

Die polarographische Oxidation von Jodid, Bromid und Chlorid und der Einfluß von Cadmium(II)-perchlorat auf die Oxidation von Jodid in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

Von

V. Gutmann und O. Duschek

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

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 26. September 1972)

Polarographic Oxidation of Iodide, Bromide and Chloride and the Influence of Cadmium(II)-perchlorate on the Oxidation of Iodide in Different Solvents

The polarographic behaviour of tetraethylammonium iodide, bromide and chloride has been investigated at the rotating platinum electrode in dimethylsulfoxide, dimethylformamide, propandiol-1.2-carbonate, acetonitrile, benzonitrile and nitrobenzene. In these solvents the influence of cadmium(II)-perchlorate on the polarographic oxidation of iodide has been studied. The half-wave potentials at 25 °C in 0,1M solutions of tetraethylammonium perchlorate are referred to the bisbiphenylchromium(I)-scale. The electro-oxidation to elementary halogens proceeds in the case of iodide and bromide in two steps, in the case of chloride in one step. The I_3^-/I_2 -step half-wave potentials are related to solvent donicities, as well as the I^-/I_3^- -step in solvents of similar *EPA*-strength towards iodide. The influence of cadmium(II) on the oxidation of iodide increases with decreasing solvent donicity.

Das polarographische Verhalten von Tetraäthylammoniumjodid, -bromid und -chlorid wurde an der rotierenden Platinelektrode in Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Propandiol-1,2-carbonat, Acetonitril, Benzonitril und Nitrobenzol untersucht. In diesen Lösungsmitteln wurde der Einfluß von Cadmium(II)-perchlorat auf die polarographische Oxidation des Jodids studiert. Die bei 25 °C in 0,1M-Lösungen von Tetraäthylammoniumperchlorat erhaltenen konzentrationsabhängigen Halbwellenpotentiale sind auf die Bisbiphenylchrom(I)-Skala bezogen. Die Oxidation von Jodid und Bromid erfolgt in zwei Stufen, die von Chlorid in einer Stufe zum Halogen. Eine Beziehung zwischen Donizität und Halbwellenpotential ist für die

J_3^-/J_2 -Stufe in vielen Fällen gegeben, wie auch für die J^-/J_3^- -Stufe, sofern die Lösungsmittel von annähernd gleicher *EPA*-Stärke gegenüber dem Jodidion sind. Der Einfluß von Cadmium(II) auf die Oxidation des Jodids ist um so größer, je geringer die Lösungsmitteldonizität ist.

Einleitung

Das Redoxverhalten des Systems Halogenid/Halogen ist in vielen elektrochemischen Studien in wäßriger Lösung und in einer Reihe von nichtwäßrigen Lösungsmitteln untersucht worden. Die Ergebnisse dieser Arbeiten können jedoch wegen unterschiedlicher Versuchsbedingungen nicht miteinander verglichen werden, und es kann daher kein Zusammenhang zwischen den Redoxeigenschaften dieses Systems und den funktionellen oder physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels aufgestellt werden. Da die reduzierte Form dieses Systems einen *EPD** darstellt, die oxidierte einen *EPA**, müssen die Redoxeigenschaften in einem bestimmten Lösungsmittel in Beziehung stehen sowohl zu der *EPA*- als auch zu der *EPD*-Eigenschaft dieses Lösungsmittels¹. Für die *EPD*-Stärke eines Lösungsmittels hat sich die Donizität (*DN*) als Kenngröße bewährt^{1, 2}. Im folgenden wird zunächst das Oxidationsverhalten von Jodid, Bromid und Chlorid in *EPD*-Lösungsmitteln unterschiedlicher Donizität an der rotierenden Platinelektrode (*RPE*) beschrieben.

Dem Einfluß von Elektronenpaaracceptoren auf das elektrochemische Verhalten des Anions wurde bisher wenig Beachtung geschenkt. *Krygowski*³ fand unter dem Einfluß von Metallionen auf die polarographische Reduktion von 1,2- und 1,4-Naphthochinon in einigen Lösungsmitteln eine Verschiebung des Halbwellenpotentials von Naphthochinon gegen positive Werte (infolge Wechselwirkung zwischen dem reduzierten Naphthochinonanion und dem Metallion), welche um so größer ist, je niedriger die Donizität des Lösungsmittels ist. In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß von Cadmium(II)-perchlorat auf die polarographische Oxidation von Jodid in Abhängigkeit vom Lösungsmittel untersucht, und als Lösungsmittel wurden verwendet: Dimethylsulfoxid (*DMSO*; *DN* = 29,8), Dimethylformamid (*DMF*; *DN* = 27), Propandiol-1,2-carbonat (*PDC*, *DN* = 15,1), Acetonitril (*AN*, *DN* = 14,1), Benzonitril (*BN*, *DN* = 11,9) und Nitrobenzol (*NB*, *DN* = 4,4).

Experimenteller Teil

Indikatorelektrode war eine rotierende Platindrahtelektrode (600 U/min) nach *Kolthoff* und *Coetzee*⁴. Die Versuchsanordnung, die verwendeten Apparate sowie die Reinigung der Lösungsmittel und die Darstellung von

* *EPD* = Elektronenpaardonator, *EPA* = Elektronenpaaracceptor.

Tetraäthylammoniumperchlorat (*TÄAP*) und Bisbiphenylchrom(I)jodid [*BBCr(I)J*] wurden vor kurzem beschrieben⁵. Tetraäthylammoniumjodid, -bromid und -chlorid (Schuchardt, reinst) wurden mehrmals aus Aceton mit absol. Äther ausgefällt und das kristalline Produkt im Ölpumpenvak. bei 60° getrocknet. Doppelt sublimiertes Jod p. a. stammte von Merck. Das kristallwasserhaltige Cadmium(II)-perchlorat (Alfa Inorg. Chem. Corp.) wurde unsolvatisiert, indem das Salz, im entsprechenden Lösungsmittel gelöst, einige Male durch eine Molekularsiebsäule (Merck A 3) geschickt und schließlich die Lösung zur Trockene eingedampft wurde.

Die Depolarisatorkonzentration lag im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-3} mol/l. An Polarogrammen mit Grenzströmen über 10—20 μ A wurde der im Dreielektrodensystem nicht kompensierte Spannungsabfall in der Lösung für die Ermittlung des Halbwellenpotentials iR-korrigiert (Widerstandsmessung mittels Philips Meßbrücke GM 4144).

Die an der *RPE* bei 25 °C in 0,1*M*-Lösung von *TÄAP* erhaltenen Halbwellenpotentiale ($E_{1/2}$) sind auf die *BBCr(I)*-Skala¹ bezogen*.

Ergebnisse

Jodid

Die polarographische Oxidation des Jodids verläuft in den untersuchten Lösungsmitteln in zwei Stufen mit konzentrationsabhängigem Halbwellenpotential (Tab. 1). In *NB* unterscheiden sich die Polarogramme, die bei Rückwärtspolarisation der Elektrode erhalten wurden,

Tabelle 1. Halbwellenpotentiale von $5 \cdot 10^{-4}M$ -Jodid an der *RPE*, bezogen auf *BBCr(I)*

Elektrodenvorgang	<i>DMSO</i>	<i>DMF</i>	<i>PDC</i>	<i>AN</i>	<i>BN</i>	<i>NB</i>
$3 J^- \rightarrow J_3^-$	1,06	1,04	1,08	1,06	1,06	1,07
$2 J_3^- \rightarrow 3 J_2$	1,32	1,35	1,38	1,36	1,36	1,38

stärker als der Dämpfung entspricht, von denen der Vorwärtspolarisation (d. h. der Polarisation in der Richtung Grundstrom \rightarrow Grenzstrom), auf die sich die angegebenen Werte beziehen. Das Höhenverhältnis der negativeren zur positiveren Stufe ist 2 : 1, die Grenzströme sind konzentrationsproportional. Bei Zugabe von Jod wird die positivere anodische Stufe auf Kosten der negativeren größer und bei Gegenwart äquimolarer Mengen J_2 und J^- zeigt sich nur mehr eine anodische Welle, deren Lage der ursprünglich positiveren Stufe entspricht (Abb. 1). Die Größe des anodischen Gesamtgrenzstromes bleibt unabhängig von der J_2 -Konzentration erhalten.

* O. Duschek und V. Gutmann, *Mh. Chem.* **104** (1973), im Druck.

In *DMSO* wurde der Einfluß von Wasser auf die Oxidation des Jodids untersucht. Bei einem Wassergehalt von 50 Vol% ist die zwei-stufige J⁻-Welle vollständig in eine einstufige Welle mit einem Halbwellenpotential von angenähert +1,30 V (Jodid-Konzentration $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l) übergegangen. Die *BBCr(I)*-Welle wird bei größeren

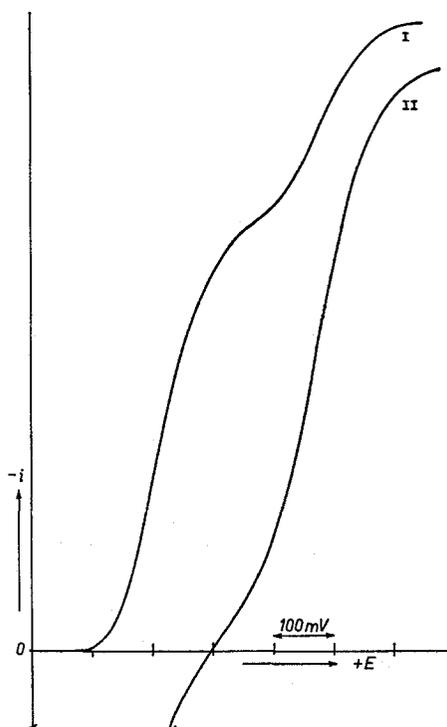


Abb. 1. Polarogramm von Jodid in *DMSO*.
I $7 \cdot 10^{-4}M$ -Jodid; II $6,5 \cdot 10^{-4}M$ -Jodid + $6 \cdot 10^{-4}M$ -Jod

Wassergehalten unregelmäßig. Zugabe von J_2 zur Lösung mit 50% Wassergehalt gibt eine Stufe mit direktem Übergang vom kathodischen in den anodischen Teil.

Bromid

Das Bromid wird ebenso wie das Jodid in den untersuchten Lösungsmitteln in zwei Stufen (Abb. 2) mit konzentrationsabhängigem $E_{1/2}$ oxidiert (Tab. 2). Das Stufenhöhenverhältnis ist angenähert 2 : 1, nur in *DMSO* etwa 1 : 1. Die Grenzströme sind ungefähr proportional der

Bromidkonzentration, der Grenzstrom der positiveren Stufe ist oft nicht regelmäßig. Die Reproduzierbarkeit der Polarogramme von Br^- ist schlechter als von J^- , die Halbwellenpotentiale werden mit einer Genauigkeit von 0,05 V angegeben.

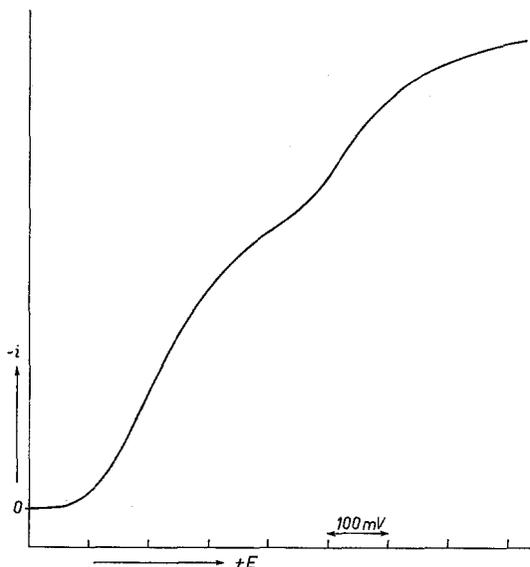


Abb. 2. Polarographische Oxidation von $8 \cdot 10^{-4}M$ -Bromid in AN

Tabelle 2. Halbwellenpotentiale für die Oxidation von $5 \cdot 10^{-4}M$ -Bromid und Chlorid an der RPE, bezogen auf BBCr(I)

Elektrodenvorgang	DMSO	DMF	PDC	AN	BN	NB
$3 \text{ Br}^- \rightarrow \text{Br}_3^-$	1,5	1,45	1,5	1,5	1,5	1,5
$2 \text{ Br}_3^- \rightarrow 3 \text{ Br}_2$	1,75	1,8	1,85	1,8	1,8	1,8
$2 \text{ Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$	1,75	1,75	1,85	1,8	1,8	1,8

Chlorid

Die polarographische Oxidation des Chlorids erfolgt in einer einzigen irreversiblen Stufe (Abb. 3). Die Konzentrationsproportionalität der Grenzströme kann nur näherungsweise festgestellt werden, da diese meist unregelmäßig und nicht parallel zum Reststrom verlaufen.

Jodid und Cadmium(II)

In DMSO wird auch bei einem 100fachen Überschuß von Cadmiumperchlorat die zweistufige Oxidationswelle des Jodids nicht beeinflusst.

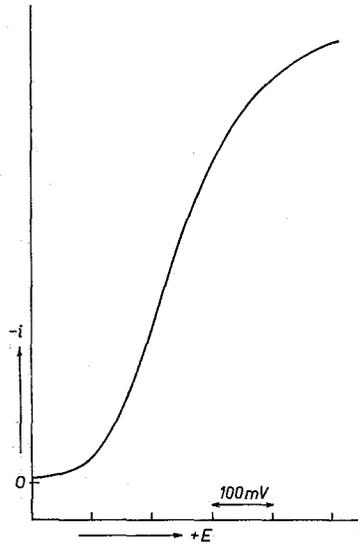


Abb. 3. Polarographische Oxidation von $5 \cdot 10^{-5}M$ -Chlorid in AN

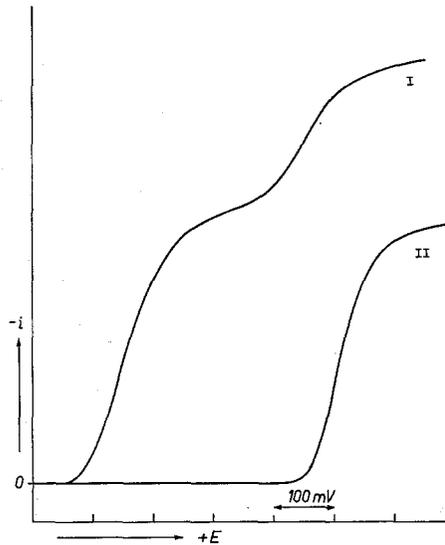


Abb. 4. Polarogramm von Jodid in PDC.
I $6 \cdot 10^{-4}M$ -Jodid; II $5,5 \cdot 10^{-4}M$ -Jodid + $5 \cdot 10^{-4}M$ -Cadmium(II)

Die Gegenwart von Cadmium(II) hat auch keinen Einfluß auf Lage und Gestalt der Jodidwelle im 1 : 1 *DMSO*—Wasser-Gemisch und in wäßriger Lösung.

In *DMF* ändert die Anwesenheit von Cd^{2+} die Lage der negativeren Stufe, die positivere bleibt unverändert und ihre Stufenhöhe ein Drittel des Gesamtgrenzstromes. Bei einem Verhältnis von $c_{\text{Cd}^{2+}} : c_{\text{J}^-} = 1 : 4$ ist die erste Stufe um 0,05 V, bei 1 : 1 um 0,09 V, bei 10 : 1 um 0,15 V und bei 100 : 1 um 0,18 V positiver. Der Gesamtgrenzstrom verringert sich mit wachsender Cadmium(II)-Konzentration, bei 100fachem Überschuß von Cd^{2+} mißt er 60% der ursprünglichen Höhe.

In *PDC* wird eine einstufige Welle erhalten, wenn die Cadmium(II)-Konzentration ein Viertel der Jodid-Konzentration erreicht. Das Halbwellenpotential dieser Stufe ist mit + 1,39 V etwas positiver als das der ursprünglich 2. Stufe, der Grenzstrom beträgt 65% des Gesamtgrenzstromes der reinen Jodidwelle (Abb. 4). Erhöhung der Cadmium(II)-

Tabelle 3. Halbwellenpotentiale der Jodidoxidation bei verschiedenen Molverhältnissen von Cadmium(II) und Jodid ($c_{\text{J}^-} = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l), bezogen auf *BBCr(I)*

$c_{\text{Cd}^{2+}} : c_{\text{J}^-}$	<i>PDC</i>	<i>AN</i>	<i>BN</i>	<i>NB</i>
0 : 1 *	1,38	1,36	1,36	1,38
1 : 4	1,39	1,36	1,38	1,56
1 : 1	1,43	1,39	1,43	1,60
10 : 1	1,45	1,41	1,46	1,61

* Zweite Stufe $2 \text{J}_3^- \rightarrow 3 \text{J}_2$.

Konzentration bewirkt eine Verschiebung der Welle gegen positive Werte (Tab. 3), bei 100 : 1 liegt das Halbwellenpotential um 0,08 V positiver als die J_3^-/J_2 -Stufe und der Grenzstrom ist halb so groß wie der ursprüngliche Gesamtgrenzstrom. In *AN* und *BN* liegen die Verhältnisse sehr ähnlich wie in *PDC* (Tab. 3). Bei einem Verhältnis $c_{\text{Cd}^{2+}} : c_{\text{J}^-} = 100 : 1$ ist die einstufige Welle in *AN* um 0,06 V in *BN* um 0,11 V positiver als die J_3^-/J_2 -Stufe und der Grenzstrom beträgt 50% bzw. 45% des Gesamtgrenzstromes der reinen Jodidwelle.

In *NB* bildet sich bei Zugabe von Cd^{2+} zur Jodidlösung eine neue Stufe aus, die positiver als die J_3^-/J_2 -Stufe liegt (Abb. 5). Bei einem Molverhältnis von $\text{Cd}^{2+} : \text{J}^- = 1 : 8$ ist die Höhe dieser Stufe angenähert die Hälfte des Gesamtgrenzstromes, die andere Hälfte teilt sich auf die Stufen J^-/J_3^- und J_3^-/J_2 auf. Beim Verhältnis 1 : 4 ist nur mehr die positivste Stufe vorhanden, die sich mit Erhöhung der Cadmium(II)-Konzentration in positiver Richtung verschiebt (Tab. 3). Wegen der geringen Löslichkeit von $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ in *NB* wurde kein größeres Molverhältnis als 10 : 1 erreicht, der Grenzstrom beträgt dabei 40% des ursprünglichen Gesamtgrenzstromes.

Diskussion

Die Oxidation von Jodid, Bromid und Chlorid in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

Die zweistufige Oxidation von J^- und Br^- in den untersuchten *EPD*-Lösungsmitteln, der die Elektrodenvorgänge

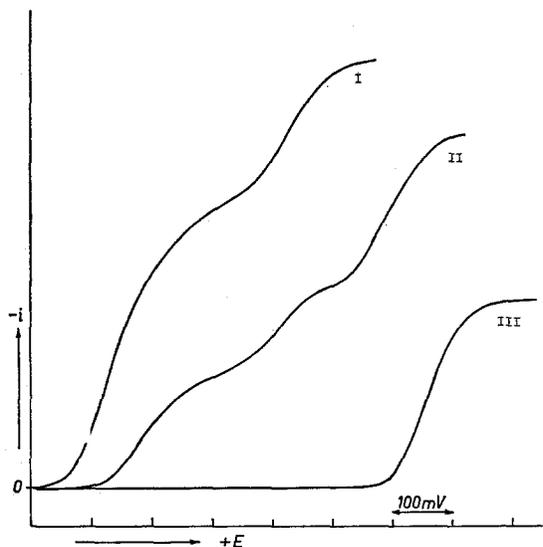
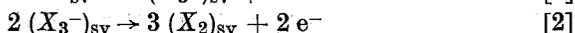
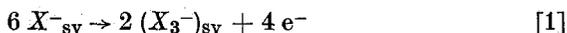


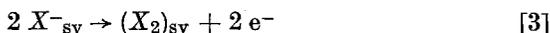
Abb. 5. Polarogramm von Jodid in *NB*.

I $2 \cdot 10^{-4}M$ -Jodid; II $2 \cdot 10^{-4}M$ -Jodid + $3 \cdot 10^{-5}M$ -Cadmium(II);

III $2 \cdot 10^{-4}M$ -Jodid + $2 \cdot 10^{-4}M$ -Cadmium(II)

zugrunde liegen⁶⁻⁹, ist bedingt durch die relativ große Stabilität von J_3^- und Br_3^- in diesen Lösungsmitteln.

Gegenüber dem Elektrodenvorgang der einstufigen Oxidation



ist bei der Reaktion [1] die oxidierte Form durch den *EPD* Halogenid stabilisiert und die Oxidation verläuft bei negativeren Potentialen, während bei der Reaktion [2] die reduzierte Form durch den *EPA* Halogen komplexiert ist und die Oxidation bei positiveren Potentialen, als dem Vorgang [3] entspricht, vor sich geht.

Die einstufige Oxidation von J^- zu J_2 in einem Gemisch gleicher Volumina *DMSO* und Wasser zeigt, daß in Gegenwart von Wasser die

Stabilität von J_3^- verringert ist. Während die Halogenidionen zufolge der *EPA*-Funktion der Lösungsmittelmoleküle (H-Brückenbindungen) solvatisiert sind, werden die leicht polarisierbaren Polyhalogenidionen J_3^- und Br_3^- eher durch „aprotische“ *EPD*-Lösungsmittel solvatisiert. Beide Effekte führen zu höherer Stabilität der Trihalogenidionen in *EPD*-Lösungsmitteln. Der entgegengesetzte Effekt tritt durch stärkere Solvatisierung von Jod in den *EPD*-Lösungsmitteln ein, reicht aber nicht aus, um das Gleichgewicht entscheidend zu beeinflussen. Der negative Logarithmus der Stabilitätskonstante ist nach

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \text{ und } \Delta G^0 = -nF\Delta E^0$$

proportional der Differenz der Standardpotentiale der Reaktionen [1] und [2]. Die Beziehung zwischen dem Standardpotential und dem polarographischen Halbwellenpotential für die Halogenidoxidation gibt eine Gleichung von *Guidelli* und *Piccardi*¹⁰. Aus dieser läßt sich ableiten, daß für kleine Stabilitätskonstanten des Trihalogenids die polarographische Oxidation des Halogenids in *einer* Stufe erfolgt, während sich die Welle bei *pK*-Werten von -3 bis -5 in zwei Stufen spaltet und die Auftrennung der Stufen mit zunehmender Stabilitätskonstante größer wird.

Die Differenz der $E_{1/2}$ der Elektrodenvorgänge [1] und [2] für die Oxidation von Jodid (Tab. 1) und Bromid (Tab. 2) ist in *DMSO* kleiner als in den anderen Lösungsmitteln. Der *pK*-Wert von *Alexander* und *Parker*^{11, 12} (Tab. 4) zeigt für das Trijodid in *DMSO* eine relativ kleine Stabilitätskonstante, die daraus resultiert, daß in *DMSO* sowohl Jod als auch Jodid stärker als in den anderen untersuchten Lösungsmitteln solvatisiert sind. Die *pK*-Werte für J_3^- in den übrigen Lösungsmitteln unterscheiden sich nur wenig^{11, 12}.

Die Resultate der Bromidoxidation (Tab. 2) zeigen ähnliche Verhältnisse an. Die Stabilitätskonstanten des Tribromids sind im allgemeinen etwas kleiner als die des Trijodids⁷⁻⁹, es ist daher anzunehmen, daß die gefundenen Differenzen der $E_{1/2}$ der Vorgänge [1] und [2] für die Bromidoxidation zufolge irreversibler Elektrodenreaktionen (die Gestalt der positiveren Stufe weist auf Irreversibilität, Abb. 3) größer sind als für den reversiblen Fall zu erwarten.

Die in allen Lösungsmitteln gefundene einstufige Oxidationswelle des Chlorids zeigt, daß die Stabilitätskonstante $\leq 10^3$ ist. Die Stabilitätsordnung der Trihalogenidionen in diesen *EPD*-Lösungsmitteln ist daher $J_3^- > Br_3^- \gg Cl_3^-$. Dies steht in Einklang mit dem Prinzip der harten und weichen *Lewis*-Säuren und -Basen: die weiche Base J^- bildet mit der weichen Säure J_2 den stabilsten Komplex. Die von *Alexander* und *Parker*¹¹ angeführte umgekehrte Stabilitätsordnung auf Grund polarographischer Untersuchungen in Acetonitril, Aceton und Nitromethan¹³

ist schon von anderen Autoren^{7, 8} kritisiert worden. Die vorliegende Arbeit erbrachte keine Hinweise für die von *Kolthoff* und *Coetsee*⁴ beschriebene zweite Stufe der Oxidation in Acetonitril.

Die auf $BBCr(I)$ bezogenen Halbwellenpotentiale (Tab. 1 und 2) für die Reaktionen [1] und [2] von J^- und Br^- sowie für die einstufige Oxidation von Cl^- [3] unterscheiden sich in den einzelnen Lösungsmitteln wenig. Für hohe Stabilitätskonstanten der Trihalogenide $\left(\frac{1}{K} \ll c\right)$ weist nach *Guidelli* und *Piccardi*¹⁰ die zweistufige Welle Halbwellenpotentiale von

$$E_{1/2} = E_{X^-/X_2^-}^0 + k' - 0,06 \log c$$

und

$$E_{1/2} = E_{X_2^-/X_2}^0 + k'' + 0,03 \log c$$

auf; bei kleinem K $\left(\frac{1}{K} \gg c\right)$ tritt eine einstufige Welle mit

$$E_{1/2} = E_{X^-/X_2}^0 + k''' - 0,03 \log c$$

auf. In den Größen k' , k'' und k''' ist die Massentransportkonstante enthalten. Die Differenzen der reversiblen $E_{1/2}$ für einen bestimmten Elektrodenvorgang in verschiedenen Lösungsmitteln sind daher, bei gleicher Depolarisatorkonzentration und bei Annahme angenähert gleicher Massentransportkonstante in diesen Lösungsmitteln, annähernd gleich den Differenzen der Standardpotentiale E^0 .

Die Unterschiede der E^0 (und — unter obiger Voraussetzung — der $E_{1/2}$) in zwei Lösungsmitteln sind bedingt durch die unterschiedlichen Änderungen der freien Solvatationsenthalpien der reduzierten und der oxidierten Form bei der Überführung von einem Lösungsmittel in das andere. Die dabei erfolgende Verschiebung des Halbwellenpotentials kann nur dann berechnet werden, wenn die ΔG_{sv} -Werte bekannt sind.

Die ΔH -Werte für die Reaktionen eines Mols *EPD*-Lösungsmittel mit einem Mol Jod sind den Donizitäten proportional¹⁴, d. h., daß Jod mit steigender Donizität des Lösungsmittels zunehmend solvatisiert wird. Die aus den Solvatationskoeffizienten¹¹ berechneten ΔG_{sv} -Werte (die Änderung der molaren freien Solvatationsenthalpie des Jods beim Übergang von einem Bezugslösungsmittel in ein anderes Lösungsmittel) zeigen eine zunehmende Solvatisierung des Jods mit steigender Lösungsmitteldonizität, wobei die Abhängigkeit im Bereich hoher Donizität stärker ist als in jenem niedrigerer Donizität (Tab. 4).

Nach *Alexander* und *Parker*¹¹ haben Jodidion und Trijodidion etwa dieselbe *EPA*-Stärke. Es ist wahrscheinlich, daß das Trijodidion infolge

seiner negativen Ladung eine geringere *EPA*-Stärke aufweisen wird als Jod. Unter beiden Annahmen ist für die Oxidation des Trijodids — den Elektrodenvorgang der positiveren polarographischen Stufe [2] — mit zunehmender Donizität des Lösungsmittels eine Verschiebung des $E_{1/2}$ gegen negative Werte zu erwarten, da die ΔG_{sv} -Werte der oxidierten Form ($3 J_2$) zumindest $3/2$ jener der reduzierten Form ($2 J_3^-$) betragen.

Tabelle 4. ΔG_{sv} -Werte für J_3^- , J_2 und J^- , Bezugslösungsmittel *AN*; Stabilitätskonstanten von J_3^- (nach *Alexander* und *Parker*^{11, 12, 15})

	H ₂ O	NM*	AN	DMF	DMA**	DMSO
J_3^-	+ 3,5	—	0	— 2,2	— 3,5	— 5,0
J_2	+ 3,4	—	0	— 2,2	— 3,7	—
J^-	— 5,3	+ 0,3	0	+ 0,3	+ 0,8	— 1,5
$-pK_{J_3^-}$	+ 2,85	+ 7,2	+ 6,8	+ 7,1	+ 7,4	+ 5,6

* Nitromethan ($DN = 2,7$).

** Dimethylacetamid ($DN = 27,8$).

Die polarographischen Untersuchungen (Tab. 1) ergaben die folgende Reihung der Halbwellenpotentiale der 2. Stufe in den Lösungsmitteln: $DMSO < DMF < AN = BN < NB$, also negativeres $E_{1/2}$ mit zunehmender Donizität. In *PDC* hat das $E_{1/2}$ denselben Wert wie in *NB* — die *EPD*-Stärke des *PDC* gegenüber J_2 und J_3^- scheint kleiner zu sein als auf Grund der Donizität zu erwarten wäre.

Vergleichbare potentiometrische Untersuchungen verschiedener Autoren in *DMF*⁹, *TMS*⁷ („Sulfolan“, $DN = 14,8$), *AN*⁸ und *NM*⁸ mit Ferrocen/Ferricenium als Bezugsredoxsystem zeigen die Zunahme von $E_{J_3^-/J_2}^0$ in der Reihe: $DMF < TMS = AN < NM$.

Für die Oxidation des Jodids zum Trijodid — den Elektrodenvorgang der negativeren polarographischen Stufe [1] — sind die Unterschiede der $E_{1/2}$ in den einzelnen Lösungsmitteln durch die Differenzen der freien Solvatationsenthalpien des Jodids und des Trijodids zwischen diesen Lösungsmitteln bestimmt. Die freien Solvatationsenthalpien des Jodidions unterscheiden sich in vielen „aprotischen“ Lösungsmitteln, wie *DMF*, *TMS*, *AN* und *NM*¹⁵, nur wenig. In Lösungsmitteln mit ähnlicher Solvatationsstärke gegenüber Anionen¹⁷ ist zu erwarten, daß das $E_{1/2}$ mit steigender Donizität des Lösungsmittels negativer liegt (stärkere Solvatisierung des Trijodids). Die Ergebnisse an der *RPE* (Tab. 1) zeigen eine *DN*-Abhängigkeit des $E_{1/2}$ der negativeren Stufe für die Lösungsmittel $DMF < AN = BN < NB$. In *DMSO* ist das $E_{1/2}$ wegen der verhältnismäßig starken Solvatisierung des Jodidions¹⁵ relativ

positiv und in *PDC* ist der positive Wert wahrscheinlich auf relativ schwache Solvatisierung von J_3^- zurückzuführen.

Die potentiometrischen Untersuchungen mit Ferrocen/Ferricenium als Bezugsredoxsystem in Lösungsmitteln mit annähernd gleicher Solvationsstärke gegenüber J^- zeigen die Abhängigkeit des $E_{J^-/J_3^-}^\circ$ von der *DN*: $DMF < TMS < AN < NM^{7-9}$.

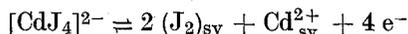
Im 1 : 1 *DMSO*—Wasser-Gemisch geht die einstufige Oxidation des Jodids zum Jod bei relativ positiven Potentialen vor sich: das Jodid wird von Wasser (stärkere *EPA*-Funktion) wesentlich stärker solvatisiert als von *DMSO*, während Jod durch *DMSO* stärker solvatisiert wird, so daß die Oxidation des Jodidions erschwert ist.

Die Ergebnisse der Bromidoxidation an der *RPE* lassen keine differenzierten Aussagen zu, da die Reproduzierbarkeit der Polarogramme ebenso wie bei der Chloridoxidation nur mangelhaft ist. Fest steht, daß ähnlich wie bei der Oxidation des Jodidions für die Stufe X^-/X_3^- das $E_{1/2}$ in *DMF* bei negativeren Werten liegt als in den anderen Lösungsmitteln, und für die Stufe X_3^-/X_2^- in den untersuchten Lösungsmitteln das $E_{1/2}$ in *DMSO* am negativsten, in *PDC* am positivsten liegt.

Die Halbwellenpotentiale für die direkte Oxidation des Chloridions zu Chlor zeigen negative Werte in *DMSO* und *DMF*, während mit Ausnahme von *PDC* in den anderen Lösungsmitteln etwa die gleichen Werte gefunden werden. Da die Änderung der Halbwellenpotentiale des Systems Cl^-/Cl_2 beim Übergang von einem Lösungsmittel in ein anderes auf die Änderungen der freien Solvationsenthalpien des Chlorids und des Chlors zurückzuführen sind, muß Chlor in *DMSO* und *DMF* gegenüber *AN*, *BN* und *NB* stärker solvatisiert sein als das Chloridion. In *PDC* sind die Verhältnisse umgekehrt.

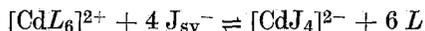
Der Einfluß von Cadmiumperchlorat auf die Oxidation von Jodid in einigen nichtwäßrigen Lösungsmitteln

Wird bei der Elektrodenreaktion $2 J_{sv}^- \rightarrow (J_2)_{sv} + 2 e^-$ ein Kation als *EPA* zur Komplexierung des Jodids zugesetzt, so ist nach der zweiten Stabilisierungsregel der chemischen Funktionslehre¹ eine Änderung des Redoxverhaltens des Systems J^-/J_2 in Richtung erschwerter Oxidierbarkeit — positivere Potentiale — zu erwarten. Das Standardredoxpotential des Jodids für die Reaktion:



ist abhängig von der freien Bildungsenthalpie des Komplexes und von der freien Solvationsenthalpie des Jods, vorausgesetzt daß die Komplexierung stark genug ist, um die stufenweise Oxidation über das Trijodid zu verhindern.

Die Komplexbildung zwischen Cadmium(II) und Jodid in einem Lösungsmittel L



kann als Ligandenaustauschreaktion am Koordinationszentrum Cd^{2+} aufgefaßt werden¹; sie wird beeinflußt durch die *EPA*-Stärke von Cadmium(II) gegenüber Jodid und gegenüber dem *EPD*-Lösungsmittel sowie in geringerem Maße (da die Unterschiede in den meisten nicht-wäßrigen Lösungsmitteln nicht groß sind) von der Solvataion des Jodidions im betreffenden Lösungsmittel.

Für die *EPA*-Stärke des Cadmium(II) gegenüber den *EPD*-Lösungsmitteln haben *Gutmann* und *Schmid*¹⁶ aus polarographischen Messungen eine nahezu lineare Beziehung zwischen der Donizität des Lösungsmittels und dem reversiblen Halbwellenpotential und somit der Größe der freien Solvatationsenthalpie gefunden.

Die *EPD*-Stärke von Jodid entspricht nach spektrophotometrischen Untersuchungen von *Gutmann* und *Mayer*¹⁷ mit Vanadyl(IV)-acetylacetonat als *EPA* etwa derjenigen von *AN*.

Die Ergebnisse der polarographischen Untersuchungen in *DMSO* und in Wasser zeigen keinen Austausch der Lösungsmittelliganden von Cadmium(II) durch Jodidionen an: Cadmiumjodid liegt ionisiert vor. In *DMF* wird das durch Cadmium(II) schwach komplexierte Jodidion bei positiveren Potentialen als das freie Jodidion zu J_3^- oxidiert, die Komplexbildung des Jodidions durch Jod ist stärker als die durch Cadmium(II). In *PDC* ist der Einfluß von Cadmium(II) auf die Oxidation des Jodids wesentlich stärker: bei einem Konzentrationsverhältnis $c_{\text{Cd}^{2+}} : c_{\text{J}^-}$ von 1 : 4 ist nur eine einstufige anodische Welle zu beobachten, die nahezu dasselbe Halbwellenpotential wie die ursprüngliche zweite Stufe ($2 \text{J}_3^- \rightarrow 3 \text{J}_2$) aufweist. Da erst beim Verhältnis 1 : 4 diese Welle als einzige ausgebildet ist, kann angenommen werden, daß es sich um den Elektrodenvorgang $[\text{CdJ}_4]^{2-} \rightarrow 2 \text{J}_2 + [\text{CdL}_6]^{2+}$ handelt. In *AN* ist der Einfluß von Cd^{2+} etwas schwächer, in *BN* etwas stärker als in *PDC*. Die stärkste *EPA*—*EPD*-Wechselwirkung zwischen Cadmium(II) und Jodid zeigt sich in *NB*. (Die Verminderung des Grenzstromes der Jodidoxidation mit zunehmender Cd^{2+} -Konzentration in allen Lösungsmitteln außer *DMSO* und Wasser hat kinetische Ursachen¹⁸.) Die Komplexbildung nimmt demnach in der Reihe $\text{DMSO} \approx \text{H}_2\text{O} < \text{DMF} < \text{AN} < \text{PDC} < \text{BN} < \text{NB}$, also mit abnehmender Donizität, zu. Der Austausch der Lösungsmittelliganden durch Jodid erfolgt um so leichter, je geringer die Donizität der Lösungsmittelliganden ist, und das Halbwellenpotential wird positiver.

In Wasser ist die freie Solvatationsenthalpie des Jodidions um einige kcal (Tab. 4) größer als in den *EPD*-Lösungsmitteln, daher das auffällige

geringe Ausmaß der Komplexbildung in Wasser. Daß die Komplexbildung in *PDC* etwas leichter erfolgt als in *AN*, kann sterische Ursachen haben. Außerdem beinhalten die Halbwellenpotentiale die freie Solvationsenthalpie des Jods, die in *PDC* etwas kleiner zu sein scheint als in *AN*.

Wie ein Vergleich der Halbwellenpotentiale der J^- -Oxidation für das Molverhältnis $Cd^{2+} : J^-$ von 1 : 4 mit denen für die J_3^- -Oxidation der reinen J^- -Lösungen zeigt, ist in den Lösungsmitteln *PDC*, *AN* und *BN* die *EPA*-Stärke des Cadmium(II) gegenüber Jodid ähnlich der des Jods gegenüber Jodid; das heißt, die *EPD*-Stärke von Jodid gegenüber dem Cadmium(II) ist größer als die von *AN*, *PDC* und *BN*. Diese Abweichung von der Reihung der Halogenide nach ihrer Donorstärke von *Gutmann* und *Mayer*¹⁷ dürfte darauf beruhen, daß Cadmium(II) als ein relativ weiches Kation gegenüber dem Jodidion eine höhere *EPA*-Stärke entwickelt als Vanadyl(IV)-acetylacetonat.

Literatur

- ¹ *V. Gutmann*, Chemische Funktionslehre. Wien-New York: Springer. 1971.
- ² *V. Gutmann* und *E. Wyckera*, Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 256 (1966).
- ³ *T. M. Krygowski*, J. Electroanal. Chem. **35**, 436 (1972).
- ⁴ *I. M. Kolthoff* und *J. F. Coetzee*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1852 (1957).
- ⁵ *O. Duschek* und *V. Gutmann*, Z. anorg. allgem. Chem. **394**, 243 (1972).
- ⁶ *A. I. Popov* und *D. H. Geske*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1340, 5346 (1958).
- ⁷ *R. L. Benoit*, *M. Guay* und *J. Desbarres*, Canad. J. Chem. **46**, 1261 (1968).
- ⁸ *J. C. Marchon*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. Paris **267**, 1123 (1968).
- ⁹ *C. Sinicki*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1970**, 1643.
- ¹⁰ *R. Guidelli* und *G. Piccardi*, Electrochim. Acta **12**, 1085 (1967).
- ¹¹ *R. Alexander*, *E. C. Ko*, *Y. C. Mac* und *A. J. Parker*, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3703 (1967).
- ¹² *A. J. Parker* und *R. Alexander*, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 3313 (1968).
- ¹³ *R. T. Iwamoto* und *I. V. Nelson*, J. Electroanal. Chem. **7**, 218 (1964).
- ¹⁴ *V. Gutmann*, Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions. Wien-New York: Springer. 1968.
- ¹⁵ *R. Alexander*, *E. C. Ko*, *A. J. Parker* und *T. J. Broxton*, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5049 (1968).
- ¹⁶ *V. Gutmann* und *R. Schmid*, Mh. Chem. **100**, 2113 (1969).
- ¹⁷ *U. Mayer* und *V. Gutmann*, Mh. Chem. **101**, 912 (1970).
- ¹⁸ *A. A. Vlček*, Progress in Inorganic Chemistry **5**. New York: Interscience. 1963.