

Bisbiphenylchrom(I) und Ferrocen als Bezugsredoxsysteme zum Vergleich von Halbwellenpotentialen in verschiedenen Lösungsmitteln

Von

O. Duschek und V. Gutmann

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

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 1. Februar 1973)

Bisbiphenylchromium(I) and Ferrocene as Reference Redox Systems for the Comparison of Half Wave Potentials in Different Solvents

Bisbiphenylchromium(I) and ferrocene are shown to represent suitable reference redox systems in a number of non-aqueous solvents. The difference of their half-wave potentials is nearly equal in each solvent, namely between 1.12 and 1.13 V. Specific interactions are involved between ferriceniumion and water. The extrapolated half-wave potential of bisbiphenylchromium(I) (-0.78 ± 0.04 V vs. sat. Ag/AgCl-electrode) is not substantially influenced by water.

Einleitung

Die Differenz der Halbwellenpotentiale eines gegebenen Redoxsystems in zwei Lösungsmitteln [unter den Bedingungen, unter denen das Halbwellenpotential ($E_{1/2}$) gleich dem Standardredoxpotential (E^0) gesetzt werden kann]¹ wird bestimmt durch die Änderung der freien Solvatationsenthalpie der oxidierten und der reduzierten Form bei der Überführung von einem Medium in das andere sowie durch das Diffusionspotential zwischen den beiden Lösungen. Ein Vergleich von Halbwellenpotentialen in verschiedenen Lösungsmitteln ist nur dann sinnvoll, wenn die Diffusionspotentiale, die thermodynamisch nicht bestimmt werden können, eliminiert werden.

Zur Unterdrückung der Diffusionspotentiale zwischen verschiedenen Lösungen sind Salzbrücken eingesetzt worden², doch ist dies speziell für die Überbrückung zwischen wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen nicht zielführend²⁻⁴. Die Berechnung von Diffusionspotentialen aus den

mit Hilfe modifizierter *Bornscher* Gleichungen bestimmten Differenzen der freien Solvatationsenthalpien von Ionen zwischen zwei Lösungsmitteln^{5, 6} ist sehr problematisch^{3, 4}. Zur Bestimmung der Diffusionspotentiale wäre ein Redoxsystem geeignet, welches vom Lösungsmittel nicht beeinflusst wird, da die Differenz der Halbwellenpotentiale eines solchen Systems in zwei Lösungsmitteln gleich dem Diffusionspotential ist. *Plesskow*⁷ hat Rb^+/Rb als Bezugsredoxsystem vorgeschlagen.

Diesem System vorzuziehen sind Metallkomplexe mit großen organischen Liganden, geringer Ladung und möglichst symmetrischem Bau⁸. *Strehlow*^{8, 10} hat Ferrocen/Ferricenium und Cobaltocen/Cobalticenium als Bezugssysteme eingeführt; diese wurden seither vielfach zum Vergleich von Potentialen in verschiedenen Lösungsmitteln herangezogen^{2, 3, 10-12}. Ihrer Anwendung liegt die Annahme zugrunde, daß in einem bestimmten Lösungsmittel die freie Solvatationsenthalpie von Ferrocen (Cobaltocen) nahezu gleich ist der des Ferriceniumions (Cobalticeniumions). Für die Ferroelektrode⁹ ist diese Annahme wegen des Ladungstyps $+2/+3$ zweifelhaft^{3, 6}. Weiters wurde Bisbiphenylchrom(I)^{13, 14} als Bezugssion angewendet^{1, 15-17}. Dieses System (Ladungstyp $+1/0$) erfüllt gut die an ein Bezugssion zu stellenden Anforderungen^{1, 8}, hat aber den Nachteil, daß es in Wasser fast unlöslich ist; daher konnte sein Halbwellenpotential gegen eine konventionelle wäßrige Referenzelektrode nicht gemessen werden.

Im folgenden wird das polarographische Verhalten von Ferriceniumperchlorat (Fc^+) in Wasser und Methanol und von Ferrocen (Fc) und Bisbiphenylchrom(I)jodid [BBCr(I)] in einer Reihe nichtwäßriger Lösungsmittel, deren Donizitäten (DN)¹ und Dielektrizitätskonstanten (ϵ)¹ in einem breiten Bereich liegen, sowohl an der Quecksilbertropfelektrode (DME) als auch an der rotierenden Platinelektrode (RPE) untersucht. Als Lösungsmittel dienen: Dimethylsulfoxid (DMSO ; $\text{DN} = 29,8$, $\epsilon = 45$), Dimethylformamid (DMF ; $\text{DN} = 26,6$, $\epsilon = 36,1$), Methanol (MeOH ; $\text{DN} = 19,1$ ¹⁸, $\epsilon = 33$), Propandiol-1-2-carbonat (PDC ; $\text{DN} = 15,1$, $\epsilon = 69$), Acetonitril (AN ; $\text{DN} = 14,1$, $\epsilon = 38$), Benzonitril (BN ; $\text{DN} = 11,9$, $\epsilon = 25,2$), Nitrobenzol (NB ; $\text{DN} = 4,4$, $\epsilon = 34,8$) und Nitromethan (NM ; $\text{DN} = 2,7$, $\epsilon = 35,9$).

Experimenteller Teil

Die Strom—Spannungs-Kurven wurden nach der Dreielektrodenmethode mit einem Polariter PO 4 (Radiometer) in Verbindung mit einem Operationsverstärker Q 200 (Philbrick/Nexus) aufgezeichnet. *i.R.*-Korrekturen des Halbwellenpotentials waren nur bei Messungen mit der RPE bei höheren Depolarisatorkonzentrationen notwendig (Widerstandsmessung mit Philips Meßbrücke GM 4144). Reversibilitätsüberprüfungen erfolgten mit einem Um-

schalter nach *Kalousek* und *Rálek*¹⁹. Die Indikatorelektroden und die Zelle, in der die Meßlösung von der KCl-gesätt. wäßr. Ag/AgCl-Referenzelektrode (*GAgE*) durch zwei mit Wasserglas gedichtete Fritten, zwischen denen sich der Grundelektrolyt als Salzbrücke befindet, getrennt ist, wurden bereits beschrieben¹⁷. Ebenso die Absolutierung der Lösungsmittel (*MeOH* von Merck wurde mit Mg-Spänen getrocknet und über eine Kolonne fraktioniert) und die Darstellung von Tetraäthylammoniumperchlorat (*TÄAP*) und Bisbiphenylchrom(I)jodid¹⁷. Ferrocen (Fluka) wurde aus Petroläther umkristallisiert. Ferriceniumperchlorat wurde analog der Darstellung von Ferriceniumpikrat⁹ durch Oxidation des Ferrocens mit Benzochinon in Gegenwart von Perchlorsäure in einem Benzol—Äthanol-Gemisch und Umkristallisieren aus einem Äthanol—Wasser-Gemisch hergestellt. Die Messungen erfolgten in 0,1M-Lösungen von *TÄAP* bei 25 °C. Die Depolarisatorkonzentration lag im Bereich von 10⁻⁴ bis 10⁻³ Mol/l.

Die Halbwellenpotentiale von *Fc* sind in allen Lösungsmitteln auf das $E_{1/2}$ von *BBCr(I)* und nicht auf *GAgE* bezogen, da bei der gegebenen Zellanordnung eine zeitliche Änderung der Phasengrenzpotentiale zwischen wäßr. und nichtwäßr. Medium zu beobachten war, welche ausgeprägt bei den Lösungsmitteln *PDC* und *BN* auftrat. Parallel zu dieser Änderung der Grenzpotentiale zeigt sich eine beträchtliche Änderung des elektrischen Widerstandes zwischen Depolarisatorlösung und Referenzelektrode, wahrscheinlich hervorgerufen durch die Ausfällung von *KClO₄* in den Poren des Diaphragmas der Referenzelektrode.

Ergebnisse und Diskussion

In allen untersuchten Lösungsmitteln verläuft die Reduktion von *BBCr(I)* ebenso wie die Oxidation von *Fc* jeweils in einer reversiblen Stufe mit diffusionsbedingtem polarographischen Grenzstrom. In *DMSO* und *DMF* liegt die Ferrocenwelle im Bereich der Quecksilberoxidation, die bei hohen Lösungsmitteldonizitäten¹ mit relativ negativen Potentialen beginnt¹⁷; sie wird daher nur an der *RPE* erfaßt. In einigen Lösungsmitteln wurden die Strom—Spannungs-Kurven der Ferrocenoxidation sowohl mit der *DME* als auch mit der *RPE* aufgenommen, wobei Übereinstimmung der Halbwellenpotentiale gefunden wurde (Tab. 1).

Aus Tab. 1 ist ersichtlich, daß in den nichtwäßrigen Lösungsmitteln mit sehr unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten und Donizitäten die Differenz der Halbwellenpotentiale von *Fc* und *BBCr(I)* 1,12 bis 1,13 V beträgt, bei geringer Abweichung in *NM* und *BF*²⁰. Es zeigt sich kein Zusammenhang zwischen der Differenz der $E_{1/2}$ und ϵ oder *DN*.

Der Einsatz von *Fc/Fc⁺* als Bezugsredoxsystem basiert auf der außerthermodynamischen Annahme, daß der nichtelektrostatische Anteil der freien Solvatationsenthalpie für das einfach geladene *Fc⁺*-Ion und das korrespondierende strukturanaloge *Fc*-Molekül in einem Lösungsmittel gleich groß ist und daß sich daher diese Lösungsmiteleinflüsse auf das Redoxpotential beim Übergang von einem Lösungsmittel in ein anderes

aufheben^{3, 8}. Die elektrostatische Komponente der freien Solvationsenthalpie von Fc^+ ist relativ klein, von *Strehlow*⁸ wurde sie mit Hilfe einer modifizierten *Bornschen* Gleichung abgeschätzt. Die Anwendung derselben auf das Redoxsystem $BBCr(I)/BBCr(0)$ ergibt, daß der elektrostatische Einfluß des Lösungsmittels auf das $BBCr(I)$ auf Grund der Größe dieses Ions geringer sein sollte als auf Fc^+ . *Strehlow*⁸ hat den elektrostatischen Anteil der freien Überführungsenthalpie des Fc^+ von *MeOH* (ebenso von Wasser) in *AN* mit $-1,5$ kcal berechnet, das entspricht einem um $0,06$ V negativeren Standardpotential von Fc in *AN*⁸.

Tabelle 1. Halbwellenpotentiale von Fc gegen $BBCr(I)$

Lösungsmittel	$E_{1/2}$ gemessen mit <i>DME</i>	log. Analyse gemessen mit <i>DME</i>	$E_{1/2}$ gemessen mit <i>RPE</i>	<i>Tomeš</i> -Test gemessen mit <i>RPE</i>
<i>DMSO</i>	—	—	1,12	0,057
<i>DMF</i>	—	—	1,13	0,058
<i>MeOH</i>	1,13	0,059	1,13	0,057
<i>AC</i> *	1,13	0,059	—	—
<i>PDC</i>	1,13	0,058	1,13	0,057
<i>AN</i>	1,13	0,059	1,13	0,058
<i>BN</i>	1,12	0,059	1,12	0,058
<i>NB</i>	1,12	0,058	—	—
<i>NM</i>	1,11	0,059	—	—
<i>BF</i> **	1,14	0,060	—	—

* Aceton ($DN = 17$, $\epsilon = 20,7$)²¹.

** Benzoylfluorid ($DN = 2$, $\epsilon = 22,7$)²⁰.

Diese Vorgangsweise müßte für das größere $BBCr(I)$ einen weniger negativen Wert ergeben, und die Differenz zwischen den Halbwellenpotentialen von Fc und $BBCr(I)$ sollte demnach in *AN* kleiner sein als in *MeOH*. Die gemessene Differenz ist jedoch in *AN* gleich der in *MeOH*. Da auch in den übrigen Lösungsmitteln die auf $BBCr(I)$ bezogenen $E_{1/2}$ -Werte des Fc nur wenig differieren, ist der elektrostatische Einfluß des Lösungsmittels auf das Standardpotential von Fc kleiner als von *Strehlow* kalkuliert⁸ und muß für $BBCr(I)$ als gering angenommen werden. Das reversible Halbwellenpotential von $BBCr(I)$ und von Fc kann, sofern der Einfluß der Ionenstärke vernachlässigbar ist, als weitgehend lösungsmittelunabhängiges Bezugspotential für den Vergleich von Spannungsreihen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln herangezogen werden.

Von *Gutmann* und Mitarb. wurde die Beziehung zwischen dem Halbwellenpotential einer Reihe von Ionen und der Donizität des Lösungsmittels, als angenähertem Maß für dessen Solvatisierungsvermögen,

aufgezeigt^{1, 16, 17, 22}. Sofern keine spezifischen *EPA—EPD*-Wechselwirkungen zwischen Depolarisator-kation und Lösungsmittel auftreten, wird mit steigender Donizität das auf *BBCr(I)* bezogene Halbwellenpotential negativer^{1, 17}. Dies erscheint nur dann möglich, wenn man eine angenäherte Lösungsmittelunabhängigkeit des Standardpotentials von *BBCr(I)* annimmt und die Unterschiede der $E_{1/2}$ von *BBCr(I)* gegen die wäßrige Bezugelektrode (Tab. 2) den auftretenden Diffusionspotentialen zuordnet.

Tabelle 2. Reversible Halbwellenpotentiale von *BBCr(I)* in 0,1M-*TÄAP*-Lösung gegen *GKE*^a

Lösungsmittel	$E_{1/2}$	Lösungsmittel	$E_{1/2}$
<i>DMSO</i> ^b	— 0,70	<i>AC</i> ^{c, d}	— 0,67
<i>DMA</i> ^{b, f}	— 0,68	<i>PDC</i> ^b	— 0,76
<i>DMF</i> ^b	— 0,71	<i>AN</i> ^b	— 0,73
<i>TMP</i> ^{b, g}	— 0,69	<i>BN</i> ^c	— 0,68
<i>MeOH</i> ^c	— 0,76	<i>NM</i> ^c	— 0,76

^a Wäßr. KCl-ges. Kalomelektrode, Meßanordnung Lit. ²⁴; ^b Lit. ¹⁶; ^c diese Arbeit; ^d Lit. ²¹; ^e Lit. ²³; ^f Dimethylacetamid ($DN = 27,8, \epsilon = 37,8$)¹; ^g Trimethylphosphat ($DN = 23, \epsilon = 20,6$)¹.

Auffällig abweichend vom beschriebenen Verhalten des *Fc* in den nichtwäßrigen Lösungsmitteln ist das Verhalten von *Fc*⁺ in Wasser. *Fc*⁺ wird in Wasser (0,1M-*TÄAP*) in einer regelmäßigen reversiblen Welle an der *DME* mit einem $E_{1/2}$ von + 0,19 V gegen die *GAgE* reduziert. In *MeOH*—Wasser-Gemischen (Tab. 3) verschiebt sich die *Fc*⁺-Welle (ebenso die *Fc*-Welle) von + 0,41 (0% Wasser) nach + 0,19 V (100% Wasser), die negative Verschiebung von *BBCr(I)* ist bedeutend geringer. Bei einem Wassergehalt von mehr als 20 Vol% wird die *BBCr(I)*-Welle unregelmäßig, und ihr $E_{1/2}$ läßt sich nur ungefähr angeben. Ab einem Gehalt von 40% Wasser ändert sich die Lage dieser Welle nicht wesentlich, die Löslichkeit von *BBCr(I)* wird zunehmend geringer.

Da die Verschiebung der Halbwellenpotentiale mit zunehmendem Wassergehalt für die beiden Redoxsysteme nicht gleich ist, kann dieser nicht allein die Änderung des Diffusionspotentials zugrunde liegen und die Differenz der $E_{1/2}$ von *Fc*⁺ in *MeOH* und Wasser (0,22 V) kann nicht gleich dem Diffusionspotential zwischen der *MeOH*-Lösung und der wäßrigen Referenzelektrode sein. Vielmehr müssen spezifische Wechselwirkungen mit Wasser auftreten⁶, die bei den untersuchten nicht-wäßrigen Lösungsmitteln nicht zur Geltung kommen. Das Standard-

potential von Fc/Fc^+ in *AN* wurde von *Strehlow*⁸ unter Zuhilfenahme elektrostatischer Methoden mit + 0,34 V gegen die wäßrige Standardwasserstoffelektrode angegeben. *Kolthoff*⁹ fand mit der Ferrocen-Annahme einen Wert von + 0,35 V, entsprechend einem Diffusionspotential zwischen der *AN*-Lösung und der *GKE* von angenähert 0,25 V⁹. Andererseits kalkulierte *Coetzee*^{5, 6} mit elektrostatischen Modellen und *Parker*² mit verschiedenen außerthermodynamischen Annahmen die Diffusionspotentiale zwischen wäßrigen und nichtwäßrigen Medien mit nur wenigen

Tabelle 3. Halbwellenpotential von Fc^+ und $BBCr(I)$ in *MeOH*—Wasser-Gemischen (0,1M-*TÄAP*) gegen *GAgE*

Vol% H_2O	$E_{1/2}Fc^+$	$E_{1/2}BBCr(I)$
0	+ 0,41	— 0,72
5	+ 0,38	— 0,74
10	+ 0,36	— 0,75
17	+ 0,34	— 0,76
29	+ 0,32	— 0,77 ± 0,02
37	+ 0,30	— 0,78 ± 0,02
50	+ 0,27	— 0,78 ± 0,02
70	+ 0,23	— 0,78 ± 0,03
100	+ 0,19	—

Millivolt. *Popovych*^{3, 4} hat vor kurzem diese Annahme von vernachlässigbar kleinen Diffusionspotentialen einer ausführlichen Kritik unterzogen und den Elektrolyteinfluß auf diese Potentiale hervorgehoben.

Wird die Ferrocenskala zur Darstellung der $E_{1/2}$ —*DN*-Diagramme der Alkalimetallionen^{1, 22, 25} herangezogen, so liegen die $E_{1/2}$ -Werte in Wasser beträchtlich positiver, als nach der Donizität der Wassermoleküle²⁶ von 18 zu erwarten wäre. Nach der *Strehlowschen* Methode liegen die $E_{1/2}$ in Wasser sogar positiver als in *AN*⁸.

Da in Wasser als stark strukturiertem Lösungsmittel die Solvationsentropien von Kationen weniger negativ als in aprotischen Lösungsmitteln sind und daher die Reduktion der Kationen in Wasser entropisch erschwert ist²⁷, kann ausgeschlossen werden, daß die $E_{1/2}$ von Alkalimetallionen bei Eliminierung der Diffusionspotentiale in Wasser positiver liegen als auf der Basis der Donizität zu erwarten, vielmehr muß ein negativeres Potential angenommen werden. Am Koordinationszentrum des Fc^+ scheinen mit Wasser starke Wechselwirkungen aufzutreten; die Anwendung von Fc/Fc^+ als Bezugsredoxsystem ist daher in Wasser nicht gerechtfertigt. Die Diffusionspotentiale zwischen *AN*-Lösung und

GKE sind wesentlich kleiner als von *Kolthoff*⁹ unter der Ferrocen-Annahme und der Ferriin-Annahme abgeleitet wurde.

Die $BBCr(I)$ -Welle in Wasser, aus den $E_{1/2}$ -Werten in Methanol—Wasser-Gemischen extrapoliert, ist mit einem $E_{1/2}$ von $-0,78 \pm 0,04$ V gegen $GAgE$ um $0,06 \pm 0,04$ V negativer als in reinem $MeOH$. Abb. 1 zeigt $E_{1/2}$ — DN -Diagramme für die Ionen Na^+ und K^+ in einer Reihe von Lösungsmitteln. Die Halbwellenpotentiale in Wasser (0,1M- $T\ddot{A}AP$) mit $-2,08$ V für Na^+ und $-2,10$ V für K^+ (gegen $GAgE$) auf das $BBCr(I)$ -Potential von $-0,78 \pm 0,04$ V bezogen, liegen oberhalb der Kurven, wie auf Grund der entropischen Effekte in Wasser zu erwarten.

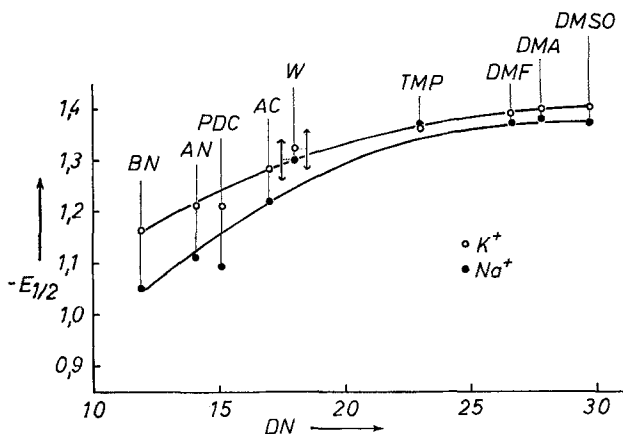


Abb. 1. Halbwellenpotentiale von Na^+ und K^+ gegen $BBCr(I)$ als Funktion der Lösungsmitteldonizität

Andererseits sind die $E_{1/2}$ der Alkalimetallionen in der $BBCr(I)$ -Skala in Wasser erheblich positiver als in DMF und in den Lösungsmitteln mit noch höherer Donizität, wie DMA und $DMSO$ ²⁵, was in Einklang steht mit den von *Kolthoff*²⁸ aus Löslichkeitsdaten gefundenen relativen Solvatationskoeffizienten (γ), denen die außerthermodynamische Annahme zugrunde liegt, daß sich für Tetraphenylarsoniumtetraphenylborat γ von Kation und Anion in gleicher Weise mit dem Lösungsmittel ändert.

$BBCr(I)$ scheint in H_2O im Gegensatz zu Fc^+ keinem ausgeprägten spezifischen Einfluß zu unterliegen und das nach Eliminierung der Diffusionspotentiale weitgehend lösungsmittelunabhängige Standardpotential des Redoxsystems $BBCr(I)/BBCr(0)$ kann daher mit $-0,78 \pm 0,04$ V gegen $GAgE$ bzw. $-0,82 \pm 0,04$ V gegen GKE angegeben werden.

Literatur

- ¹ V. Gutmann, Chemische Funktionslehre. Wien-New York: Springer. 1971.
- ² R. Alexander, A. J. Parker, H. J. Sharp und W. E. Waghorne, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1148 (1972).
- ³ O. Popovych, Crit. Rev. Anal. Chem. **1**, 73 (1970).
- ⁴ O. Popovych und A. J. Dill, Anal. Chem. **41**, 456 (1969).
- ⁵ J. F. Coetzee, J. M. Simon und R. J. Bertozzi, Anal. Chem. **41**, 766 (1969).
- ⁶ J. F. Coetzee und J. J. Campion, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 2513 (1967).
- ⁷ W. A. Pleskow, Usp. Chim. **16**, 254 (1947).
- ⁸ H. M. Koepp, H. Wendt und H. Strehlow, Z. Elektrochem. **64**, 483 (1960).
- ⁹ I. M. Kolthoff und F. G. Thomas, J. Physic. Chem. **69**, 3049 (1965).
- ¹⁰ H. Strehlow, The Chemistry of Non-Aqueous Solvents (J. J. Lagowsky, Hrsg.), Kap. 3. New York-London: Academic Press. 1966.
- ¹¹ D. C. Luehrs, R. W. Nicholas und D. A. Hamm, J. Electroanal. Chem. **29**, 417 (1971).
- ¹² J. Bardín, J. Electroanal. Chem. **28**, 157 (1970).
- ¹³ A. A. Vlček, Z. anorg. allgem. Chem. **304**, 109 (1960).
- ¹⁴ A. Rusina und H. P. Schroer, Coll. Czech. Chem. Comm. **31**, 2600 (1966).
- ¹⁵ A. Rusina, G. Gritzner und A. A. Vlček, Proc. IVth Internat. Congress on Polarography, Prag 1966, S. 79.
- ¹⁶ V. Gutmann und G. Peychal-Heiling, Mh. Chem. **100**, 1423 (1969).
- ¹⁷ O. Duschek und V. Gutmann, Z. anorg. allgem. Chem. **394**, 243 (1972).
- ¹⁸ G. Olofsson, Acta Chem. Scand. **22**, 1352 (1968).
- ¹⁹ M. Kalousek und M. Rálek, Coll. Czech. Chem. Comm. **19**, 1099 (1954).
- ²⁰ V. Gutmann und H. Cechak, Mh. Chem. **103**, 1447 (1972).
- ²¹ V. Gutmann und P. Rechberger, wird demnächst veröffentlicht.
- ²² V. Gutmann und R. Schmid, Mh. Chem. **100**, 2113 (1969).
- ²³ R. Schmid und V. Gutmann, Mh. Chem. **100**, 1662 (1969).
- ²⁴ V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **88**, 206 (1957).
- ²⁵ O. Duschek und V. Gutmann, wird demnächst in dieser Zeitschrift veröffentlicht.
- ²⁶ V. Gutmann, A. Steiningger und E. Wychera, Mh. Chem. **97**, 460 (1966).
- ²⁷ U. Mayer und V. Gutmann, Structure and Bonding **12**, 113 (1972).
- ²⁸ I. M. Kolthoff und M. K. Chantooni, J. Physic. Chem. **76**, 2024 (1972).