

Polarographisches Halbwellenpotential und Solvatation von Metallionen

Von

Viktor Gutmann und Rudolf Schmid

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 4. September 1969)

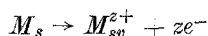
Die polarographischen Halbwellenpotentiale der Perchlorate von Tl(I), Rb(I), K(I), Na(I), Ba(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) sowie von Bisbiphenylchrom(I)jodid wurden in Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Trimethylphosphat und Nitromethan gemessen. Die gemeinsame Diskussion mit den schon bekannten Werten der Halbwellenpotentiale dieser Ionen in Äthylensulfit, 1,2-Propandiolcarbonat, Acetonitril und Wasser führt zum Ergebnis, daß die Lage des Halbwellenpotentials eines Ions, bezogen auf dasjenige von Bisbiphenylchrom(I) mit steigender Donorzahl des Lösungsmittels zu negativeren Werten verschoben wird. Die Kurven im $E_{1/2}$ vs. DZ_{SbCl_5} -Diagramm nehmen bei vorwiegend elektrostatischer Solvatation einen anderen Verlauf, als bei stärker kovalentem Bindungscharakter der Solvatbindungen.

Polarographic Half-Wave Potential and Solvation of Metal Ions

The polarographic half-wave potentials are reported for the perchlorates of Tl(I), Rb(I), K(I), Na(I), Ba(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) as well as for bisbiphenylchromium(I) iodide in dimethyl sulphoxide, dimethylformamide, trimethyl phosphate and nitrobenzene. For the discussion the half-wave potentials of these ions in ethylene sulphite, 1,2-propanediol carbonate, acetonitrile and water are included. It is shown that the value for the half-wave potential of an ion referred to that of bisbiphenylchromium(I) iodide is shifted to more negative potentials, by increasing donor number of the solvent. The curves in the $E_{1/2}$ vs. DN_{SbCl_5} -diagram are different for ions solvated mainly due to electrostatic ion-solvent interactions from those with more covalent character of the solvate bonds.

Einleitung

Die Beziehung zwischen der freien Reaktionsenthalpie ΔG^0 der Reaktion



und dem Standardelektrodenpotential E^0 für das System M_s/M^{z+} ist durch die Gleichung

$$\Delta G^0 = -zFE^0$$

gegeben. Zur Bestimmung desselben kann ein *Born—Haber*-Kreisprozeß herangezogen werden, welcher aus folgenden Schritten besteht¹:

- a) Sublimation des Metalles
- b) Ionisation des gasförmigen Metallatoms
- c) Solvatisierung des gasförmigen Metallions.

Da für ein bestimmtes Metallion die bei den ersten beiden Schritten erfolgenden Änderungen der freien Enthalpie gegeben sind, beruhen die Unterschiede der Standardelektrodenpotentiale eines Ions in verschiedenen Lösungsmitteln auf den unterschiedlichen freien Solvationsenthalpien^{2, 3}

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0.$$

Für polarographisch reversibel abscheidbare Ionen ist das Halbwellenpotential $E_{1/2}$ eine Funktion des Elektrodenpotentials, also ein Maß für die Wechselwirkung Ion—Lösungsmittel, sofern folgende Bedingungen entsprochen wird:

- a) Es darf keine Komplexbildung des Depolarisators erfolgen. Komplexbildung mit dem Anion des Leitsalzes kann durch Verwendung von Perchloraten in den meisten Fällen praktisch vermieden werden.
- b) Es soll der Depolarisator nicht in Form von Ionenpaaren vorliegen. In Lösungsmitteln genügend hoher Dielektrizitätskonstante kann bei $c \approx 10^{-3}$ Mol/l die Ionenpaarbildung vernachlässigt werden ($DEK > 20$).
- c) Die Aktivitätskoeffizienten der Ionen in Lösung sind zu berücksichtigen. In den verdünnten Lösungen der Depolarisatoren bei $DEK > 20$ können sie etwa gleich eins gesetzt werden.

¹ C. F. Bell und K. A. K. Lott, „Modern Approach to Inorganic Chemistry“ 2nd ed., Butterworths, London 1966, S. 125.

² W. A. Pleskow, Uspechi Khim. **16**, 254 (1947); ref. Chem. Zbl. **1947 II**, 1645.

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

d) Die Diffusionspotentiale an der Grenzfläche zwischen nichtwäßriger und wäßriger Phase müssen eliminiert werden. Dies erfolgt dadurch, daß sämtliche Halbwellenpotentiale in einem Lösungsmittel auf dasjenige eines geeigneten Bezugsions², z. B. des Bisbiphenylchrom(I)ions bezogen werden⁴⁻⁷.

Unter Einhaltung der genannten Bedingungen ist $E_{1/2}$ ein Maß der Solvatisierung des Metallions, also seiner Komplexierung durch Lösungsmittelmoleküle. Je stärker die Komplexierung, um so negativer liegt sein Halbwellenpotential⁸⁻¹². Da die Donorzahl DZ_{SbCl_5} ein angenähertes Maß für das Solvatisierungsvermögen eines Lösungsmittels darstellt^{13, 14}, wird mit steigender Donorzahl desselben die Bildung eines zunehmend stabilen Solvates erfolgen und damit sein Halbwellenpotential zu negativeren Werten verschoben werden³. Die Differenz der Halbwellenpotentiale eines Depolarisators in zwei Lösungsmitteln entspricht etwa der Energiedifferenz, welche zum Abbau oder zur Umstrukturierung der Solvathülle bei der Reduktion erforderlich ist⁷.

Nachdem neuere Arbeiten auf das Vorhandensein des Zusammenhanges zwischen Halbwellenpotential und Donorzahl des Lösungsmittels hinweisen^{3, 14-19}, wurde nun eine systematische Untersuchung verschiedener Ionen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Donorzahl und unterschiedlicher Dielektrizitätskonstante durchgeführt.

Experimenteller Teil

Die Messungen in Dimethylsulfoxid¹⁷, Dimethylformamid¹⁷, Trimethylphosphat¹⁶, Äthylensulfid¹⁸ und Nitromethan¹⁹ erfolgten auf einem Gleich-

⁴ A. Rusina und H. P. Schroer, Coll. Czechosl. Chem. Comm. **31**, 2600 (1966).

⁵ H. P. Schroer und A. A. Vlček, Z. anorg. allgem. Chem. **334**, 205 (1964).

⁶ A. A. Vlček, Z. anorg. allgem. Chem. **304**, 109 (1960).

⁷ V. Gutmann und G. Peychal-Heiling, Mh. Chem. **100**, 1423 (1969).

⁸ D. De Ford und D. N. Hume, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5321 (1951).

⁹ A. A. Vlček, Progr. Inorg. Chem. **5**, 211, 345 (1963).

¹⁰ I. M. Kolthoff, J. Polarogr. Soc. **10**, 22 (1964).

¹¹ A. J. Parker und R. Alexander, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 3313 (1968).

¹² H. P. Benmetto, D. Feakins und K. G. Lawrence, J. Chem. Soc. [London] (A) **1968**, 1486 und 1493.

¹³ V. Gutmann und E. Wychera, Rev. Chim. Min. **3**, 941 (1966); Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 257 (1966).

¹⁴ V. Gutmann, „Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions“, Springer-Verlag, Wien-New York 1968.

¹⁵ V. Gutmann und G. Peychal-Heiling, Anal. Chem. **40**, 619 (1968); Electroanal. Chem. **17**, 153 (1968).

¹⁶ V. Gutmann und R. Schmid, Mh. Chem. **100**, 1564 (1969).

¹⁷ R. Schmid und V. Gutmann, Chem. Zvesti, im Druck.

¹⁸ V. Gutmann und O. Duschek, Mh. Chem. **100**, 1047 (1969).

¹⁹ R. Schmid und V. Gutmann, Mh. Chem. **100**, 1662 (1969).

spannungspolarographen „Polariter PO 4g“ (Radiometer, Kopenhagen) in einer Diaphragmazelle an einer Quecksilbertropfelektrode gegen eine gesätt. wäfr. Kalomelektrode (*GWK*) bei $25,0 \pm 0,1^\circ$. Als Grundlösung diente eine 0,1*m*-Lösung von Tetraäthylammoniumperchlorat in dem jeweiligen Lösungsmittel. Die untersuchten Metallionen wurden bei $c \approx 10^{-3}$ als Perchlorate eingesetzt.

Ergebnisse

Die Ergebnisse in Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Trimethylphosphat und Nitromethan sind in Tab. 1 und Tab. 2 enthalten. In Nitromethan und Äthylensulfid konnten die Halbwellenpotentiale von Na(I),

Tabelle 1. Halbwellenpotentiale in Dimethylsulfoxid¹⁷ und Dimethylformamid¹⁷ bei 25° (bezogen auf *GWK* [a] und Bisbiphenylchrom(I)jodid [b])

Depolarisator	Dimethylsulfoxid		Dimethylformamid	
	[a]	[b]	[a]	[b]
Tl(I)	— 0,54	+ 0,18	— 0,45	+ 0,25
Rb(I)	— 2,09	— 1,37	— 2,07	— 1,37
K(I)	— 2,12	— 1,40	— 2,09	— 1,39
Na(I)	— 2,09	— 1,37	— 2,07	— 1,37
Ba(II)	— 2,08	— 1,36	— 2,04	— 1,34
Zn(II)	— 1,09	— 0,37	— 0,98	— 0,28
Cd(II)	— 0,70	+ 0,02	— 0,58	+ 0,12
Mn(II)	— 1,72	— 1,00	— 1,56	— 0,86
Co(II)	— 1,43	— 0,71	— 1,25	— 0,55
Ni(II)	— 1,07	— 0,35	— 0,92	— 0,22
(<i>Ph—Ph</i>) ₂ Cr(I)	— 0,72	0	— 0,70	0

Tabelle 2. Halbwellenpotentiale in Trimethylphosphat¹⁶ und Nitromethan¹⁹ bei 25° (bezogen auf *GWK* [a] und Bisbiphenylchrom(I)jodid [b])

Depolarisator	Trimethylphosphat		Nitromethan	
	[a]	[b]	[a]	[b]
Tl(I)	— 0,39	+ 0,31	— 0,21	+ 0,55
Rb(I)	— 2,05	— 1,35		
K(I)	— 2,06	— 1,36		
Na(I)	— 2,07	— 1,37		
Ba(II)	— 2,03	— 1,33		
Zn(II)	— 0,82	— 0,12	— 0,26	+ 0,50
Cd(II)	— 0,49	+ 0,21	+ 0,03	+ 0,79
Mn(II)	— 1,85	— 1,15	— 0,33	+ 0,43
Co(II)	— 1,39	— 0,69	— 0,26	+ 0,50
Ni(II)	— 0,90	— 0,20	— 0,19	+ 0,57
(<i>Ph—Ph</i>) ₂ Cr(I)	— 0,70	0	— 0,76	0

K(I), Rb(I) und Ba(II) wegen der vor der Abscheidung erfolgenden Lösungsmittelreduktion nicht gemessen werden.

Die Literaturdaten der Halbwellenpotentiale in Äthylensulfit¹⁸ und 1,2-Propandiolcarbonat²⁰ sind in Tab. 3, in Acetonitril²¹ und Wasser²² in Tab. 4 zusammengefaßt.

Tabelle 3. Halbwellenpotentiale in Äthylensulfit¹⁸ und Propandiol-(1,2)-carbonat²⁰ bei 25° (bezogen auf *GWK* [a] und Bisbiphenylchrom(I)jodid [b])

Depolarisator	Äthylensulfit		1,2-Propandiolcarbonat	
	[a]	[b]	[a]	[b]
Tl(I)	— 0,26	+ 0,47	— 0,24	+ 0,52
Rb(I)			— 1,97	— 1,21
K(I)			— 1,84	— 1,08
Na(I)			— 1,86	— 1,10
Ba(II)			— 1,67	— 0,91
Zn(II)	— 0,63	+ 0,10	— 0,54	+ 0,22
Cd(II)	— 0,21	+ 0,52	— 0,11	+ 0,65
Mn(II)	— 1,19	— 0,46	— 1,08	— 0,32
Co(II)	— 0,67	+ 0,06	— 0,73	+ 0,03
Ni(II)	— 0,60	+ 0,13	— 0,48	+ 0,28
(Ph—Ph) ₂ Cr(I)	— 0,73	0	— 0,76	0

Tabelle 4. Halbwellenpotentiale in Acetonitril²¹ und Wasser²² bei 25° (bezogen auf *GWK* [a] und Bisbiphenylchrom(I)jodid [b])

Depolarisator	Acetonitril		Wasser	
	[a]	[b]	[a]	[b]
Tl(I)	— 0,27	+ 0,46	— 0,46	+ 0,28
Rb(I)	— 1,98	— 1,25	— 2,12	— 1,38
K(I)	— 1,96	— 1,23	— 2,13	— 1,39
Na(I)	— 1,85	— 1,12	— 2,10	— 1,36
Ba(II)	— 1,63	— 0,90	— 1,94	— 1,20
Zn(II)	— 0,62	+ 0,11	— 1,02	— 0,28
Cd(II)	— 0,26	+ 0,47	— 0,62	+ 0,12
Mn(II)	— 1,08	— 0,35	— 1,48	— 0,74
Co(II)	— 0,61	+ 0,12	— 1,43	— 0,69
Ni(II)	— 0,29	+ 0,44	— 1,10	— 0,36
(Ph—Ph) ₂ Cr(I)	— 0,73	0	— 0,74	0

²⁰ V. Gutmann, M. Kogelnig und M. Michlmayr, *Mh. Chem.* **99**, 693, 699 (1968).

²¹ R. C. Larson und R. T. Iwamoto, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 3239, 3526 (1960).

²² J. Heyrovský und J. Kuta, „Principles of Polarography“, Publ. House of the Czechosl. Academy of Science, Prag 1965, S. 531.

Der Übersicht halber sind in Tab. 5 die verwendeten Lösungsmittel mit Donorzahl, Dielektrizitätskonstante und Viskosität zusammengestellt.

Tabelle 5. Die verwendeten Lösungsmittel und ihre Eigenschaften

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante bei 25°	Donorzahl DZ_{SbCl_5}	Viskosität (25°) [cP]
Nitromethan	35,9	2,7	0,61
Acetonitril	38,8	14,1	0,35
1,2-Propandiolcarbonat	69	15,1	2,01
Äthylensulfit	41,8	15,3	1,16
Wasser	81	≈ 18	0,89
Trimethylphosphat	20,6	23	2,32
Dimethylformamid	37,8	27	0,80
Dimethylsulfoxid	46,7	29,8	1,99

Diskussion

Aus Tab. 1 bis 4 ist zu ersehen, daß die auf Bisbiphenyl(I)jodid bezogenen Halbwellenpotentiale nicht unmittelbar mit der Dielektrizitätskonstante oder der Viskosität des Mediums im Zusammenhang stehen. Obwohl die Dielektrizitätskonstante des 1,2-Propandiolcarbonates wesentlich höher ist als die des Acetonitrils, liegen die Halbwellenpotentiale einer Reihe von Ionen bei sehr ähnlichen Werten. Alle untersuchten Ionen werden in Nitromethan ($DEK = 35,9$) bei positiveren Potentialen abgelesen als in Acetonitril ($DEK = 38,8$), Trimethylphosphat ($DEK = 20,6$), Wasser ($DEK = 81,0$) oder Dimethylsulfoxid ($DEK = 46,7$).

Da die Solvatationsenthalpien von Metallionen mit Donorlösungsmitteln nicht bekannt sind, wurden versuchsweise an ihrer Stelle die Donorzahlen der Lösungsmittel eingesetzt.

Trägt man die auf Bisbiphenylchrom(I)jodid bezogenen Halbwellenpotentiale gegen die Donorzahl der Lösungsmittel auf, so erhält man die in Abb. 1 und Abb. 2 gezeigten Kurven, aus denen zunächst qualitativ die Tendenz abzulesen ist, daß mit zunehmender Donorzahl des Lösungsmittels das Halbwellenpotential aller (untersuchten) Metallionen zu negativeren Potentialen verschoben wird. Ausnahmen bilden die in Trimethylphosphat und Wasser gemessenen Werte für Ionen der Übergangselemente. Wie schon gezeigt wurde, erfolgt in diesen Medien eine stärkere Komplexierung von Metallionen durch das Lösungsmittel als auf Grund der Donorzahl zu erwarten wäre^{16, 23, 24}. Mit Trimethylphosphat bilden die Ionen der Übergangselemente Chelate von hoher Stabilität [die Ab-

²³ V. Gutmann und G. Beer, Inorg. Chim. Acta **3**, 87 (1969).

²⁴ V. Gutmann und K. Fenkart, Mh. Chem. **99**, 1452 (1968).

weichungen sind besonders stark bei Mn(II) und Co(II)], nämlich Trisdimethoxyphosphatokomplexe^{23, 24}. Die starke Hydratation von Metallionen wird darauf zurückgeführt, daß die einzelnen koordinierten Wassermoleküle untereinander über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden

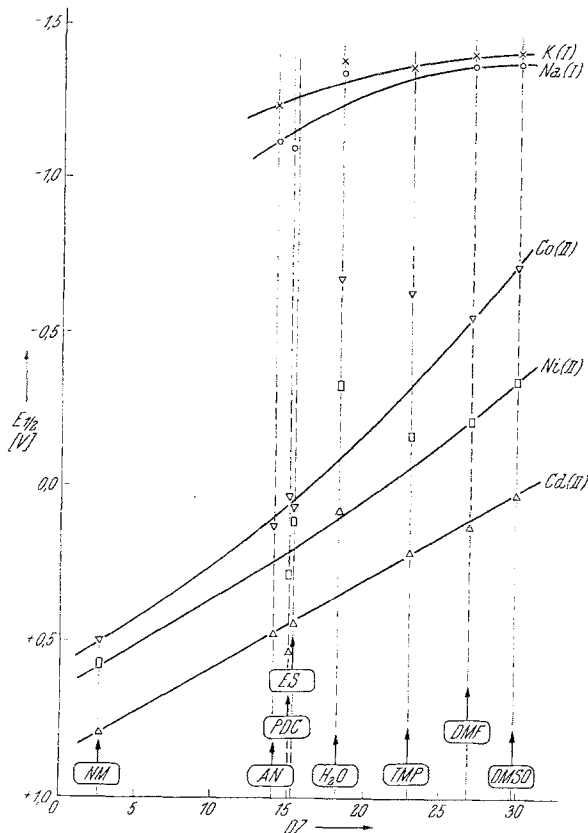


Abb. 1. Abhängigkeit des Halbwellenpotentials von Metallionen von der Donorzahl des Lösungsmittels

× Rb(I), ○ Ba(II), ∇ Mn(II), □ Zn(II), △ Tl(I)

sind und damit das eingeschlossene Metallion fest umschließen („Royal care of water molecules“)²⁵⁻²⁷. Dadurch sind mitunter erhebliche Abweichungen von den erwarteten Werten bei den Ionen der Übergangselemente, nicht aber bei den Ionen der Alkali- und Erdalkalimetalle bedingt.

²⁵ L. I. Katzin, J. Chem. Physics **36**, 3034 (1962).

²⁶ V. Gutmann, Chimia [Aarau] **23**, 285 (1969).

²⁷ V. Gutmann, Rec. Progr. Chem., im Druck.

Die Änderung der freien Standardenthalpie beim Übergang eines Ions in ein anderes Lösungsmittel setzt sich aus einem elektrostatischen und einem nichtelektrostatischen Anteil zusammen²⁸. Die Dielektrizitätskonstante ist jedoch nur für den elektrostatischen Anteil maßgeblich.

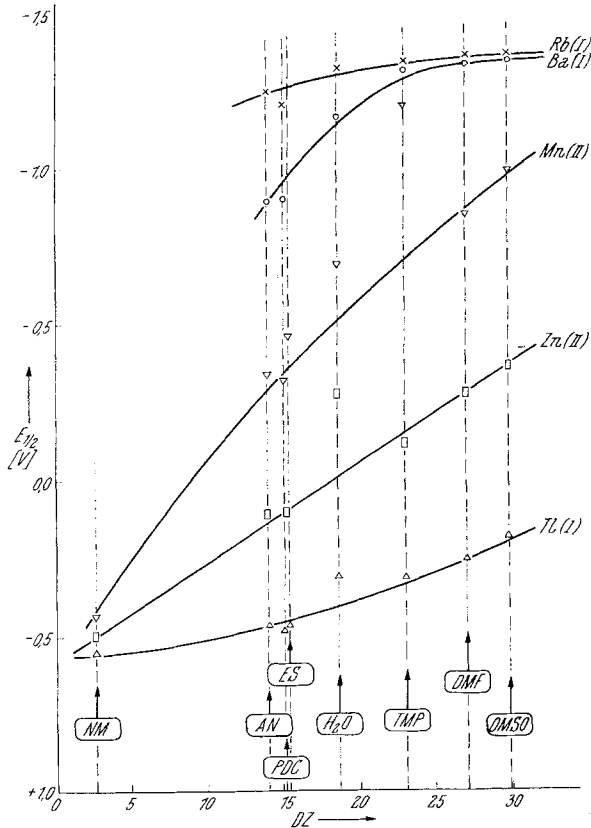


Abb. 2. Abhängigkeit des Halbwellenpotentials von Metallionen von der Donorzahl des Lösungsmittels

+ K(I), AN Na(I), ∇ Co(II), □ Ni(II), Δ Cd(II)

Auch bei Vernachlässigung des nichtelektrostatischen Anteils wird kein Zusammenhang zwischen dem Halbwellenpotential und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels gefunden^{21, 28-32}.

²⁸ I. M. Kolthoff, J. Polarogr. Soc. **10** (2), 22 (1964).

²⁹ R. Takahashi, Talanta [London] **12**, 1218 (1965).

³⁰ D. B. Bruss und T. De Vries, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 733, 2974 (1956).

³¹ J. N. Gaur und N. K. Goswami, Electrochim. Acta **12**, 1489 (1967).

³² J. F. Coetzee, D. K. McGuire und J. L. Hedrick, J. Physic. Chem. **67**, 1814 (1963).

Den Abbildungen ist zu entnehmen, daß bei den Alkali- und Erdalkalimetallionen die Halbwellenpotentiale in Lösungsmitteln hoher Donorzahl in geringerem Maße von der Donorzahl des Lösungsmittels abhängen als in Lösungsmitteln niedriger Donorzahl.

Daraus ergibt sich, daß bei diesen Ionen die Solvatation in erster Linie elektrostatischer Natur ist, da starke Donoreigenschaften, die für die Errichtung koordinativer Bindungen durch starke Donorlösungsmittel zur Verfügung stehen, kaum ausgenutzt werden.

Bei Zn(II) und Cd(II) zeigen die Halbwellenpotentiale eine annähernd lineare Abhängigkeit von der Donorzahl des Lösungsmittels.

Andererseits zeigen die Kurven von Ni(II), Co(II) und Tl(I) Krümmungen, welche entgegengesetzt denjenigen der Alkali- und Erdalkalimetallionen sind. Die Solvatbindungen zeigen stärker kovalente Merkmale als bei Zn(II) und Cd(II); je größer die Donorzahl des Lösungsmittels, um so stärker wird die Solvatbindung. Hiedurch werden die koordinierten Solvensmoleküle stark polarisiert und der Aufbau einer geordneten zweiten oder dritten Solvatsphäre weit weniger begünstigt, als bei vorwiegend elektrostatischer Solvatation^{26, 27}.

Die quantitativen Zusammenhänge zwischen Halbwellenpotential bzw. freier Solvatationsenthalpie einerseits und Donoreigenschaften des Lösungsmittels andererseits werden demnach entscheidend von den Bindungsmerkmalen der Solvatbindungen beeinflußt.

Auf Grund der dargelegten Zusammenhänge ist es möglich, Voraussetzungen über das Halbwellenpotential von Metallionen in einem beliebigen Lösungsmittel bekannter Donorzahl zu machen. So ist beispielsweise zu erwarten, daß die Halbwellenpotentiale in Tetramethylensulfon ($DZ_{\text{SbCl}_5} = 14,8$, $DEK = 42$) sehr ähnlich sein werden denen in 1,2-Propandiolcarbonat ($DZ_{\text{SbCl}_5} = 15,1$, $DEK = 69$) und daß diejenigen in Nitrobenzol ($DZ_{\text{SbCl}_5} = 4,4$, $DEK = 35$) und Nitromethan ($DZ_{\text{SbCl}_5} = 2,7$, $DEK = 36$) ebenfalls bei sehr ähnlichen Werten anzutreffen sein werden. Im sehr stark koordinierenden Hexamethylphosphorsäuretriamid ($DZ_{\text{SbCl}_5} = 38,8$, $DEK = 30$) sind hingegen Abweichungen zu positiveren Potentialen zu erwarten, da aus sterischen Gründen die Solvatkomplexe verschiedener Metallionen weniger stabil sind³³ als auf Grund der Donorzahl zu erwarten wäre. Darüber hinaus lassen sich die Halbwellenpotentiale von Ionen, deren Werte in einigen Lösungsmitteln bekannt sind, durch Interpolation in anderen Lösungsmitteln zumindestens abschätzen.

³³ V. Gutmann, A. Weisz und W. Kerber, *Mh. Chem.* **100**, 2096 (1969).