

## Der Lösungsmiteleinfluß auf die polarographische Reduktion der Alkalimetallionen und des Bariumions

Von

O. Dusehek und V. Gutmann

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 16. April 1973)

### *The Solvent Influence on the Polarographic Reduction of the Alkali Metal Ions and of the Barium Ion*

The half-wave potentials of the alkali metal ions and of the barium ion vs. the half-wave potential of bisbiphenylchromium(I) have been determined in 0.1M-solutions of tetraethylammonium perchlorate in benzonitrile, acetonitrile, propandiol-1.2-carbonate, methanol and water at 25 °C. For each redox pair the relationship between half-wave potential and solvent donicity has been established.

### Einleitung

Die Lösungsmittelabhängigkeit der freien Solvatationsenthalpie von Kationen — und somit der *EPA*—*EPD*-Wechselwirkung\* zwischen Kation und Lösungsmittel<sup>1</sup> — wurde auf Grund von Löslichkeitsuntersuchungen<sup>2-4</sup>, elektrochemischer<sup>1, 4-7</sup> und kinetischer Studien<sup>8</sup> sowie mit Hilfe von Berechnungen auf elektrostatischer Grundlage<sup>9, 10</sup> bearbeitet. Die Formulierung einer Beziehung für das Solvatationsverhalten von Ionen in verschiedenen Medien<sup>1</sup> stellt ein noch nicht vollständig gelöstes Problem dar<sup>9</sup>, zumal seine Lösung nur unter Zuhilfenahme nicht-thermodynamischer Annahmen möglich ist<sup>9</sup> und die bisher eingeführten Annahmen teilweise zu widersprechenden Ergebnissen führen<sup>9, 11</sup>.

Daten über Solvatationseigenschaften von Metallionen wurden vor allem aus polarographischen Untersuchungen abgeleitet<sup>1, 5-7</sup>. Bei reversiblen Elektrodenreaktionen mit Aktivitätskoeffizienten der Depolarisatoren von Eins sind die polarographischen Halbwellenpotentiale ( $E_{1/2}$ ) nahezu gleich den Standardredoxpotentialen ( $E^\circ$ )<sup>1, 7</sup>. Daher ist die Differenz der  $E_{1/2}$  eines Metallions in verschiedenen Lösungsmitteln

\* *EPA* = Elektronenpaarakzeptor, *EPD* = Elektronenpaardonator.

durch die Differenz der freien Solvationsenthalpien bestimmt<sup>1, 7</sup> — sofern die Diffusionspotentiale eliminiert wurden<sup>11</sup>. Als nicht-thermodynamische Methode zur Ausschaltung der Diffusionspotentiale hat sich für polarographische Untersuchungen die an die *Strehlowschen* Ferrocen-Annahme<sup>12</sup> angelehnte Verwendung von Bisbiphenylchrom(I) [*BBCr*(I)] als Referenzion als zweckmäßig erwiesen<sup>11</sup>.

Über die Alkalimetallionen liegen polarographische Untersuchungen in zahlreichen Lösungsmitteln vor; hingegen wurden die Erdalkalimetallionen nicht so eingehend untersucht. Die  $E_{1/2}$  in den verschiedenen Lösungsmitteln können nur dann sinnvoll zueinander in Beziehung gebracht werden, wenn sie unter streng vergleichbaren Bedingungen ermittelt wurden. Wir haben die Halbwellenpotentiale der Alkalimetallionen und des Bariumions in Benzonitril (*BN*), Acetonitril (*AN*), Propandiol-1,2-carbonat (*PDC*), Methanol (*MeOH*) und Wasser gemessen, da die Literaturdaten entweder nicht exakt vergleichbar<sup>13–15</sup> oder widersprüchlich sind<sup>16–19</sup> und da sie außerdem nicht auf *BBCr*(I)<sup>11</sup> als Referenzion bezogen waren.

### Experimenteller Teil

Die gleichspannungspolarographischen Untersuchungen erfolgten mit einem Polariter PO 4b (Radiometer) nach der Dreielektrodenmethode in Verbindung mit einem Operational Amplifier Q 200 (Philbrick/Nexus) in einer thermostatisierten Zelle<sup>7</sup>. Reversibilitätsüberprüfungen wurden mit dem Umschalter nach *Kalousek* und *Rálek*<sup>20</sup> sowie nach der Anodic-Stripping-Methode am stationären Quecksilbertropfen<sup>21</sup> durchgeführt.

Die Absolutierung der Lösungsmittel *BN*, *AN*, *PDC*<sup>7</sup> und *MeOH*<sup>11</sup> wurde ebenso wie die Darstellung von Tetraäthylammoniumperchlorat (*TÄAP*) und *BBCr*(I)J beschrieben<sup>7</sup>. Der Wassergehalt der Lösungsmittel war  $\approx 10^{-3}$  mol/l. Lithium-, Natrium-, Kaliumperchlorat (Merk p. a.) und Bariumperchlorat (Loba-Chemie p. a.) wurde durch Erhitzen auf 150° im Vak. getrocknet. Rubidium- und Cäsiumperchlorat wurde durch Umsetzung der entsprechenden Chloride (Merk p. a.) mit Silberperchlorat (Merk p. a.) in wäßr. Lösung, anschließendes Eindampfen und Trocknen bei 150° im Vak. dargestellt.

Da bei der gegebenen Meßanordnung mit sehr dichtem Diaphragma zwischen wäßr. Bezugselektrode und nichtwäßr. Meßlösung<sup>7</sup> (elektrischer Widerstand 50 bis 500 k $\Omega$ ) eine zeitliche Änderung der Phasengrenzpotentiale auftrat, wurde *BBCr*(I) oder ein anderes, die jeweilige Untersuchung nicht störendes Ion mit bekanntem  $E_{1/2}$  als Standardion in jedem Polarogramm mit aufgezeichnet<sup>11</sup>. Die gemessene Potentialdifferenz wird stets auf die Bisbiphenylchrom(I)-Skala bezogen. Diese Methode ist analog der Verwendung eines internen Standards bei *NMR*-Untersuchungen<sup>22</sup>.

Die Messungen erfolgten in 0,1M-Lösung von *TÄAP* bei 25° mit 2–5 sec Tropfzeit der Kapillaren (Sargent). Die Depolarisatorkonzentration lag im Bereich von  $10^{-4}$  bis  $3 \cdot 10^{-3}$  mol/l, nur in *BN* war die Konzentration von  $K^+$ ,  $Rb^+$  und  $Cs^+$  nahezu  $10^{-5}$  mol/l, während sie in Wasser für diese Ionen  $5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-4}$  betrug.

## Ergebnisse

Die Alkalimetallionen (mit Ausnahme von  $\text{Li}^+$ ) werden ebenso wie das Bariumion in den untersuchten Lösungsmitteln reversibel zu den Metallen mit nachfolgender Amalgambildung reduziert, wie die logarithmische Analyse und die Untersuchungen mit dem *Kalousek*-Umschalter

Tabelle 1. Halbwellenpotentiale gegen  $\text{BBCr(I)}$  und Reversibilitätskriterien in *BN* und *AN*

Ion	<i>BN</i> ( $DN = 11,9^1$ )			<i>AN</i> ( $DN = 14,1^1$ )		
	$-E_{1/2}$	log. Anal.	<i>K u. A*</i>	$-E_{1/2}$	log. Anal.	<i>K u. A*</i>
$\text{Li}^+$	1,13	0,060	<i>r</i>	1,20	0,064	—
$\text{Na}^+$	1,05	0,060	<i>r</i>	1,11	0,060	<i>r</i>
$\text{K}^+$	1,16	$0,060 \pm 0,02$	—	1,21	0,059	<i>r</i>
$\text{Rb}^+$	1,18	$0,061 \pm 0,02$	—	1,23	0,069	<i>r</i>
$\text{Cs}^+$	1,16	$0,061 \pm 0,02$	—	1,21	0,059	<i>r</i>
$\text{Ba}^{2+}$	0,91	0,030	<i>r</i>	0,90	0,031	<i>r</i>

\* *Kalousek*-Umschalter und Anodic-Stripping-Methode.

*r* = reversibel.

Tabelle 2. Halbwellenpotentiale gegen  $\text{BBCr(I)}$  und Reversibilitätskriterien in *PDC* und *MeOH*

Ion	<i>PDC</i> ( $DN = 15,1^1$ )			<i>MeOH</i> ( $DN = 19,1^{23}$ )		
	$-E_{1/2}$	log. Anal.	<i>K u. A*</i>	$-E_{1/2}$	log. Anal.	<i>K u. A*</i>
$\text{Li}^+$	1,25	0,068	<i>nr</i>	1,49**	—	—
$\text{Na}^+$	1,09	0,060	<i>r</i>	1,22	0,060	<i>r</i>
$\text{K}^+$	1,21	0,061	<i>r</i>	1,24	0,059	<i>r</i>
$\text{Rb}^+$	1,23	0,059	<i>r</i>	1,23	0,059	<i>r</i>
$\text{Cs}^+$	1,22	0,059	<i>r</i>	1,20	0,058	<i>r</i>
$\text{Ba}^{2+}$	0,94	0,031	<i>r</i>	1,06	0,031	<i>r</i>

\* *Kalousek*-Umschalter und Anodic-Stripping-Methode.

\*\*  $E_{1/2}$  ist mit  $\pm 0,01$  V ungenau, da die Welle nahe dem kathodischen Anstieg der Lösung liegt.

*r* = reversibel, *nr* = nahezu reversibel.

und an der stationären Quecksilbertropfenelektrode zeigen. Die Reduktion von  $\text{Li}^+$  verläuft reversibel in *BN* und *AN*, nahezu reversibel in *PDC* (log. Analyse  $< 0,070$  V) und schwach irreversibel in Wasser. In *MeOH* lassen sich keine eindeutigen Aussagen über die Reversibilität der  $\text{Li}^+$ -Reduktion treffen, da die Stufe nahe der Lösungsmitteloxida-tionswelle liegt. Die Wellen sind konzentrationsproportional und

diffusionsbedingt, der Grenzstrom von  $\text{Li}^+$  in  $\text{MeOH}$  konnte wegen der Lage der Stufe und der von  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$  in  $\text{BN}$  wegen der geringen Löslichkeit der Salze nur grob auf seine Konzentrationsabhängigkeit geprüft werden, ein diffusionsbedingter Grenzstrom ist anzunehmen.

Tabelle 3. Halbwellenpotentiale und Reversibilitätskriterien in Wasser aus dieser Arbeit, verglichen mit Literaturwerten

Ion	diese Arbeit			Lit. <sup>24c</sup> bzw. <sup>25d</sup>	
	$-E_{1/2}^a$ geg. $\text{BBCr(I)}$	log. Anal.	<i>Kalousek</i> <sup>b</sup> . Umschalter	$E_{1/2}$ geg. $\text{Rb}^+$	$E_{1/2}$ geg. $\text{Rb}^+$
$\text{Li}^+$	1,51	—	schw. irr.	— 0,20	— 0,23 <sup>c</sup>
$\text{Na}^+$	1,30	0,063	<i>r</i>	+ 0,01	+ 0,02 <sup>c</sup>
$\text{K}^+$	1,32	0,061	<i>r</i>	— 0,01	— 0,01 <sup>c</sup>
$\text{Rb}^+$	1,31	0,061	<i>r</i>	0,00	0,00 <sup>c</sup>
$\text{Cs}^+$	1,28	0,062	<i>r</i>	+ 0,03	+ 0,02 <sup>c</sup>
$\text{Ba}^{2+}$	1,11	0,031	<i>r</i>	+ 0,20	+ 0,17 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Das extrapolierte  $E_{1/2}$  von  $\text{BBCr(I)}$  in Wasser ist  $-0,82 \pm 0,04$  V gegen die gesättigte Kalomelektrode, daher sind diese  $E_{1/2}$ -Werte mit einer Unsicherheit von  $\pm 0,04$  V behaftet.

<sup>b</sup> *r* = reversibel, schw. irr. = schwach irreversibel.

Tabelle 4. Vergleich der auf  $\text{Rb}^+$  bezogenen Halbwellenpotentiale in  $\text{BN}$  und  $\text{AN}$  mit Literaturwerten

Ion	$\text{BN}$		$\text{AN}$	
	diese Arbeit	<i>Larson</i> u. <i>Iwamoto</i> <sup>13</sup>	diese Arbeit	<i>Kolthoff</i> u. <i>Coetzee</i> <sup>15</sup>
$\text{Li}^+$	+ 0,05	+ 0,06	+ 0,03	+ 0,03
$\text{Na}^+$	+ 0,13	+ 0,14	+ 0,12	+ 0,13
$\text{K}^+$	+ 0,02	—	+ 0,02	+ 0,02
$\text{Rb}^+$	0,00	0,00	0,00	0,00
$\text{Cs}^+$	+ 0,02	—	+ 0,02	+ 0,01
$\text{Ba}^{2+}$	+ 0,27	+ 0,30	+ 0,33	+ 0,35

### Diskussion

Die auf das  $E_{1/2}$  von  $\text{Rb}^+$  bezogenen Halbwellenpotentiale weisen größtenteils eine gute Übereinstimmung mit den in Tab. 3, 4 und 5 herangezogenen Literaturwerten auf.

Das Rubidiumion erfüllt jedoch kaum die an ein Bezugsgion zu stellenden Anforderungen<sup>1, 9</sup>. Die reversible Welle des Bisbiphenylchrom(I) wird hingegen als weitgehend unabhängig von der Natur des Lösungs-

mittels angenommen<sup>1, 11</sup>, und dieses Ion hat in letzter Zeit vielfach Anwendung als Bezugssystem zum Vergleich polarographischer Daten in verschiedenen Lösungsmitteln gefunden<sup>1, 11</sup>.

Gutmann und Schmid<sup>6</sup> haben Alkalimetallionen und Ba<sup>2+</sup> sowie BBCr(I) in Trimethylphosphat (TMP, DN = 23<sup>1</sup>), Dimethylformamid (DMF, DN = 26,6<sup>1</sup>) und Dimethylsulfoxid (DMSO, DN = 29,8<sup>1</sup>)

Tabelle 5. Vergleich der auf Rb<sup>+</sup> bezogenen Halbwellenpotentiale in PDC und MeOH mit Literaturwerten

Ion	PDC		MeOH	
	diese Arbeit	Kusnezow* <sup>17</sup> bzw. Kogelnig** <sup>16</sup>	diese Arbeit	Coetzee u. Simon <sup>18</sup>
Li <sup>+</sup>	− 0,02	− 0,03*	− 0,26	− 0,27
Na <sup>+</sup>	+ 0,14	+ 0,12*	+ 0,01	+ 0,02
K <sup>+</sup>	+ 0,02	+ 0,02*	− 0,01	− 0,01
Rb <sup>+</sup>	0,00	0,00*	0,00	0,00
Cs <sup>+</sup>	+ 0,01	+ 0,01*	+ 0,03	+ 0,04
Ba <sup>2+</sup>	+ 0,29	+ 0,30**	+ 0,17	+ 0,17

Tabelle 6. Reversible  $-E_{1/2}$  gegen BBCr(I) in 0,1M-TÄAP-Lösung

Ion	TMS <sup>18</sup>	TMP <sup>6</sup>	DMF <sup>6</sup>	DMA <sup>5, 26</sup>	DMSO <sup>6</sup>
Li <sup>+</sup>	1,24	—	—	1,70***	1,73**
Na <sup>+</sup>	1,13	1,37	1,37	1,38	1,37
K <sup>+</sup>	1,23	1,36	1,39	1,40	1,40
Rb <sup>+</sup>	1,24	1,35	1,37	1,36	1,37
Cs <sup>+</sup>	1,23	—	—	1,35	—
Ba <sup>2+</sup>	0,99	1,33*	1,34	—	1,36

\* Irreversibel.

\*\* Lit. <sup>32</sup>.

\*\*\* In Anwesenheit von 3% Wasser.

untersucht und fanden eine Beziehung zwischen dem auf BBCr(I) bezogenen  $E_{1/2}$  und der Lösungsmitteldonizität (DN)<sup>6</sup>. Inzwischen ist die Zahl der verfügbaren Daten gewachsen: es liegen Befunde in Dimethylacetamid<sup>5, 26</sup> (DMA, DN = 27,9<sup>1</sup>), in Aceton<sup>27</sup> (AC, DN = 17<sup>1</sup>), Dimethylthioformamid<sup>28</sup> (DMTF), Diäthylformamid<sup>19</sup> (DAF, DN = 30,9<sup>1</sup>) und Hexamethylphosphorsäuretriamid<sup>19</sup> (HMPT, DN = 38,8<sup>1</sup>) (Tab. 6 und 7) vor. In Tetramethylensulfon<sup>18</sup> (TMS, DN = 14,8<sup>1</sup>) lassen sich die Werte über das  $E_{1/2}$  von Ferrocen in die BBCr(I)-Skala unter der Voraussetzung umrechnen, daß die Differenz<sup>11</sup> der  $E_{1/2}$  von Ferrocen und BBCr(I) auch in TMS + 1,13 V beträgt. Die Alkalimetallionen sind auch

in Pyridin<sup>29</sup> (*Py*,  $DN = 33,11$ ) untersucht worden, die Umrechnung auf die *BBCr*(I)-Skala in Tab. 7 erfolgte einerseits mit dem *BBCr*(I)-Wert in *Py* (irreversible Welle) ( $-0,65$  V) gegen die gesätt. Kalomelektrode (*GKE*)<sup>30</sup>, andererseits mit dem Cobalticinium-Wert in *Py*<sup>31</sup> und der Annahme, daß die Differenz der  $E_{1/2}$  von Cobalticinium und *BBCr*(I) auch in *Py* ( $-0,20$  V) beträgt<sup>11, 12</sup>.

Die Beziehungen zwischen  $E_{1/2}$  und  $DN$  sind aus Abb. 1 und 2 zu ersehen. Der Kurvenverlauf von  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Rb}^+$  ist derselbe, wie von

Tabelle 7. Reversible  $-E_{1/2}$  gegen *BBCr*(I) in 0,1M-*TÄAP*-Lösung

Ion	<i>DMTF</i> <sup>28</sup>	<i>AC</i> <sup>27</sup>	<i>DÄF</i> <sup>19</sup>	<i>Py</i> <sup>***29</sup>	<i>HMPA</i> <sup>19</sup>
$\text{Li}^+$	0,97	1,39*	1,78**	1,49	1,67*
$\text{Na}^+$	0,90	1,22	1,39	1,21	1,37*
$\text{K}^+$	—	1,28	1,41	1,23	1,43*
$\text{Rb}^+$	—	1,30	1,37	1,23	1,37*
$\text{Cs}^+$	—	1,27	1,36	1,21	1,36*
$\text{Ba}^{2+}$	0,78*	1,08	1,37	—	1,38*

\* Irreversibel.

\*\* Nahezu reversibel.

\*\*\* Die Werte in *Py* weisen eine Unsicherheit von  $\pm 0,03$  V auf.

In *DÄF* und *HMPA* war 0,1M-Tetrabutylammoniumperchlorat Leitsalz.

*Gutmann* und *Schmid*<sup>6</sup> mit weniger als der Hälfte der heute verfügbaren Daten angegeben. Die Donizitätsabhängigkeit von  $E_{1/2}$  ist im Bereich niedriger  $DN$  stärker als im Bereich höherer  $DN$ , was auf entropische Faktoren zurückgeführt wurde<sup>1</sup>. Für  $\text{Li}^+$  und  $\text{Ba}^{2+}$  ist die Steigung der Kurve im Bereich niedriger Donizitäten größer als bei  $\text{Na}^+$ , für  $\text{Na}^+$  ist sie größer als bei  $\text{K}^+$  und  $\text{Rb}^+$ . Das  $E_{1/2}$  des Lithiumions — der stärkste *EPA* unter den Alkalimetallionen — ist auch im Bereich höherer Donizität stärker lösungsmittelabhängig als das der übrigen Alkalimetallionen\*.

In *PDC* (Donizität 15,1<sup>1</sup>) ist das  $E_{1/2}$  von  $\text{Na}^+$  etwas positiver als in *AN* und das von  $\text{K}^+$  und  $\text{Rb}^+$  gleich dem in *AN* (mit der kleineren Donizität 14,1<sup>1</sup>); diese Abweichung in *PDC* wurde bei dem weichen Ion  $\text{Ag}^+$  und bei  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Hg}^{2+}$  in stärkerem Ausmaß festgestellt<sup>7</sup>. In *MeOH* liegen die Ionen  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Na}^+$  wesentlich positiver, als nach der  $DN$  von 19,1<sup>23</sup> zu erwarten wäre. Die stärksten Abweichungen weisen das  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$  auf, das  $E_{1/2}$  liegt wie in *AN* ( $DN = 14,1^1$ ), bei  $\text{Na}^+$ , dem stärkeren *EPA*, ist sie schwächer, das  $E_{1/2}$  liegt wie in Aceton

\* Es ist zu beachten, daß 0,1 V auf der Abszisse von Abb. 1 0,2 V in Abb. 2 entspricht.

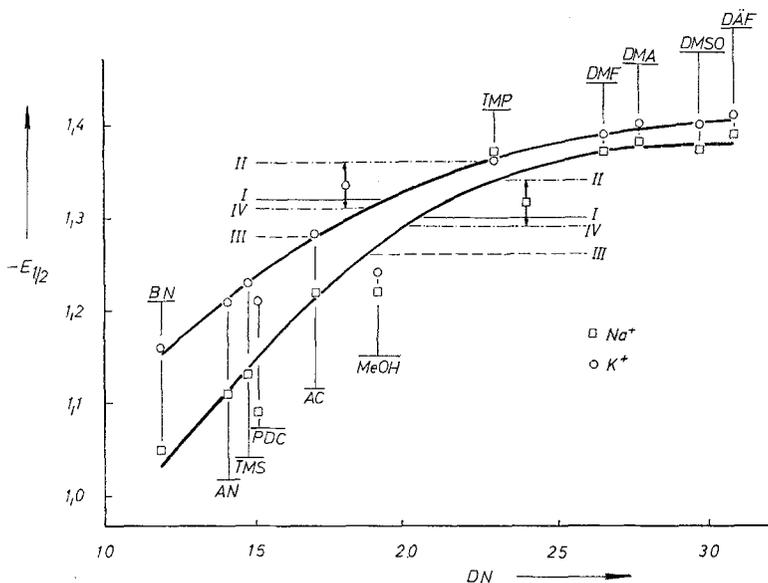


Abb. 1. Halbwellenpotentiale von  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$ , bez. auf  $\text{BBCr(I)}$ , als Funktion der Lösungsmitteldonicität. Halbwellenpotentiale in Wasser, bez. auf den  $\text{BBCr(I)}$ -Wert von: I:  $-0,82$  V, II:  $-0,78$  V, III:  $-0,86$  V, IV:  $-0,83$  V gegen die  $\text{GKE}$

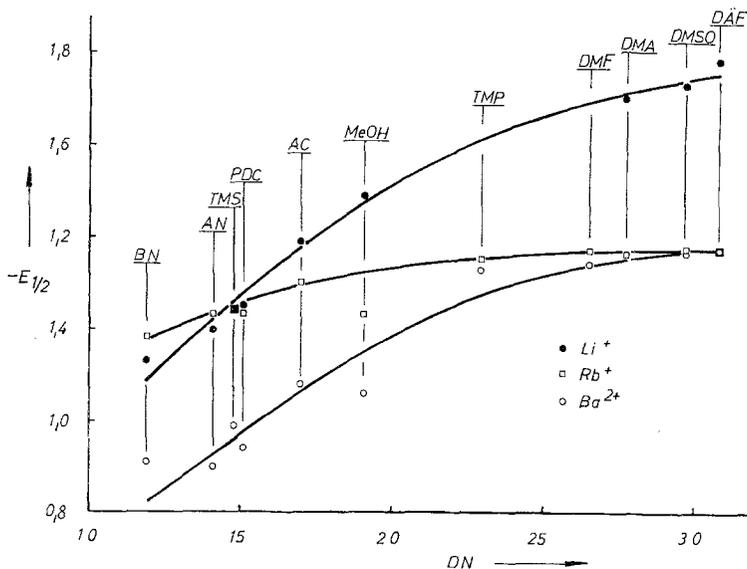


Abb. 2. Halbwellenpotentiale von  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Ba}^{2+}$  bez. auf  $\text{BBCr(I)}$  als Funktion der Lösungsmitteldonicität

( $DN = 17^1$ ). *Kolthoff*<sup>2</sup> findet unter der Tetraphenylborat-Annahme\* aus Löslichkeitsdaten in *MeOH* eine stärkere Solvatisierung von  $\text{Na}^+$  als in *AN*, hingegen für  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$  in *AN* eine stärkere als in *MeOH*. Andererseits hat das  $\text{Li}^+$  in *MeOH* ein  $E_{1/2}$  das nach dem Kurvenverlauf seiner Donizität entspricht. Auch in *PDC* weicht das  $\text{Li}^+$  nur wenig ab. Die *EPA*—*EPD*-Wechselwirkungen zwischen  $\text{Li}^+$  als dem stärksten *EPA* unter den Alkalimetallionen und den *EPD*-Lösungsmitteln *MeOH* und *PDC* weisen im Gegensatz zu  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Ba}^{2+}$  eine Parallelität zu den *EPA*—*EPD*-Wechselwirkungen zwischen  $\text{SbCl}_5$  und diesen *EPD*-Lösungsmitteln auf.

Im stark koordinierenden *HMPT* ( $DN = 38,8^1$ ) werden  $E_{1/2}$  gefunden<sup>19</sup>, die zwischen denen in *DMF* und *DMSO* liegen, obwohl es sich um irreversible Elektrodenvorgänge handelt. Diese Abweichung zu positiven Potentialen wurde vorausgesagt<sup>1</sup>: das sperrige *HMPT*-Molekül bildet mit  $\text{SbCl}_5$  ein starkes 1 : 1-Addukt, aber mit Metallionen sind die Koordinationszahlen kleiner als bei anderen Lösungsmittelmolekülen, die Liganden können aus räumlichen Gründen nicht nahe genug an das Koordinationszentrum gelangen. Die Solvatbindungen sind schwächer, als die Donizität von *HMPT* erwarten ließe<sup>1</sup>. *HMPT* und *Py* wurden nicht in die  $E_{1/2}$ —*DN*-Diagramme einbezogen. Die Alkalimetallionen und  $\text{Ba}^{2+}$  weisen in *Py*<sup>29</sup> ( $DN = 33,1^1$ ) unter der *BBCr(I)*-Annahme ein von der  $E_{1/2}$ —*DN*-Beziehung extrem abweichendes Reduktionsverhalten auf. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß in diesem Lösungsmittel spezifische Wechselwirkungen mit den Bezugssystemen *BBCr(I)*, Ferrocen bzw. Cobaltocen auftreten und die *BBCr(I)*-Annahme<sup>11</sup> nicht gerechtfertigt ist. *Py* ist neben Wasser das einzige untersuchte Lösungsmittel, in dem *BBCr(I)*<sup>30</sup> nicht reversibel reduziert wird. *DMTF*, dessen Donizität nicht direkt meßbar ist (Bildung eines in 1,2-Dichloräthan unlöslichen Addukts mit  $\text{SbCl}_5$ ), koordiniert über das weiche Schwefelatom mit Elektronenpaarakzeptoren. Daher ist seine *EPD*-Stärke gegenüber den relativ harten Alkalimetallionen erwartungsgemäß gering<sup>28</sup>. Eine Extrapolation in Abb. 1 ergibt gegenüber  $\text{Na}^+$  eine *DN* von etwa 8, in Abb. 2 gegenüber  $\text{Li}^+$  eine solche von etwa 10. Hingegen zeigt das *DMTF* gegenüber weichen Metallionen eine hohe Solvatationskraft, das  $E_{1/2}$  von  $\text{Tl}^+$  entspricht im  $E_{1/2}$ —*DN*-Diagramm<sup>28</sup> einer *DN* von etwa 28.

Die in den Abbildungen aufgezeigte Beziehung zwischen dem auf *BBCr(I)* bezogenen  $E_{1/2}$  und der Lösungsmitteldonizität basiert auf der *BBCr(I)*-Annahme<sup>11</sup>, also auf der nicht-thermodynamischen Voraussetzung, daß sich die freien Solvatationsenthalpien von *BBCr(I)* und

\* Beim Übergang von einem Lösungsmittel in ein anderes ändern sich die freien Solvatationsenthalpien des Tetraphenylarsoniumkations und des Tetraphenylboratanions in gleicher Weise.

$BBCr(0)$  beim Übergang von einem Lösungsmittel in ein anderes in gleicher Weise ändern und daß das Standardpotential dieses Systems vom Lösungsmittel unabhängig ist<sup>11</sup>. Daß diese Annahme für die meisten Lösungsmittel annähernd zutrifft, zeigen auch die übereinstimmenden Ergebnisse für die Systeme  $BBCr(I)/BBCr(0)$  und Ferricinium/Ferrocen<sup>11</sup>. Es ist auch der umgekehrte Schluß statthaft, daß die deutliche  $DN$ -Abhängigkeit der auf  $BBCr(I)$  bezogenen  $E_{1/2}$  der Alkalimetallionen ohne gerechtfertigte  $BBCr(I)$ -Annahme sehr unwahrscheinlich wäre.

In Wasser ist das Redoxsystem Ferrocen/Ferricinium als Bezugssystem nicht geeignet, doch kann das  $E_{1/2}$  von  $BBCr(I)$  näherungsweise extrapoliert werden und scheint spezifischen Wechselwirkungen weniger zu unterliegen<sup>11</sup>. Die Donizität der Wassermoleküle beträgt nach spektrophotometrischen Messungen 18<sup>33</sup>; zufolge starker outer sphere-Effekte in den Hydrathüllen ist die Donizität von Wasser als Lösungsmittel jedoch höher<sup>34, 35, 36</sup>. Sehr ausgeprägt tritt dieser Effekt bei der Reduktion von  $Co^{2+}$  und  $Ni^{2+}$  sowie von dreiwertigen Ionen wie  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  und  $Yb^{3+}$  auf<sup>34</sup>. Werden die auf das extrapolierte  $E_{1/2}$  von  $BBCr(I)$  bezogenen  $E_{1/2}$  der Alkalimetalle in Wasser in Abb. 1 und 2 übertragen, so ergäbe sich eine Bulk-Donizität von 16 bis 23. Da jedoch eine geringere Donizität als 18 für Wasser als Lösungsmittel ausgeschlossen werden kann, läßt sich, wie aus Abb. 1 ersichtlich, die Unsicherheit des  $BBCr(I)$ -Wertes von Wasser mit  $-0,82 \pm 0,04$  V<sup>11</sup> einschränken auf  $-0,78$  bis  $-0,83$  V gegen die  $GKE$ . Den Differenzen zwischen den auf diesen  $BBCr(I)$ -Wert reduzierten  $E_{1/2}$ -Werten von  $Na^+$ ,  $K^+$  und  $Rb^+$  in Wasser und in  $AN$  sowie  $DMF$  entsprechen etwa die von *Kolthoff*<sup>2</sup> aus Löslichkeitsdaten gefundenen Differenzen der freien Solvatationsenthalpien.

### Literatur

- <sup>1</sup> *V. Gutmann*, Chemische Funktionslehre. Wien-New York: Springer. 1971.
- <sup>2</sup> *I. M. Kolthoff* und *M. K. Chantooni*, *J. Phys. Chem.* **76**, 2024 (1972).
- <sup>3</sup> *O. Popovych*, *A. Gibofsky* und *D. H. Berne*, *Anal. Chem.* **44**, 813 (1972).
- <sup>4</sup> *R. Alexander*, *A. J. Parker*, *J. H. Sharp* und *W. E. Waghorne*, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 1148 (1972).
- <sup>5</sup> *V. Gutmann* und *G. Peychal-Heiling*, *Mh. Chem.* **100**, 1423 (1969).
- <sup>6</sup> *V. Gutmann* und *R. Schmid*, *Mh. Chem.* **100**, 2113 (1969).
- <sup>7</sup> *O. Duschek* und *V. Gutmann*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **394**, 243 (1972).
- <sup>8</sup> *R. Alexander*, *E. C. Ko*, *A. J. Parker* und *T. J. Broxton*, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5049 (1968).
- <sup>9</sup> *O. Popovych*, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1**, 73 (1970).
- <sup>10</sup> *M. Salomon*, *J. Phys. Chem.* **74**, 2549 (1970).
- <sup>11</sup> *O. Duschek* und *V. Gutmann*, *Mh. Chem.* **104**, 990 (1973).
- <sup>12</sup> *H. M. Koepp*, *H. Wend* und *H. Strehlow*, *Z. Elektrochem.* **64**, 483 (1960).

- <sup>13</sup> R. C. Larson und R. T. Iwamoto, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3239 (1960).
- <sup>14</sup> J. F. Coetsee, D. K. McGuire und J. L. Hedrich, J. Phys. Chem. **67**, 1814 (1963).
- <sup>15</sup> I. M. Kolthoff und J. F. Coetsee, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 870 (1957).
- <sup>16</sup> V. Gutmann, M. Kogelnig und M. Michlmayr, Mh. Chem. **99**, 693 (1968).
- <sup>17</sup> W. A. Kusnezow, N. G. Vasilykevic und B. B. Damaskin, Elektrochimija [russ.] **5**, 997 (1969).
- <sup>18</sup> J. F. Coetsee und J. M. Simon, Anal. Chem. **44**, 1129 (1972).
- <sup>19</sup> C. Koenne, Diss., Techn. Hochsch. Wien (1972).
- <sup>20</sup> M. Kalousek und M. Rálek, Collect. Czechoslov. Chem. Comm. **19**, 1099 (1954).
- <sup>21</sup> H. Gerischer, Z. phys. Chem. **202**, 302 (1953).
- <sup>22</sup> J. D. Roberts, Nuclear Magnetic Resonance. New York: McGraw-Hill. 1959.
- <sup>23</sup> G. Olojsson, Acta Chem. Scand. **22**, 1352 (1968).
- <sup>24</sup> A. A. Vlček, Collect. Czechoslov. Chem. Comm. **20**, 413 (1955).
- <sup>25</sup> M. Ishibashi und M. Shinagawa, Proc. 1st Internat. Polarogr. Congr., Prag 1951, Bd. 1, S. 117.
- <sup>26</sup> V. Gutmann, M. Michlmayr und G. Peychal-Heiling, Anal. Chem. **40**, 619 (1968).
- <sup>27</sup> V. Gutmann und P. Rechberger, wird demnächst veröffentlicht.
- <sup>28</sup> V. Gutmann und K. Danksagmüller, wird demnächst veröffentlicht.
- <sup>29</sup> J. Broadhead und P. J. Elving, Anal. Chem. **41**, 1814 (1969).
- <sup>30</sup> H. Cechak, Diplomarbeit, Techn. Hochsch. Wien (1969).
- <sup>31</sup> G. H. Aylward, E. C. Watton, G. S. Buchanan und R. W. Lee, J. Electroanal. Chem. **34**, 521 (1972).
- <sup>32</sup> V. Gutmann und G. Schöber, Z. analyt. Chem. **171**, 339 (1959).
- <sup>33</sup> V. Gutmann, A. Steininger und E. Wychera, Mh. Chem. **97**, 460 (1966).
- <sup>34</sup> U. Mayer und V. Gutmann, Structure and Bonding **12**, 113 (1972).
- <sup>35</sup> V. Gutmann und R. Schmid, Coord. Chem. Revs., im Druck.
- <sup>36</sup> V. Gutmann, Structure and Bonding, im Druck.