den Solvatationsverhältnissen. Aus Tab. 2 und 3 erkennt man, daß die Viskosität den größten Einfluß auf die Diffusionsstromkonstante hat. Bei niedriger Viskosität zeigt sich eine stärkere Abhängigkeit; so sind die Diffusionsstromkonstanten in  $AN$  ca. dreimal so groß als in  $DMSO$  (Viskositätsunterschied: 1,65 cp), während sie in  $DMSO$  nicht viel größer sind als in  $PDC$  (Viskositätsunterschied: 1,38 cp). Eine Abhängigkeit nach der *Stoke—Einstein*-Gleichung konnte nicht festgestellt werden. Ein stärkerer Einfluß der verschiedenen Leitsalze auf die Diffusionsstromkonstanten ist nicht bemerkbar. Es dürften die verschiedenen Komplexformen in ihren Größen nicht viel voneinander differieren.

$PDC$  wurde uns von den Chemischen Werken Hüls und  $TMP$  von der Ethyl Corporation, Detroit/Mich., in dankenswerter Weise überlassen.

<sup>21</sup> T. Takahashi, *Talanta* **12**, 1218 (1965).

<sup>22</sup> D. B. Bruss und T. De Vries, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 2974 (1956).