

## Polarographische und oszillopolarographische Untersuchungen in Trimethylphosphat

Von

V. Gutmann und Rudolf Schmid

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Mai 1969)

Das polarographische und oszillopolarographische Verhalten der Perchlorate von Tl(I), Rb(I), K(I), Na(I), Ba(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) sowie von Bisbiphenylchrom(I)jodid wurde in wasserfr. Trimethylphosphat (0,1M-Tetraäthylammoniumperchlorat) untersucht. Die Halbwellenpotentiale bei 25° gegen die gesättigte wäβr. Kalomelektrode werden auf die Bisbiphenylchrom(I)jodid-Skala bezogen.

Die Beziehung zwischen Donorzahl des Lösungsmittels und  $E_{1/2}$  ist erfüllt. Eine Ausnahme, welche auf Chelatbildung zurückzuführen sein dürfte, bilden die in Trimethylphosphat gemessenen Werte für Mn(II), Co(II) und Ni(II).

### *Polarographic and Oscillopolarographic Investigations in Trimethyl Phosphate*

Polarographic and oscillopolarographic investigations have been carried out on the perchlorates of Tl(I), Rb(I), K(I), Na(I), Ba(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) and of bisbiphenylchromium(I)iodide in anhydrous trimethylphosphate (0,1M tetraethylammoniumperchlorate). The half-wave potentials at 25° vs. the aqueous saturated calomel electrode are referred to the bisbiphenylchromium(I)iodide-scale. The relationship between donor number of the solvent and  $E_{1/2}$  is observed. An exception is given for Mn(II), Co(II) and Ni(II) in trimethylphosphate, which is regarded as due to chelate formation.

### Einleitung

Bekanntlich ergeben sich die Unterschiede der Halbwellenpotentiale eines Kations in verschiedenen Lösungsmitteln hauptsächlich aus den

verschiedenen Solvatationsenthalpien<sup>1, 2</sup>: das Halbwellenpotential, bezogen auf dasjenige von Bisbiphenylchrom(I)jodid, verschiebt sich mit steigender Donorzahl des Lösungsmittels zu negativeren Werten. Andere Einflüsse, wie Komplexierungsreaktionen mit anderen Liganden, bzw. Ionenassoziationsreaktionen werden durch Verwendung von Perchloraten und von Lösungsmitteln genügend hoher Dielektrizitätskonstante weitgehend ausgeschaltet.

Im folgenden wird in Trimethylphosphat (*TMP*), dessen Donorzahl bei 23 liegt<sup>2, 3</sup>, das Verhalten der Ionen der Alkali- und Erdalkalimetalle sowie von Tl(I), Zn(II), Cd(II), Mn(II), Co(II) und Ni(II), für die in verschiedenen anderen Lösungsmitteln vergleichbare Daten vorliegen<sup>4</sup>, beschrieben.

### Experimenteller Teil

Verwendet wurden ein Polariter PO 4 g der Firma Radiometer, Kopenhagen, ein Umschalter nach *Kalousek*<sup>5</sup>, Kapillaren der Firma Sargent, Chicago bzw. eine Anordnung nach *Gerischer*<sup>6</sup> für die stationäre Quecksilbertropfenelektrode. Die oszillopolarographischen Untersuchungen erfolgten auf dem Polaroscope P 576 der Firma Křížik, Prag, unter Verwendung einer strömenden Quecksilberelektrode. Die hier verwendete polarographische Zelle wurde kürzlich beschrieben<sup>7</sup>.

Die Messungen erfolgten in einer Diaphragmenzelle<sup>8</sup> gegen eine gesätt. wäBr. Kalomelektrode (*GWK*) bei  $25,0 \pm 0,1^\circ$ . Die Potentialwerte wurden dämpfungs- und i. R-korrigiert. Die Messung des Widerstandes erfolgt mit einer Philips-Meßbrücke GM 4144. Zur Wasserbestimmung nach *Karl Fischer* diente der Titrator TTT 1 c der Firma Radiometer, Kopenhagen.

*TMP* wurde durch dreimalige Fraktionierung unter N<sub>2</sub> über eine *Vigreux*-kolonne unter Zusatz von CaH<sub>2</sub> im Vak. gereinigt (Sdp.<sub>0,5</sub> = 41°; Wassergehalt etwa  $1 \cdot 10^{-3}$  Mol/l).

<sup>1</sup> V. Gutmann, G. Peychal-Heiling und M. Michlmayr, Inorg. Nucl. Chem. Letters **3**, 501 (1967); V. Gutmann und G. Peychal-Heiling, Mh. Chem. **100**, 1423 (1969).

<sup>2</sup> V. Gutmann, „Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions“, Springer-Verlag Wien—New York 1968.

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

<sup>4</sup> R. C. Larson und R. T. Iwamoto, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3526 (1960); A. I. Popov und D. H. Geske, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2074 (1957); I. M. Kolthoff und J. F. Coetzee, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1852 (1957); P. J. Elving und M. S. Spritzer, Talanta [London—New York] **12**, 1245 (1965); L. A. Knecht und I. M. Kolthoff, Inorg. Chem. **1**, 195 (1962); G. H. Brown und R. Al-Urjali, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2113 (1958); D. L. McMaster et al., Anal. Chem. **39**, 103 (1967); J. N. Butler, J. Electroanal. Chem. **14**, 89 (1967).

<sup>5</sup> M. Kalousek und M. Rálek, Coll. Czech. Chem. Comm. **19**, 1099 (1954).

<sup>6</sup> H. Gerischer, Z. physik. Chem. **202**, 302 (1953).

<sup>7</sup> G. Gritzner, V. Gutmann und R. Schmid, Electrochim. Acta **13**, 919 (1968).

<sup>8</sup> V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **88**, 206 (1957).

Als Grundlösung diente eine 0,1M-Lösung von Tetraäthylammonium-perchlorat ( $Et_4NClO_4$ )<sup>9</sup> in *TMP*. Bisbiphenylchrom(I)jodid wurde, wie vor kurzem beschrieben, hergestellt<sup>10</sup>. Alkali- und Erdalkaliperchlorate wurden durch Erhitzen auf 250°,  $TlClO_4$  auf 100° im Ölpumpenvak. entwässert. Die Perchlorate von Zn(II), Cd(II), Mn(II), Co(II) und Ni(II) wurden im Ölpumpenvak. auf 70° erwärmt, mit 2,2-Dimethoxypropan entwässert<sup>11</sup> und mehrmals mit *TMP* eingedampft.

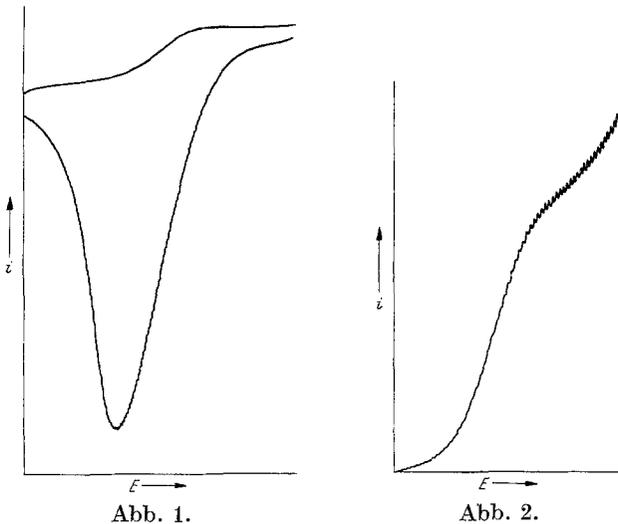


Abb. 1. „Anodic stripping“ von Tl(I) in *TMP*

Abb. 2.  $7,55 \cdot 10^{-4}M$  Rb(I) in *TMP*

Die Diffusionsstromkonstanten wurden aus der *Ilkovič*-Gleichung berechnet<sup>12</sup>. Ihre Dimension ist  $\frac{\mu A \cdot Liter \cdot sec^{1/2}}{mMol \cdot mg^{1/2}}$

Zur Ermittlung der Einschnittpotentiale der oszillographischen Kurven wurden Tl(I) und Rb(I) als Eichsubstanzen verwendet. Die Zahl der übergelassenen Elektronen wurde durch mikroculometrische Messungen bestimmt, sowie durch die Werte der logarithmischen Analyse und durch Stufenhöhenvergleich.

### Ergebnisse

Der für polarographische Untersuchungen in *TMP* mit  $Et_4NClO_4$  als Leitsalz zur Verfügung stehende Meßbereich erstreckt sich von + 0,45 bis — 2,1 V gegen die *GWK*.

<sup>9</sup> I. M. Kolthoff und J. F. Coetzee, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 870 (1957).

<sup>10</sup> V. Gutmann und G. Peychal-Heiling, Mh. Chem. **100**, 813 (1969).

<sup>11</sup> K. Starke, J. Inorg. Nucl. Chem. **11**, 77 (1959).

<sup>12</sup> I. M. Kolthoff und J. J. Lingane, Polarography Vol. 1, S. 63 und 70, Interscience Publ. New York 1952.

Tabelle 1. Messergebnisse in Trimethylphosphat (0,1M- $Et_4NClO_4$  als Leitsalz)

	$E_{1/2}$ gegen $GWK$ bei 25° (V)	Steigung der log. Analyse (mV)	$I_D$	$D \cdot 10^6$ ( $cm^2 \cdot sec^{-1}$ )	Temperatur- abhängigkeit von $E_{1/2}$ (mV/°)	Temperatur- abhängigkeit von $I_D$ (%/°)	Oszillographie Einschnittpotential (V)
Tl(I)	-0,39	61	1,14	3,5	1,5	1,1	-0,39
Rb(I)	-2,05	59	1,35	4,9	0,8	1,1	-2,05
K(I)	-2,06	63	1,38	5,2	1,7	1,7	-2,05
Na(I)	-2,07	65	1,4	5,2			
Ba(II)	-2,03	50	1,6	1,8	3,2	2,0	
Zn(II)	-0,82	32	1,81	2,2	2,4	1,1	-1,22
Cd(II)	-0,49	53	1,72	2,0	3,1	1,3	-0,58
Mn(II)	-1,85	220	1,7	2,0	7,5	1,5	-2,17
Co(II)	-1,39	215	1,58	1,7	3,6	1,2	-1,84
Ni(II)	-0,90	121	1,54	1,6	6,0	0,7	-1,22
(Ph) <sub>3</sub> Cr(I)	-0,70	60	0,96	2,5	1,5	1,1	-0,70

Thallium(I) zeigt eine reversible Welle bei  $-0,39$  V. Die logarithmische Analyse liefert eine Steigung von  $61$  mV, welche einem reversiblen Einelektronenübergang entspricht. Durch „anodic stripping“ an der stationären Quecksilbertropfenelektrode konnte Amalgambildung nachgewiesen werden (Abb. 1). Die Oszillographie zeigt je einen reversiblen kathodischen und anodischen Einschnitt. Wasserzusätze bis zu  $1\%$   $\text{H}_2\text{O}$  zeigen keinen Einfluß, bei  $10\%$   $\text{H}_2\text{O}$  liegt  $E_{1/2}$  bei  $-0,37$  V.

Rubidium(I) und Kalium(I) geben reversible polarographische Wellen bei  $E_{1/2} = -2,05$  bzw.  $-2,06$  V, deren Grenzströme bald in den Lösungsmittelanstieg übergehen (Abb. 2). An der stationären Quecksilbertropfenelektrode wird Amalgambildung nach erfolgter Reduktion angezeigt. In der Oszillographie sind je ein reversibler kathodischer und anodischer Einschnitt zu erkennen. Bis zu  $1\%$   $\text{H}_2\text{O}$  zeigen keinen Einfluß auf die polarographischen Kurven. Das  $E_{1/2}$  bei  $10\%$   $\text{H}_2\text{O}$  liegt jeweils um  $20$  mV positiver.

Natrium(I) zeigt bei  $-2,07$  V eine fast reversible (log. Analyse  $65$  mV) Welle. Der Grenzstrom geht sofort in den Lösungsmittelanstieg über, wodurch die Auswertung der Welle sehr erschwert wird. Die Oszillogramme zeigen weder kathodische noch anodische Einschnitte. An der stationären Quecksilbertropfenelektrode wird durch die Ausbildung eines anodischen Peaks Amalgambildung angezeigt.

Barium(II): Es tritt eine schwach irreversible Welle bei einem  $E_{1/2} = -2,03$  V auf, deren Grenzstrom sofort in den Lösungsmittelanstieg übergeht (log. Analyse  $50$  mV). Der Temperaturkoeffizient des  $E_{1/2}$  von  $3,2$  mV/° weist ebenfalls auf den schwach irreversiblen Charakter des Redoxvorganges hin. Durch Wasserzusatz gewinnt der Elektrodenvorgang an Reversibilität (log. Analyse  $28$  mV bei  $10\%$   $\text{H}_2\text{O}$ ). Die oszillographische Kurve läßt weder kathodische noch anodische Einschnitte erkennen. Auch hier wird nach erfolgter Reduktion das Amalgam gebildet, wie aus den Ergebnissen an der stationären Quecksilbertropfenelektrode erkennbar ist.

Zink(II): Die Welle liegt bei einem  $E_{1/2} = -0,82$  V und zeigt reversiblen Verlauf (log. Analyse  $32$  mV). An der stationären Quecksilbertropfenelektrode wird auch nach fortgesetzter Elektrolyse kein anodischer Peak angezeigt. Bei der oszillographischen Untersuchung erkennt man eine breite kathodische Einbuchtung bei  $-1,22$  V, während der anodische Einschnitt kaum erkennbar ist (Abb. 3). Der Elektrodenvorgang wird durch Wasserzusatz stark irreversibel (Abb. 4). Bei  $10\%$   $\text{H}_2\text{O}$  gibt die logarithmische Analyse einen Wert von  $250$  mV, die Ausbildung eines Maximums im Anstieg wird erkennbar.  $E_{1/2}$  liegt um  $405$  mV negativer, der Grenzstrom sinkt um  $12,2\%$ .

Cadmium(II): Die Welle bei  $E_{1/2} = -0,49$  V ist schwach irreversibel (log. Analyse  $53$  mV). Bei  $10\%$  Wasserzusatz ist der Elektroden-

vorgang mit einer logarithmischen Steigung von 33 mV reversibel, wobei  $E_{1/2}$  um 25 mV negativer wird und der Grenzstrom um 15% sinkt. Die Untersuchung an der stationären Quecksilbertropfenelektrode zeigt erst nach längerer Elektrolyse Amalgambildung durch einen anodischen Peak an. In der Oszillopolarographie sind je ein schön ausgebildeter reversibler kathodischer und anodischer Einschnitt erkennbar.

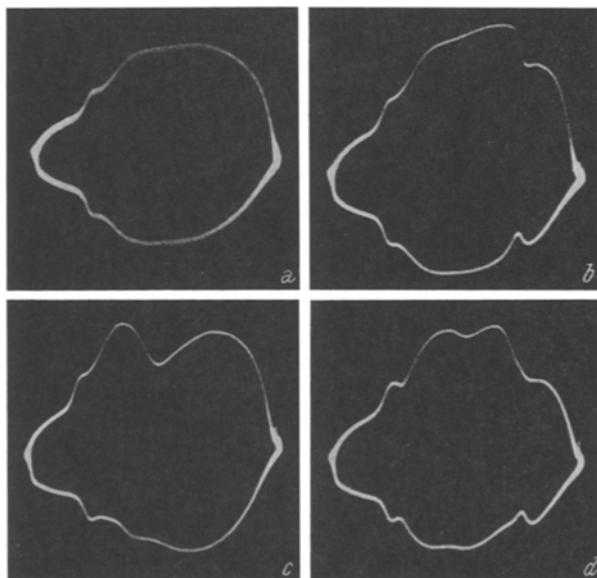


Abb. 3. Oszillopolarogramme (d  $E/dt - E$ ) in *TMP* von a) 0,1*M*- $Et_4NClO_4$ , b) Rb(I), c) Zn(II), d) Tl(I), Ni(II), Co(II), K(I)

Mangan(II): Die stark irreversible Stufe liegt bei  $-1,85$  V. Die starke Irreversibilität ersieht man aus der Steigung der logarithmischen Analyse von 220 mV sowie aus dem Temperaturkoeffizienten von  $7,5$  mV/ $^{\circ}$  und dem *Kalousek*-Polarogramm. Die Einschnittspotentiale des Oszillopolarogramms liegen kathodisch und anodisch bei denselben Werten, sind jedoch viel negativer als in der Gleichspannungspolarographie ( $-2,17$  V). An der stationären Quecksilbertropfenelektrode wird kein anodischer Peak ausgebildet. Durch Wasserzusatz verliert der Elektrodenvorgang etwas an Irreversibilität. Bei 10%  $H_2O$  liegt  $E_{1/2}$  bei  $-2,01$  V, die Stufenhöhe bleibt nahezu konstant.

Kobalt(II): Die stark irreversible Stufe (log. Analyse 215 mV) liegt bei  $-1,39$  V. Die starke Irreversibilität erkennt man auch aus dem *Kalousek*-Polarogramm, bei dem kein anodischer Stromfluß feststellbar ist. Die oszillopolarographische Kurve zeigt eine flache Einbuchtung

im kathodischen Teil bei  $-1,84$  V, während der anodische Teil nicht ausgebildet ist. Die Untersuchungen mit der stationären Quecksilbertropfenelektrode zeigen keinen anodischen Peak. Bei Konzentrationen über  $8 \cdot 10^{-4} M$  erfolgt die Ausbildung eines unregelmäßigen Maximums im Anstieg, welches bei Zusatz von Wasser wiederum verschwindet. Gleichzeitig gewinnt der Elektrodenvorgang bei Wasserzusätzen teilweise

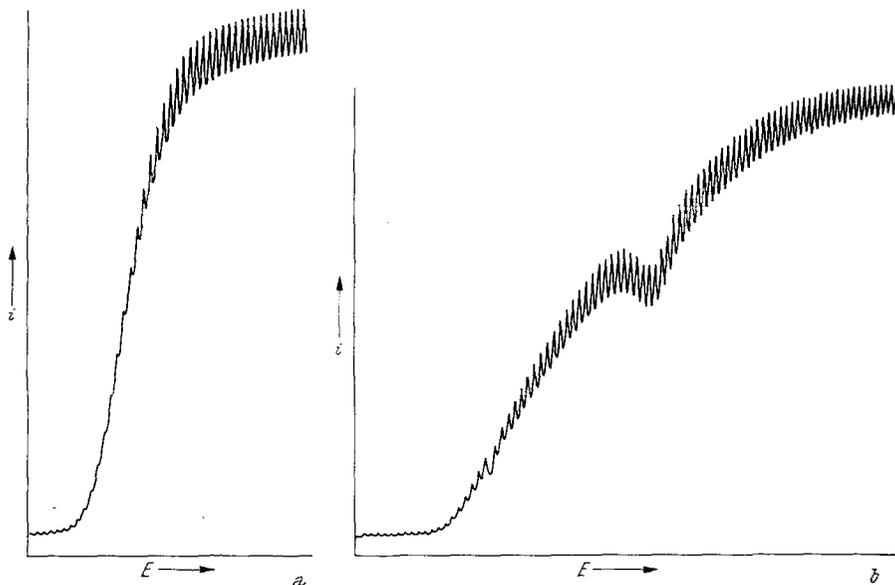


Abb. 4. a)  $1,18 \cdot 10^{-3} M$ -Zn(II) in *TMP*, b)  $1,18 \cdot 10^{-3} M$ -Zn(II) in *TMP* + 5%  $H_2O$

an reversiblen Charakter. Bei 10%  $H_2O$  beträgt die Steigung der logarithmischen Analyse 144 mV,  $E_{1/2}$  liegt bei  $-1,56$  V, die Stufenhöhe bleibt konstant.

Nickel(II) zeigt eine sehr unregelmäßige irreversible polarographische Stufe (log. Analyse 121 mV) bei  $-0,90$  V. Der Temperaturkoeffizient des  $E_{1/2}$  von  $6,0 \text{ mV}/^\circ$  sowie das Ergebnis mit dem *Kalousek*-Schalter bestätigen den irreversiblen Elektrodenvorgang. Bei Verwendung der stationären Quecksilbertropfenelektrode erhält man keinen anodischen Peak in der polarographischen Kurve. Schon geringe Wasserzusätze verschieben  $E_{1/2}$  stark negativ (bei 1%  $H_2O$  um 160 mV). Die Höhe des Grenzstromes nimmt um 35%/1%  $H_2O$  ab, so daß ab ca. 3,5%  $H_2O$  die Welle gänzlich verschwunden ist. In der Oszillographie ist kathodisch nur eine Einbuchtung bei  $-1,22$  V zu erkennen, der anodische Einschnitt ist kaum entwickelt.

Bisbiphenylchrom(I)jodid zeigt eine zweistufige, der Oxydation des Jodidions zugehörige Welle sowie eine gut ausgebildete, der Reduktion des Bisbiphenylchrom(I)-Ions entsprechende reversible Welle bei  $E_{1/2} = -0,70$  V. Logarithmische Analyse (60 mV), die Ergebnisse der Oszillographie sowie polarographische Messungen mit dem *Kalousek*-Schalter bestätigen die Reversibilität der Reduktion. An der stationären Quecksilbertropfenelektrode bildet sich kein anodischer Peak in der polarographischen Kurve. Wasserzusatz bis 1% ist praktisch ohne Einfluß.

### Diskussion

Die untersuchten Perchlorate sowie Bisbiphenylchrom(I)jodid geben diffusionsbedingte Grenzströme, wie die lineare Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Depolarisatorkonzentration zeigt (Abb. 5). Auch ist die für Diffusionsströme geforderte Proportionalität zwischen Stufenhöhe und Wurzel aus der Höhe der Quecksilbersäule gegeben.

Die Reduktion der Ionen von Tl(I), Rb(I), K(I), Na(I), Zn(II) und Bisbiphenylchrom(I) erfolgt jeweils in einer reversiblen Stufe, die Reduktion von Ba(II) und Cd(II) ist leicht irreversibel. Mn(II), Co(II) und Ni(II) werden in stark irreversibler Elektrodenreaktion reduziert.

An der stationären Quecksilbertropfenelektrode werden die Alkali- und Erdalkalimetalle sowie Tl(I) und Cd(II) als Amalgame abgeschieden. Obwohl Zink sehr leicht ein Amalgam bildet, erfolgt in *TMP*, ähnlich wie in Äthylensulfid<sup>13</sup>, keine Amalgambildung. Wahrscheinlich erfolgt die Reduktion des Zn(II) nur unter teilweisem Verlust der Solvathülle zu einem weiterhin solvatisierten Zn(0). Ein so von Solvensmolekeln eingeschlossenes reduziertes Teilchen kann nicht mit dem Quecksilber der Elektrode reagieren und Amalgambildung ist ausgeschlossen. Das depolarisierte Teilchen kann jedoch an der Elektrodenoberfläche adsorbiert werden. Trotzdem liefert ein derartiger Elektrodenmechanismus einen Diffusionsstrom, sofern die Diffusionsgeschwindigkeit der Depolarisatorteilchen zur Elektrode der langsamste aller an der Elektrodenreaktion beteiligten Schritte ist<sup>14</sup>. Die Annahme von Adsorptionsvorgängen bei der Reduktion wird unterstützt durch die Form der oszillographischen Kurven, bei denen keine Einschnitte, sondern nur sehr flache kathodische Einbuchtungen, bei negativerem Potential als in der Gleichspannungspolarographie, auftreten. Dies trifft außer für Zn(II) weiters zu für Mn(II), Co(II) und Ni(II), welche gleichfalls an der stationären Quecksilbertropfenelektrode keine Amalgambildung erkennen lassen.

<sup>13</sup> V. Gutmann und O. Duschek, *Mh. Chem.* **100**, 1047 (1969).

<sup>14</sup> A. A. Vlček, *Progress in Inorg. Chem.* **5**, 211, Interscience Publ. New York 1963.

Wasser verschiebt das Halbwellenpotential für die Alkali- und Erdalkalitionen sowie für Tl(I) und Mn(II) entsprechend seiner im Vergleich zu *TMP* geringen Donorzahl und der dadurch bedingten geringeren Stabilität der Hydrate zu positiveren Potentialen. Die teilweise starke Negativverschiebung der Halbwellenpotentiale für Zn(II), Co(II) und Ni(II) kommt wahrscheinlich zufolge der teilweisen Ausbildung von

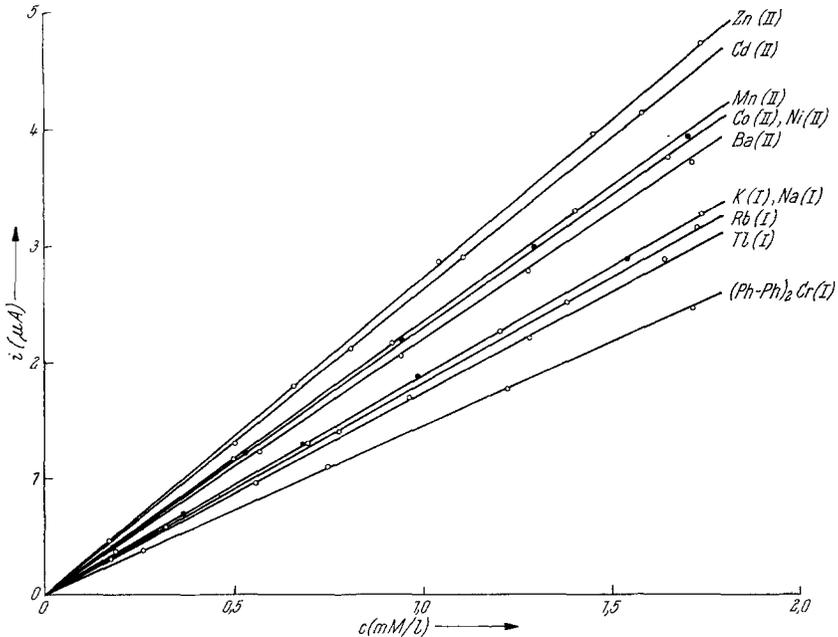


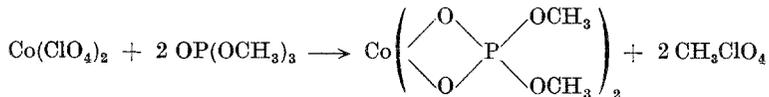
Abb. 5. Abhängigkeit der Grenzströme von der Konzentration in *TMP*

Hydroxokomplexen zustande, welche erst bei negativerem Potential abgeschieden werden können.

Die Anwendung von *TMP* als Lösungsmittel für analytische Zwecke ist durch seinen relativ positiven Endanstieg bei  $-2,1$  V beschränkt: die polarographischen Wellen der Alkali- und Erdalkalitionen sind in *TMP* nur schwierig zu vermessen, da ihr Grenzstrom sofort in den Lösungsmittelanstieg übergeht.

Um einen Vergleich mit den Halbwellenpotentialen in anderen Lösungsmitteln verschiedener Donorzahlen zu ermöglichen, wurden die Halbwellenpotentiale auf die Bisbiphenylchrom(I)jodid-Skala bezogen. Die in *TMP* gefundenen Werte passen mit Ausnahme von Mn(II), Co(II) und Ni(II) zu den in anderen Lösungsmitteln gemessenen Werten, wobei mit steigender Donorzahl die Halbwellenpotentiale zunehmend negativer

werden<sup>15</sup>. Die zu negativ liegenden Werte für Mn(II), Co(II) und Ni(II) scheinen dadurch bedingt, daß eine Reaktion dieser Depolarisatoren mit *TMP* eingetreten ist, wodurch viel stabilere Komplexe gebildet werden, die entsprechend höhere Energie zu ihrer Abscheidung erfordern. Bekannt sind Komplexe von Mn(II), Co(II) und Ni(II) mit *TMP*, in denen das Koordinationszentrum durch je zwei Dimethoxyphosphatgruppen koordiniert ist<sup>16</sup>, sowie solche von Ti(III), V(III) und Cr(III), welche je drei zweizählige Dimethoxyphosphatgruppen enthalten<sup>17</sup>. In Analogie dazu kann die Komplexbildung von Co(II) folgendermaßen formuliert werden:



Für die Überlassung des *TMP* danken wir Herrn Dr. *T. M. Coffield*, Ethyl Corporation, Detroit/Michigan (USA).

<sup>15</sup> *V. Gutmann* und *R. Schmid*, wird demnächst veröffentlicht.

<sup>16</sup> *V. Gutmann* und *K. Fenkart*, *Mh. Chem.* **99**, 1452 (1968).

<sup>17</sup> *V. Gutmann* und *G. Beer*, *Inorg. Chim. Acta* **3**, 87 (1969).