

## Polarographische Untersuchungen in Nitromethan

Von

**Rudolf Schmid und Viktor Gutmann**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Juni 1969)

Das polarographische Verhalten der Perchlorate von Tl(I), Zn(II), Cd(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) sowie von Bisbiphenylchrom(I)jodid wurde in wasserfr. Nitromethan (0,1M-Tetraäthylammoniumperchlorat) untersucht. Die bei 25° gegen die gesätt. wäbr. Kalomelektrode gemessenen Halbwellenpotentiale wurden auf die Bisbiphenylchrom(I)jodid-Skala bezogen. Die Art der Abscheidung an der Elektrode wird beschrieben. Die analytische Anwendbarkeit sowie der Einfluß von Wasser werden untersucht.

### *Polarographic Investigations in Nitromethane*

Polarographic investigations have been carried out on the perchlorates of Tl(I), Zn(II), Cd(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) and of bisbiphenylchromium(I) iodide in anhydrous nitromethane (0,1 M tetraethylammonium perchlorate). The half-wave potentials at 25° vs. the aqueous saturated calomel electrode are referred to the bisbiphenylchromium(I) iodide-scale. The nature of the reduction at the electrode is described. Analytical aspects as well as the influence of water are investigated.

### Einleitung

Die Unterschiede der Halbwellenpotentiale eines Kations in verschiedenen Lösungsmitteln sind hauptsächlich auf die verschiedenen Solvatationsenthalpien zurückzuführen<sup>1-3</sup>: mit steigender Donorzahl des

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

<sup>2</sup> V. Gutmann und G. Peychal-Heiling, Mh. Chem. **100**, 1423 (1969).

<sup>3</sup> V. Gutmann, „Coordination Chemistry in Non Aqueous Solutions“, Springer-Verlag, Wien-New York 1968.

Lösungsmittels verschiebt sich das auf die Bisbiphenylchrom(I)jodid-Skala bezogene Halbwellenpotential zu negativeren Werten.

Die bisher verwendeten Lösungsmittel hatten mittlere bis hohe Donorstärke<sup>4-19</sup>. In einem Lösungsmittel mit sehr kleiner Donorzahl wie Nitromethan (*NM*), dessen Donorzahl bei 2,7 liegt<sup>3, 20</sup>, wurde nun das polarographische Verhalten der Ionen von Tl(I), Zn(II), Cd(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) sowie von Bisbiphenylchrom(I)jodid untersucht.

### Experimenteller Teil

Die Messungen erfolgten auf einem Polariter PO 4 g der Firma Radiometer, Kopenhagen, in einer Diaphragmazelle gegen eine gesätt. wäbr. Kalomelektrode<sup>6</sup> (*GWK*) bei  $25,0 \pm 0,1^\circ$ . Zur Wasserbestimmung nach *Karl Fischer* diente der Titrator TTT 1 c der Firma Radiometer, Kopenhagen.

*NM* wurde durch Kochen mit 2,2-Dimethoxypropan entwässert und durch Fraktionierung unter N<sub>2</sub> über eine Füllkörperkolonne gereinigt (Sdp.<sub>760</sub> = 101°); der Wassergehalt lag bei etwa  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l. Als Grundlösung diente eine 0,1*M*-Lösung von Tetraäthylammoniumperchlorat (*Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>*) in *NM*. Die Darstellung der untersuchten Verbindungen wurde kürzlich beschrieben<sup>6</sup>. Die Perchlorate von Zn(II), Cd(II), Mn(II), Co(II) und Ni(II) wurden bei 70° im Ölpumpenvak. durch Umsatz mit 2,2-Dimethoxypropan und mehrmaliges Eindampfen mit *NM* entwässert.

### Ergebnisse

In *NM* (0,1*M*-*Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>* als Leitsalz) steht gegenüber der *GWK* für polarographische Untersuchungen der Potentialbereich von + 0,55 bis - 0,8 V zur Verfügung.

<sup>4</sup> V. Gutmann und O. Duschek, *Mh. Chem.* **100**, 1047 (1969).

<sup>5</sup> V. Gutmann, M. Kogelnig und M. Michlmayr, *Mh. Chem.* **99**, 707 (1968).

<sup>6</sup> V. Gutmann und R. Schmid, *Mh. Chem.* **100**, 1564 (1969).

<sup>7</sup> R. C. Larsen und R. T. Iwamoto, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 3526 (1960).

<sup>8</sup> A. I. Popov und D. H. Geske, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 2074 (1957).

<sup>9</sup> I. M. Kolthoff und J. F. Coetzee, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 1852 (1957).

<sup>10</sup> P. J. Elving und M. S. Spritzer, *Talanta* [London] **12**, 1245 (1965).

<sup>11</sup> L. A. Knecht und I. M. Kolthoff, *Inorg. Chem.* **1**, 195 (1962).

<sup>12</sup> D. L. McMasters, R. B. Dunlap, J. R. Kuempel, L. W. Kreidler und T. R. Shearer, *Anal. Chem.* **39**, 103 (1967).

<sup>13</sup> J. B. Headrige, M. Ashraf und H. L. H. Dodds, *J. Electroanal. Chem.* **16**, 114 (1968).

<sup>14</sup> G. H. Brown und R. Al-Urfali, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 2113 (1958).

<sup>15</sup> L. O. Wheeler und D. W. Emerich, *J. Mississ. Acad. Sci.* **9**, 63 (1963).

<sup>16</sup> A. Cisak und P. J. Elving, *J. Electrochem. Soc.* **110**, 160 (1963).

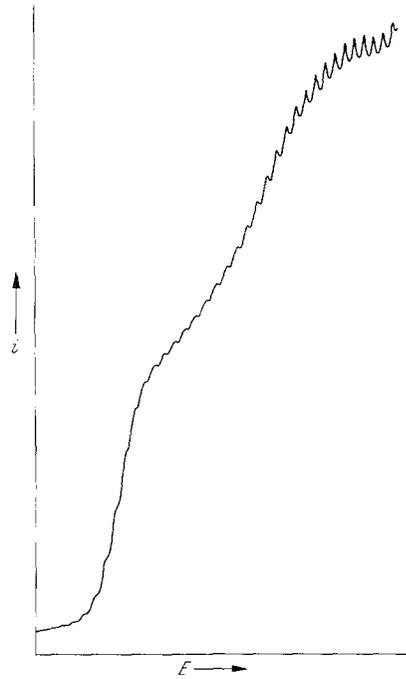
<sup>17</sup> J. F. Coetzee und W. S. Siao, *Inorg. Chem.* **2**, 14 (1963).

<sup>18</sup> J. N. Butler, *J. Electroanal. Chem.* **14**, 89 (1967).

<sup>19</sup> V. Gutmann und G. Schöber, *Z. anal. Chem.* **171**, 339 (1959).

<sup>20</sup> V. Gutmann und E. Wychera, *Rev. Chim. min.* **3**, 941 (1966).

*Thallium(I)*: Es tritt eine reversible Welle bei  $E_{1/2} = -0,21$  V auf (Abb. 1). Die log. Analyse zeigt einen reversiblen Einelektronenübergang an (Steigung 63 mV). Untersuchungen mittels *Kalousek*-Schalters und Oszillographie weisen ebenfalls auf die Reversibilität des Elektrodenvorganges hin. An der stationären Quecksilbertropfenelektrode wird Amalgambildung nach erfolgter Reduktion angezeigt. Der Grenzstrom erweist sich über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich als proportional der Konzen-

Abb. 1.  $6,40 \cdot 10^{-4}M$ -Tl(I) in *NM*Abb. 2.  $8,20 \cdot 10^{-4}M$ -Co(II) in *NM*

tration. 1% Wasser vermindert die Stufenhöhe um 12% und verschiebt  $E_{1/2}$  nach  $-0,22$  V.

*Zink(II)*: Es treten zwei irreversible Wellen bei  $-0,26$  V und  $-0,46$  V auf, wobei sich mit steigender Konzentration das Verhältnis der Stufenhöhen zugunsten der zweiten Welle verschiebt. An der stationären Quecksilbertropfenelektrode wird auch nach fortgesetzter Elektrolyse keine Amalgambildung angezeigt. Der Grenzstrom der ersten Welle strebt bei höherer Konzentration einem Grenzwert zu, woraus sein adsorptionsbedingter Charakter erkannt wird. Die zweite Welle wächst ab  $4 \cdot 10^{-4}M$  proportional mit der Konzentration. Gleichfalls proportional mit der Konzentration wächst auch die Summe der Grenzströme beider Wellen. Wasserzusätze bewirken Anwachsen der ersten und Abnahme der zweiten Welle, so daß bei 2%  $H_2O$  nur mehr eine Welle vorhanden ist. Die Gesamtstufenhöhe nimmt bei 1%  $H_2O$  um 26% ab;  $E_{1/2}$  liegen nun bei  $-0,45$  V und  $-0,62$  V. Die log. Analyse (Steigung von 39 mV) weist auf einen nur mehr schwach irreversiblen Zweielektronenübergang hin.

*Cadmium(II)* zeigt eine regelmäßige, nahezu reversible Welle bei  $E_{1/2} = + 0,03$  V. Ab  $3 \cdot 10^{-4} M$  tritt ein mit steigender Konzentration zunehmendes Maximum erster Art auf, welches rasch wieder zum Wert des Grenzstromes absinkt. Das Maximum wird schon durch geringe Wasserzusätze (0,5%) unterdrückt. Die Elektrolyse an der stationären Quecksilbertropfenelektrode läßt Amalgambildung erkennen.

Der Grenzstrom ist im untersuchten Konzentrationsbereich proportional der Konzentration. Er sinkt bei Zusatz von 1%  $H_2O$  um 14%.  $E_{1/2}$  liegt nun um 190 mV negativer.

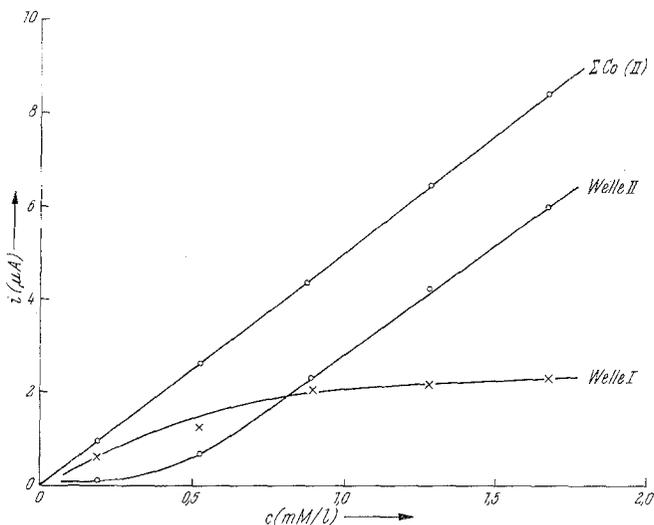


Abb. 3. Abhängigkeit der Grenzströme von Co(II) von der Konzentration in NM

*Kobalt(II)* und *Nickel(II)* geben bei Konzentrationen unter  $2 \cdot 10^{-4} M$  eine im Grenzstrombereich sehr verzerrte Welle. Dieser verzerrte Bereich erweist sich bei höherer Konzentration als sehr irreversible Welle, deren  $E_{1/2}$

Tabelle 1. Polarographische Meßergebnisse in Nitromethan (0,1M- $Et_4NClO_4$  als Leitsalz)

|                            | $E_{1/2}$ gegen GWK<br>bei 25°<br>[V] | Steigung der<br>log. Analyse<br>[mV] | $I_D$ | $D \cdot 10^6$<br>[cm <sup>2</sup> · sec <sup>-1</sup> ] | Temperatur-<br>abhängigkeit von |                |
|----------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-------|--|---------------------------------|----------------|
|                            |                                       |                                      |       |  | $E_{1/2}$<br>[mV/°]             | $i_D$<br>[%/°] |
| Tl(I)                      | -0,21                                 | 63                                   | 1,82  | 9,0  | 0,8                             | 0,6            |
| Zn(II)                     | -0,26                                 | 52                                   | 3,77  | 9,7  | 3,2                             | 1,3            |
| Cd(II)                     | + 0,03                                | 35                                   | 3,70  | 9,3  | 2,3                             | 1,0            |
| Mn(II)                     | -0,33                                 | 71                                   | 3,68  | 9,2  | 0,9                             | 1,9            |
| Co(II)                     | -0,26                                 | 75                                   | 3,46  | 8,2  | 2,8                             | 1,7            |
| Ni(II)                     | -0,19                                 | 130                                  | 3,88  | 10,6   | 3,0                             | 0,9            |
| (Ph—Ph) <sub>2</sub> Cr(I) | -0,76                                 | 61                                   | 2,39  | 15,5   | 1,4                             | 1,1            |

mit steigender Konzentration negativer wird (Abb. 2). Ebenfalls irreversibel ist die erste Welle; ihr  $E_{1/2}$  ist jedoch unabhängig von der Konzentration: Co(II) — 0,26 V, Ni(II) — 0,19 V.

Der Grenzstrom von Welle I strebt für beide Ionen mit steigender Konzentration einem Grenzwert zu (Abb. 3), während die bei höherer Konzentration auftretende Welle II einen der Konzentration proportionalen Grenzstrom zeigt. Die Gesamthöhe der beiden Wellen gehorcht in ihrer Konzentrationsabhängigkeit der *Ilkovič*-Gleichung, womit der diffusionsbedingte Charakter

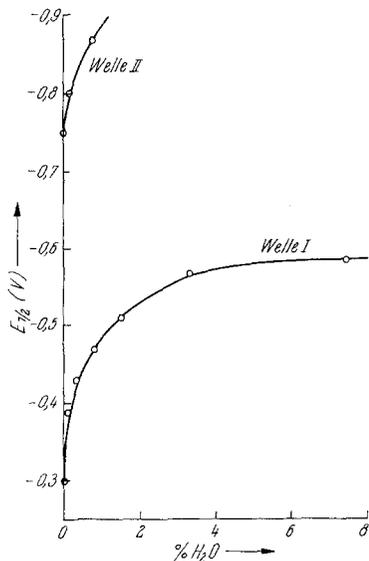


Abb. 4.

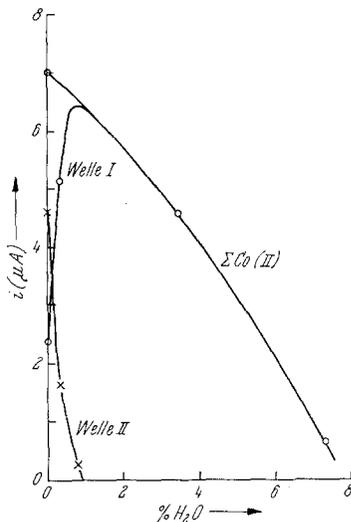


Abb. 5.

Abb. 4. Wassereinfluß auf das Halbwellenpotential von  $1,40 \cdot 10^{-3} M$ -Co(II) in *NM*

Abb. 5. Wassereinfluß auf die Stufenhöhe von  $1,40 \cdot 10^{-3} M$ -Co(II) in *NM*

des gesamten Elektrodenvorganges erwiesen ist. Diese Tatsache wird unterstützt durch die lineare  $\sqrt{h}$ -Abhängigkeit der Gesamtstufenhöhe. Bei Welle I ist bei niedriger Konzentration ebenfalls eine  $\sqrt{h}$ -Abhängigkeit des Grenzstromes festzustellen, während bei höherer Konzentration der Grenzstrom direkt proportional der Höhe der Quecksilbersäule ist, wodurch ein Adsorptionsstrom angezeigt wird. Messungen mit der stationären Quecksilbertropfenelektrode zeigen für Kobalt und Nickel keine Amalgambildung an.

Sowohl für Co(II) als auch für Ni(II) wird bei Wasserezusätzen die positive Welle reversibel und liegt stark gegen negativere Werte hin verschoben (Abb. 4). Auch die zweite Welle wird in beiden Fällen mit steigendem  $H_2O$ -Zusatz negativer, ihre Stufenhöhe nimmt jedoch sehr schnell ab, so daß bei 1%  $H_2O$  nur mehr eine, dem gesamten Elektrodenvorgang entsprechende Welle vorhanden ist. Welle I wächst mit steigendem  $H_2O$ -Zusatz auf Kosten von Welle II, dagegen wird die Gesamtstufenhöhe immer kleiner (Abb. 5).

*Mangan(II)*: Bis zu  $7 \cdot 10^{-4}M$  liegt eine im Grenzstrombereich sehr verzerrte, irreversible Welle bei  $-0,33$  V. Bei höherer Konzentration bildet sich eine zweite irreversible Welle bei  $-0,7$  V aus. Mit steigender Konzentration verschiebt sich das Verhältnis der Stufenhöhen beider Wellen immer mehr zugunsten der zweiten Welle. Der Grenzstrom von Welle I strebt mit steigender Depolarisatorkonzentration einem Grenzwert zu. Sowohl Welle II als auch die Gesamthöhe beider Wellen sind proportional der Konzentration. An der stationären Quecksilbertropfenelektrode wird keine Amalgambildung angezeigt. Welle I wird bei Wasserzusatz reversibler,  $E_{1/2}$  liegt bei 1%  $H_2O$  um 185 mV negativer. Die Stufenhöhe von Welle I wächst mit steigendem  $H_2O$ -Zusatz auf Kosten von Welle II, so daß bei 1%  $H_2O$  nur mehr eine einzige, dem gesamten Elektrodenvorgang entsprechende Welle vorliegt. Die Gesamtstufenhöhe nimmt bei  $H_2O$ -Zusatz rasch ab.

*Bisbiphenylchrom(I)jodid* zeigt eine zweistufige anodische Jodidwelle sowie eine der Reduktion des Bisbiphenylchrom(I)-Ions entsprechende reversible Welle bei  $-0,76$  V. Die Reaktion verläuft ohne nachfolgende Amalgambildung. Der Grenzstrom ist über den gesamten vermessenen Konzentrationsbereich von  $1,2 \cdot 10^{-4}M$  bis  $13,6 \cdot 10^{-4}M$  proportional der Depolarisatorkonzentration. Wasserzusatz bis zu 1% ist fast ohne Einfluß: erst bei 10%  $H_2O$  ist  $E_{1/2} = -0,78$  V.

### Diskussion

Von den untersuchten Verbindungen zeigen nur die Perchlorate von Tl(I) und Cd(II) sowie Bisbiphenylchrom(I)jodid diffusionsbedingte Grenzströme. Dies ergibt sich aus der linearen Abhängigkeit der Stufenhöhen sowohl von der Depolarisatorkonzentration (Abb. 6) als auch von der Wurzel aus der Höhe der Quecksilbersäule. Die elektrochemische Reduktion erfolgt jeweils in einer reversiblen Stufe zur nullwertigen Form, bei Tl und Cd unter Amalgambildung.

Bei Zn(II), Mn(II), Co(II) und Ni(II) treten, abhängig von der Konzentration, jeweils zwei polarographische Wellen auf. Der Grenzstrom der positiveren Welle (Welle I) strebt mit steigender Konzentration einem Grenzwert zu und zeigt lineare Abhängigkeit von der Höhe der Quecksilbersäule, womit auf seinen adsorptionsbedingten Charakter hingewiesen wird. Die sich mit steigender Depolarisatorkonzentration ausbildende negativere Welle (Welle II) wächst proportional der Konzentration, sobald der Sättigungsstrom von Welle I erreicht ist (Abb. 3). Gleichfalls proportional der Konzentration wächst auch die Gesamtstufenhöhe beider Wellen; der Gesamtstrom ist proportional der Wurzel aus der Höhe der Quecksilbersäule, entsprechend einem diffusionsbedingten Gesamtelektrodenvorgang. Da für Zn(II), Mn(II), Co(II) und Ni(II) nach erfolgter Reduktion keine Amalgambildung festgestellt werden konnte, ist anzunehmen, daß der Elektronenübergang nur unter teilweisem Verlust der Solvathülle erfolgt, so daß nur eine Adsorption an der Elektrodenoberfläche bis zu deren Bedeckung möglich ist (Welle I). Die weitere Reduktion der Ionen bei höherer Konzentration erfolgt dann

zufolge einer durch die Adsorptionsschicht bedingten Durchtrittshemmung mit erhöhtem Energieaufwand bei negativerem Potential (Welle II)<sup>21</sup>. Insgesamt bleibt jedoch die Diffusionsgeschwindigkeit der Depolarisator- teilehen zur Elektrode der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Die Depolarisation eines in Lösung befindlichen Ions scheint somit grundsätzlich nach folgenden Möglichkeiten vor sich zu gehen:

a) Das solvatisierte Ion verliert im Laufe der Depolarisationsreaktion unter dem Einfluß der Elektrodenpolarisation seine Solvathülle. Die

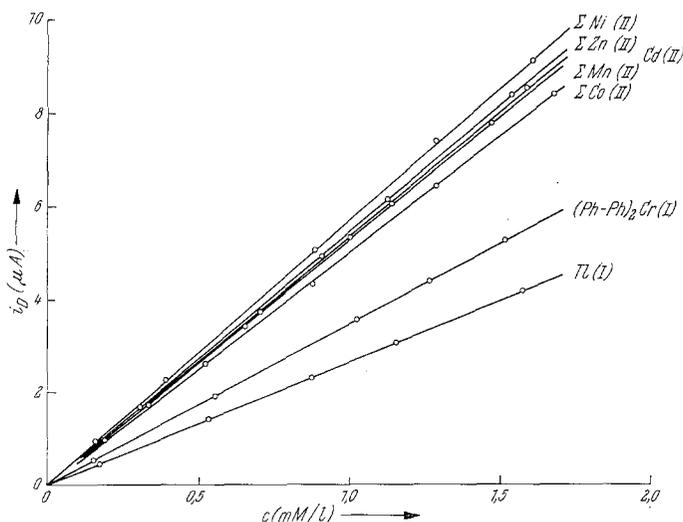


Abb. 6. Abhängigkeit der Grenzströme von der Konzentration in *NM*

Desolvatisierung kann der eigentlichen Elektrodenreaktion vorgelagert bzw. nachgelagert sein. Das reduzierte Teilchen hat hier die Möglichkeit, unter Amalgambildung mit dem Quecksilber der Elektrode zu reagieren.  $E_{1/2}$  liegt in diesem Falle, bedingt durch die freiwerdende Amalgamierungsenergie, positiver als das entsprechende Normalredoxpotential.

b) Das solvatisierte Ion behält teilweise seine Solvathülle, die als Brücke für den Elektronenübergang fungiert, auch nach erfolgter Depolarisation an der Elektrode. Ein derart solvatisiertes Teilchen bildet kein Amalgam, kann jedoch an der Elektrode adsorbiert werden.  $E_{1/2}$  liegt in diesem Falle entweder negativer oder positiver als das entsprechende Normalredoxpotential, je nachdem, welche der beiden Partikel (die oxydierten oder reduzierten) fester an der Elektrode adsorbiert sind<sup>21</sup>. Nach erfolgter Sättigung der Elektrodenoberfläche tritt bei weiterer

<sup>21</sup> J. Heyrovský und J. Kuta, Principles of Polarography, Publ. House of the Czech. Acad. Sci. Prag 1965, S. 287.

Konzentrationserhöhung eine zweite Welle auf, die, bedingt durch die zufolge der Adsorptionsschicht auftretende Durchtrittshemmung, bei negativerem Potential liegt.

Da bei Wasserzusatz Welle I auf Kosten von Welle II wächst, so daß ab ca. 1%  $\text{H}_2\text{O}$  nur mehr Welle I erhalten bleibt, scheinen die entstehenden Hydrate schwächer an der Elektrode adsorbiert zu sein als die Nitromethan-Solvate. Dadurch wird die Sättigung der Elektrodenoberfläche erst bei höherer Depolarisatorkonzentration erreicht, und alle herandiffundierenden Teilchen können bereits beim Potential von Welle I depolarisiert werden.

Die starke Abnahme der Gesamtstufenhöhe mit steigender  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration ist durch die nur geringe Mischbarkeit von Nitromethan und Wasser bedingt. Zuzufolge der viel besseren Löslichkeit der untersuchten Verbindungen in Wasser erfolgt eine Extraktion aus der Nitromethan-Phase, wodurch die Depolarisatorkonzentration rasch abnimmt. Entsprechend der im Vergleich zu Nitromethan höheren Donorzahl von Wasser und den dadurch bedingten stabileren Hydraten, liegt  $E_{1/2}$  bei  $\text{H}_2\text{O}$ -Zusatz bei negativeren Potentialen.

Um die  $E_{1/2}$  mit denen in anderen Lösungsmitteln vergleichen zu können, wurden sie zur Ausschaltung der Diffusionspotentiale auf dasjenige von Bisbiphenylchrom(I)jodid bezogen. Die in Nitromethan gefundenen Werte liegen durchwegs bei positiveren Potentialen als in anderen Lösungsmitteln<sup>22</sup>, wie es zufolge der geringen Donorzahl von Nitromethan zu erwarten ist.

Die Polarographie in Nitromethan ist für analytische Zwecke nicht sehr attraktiv: zufolge des Lösungsmittelanstieges von  $-0,8$  V ist der Potentialbereich relativ eng und z. B. eine Bestimmung der Alkali- und Erdalkalitionen nicht möglich. Durch die Ausbildung von zwei Wellen bei den meisten Depolarisatoren ist eine Auftrennung verschiedener Ionen sehr erschwert. Weiters ist die Bereitung konzentrierter Stammlösungen nicht möglich, da nicht vollständig in Ionenform vorliegende Verbindungen nur sehr schwer in Nitromethan löslich sind. Schließlich ist die starke Abhängigkeit sowohl der Stufenhöhe als auch der Lage der Halbwellenpotentiale vom Wassergehalt von Nachteil.

<sup>22</sup> V. Gutmann und R. Schmid, wird demnächst veröffentlicht.