

## Polarographische Untersuchungen in Benzoylfluorid

Von

V. Gutmann und H. Cechak

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule,  
A-1060 Wien, Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Januar 1972)

### *Polarographic Investigations in Benzoyl Fluoride*

Polarographic investigations have been carried out on perchlorates of Tl(I), Zn(II), Cd(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) and of bisbiphenylchromium(I)-iodide and ferrocene in anhydrous benzoyl fluoride (0,1M-tetrabutylammonium perchlorate). The half-wave potentials determined at 25 °C vs. the aqueous saturated calomel electrode are referred to the bisbiphenylchromium(I)-iodide-scale. The nature of the reduction at the electrode is described.

Das polarographische Verhalten der Perchlorate von Tl(I), Zn(II), Cd(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) sowie des Bisbiphenylchrom(I)-jodids und des Ferrocens wurde in wasserfreiem Benzoylfluorid (0,1M-Tetrabutylammoniumperchlorat) untersucht. Die bei 25 °C gegen die gesätt. wäsr. Kalomelektrode gemessenen Halbwellenpotentiale wurden auf die Bisbiphenylchrom(I)-jodid-Skala bezogen. Die Art der Abscheidung an der Elektrode wird beschrieben.

### Einleitung

Vor kurzem wurde gezeigt, daß die Donizität ( $DN$ ) eines  $EPD$ -Lösungsmittels<sup>1</sup> in vielen Fällen ein Maß der freien Solvatationsenthalpie von Metallionen und damit ein Maß für die Lage des polarographischen Halbwellenpotentials für ein gegebenes Redoxpaar in einem Medium gegebener  $DN$  ist<sup>2, 3</sup>. Die meisten bisher in der Polarographie verwendeten Lösungsmittel<sup>2-6</sup> haben, abgesehen von Nitromethan<sup>4</sup> und Nitrobenzol<sup>5</sup>, mittlere bis hohe  $DN$ . Im folgenden wird das polarographische Verhalten von Tl(I), Zn(II), Cd(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Bisbiphenylchrom(I)-jodid ( $BBCr$ ) und Ferrocen in Benzoylfluorid ( $DN = 2$ ) beschrieben.

### Experimenteller Teil

Verwendet wurden: ein Polariter PO 4 g der Firma Radiometer, Kopenhagen, ein Umschalter nach Kalousek und Rálek<sup>7</sup>, eine Philips Meßbrücke GM 4144, Kapillaren der Firma Sargent, Chicago, 21 cm lang, Tropzeit zwischen 6 und 12 Sek. Für die Messungen an der stationären Quecksilbertropfenelektrode wurde eine Anordnung nach Gerischer<sup>8</sup> verwendet. Die polarographischen Untersuchungen erfolgten mittels des Dreielektroden-systems unter Verwendung der gesättigten wäßrigen Kalomelektrode als Referenzelektrode.

Benzoylfluorid (BF) wurde durch langsames Erhitzen einer Mischung aus Benzoesäureanhydrid und Kaliumfluorid bis 190° dargestellt<sup>9</sup>. Das über

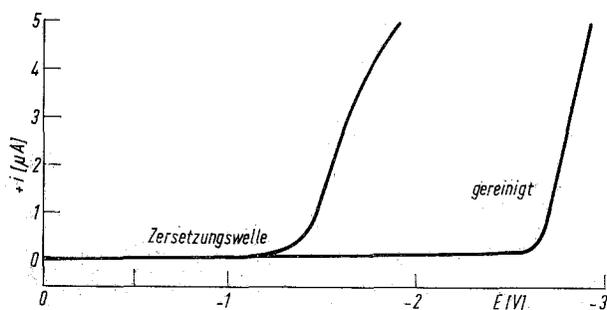


Abb. 1. Polarogramm einer 0,1M-TBAP-Lösung in Benzoylfluorid

CaH<sub>2</sub> gehaltene Rohprodukt wurde dreimal im Vak. fraktioniert. Nach jeder Destillation wurde das Produkt über eine Molekularsiebsäule (Merck A 4) geleitet. Schließlich wurde nach mehrstdg. Kochen am Rückfluß über LiH über eine Drehbandkolonne im Vak. fraktioniert (Sdp.<sub>12</sub> = 45,8 °C). Der Meßbereich einer 0,1M-Tetrabutylammoniumperchloratlösung erstreckt sich von + 1,05 bis - 2,55 V. Nach kurzer Zeit tritt jedoch bei - 1,53 V eine durch Zersetzung des Lösungsmittels bedingte Welle auf (Abb. 1). Nach Karl Fischer betrug der Wassergehalt weniger als  $1 \cdot 10^{-3}$  M/l.

Bisbiphenylchrom(I)jodid wurde wie früher beschrieben hergestellt<sup>9</sup>. Ferrocen war ein Produkt der Firma Merck. Die Metallperchlorate wurden als Nitromethansolvate<sup>4</sup> der Grundlösung hinzugefügt.

### Ergebnisse

Die geringen Löslichkeiten der Perchlorate der Nitromethansolvate von Ti(II), Mn(II), Co(II) und Ni(II) erschwerten die polarographischen Untersuchungen in Benzoylfluorid.

*Bisbiphenylchrom(I)-jodid* zeigt neben der zweistufigen anodischen Jodidwelle eine kathodische, der Reduktion des Bisbiphenylchrom(I)-ions entsprechende, reversible Welle bei - 0,59 V. Die Reduktion erfolgt ohne nachfolgende Amalgambildung. Der Grenzstrom ist über

den gesamten gemessenen Konzentrationsbereich von  $1 \cdot 10^{-4}$  —  $2 \cdot 10^{-3}$  M/l proportional der Depolarisatorkonzentration.

*Ferrocen* gibt eine gut ausgebildete (Abb. 2), zentrosymmetrische, anodische Welle bei  $+0,55$  V. Der Grenzstrom gehorcht der *Ilkovič*-Gleichung. Die, durch die logarithmische Analyse, ermittelte Steigung beträgt 60 mV.

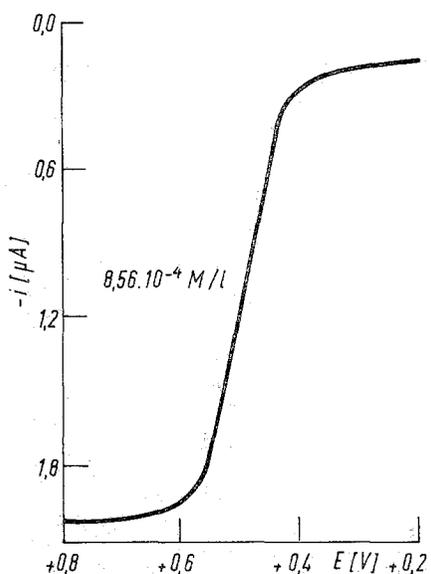


Abb. 2. Ferrocen in Benzoylfluorid

*Thallium(I)*: Das Polarogramm zeigt eine gleichmäßige Welle bei  $-0,04$  V (logarithmische Analyse 59 mV). Im kleinen, den Untersuchungen zugänglichen Konzentrationsintervall bis  $1,2 \cdot 10^{-4}$  M/l erweist sich der Grenzstrom als proportional der Konzentration.

*Zink(II)*: Bis  $c < 7 \cdot 10^{-4}$  M/l tritt eine zentrosymmetrische Welle mit einem Halbwellenpotential von  $-0,11$  V auf. Aus der logarithmischen Analyse ergibt sich eine Steigung von 43 mV. Bei höherer Konzentration verschiebt sich das Halbwellenpotential mit steigender Depolarisatorkonzentration gegen negative Potentialwerte. Damit ist auch eine Zunahme der Irreversibilität des Elektrodenvorganges verbunden. Die Elektrolyse an der stationären Quecksilbertropfenelektrode läßt Amalgambildung erkennen. Der Grenzstrom ist diffusionsbedingt.

*Cadmium(II)*: Bei  $c < 2,5 \cdot 10^{-4}$  M/l findet man eine Stufe mit einem Halbwellenpotential von  $+0,16$  V. Bei größerer Depolarisator-konzentration zeigt die Kurve ein Maximum erster Art (Abb. 3). Die logarithmische Analyse und der *Kalousek*-Schalter zeigen Reversibilität an. Am stationären Quecksilbertropfen erfolgt Amalgambildung; der Grenzstrom ist diffusionsbedingt.

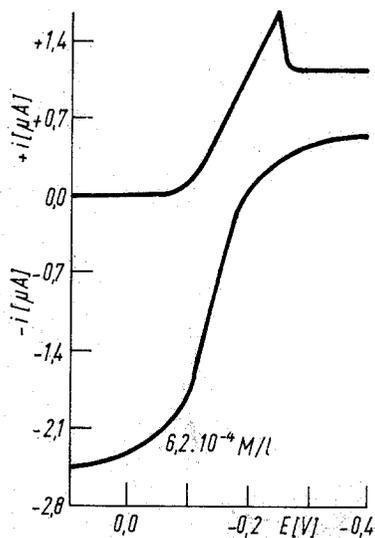


Abb. 3. Cd(II) in Benzoylfluorid; *Kalousek*-Polarogramm

*Mangan(II)* gibt in Benzoylfluorid eine gut ausgebildete Stufe bei  $-0,19$  V, deren Grenzstrom diffusionsbedingt ist. Die logarithmische Analyse (85 mV) und das *Kalousek*-Polarogramm zeigen einen irreversiblen Elektrodenvorgang an.

*Cobalt(II)*: In Benzoylfluorid tritt eine irreversible Welle (logarithmische Analyse 109 mV) bei  $-0,09$  V auf, deren Grenzstrom diffusionsbedingt ist. Das *Kalousek*-Polarogramm zeigt ebenfalls einen irreversiblen Elektrodenvorgang an; Amalgambildung konnte nicht nachgewiesen werden.

*Nickel(II)*: Das Gleichspannungspolarogramm liefert eine gut ausgebildete Welle, bei  $-0,03$  V. Die aus der logarithmischen Analyse ermittelte Steigung beträgt 74 mV. Auch das *Kalousek*-Polarogramm zeigt Irreversibilität an. Der Grenzstrom ist diffusionsbedingt.

Tabelle 1. Polarographische Meßergebnisse in Benzoylfluorid

Depolarisator	$E_{1/2}$ GWK [V]	$E_{1/2}$ bez. auf BBCr	log. Anal. [mV]	$I_D$	$D \cdot 10^{-6}$ [cm <sup>2</sup> · sec <sup>-1</sup> ]	Temp. Abhängk. $E_{1/2}$ [mV/°C]	$i_D$ [%/°C]
BBCr	— 0,59	—	59	0,98	2,62	1,5	1,3
Ferrocen	+ 0,55	+ 1,14	60	1,46	5,81	1,5	1,5
Tl(I)	— 0,04	+ 0,55	59	1,23	4,11	1,4	1,3
Zn(II)	— 0,11	+ 0,48	43	1,52	1,58	2,7	1,5
Cd(II)	+ 0,16	+ 0,75	31	1,39	1,32	1,6	1,4
Mn(II)	— 0,19	+ 0,40	85	1,48	1,50	3,9	1,7
Co(II)	— 0,09	+ 0,50	109	1,40	1,33	2,6	2,1
Ni(II)	— 0,03	+ 0,56	74	1,36	1,25	3,2	2,0

## Diskussion

Für alle untersuchten Depolarisatoren sind die Grenzströme diffusionsbedingt. Dies ergibt sich aus der linearen Abhängigkeit der Stufenhöhen sowohl von der Depolarisatorkonzentration als auch von der Wurzel aus der Höhe der Quecksilbersäule. Während die Reduktion von BBCr, Tl(I) und Cd(II) jeweils in einer reversiblen Stufe zur nullwertigen Form erfolgt, unterliegen Zn(II), Mn(II), Co(II) und Ni(II) einem irreversiblen Elektrodenprozeß. Amalgambildung an der stationären Quecksilbertropfenelektrode zeigen Thallium(I), Zink(II) und Cadmium(II).

Aus den Ergebnissen in Benzoylfluorid ist zu erkennen, daß die Donizität des Lösungsmittels die Lage des Halbwellenpotentials entscheidend beeinflusst. Die auf Bisbiphenylchrom(I) bezogenen Halbwellenpotentiale fügen sich gut in die bereits vorhandenen  $DN-E_{1/2}$ -Kurven<sup>2, 10</sup>.

Bei Zink(II)-Ionen in Benzoylfluorid verschiebt sich das Halbwellenpotential bei  $c > 7 \cdot 10^{-4}$  M/l gegen negative Potentialwerte, bei gleichzeitiger Zunahme der Irreversibilität des Elektrodenvorganges. Da im beschriebenen Konzentrationsbereich die logarithmische Analyse 43 mV beträgt, liegt  $k_0$  an der Grenze zwischen einem reversiblen und irreversiblen Vorgang. Bei großem  $k_0$  ist eine Abnahme desselben, hervorgerufen durch Veränderung der Zusammensetzung der Doppelschicht — selbst um eine oder zwei Größenordnungen —, aus der polarographischen Kurve nicht wahrzunehmen<sup>11</sup>. Die durch die Erhöhung der Depolarisatorkonzentration veränderte Doppelschicht bewirkt eine Abnahme von  $k_0$  und drängt den Elektrodenvorgang in den Bereich der Irreversibilität. Mit zunehmender Irreversibilität ist eine Vergrößerung von  $\eta = E_{1/2} - E^0$  verbunden, so daß das Halbwellenpotential zu negativen Potentialwerten verschoben wird.

Wegen des geringen Lösevermögens, der schwierigen Reinigung und des Auftretens einer nach kurzer Zeit durch Zersetzung des Lösungsmittels bedingten Welle wird die Polarographie in Benzoylfluorid kaum Eingang in die analytische Chemie finden.

### Literatur

- <sup>1</sup> V. Gutmann, Chemische Funktionslehre. Wien-New York: Springer. 1971; Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions. Wien-New York: Springer. 1968.
- <sup>2</sup> V. Gutmann und R. Schmid, Mh. Chem. **100**, 2113 (1969).
- <sup>3</sup> V. Gutmann, Allg. Prakt. Chem. **21**, 116 (1970); Pure Appl. Chem. **27**, 73 (1971).
- <sup>4</sup> R. Schmid und V. Gutmann, Mh. Chem. **100**, 1662 (1969).
- <sup>5</sup> V. Gutmann und H. Cechak, Chem. Analytyczna, im Druck.
- <sup>6</sup> V. Gutmann und O. Duschek, Mh. Chem. **100**, 1047 (1969); V. Gutmann, M. Kogelnig und M. Michlmayr, Mh. Chem. **99**, 707 (1968); V. Gutmann und R. Schmid, Mh. Chem. **100**, 1564 (1969); R. C. Larson und R. T. Iwamoto, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3626 (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] **12**, 1245 (1965); L. A. Knecht und I. M. Kolthoff, Inorg. Chem. **1**, 195 (1962); D. L. McMasters, R. B. Dunlap, J. R. Kuempel, L. W. Kreidler und T. R. Shearer, Anal. Chem. **39**, 103 (1967); J. B. Headridge, M. Ashraf und H. L. Dodds, J. Electroanal. Chem. **16**, 114 (1968); G. H. Brown und R. Al-Urfali, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2113 (1958); L. O. Wheeler und D. W. Emerich, J. Mississ. Acad. Sci. **9**, 63 (1963); A. Cisak und P. J. Elving, J. Electrochem. Soc. **110**, 160 (1963); J. F. Coetzee und W. S. Siao, Inorg. Chem. **2**, 14 (1963).
- <sup>7</sup> M. Kalousek und M. Rálek, Coll. Czech. Chem. Comm. **19**, 1099 (1954).
- <sup>8</sup> H. Gerischer, Z. Physik. Chem. **202**, 302 (1953).
- <sup>9</sup> A. I. Maschentsew, J. Allgem. Chem. **15**, 915 (1945).
- <sup>10</sup> V. Gutmann und G. Peychal-Heiling, Z. Analyt. Chem. **248**, 6 (1969).
- <sup>11</sup> A. A. Vlček, Progress in Inorganic Chemistry, **5**. New York: Interscience. 1963.