

Das Redoxverhalten von Bisbiphenylchrom(I)-jodid in Wasser

Von

G. Gritzner

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

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 22. April 1975)

The Redox Behaviour of Bisbiphenylchromium(I) Iodide in Water

Bisbiphenylchromiumiodide [$BBCr(I)J$] is widely used as a "reference ion" in comparing redox potentials in different solvents. The voltametric behaviour in aqueous solutions however, is complicated by adsorption phenomena of the oxidized as well as the reduced form. Classical polarography, A—C polarography, cyclic voltametry, large scale electrolysis and pulsevoltametric methods have been employed to obtain information about the nature of the electrode reaction, its reversibility and the solubility of the reactants. Based on these data it is shown that the formal standard redox potential corresponds to the reaction $BBCr(I)_{ads}/BBCr(0)_{ads}$ and has to be regarded as a "surface redox potential".

Einleitung

Die ersten polarographischen Untersuchungen an aromatischen Chromverbindungen wurden von *Furlani* und *Fischer*¹ am Bisbenzochrom durchgeführt. Das Reduktionsverhalten des Bisbiphenylchrom(I)-jodids [$BBCr(I)J$] wurde bald danach in einigen Lösungsmitteln²⁻⁶ studiert und wegen der Reversibilität des Elektrodenvorganges bei polarographischen Untersuchungen, des großen Ionenradius und der geringen Ladung des Zentralions als „Bezugsion“ zum Vergleich von Halbwellenpotentialen in Lösungsmitteln vorgeschlagen⁷. Das Konzept eines „Bezugsiones“ geht auf *Plesskov*⁸ zurück, der das System Rb^+/Rb als Bezugsredoxsystem vorschlug. *Strehlow*⁹ zeigte, daß die an ein „Bezugsion“ gestellte Bedingung, ein vom Lösungsmittel innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängiges Redoxpotential

zu haben, für das Rubidiumion nur annähernd erfüllt wird. Von den von *Strehlow* untersuchten metallorganischen Verbindungen hat sich das Ferrocen/Ferriceniumsystem als Bezugssystem am besten bewährt. Gewisse Einschränkungen, wie etwa ein polarographisch irreversibler Elektrodenvorgang der Oxydation des Ferrocens in Essigsäure, die Lage der Welle des Ferrocens bei positiveren Potentialen als die Oxydation des Lösungsmittels (z. B. Dimethylthioformamid) und der Oxydation des als Elektrodenmaterial häufig verwendeten Quecksilbers, denen das Ferrocen unterliegt, empfehlen in vielen Fällen Verwendung des *BBCr(I)J* als Bezugssystem. Die Halbwellenpotentiale einer Anzahl von Ionen wurden in einer Reihe von Lösungsmitteln bestimmt und auf *BBCr(I)J* als Bezugssystem festgelegt¹⁰. Die Verwendung eines Bezugssystems zur Festlegung der Halbwellenpotentiale in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln hat auch den Vorteil, daß Diffusionspotentiale zwischen der Referenz- und Arbeitselektrode nicht mitgemessen werden. Die zur Abtrennung der Referenzelektrode verwendeten Methoden sind unterschiedlich und die sich einstellenden Diffusionspotentiale nicht immer reproduzierbar.

Eine genaue voltametrische Untersuchung des Reduktionsverhaltens des *BBCr(I)J* in Wasser liegt nicht vor. Derartige Messungen sind jedoch nötig, um feststellen zu können, inwieweit die Halbwellenpotentiale, die für reversible Elektrodenvorgänge bis auf wenige Millivolt mit dem Normalpotential übereinstimmen, in wäßriger Lösung mit jenen anderer Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische verglichen werden können.

Experimenteller Teil

Die voltametrischen Messungen (Gleichstrompolarographie, Wechselstrompolarographie, Pulsvoltametrie, zyklische Voltametrie) wurden mit dem PO4-Polariter (Radiometer, Kopenhagen), dem UAP4-Gleichstrompolarographen, UAP3-Wechselstrompolarographen in Verbindung mit dem Potentiostaten PRT30-01 und dem Funktionengenerator GSTP3 der Fa. Solea und einem X-Y-Schreiber (Hewlett-Packard 7044A) durchgeführt. Die Strom—Zeit-Kurven sowie die zyklischen Voltametrogramme mit schnellem Spannungsanstieg wurden auf einem Oszilloskop (Tektronix 5103N/D13) aufgezeichnet. Der Kalousek-Umschalter¹¹ verband je 0,320 sec den polarographischen Meßkreis und 0,320 sec die externe Spannungsquelle mit der Quecksilbertropfelektrode.

Die sichtbaren und UV-Spektren wurden mittels eines PMQ II-Gerätes (Zeiss, Oberkochen) aufgenommen. Alle Messungen wurden bei $25 \pm 0,05$ °C durchgeführt. Eine Silber/Silberchlorid-Elektrode in gesätt. wäßr. KCl-Lösung mit speziell gedichtetem Diaphragma¹² diente als Bezugselektrode. Ein Platindraht, von der zu untersuchenden Lösung durch eine Glasfritte getrennt, bildete die für das Dreielektrodensystem notwendige Hilfselektrode. Als Arbeitselektroden wurden die Quecksilbertropfelektrode, ein hängender Quecksilbertropfen, eine rotierende Platinelektrode und

eine stationäre Platinelektrode verwendet. Die Quecksilbertropfelektrode hatte bei einer Höhe der Quecksilbersäule von 81 cm in 1*M*-KCl-Lösung eine Ausflußmenge von 1,256 mg/sec und eine Tropfzeit im stromlosen Zustand von 5,50 sec. Die stationäre Platinelektrode bestand aus einem Platindraht, an dessen freiem Ende eine Glasperle angeschmolzen war¹³. Zur Festlegung der Halbwellenpotentiale wurden auch Messungen im Zweielektrodensystem gegen eine gesätt. wäbr. Kalomel-Elektrode (Fläche: 75 cm²) herangezogen¹². Alle angegebenen Potentialwerte beziehen sich, sofern keine anderen Angaben gemacht wurden, auf die wäbr. Silber/Silberchlorid-Elektrode in gesätt. KCl-Lösung.

Die Darstellung des Bisbiphenylchromjodids erfolgte wie schon beschrieben¹⁴.

C₂₄H₂₀CrJ. Ber. C 59,15, H 4,14, J 26,04.

Gef. C 58,95, H 4,26, J 26,30.

Da sich Lösungen von *BBCr(I)J* in Wasser langsam zersetzen, mußten die Lösungen des *BBCr(I)J* unter Licht- und Sauerstoffausschluß bei Raumtemp. jeweils frisch hergestellt und wegen der schlechten Löslichkeit sorgfältig filtriert werden. Die Konzentration des *BBCr(I)J* in Lösung wurde durch Titration mit AgNO₃ folgendermaßen ermittelt: *BBCr(I)*⁺ wurde durch Zugabe von NaClO₄ als [*BBCr*][ClO₄] ausgefällt und die Lösung, ohne den Niederschlag abzutrennen, mit AgNO₃ titriert. Die direkte Titration mit AgNO₃ ergibt wegen der Adsorption von *BBCr(I)*⁺ an der Ag-Elektrode einen schleifenden Umschlag.

Wie bereits erwähnt, ist *BBCr(I)ClO₄* in kaltem Wasser praktisch unlöslich, eine Verwendung von Perchlorat als Grundelektrolyt ist daher nicht möglich. Jodide als Leitsalz verringern entsprechend dem Massenwirkungsgesetz die Konzentration des *BBCr(I)J*. In Konzentrationen von 0,1*M*-KJ ist die Konzentration an *BBCr(I)J* zu gering für Untersuchungen mit der klassischen Polarographie. Daher wurden chlorid-, sulfat- und nitrathältige Grundelektrolyte eingesetzt.

Die Konzentration von *BBCr(I)J* in Wasser, hergestellt durch Zugabe eines Überschusses an *BBCr(I)J* bei 25 °C, wurde mit 1,07 · 10⁻³ *M* ermittelt.

Ergebnisse

Messungen mit der Gleichspannungspolarographie in 1*M*-KCl an der Quecksilbertropfelektrode zeigten eine gut ausgeprägte kathodische Welle mit unsymmetrischer, sich steil vom Grundstrom abhebender Wellenform (Abb. 1). Der Grenzstrom dieser Welle ist diffusionsbedingt. Die Wellenhöhe, gegen die Quadratwurzel der Höhe der Quecksilbersäule aufgetragen, ergab eine Gerade. Die Wellenhöhe war im untersuchten Konzentrationsbereich von 0,2 bis 1,0 mMol/l linear von der Konzentration des *BBCr(I)* abhängig.

Die Lage des Halbwellenpotentials der Reduktion des *BBCr(I)*⁺ war konzentrationsabhängig. Die Meßpunkte der Abhängigkeit des Halbwellenpotentials von dem Logarithmus der Konzentration des *BBCr(I)J* ergeben gut eine Gerade; deren Steigung beträgt 61 mV

pro Dekade. Messungen mit einem mechanischen Tropfenabschläger ergaben für Tropfzeiten von 2—5 Sekunden keinerlei Verschiebung des Halbwellenpotentials und die Abhängigkeit der Wellenhöhe von der sechsten Wurzel der Tropfzeit.

Diese Ergebnisse zeigen eine lösliche oxydierte und eine unlösliche reduzierte Form des Depolarisators an. Die Gleichung der polaro-

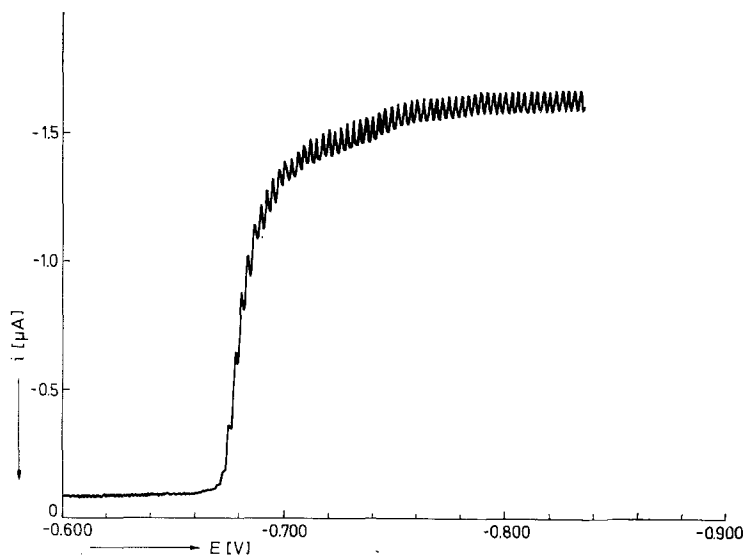


Abb. 1. Gleichspannungspolarogramm von $BBCr(I)J$ in $1M$ - KCl -Lösung

graphischen Kurve bei diffusionsbedingtem Grenzstrom und konstanter Aktivität der reduzierten Form lautet:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln c_{ox} \cdot f_{ox} \quad (E_0 = \text{Normalpotential, } c_{ox} = \text{Konzentration der oxidierten Form, } f_{ox} = \text{Aktivitätskoeffizient der oxidierten Form}).$$
 Durch Einsetzen der *Ilkovič*-Beziehung $i_D = k_{ox} \cdot c_{ox}$ (i_D = Diffusionsstrom, k_{ox} = Proportionalitätskonstante) erhält man Gl. (1):

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{ox}}{k_{ox}} + \frac{RT}{nF} \ln (i_D - i) \quad (1)$$

Der Zusammenhang zwischen dem Halbwellenpotential $E_{1/2}$ und dem Standardpotential E_0 lautet:

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{ox}}{2} + \frac{RT}{nF} \ln c_{ox} \quad (2)$$

Eine Analyse der Welle nach $\log(i_D - i)$ gegen E ergab eine Gerade mit der Steigung 58 mV. Die mittels der Gleichspannungspolarographie erhaltenen Ergebnisse erfüllen die Kriterien der Reduktion eines löslichen Depolarisators zu einer unlöslichen Form. Das Halbwellenpotential für eine 1 mM-Lösung von $BBCr(I)J$ in 1 M-KCl beträgt $-0,669 \pm 0,005$ V (gesätt. wäbr. Silber/Silberchlorid-Elektrode). Dieses Potential wurde aus einer Reihe von Messungen sowohl im Dreielektrodensystem (gesätt. wäbr. Silber/Silberchlorid-Elektrode) als auch im Zweielektrodensystem (gesätt. wäbr. Kalomel-Elektrode) mit Korrektur des Spannungsabfalles erhalten. Der Diffusionskoeffizient wurde aus der *Ilkovič*-Gleichung ermittelt und beträgt $0,59 \times 10^{-5}$ cm² sec⁻¹.

Eine bei $-1,50$ V durchgeführte erschöpfende Reduktion an einer großflächigen Quecksilberelektrode ergab einen orangefarbenen Niederschlag von $BBCr(0)$ an der Quecksilberelektrode und eine klare Lösung, die bis zum Leitsalzanstieg keine kathodische oder anodische Welle an der Quecksilbertropfelektrode zeigt. $BBCr(0)$ kann als praktisch unlöslich in Wasser betrachtet werden. Die Rückoxidation des Niederschlages bei $-0,3$ V ergab die Welle des $BBCr(I)^+$ sowie zwei weitere kathodische Wellen, beide kleiner als die Welle des $BBCr(I)^+$. Die Halbwellenpotentiale für diese Wellen betragen $-0,95$ bzw. $-1,20$ V. Auch Durchleiten von Luft durch eine reduzierte Lösung oxidierte das $BBCr(0)$ zu $BBCr(I)^+$, wobei ebenfalls neben der Reduktionswelle des $BBCr(I)$ zwei weitere kleine kathodische Wellen auftraten. Die zwei neuen kathodischen Wellen deuten auf eine Reaktion des $BBCr(0)$ während oder nach der Elektrolyse hin. Messungen zur Aufklärung dieser Folgereaktionen, die höchstwahrscheinlich durch eine gleichzeitig erfolgende katalytische Wasserstoffabscheidung bedingt sind, wurden nicht durchgeführt.

Die an der rotierenden Platinelektrode erhaltenen Strom—Spannungs-Kurven der klassischen Gleichspannungspolarographie ergaben keine scharfe Trennung der Reduktionswelle des $BBCr(I)^+$ von der Wasserstoffwelle. Auch an der Platinelektrode konnte ein Festhaften der reduzierten Form des Depolarisators festgestellt werden. Die kathodische Welle ist, da sie in die Wasserstoffwelle übergeht, nur schwer zu vermessen, liegt jedoch bei ähnlichen Potentialwerten wie an der Quecksilbertropfelektrode. In 0,1 M-K₂SO₄ können an der Quecksilbertropfelektrode neben den kathodischen Wellen noch drei anodische, sehr flache, gegeneinander schlecht abgesetzte Wellen durch das Iodidion bedingt beobachtet werden ($E_{1/2}$: $-0,19$ V, $-0,09$ V, $+0,08$ V). Da die Wellen auch mit Tropfunregelmäßigkeiten und die Welle bei $+0,08$ V mit einem Maximum behaftet waren, wurde von einer weiteren Auswertung abgesehen.

Der kathodische Teil des Polarogramms ist dem in KCl-Lösungen

vergleichbar, das $E_{1/2}$ einer 1 mM-Lösung $BBCr(I)^+$ beträgt $-0,680$, die Potentialverschiebung gegenüber der 1M-KCl-Lösung darf weitgehendst der Änderung des Diffusionspotentials zugeordnet werden.

Lösungen von $BBCr(I)J$ in Wasser zersetzen sich beim Stehen an

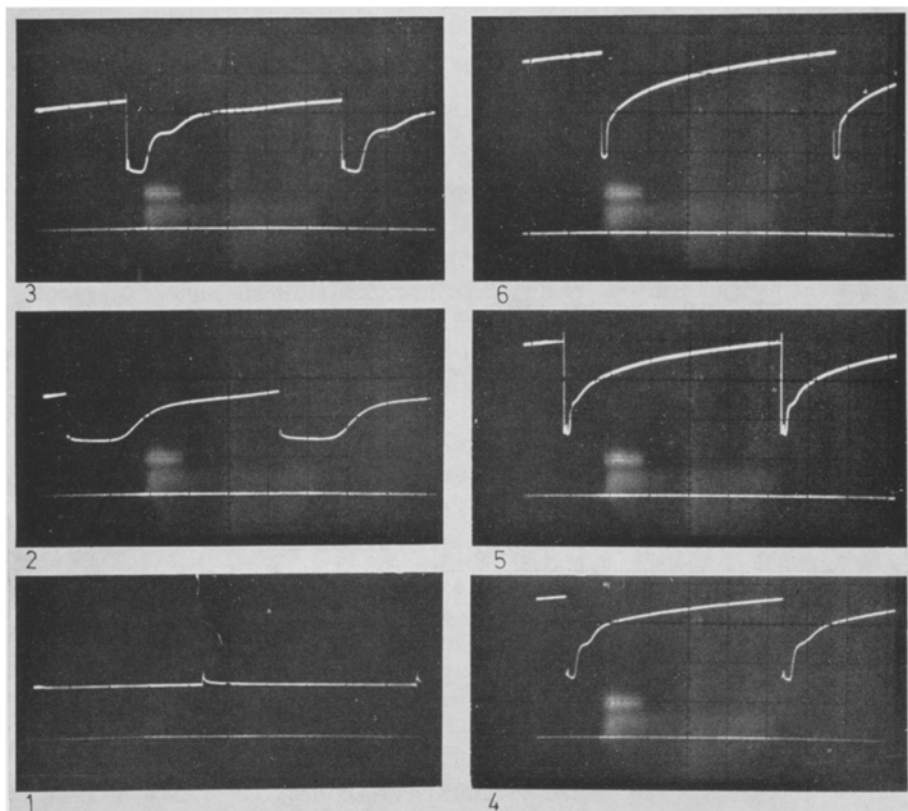


Abb. 2. i vs. t -Kurven der Reduktionswelle von $BBCr(I)J$ vom Reststrom zum Grenzstrombereich

der Luft bereits nach mehreren Tagen in eine blaßgrüne Lösung und einen weißen Niederschlag. Polarographische Untersuchungen der Lösung in 1M-KCl ergaben nur eine sehr flache kathodische Welle ($E_{1/2} = -1,27$ V, $E_{3/4} - E_{1/4} = 0,22$ V), gefolgt von einem Maximum, dessen Höhe dreimal größer ist als die Wellenhöhe.

Studien der i vs. t -Kurven im Bereich der polarographischen Welle (Abb. 2) deuten darauf hin, daß die Reduktion des $BBCr(I)^+$ durch Adsorptionsvorgänge überlagert wird. Aufnahme 1 der Abb. 2 ent-

spricht dem Reststrom kurz vor Beginn der Reduktionswelle, Aufnahmen 2—5 sind i vs. t -Kurven während des Wellenanstieges und Aufnahme 6 wurde im Grenzstrom, 0,2 V negativer als das $E_{1/2}$, aufgenommen. Die Adsorptionseffekte sind jedoch nur schwach ausgeprägt.

Es konnte ferner im klassischen Polarogramm eine kleine kathodische Welle ($E_{1/2} = -0,50$ V, $i_D = 25$ nA) beobachtet werden, bei

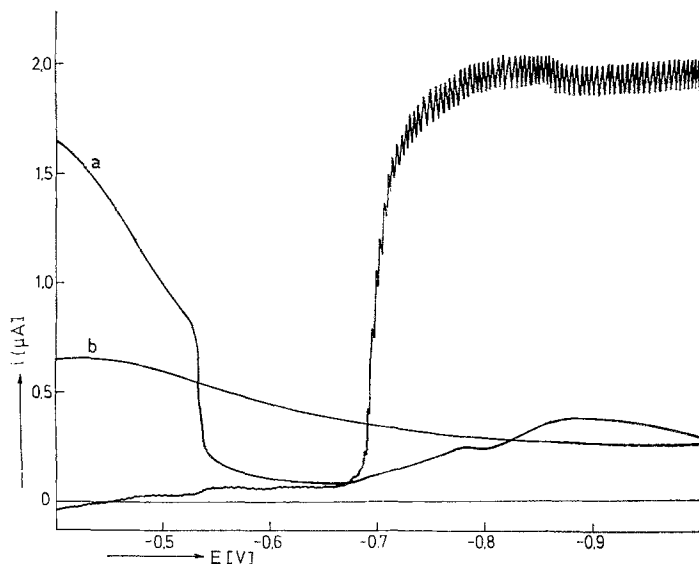


Abb. 3. Gleich- und Wechselstrompolarogramm an $BBCr(I)J$ in $1M$ - KCl -Lösung. Phasenwinkel 90° , Frequenz 12 Hz Wechselspannung 8 mV. a $BBCr(I)J$ in $1M$ - KCl -Lösung; b $1M$ - KCl -Lösung

der der Ladungsstrom einen Knickpunkt hat. Wie aus Messungen der Wechselstrompolarographie hervorgeht (Abb. 3), kommt es bei diesem Potential zu einer Änderung der Doppelschichtkapazität. Von diesem Potential bis zum Wellenanstieg verläuft der Reststrom nahezu parallel mit der Spannungsachse. Zur Klärung des Einflusses der Adsorption auf die Reduktion des $BBCr(I)^+$ wurden der Kalousek-Umschalter, die Pulsvoltametrie, phasensensitive Wechselstrompolarographie und die zyklische Voltametrie herangezogen. Die mittels des Kalousek-Umschalters erhaltene Welle (Abb. 4) zeigt eine Reversibilität des Elektrodenvorganges.

Pulsolarographische Untersuchungen, bei denen der linear ansteigenden Gleichspannung Pulse von 20 mV überlagert wurden, zeigten die für ein reversibles Verhalten des Elektrodenvorganges notwendige

Übereinstimmung des Spitzenpotentials E_s mit dem $E_{1/2}$ von $E_s = E_{1/2} + 10$ mV.

Phasensensitive Wechselstrompolarographie wurde als Untersuchungsmethode herangezogen, um festzustellen, ob sowohl die oxydierte als auch die reduzierte Form des Depolarisators an der Quecksilber-elektrode adsorbiert werden. Aus Abb. 3 ist eine deutliche Verringerung

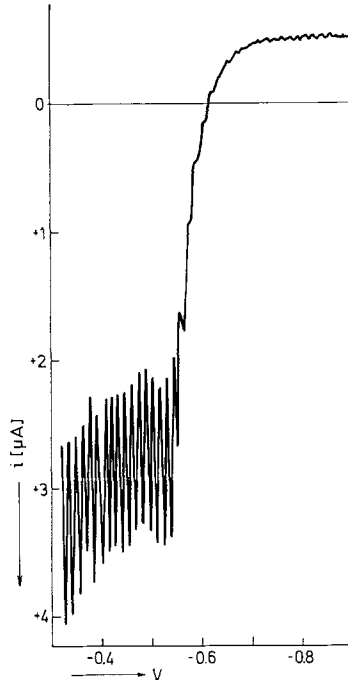


Abb. 4. Messungen mittels des Kalousek-Umschalters an der Welle des BCr(I)J in $1M\text{-KCl}$ -Lösung

des Stroms der BCr(I)J -Lösung, gemessen bei einem Phasenwinkel von 90° , gegenüber dem Strom des Grundelektrolyten ersichtlich. Diese Verringerung beginnt bei dem Potential, das der kleinen kathodischen Welle entspricht, und bleibt bis etwa $-1,5$ V bestehen. Nur im Bereich von $-0,9$ bis $-1,0$ V nähert sich oder überschreitet der Strom den Reststrom. Diese Verringerung des Stromes vor und nach dem Halbwellenpotential deutet auf eine Adsorption sowohl der oxydierten als auch der reduzierten Form des Depolarisators hin. Die bei einem Phasenwinkel von 0° gemessene Projektion des Stromes zeigt für Wechselstromfrequenzen von $6\text{--}24$ Hz eine Übereinstimmung des Spitzenpotentials E_s mit dem Halbwellenpotential (Abb. 5);

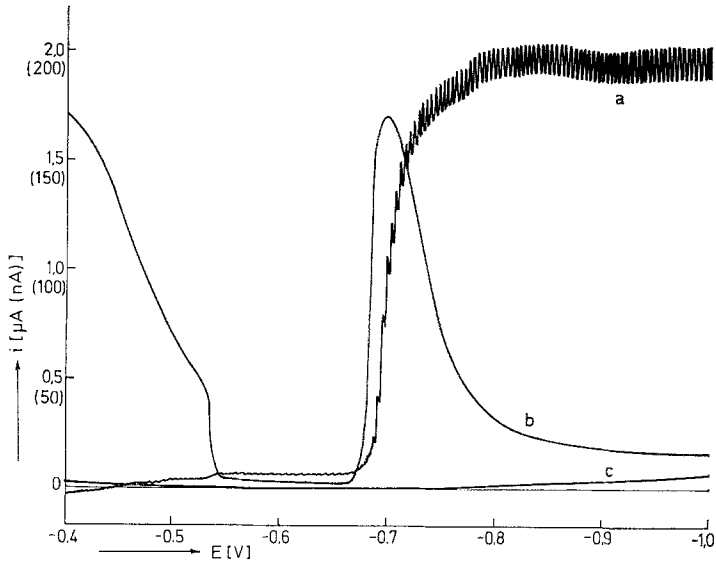


Abb. 5. Gleich- und Wechselstrompolarogramm an $BBCr(I)J$ in $1M$ - KCl , Frequenz 12 Hz Wechselspannung 8 mV . *a* Gleichstrompolarogramm $i\text{ [}\mu\text{A]}$; *b* Wechselstrompolarogramm des $BBCr(I)J\ i\text{ [nA]}$; *c* Wechselstrompolarogramm $1M$ - KCl -Lösung $i\text{ [nA]}$ Phasenwinkel 0°

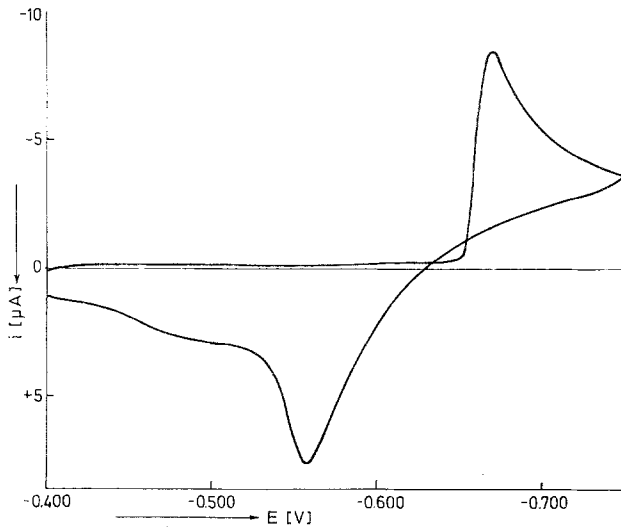


Abb. 6. Zyklische Voltammetrie von $BBCr(I)J$ in $1M$ - KCl am hängenden Quecksilbertropfen, $v = 50\text{ mV/sec}$

in diesen Abbildungen wurde der Strom jeweils ohne Dämpfung vor dem Abschlagen des Tropfens aufgetragen.

Messungen am hängenden Quecksilbertropfen mittels zyklischer Voltametrie ergaben im Potentialbereich von $-0,4$ bis $-0,8$ V eine kathodische und eine anodische Spitze und eine Schulter im anodischen Teil (Abb. 6). Während die Höhe der anodischen Spitze linear

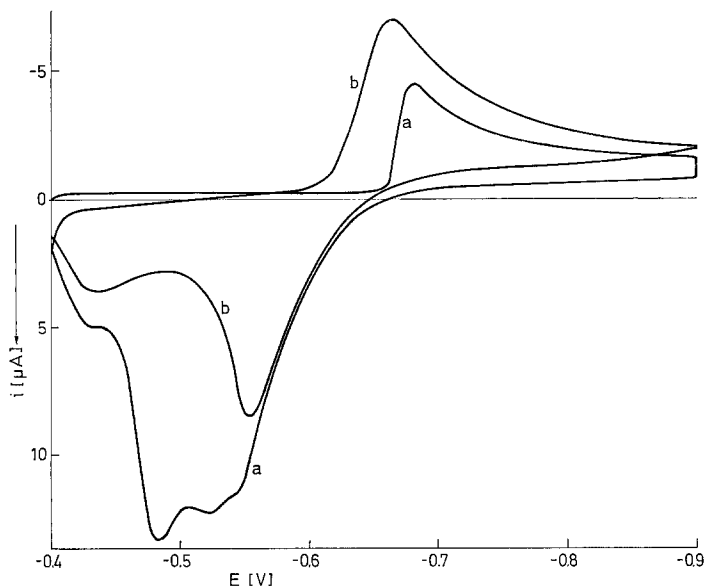


Abb. 7. Zyklische Voltametrie von $BBCr(I)J$ in $1M$ -KCl am hängenden Quecksilbertropfen, $v = 50$ mV/sec. *a* 30 Sek. Wartezeit nach Beendigung des kathodischen Astes; *b* Zyklisches Voltametrogramm, anschließend an *a*, ohne Wartezeit

von der Wurzel der Geschwindigkeit der Spannungsänderung abhängt, ist für die kathodische Spitze weder eine lineare Abhängigkeit von der Wurzel noch von der Geschwindigkeit der Spannungsänderung im angeführten Bereich gegeben. Die Lage der anodischen Spitze war unabhängig von der Geschwindigkeit der Spannungsänderung, die Lage der kathodischen Spitze verschob sich mit steigender Geschwindigkeit zu negativeren Werten. Eine Verringerung der Konzentration des $BBCr(I)J$ bewirkte eine Verschiebung des kathodischen Spitzenpotentials zu negativeren Werten.

Hält man nach Beendigung des kathodischen Teiles der Spannungs-kurve das Potential für 30 Sekunden bei $-0,9$ V und beginnt dann mit dem anodischen Teil, so treten mehrere Spitzen im anodischen Teil auf (Abb. 7), von denen jedoch zwei bei einem nachfolgenden Zyklus

wieder verschwinden. Im kathodischen Teil wird jeweils nur eine Spitze, deren Potential sich zu positiveren Werten verschiebt, beobachtet.

Studien am hängenden Tropfen bei Geschwindigkeiten 1,2 und 4 V/sec (Abb. 8) von $-0,3$ bis $-0,9$ V ergaben sowohl für die anodische als auch die kathodische Spitze eine lineare Abhängigkeit des Spitzenstromes von der Wurzel der Geschwindigkeit der Spannungsänderung. Das anodische Spitzenpotential war auch in diesem Bereich von der Geschwindigkeit der Spannungsänderung unabhängig,

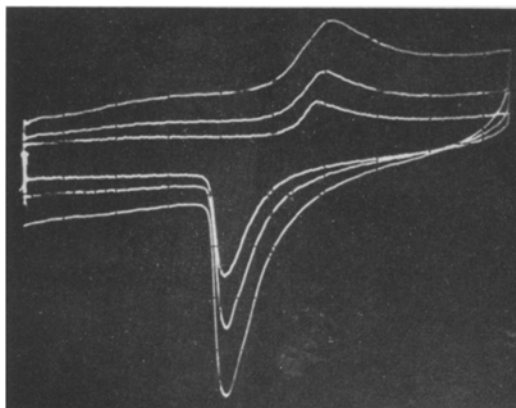


Abb. 8. Zyklische Voltametrie am hängenden Quecksilbertropfen, $v = 1, 2, 4$ V/sec

die kathodische Spitze verschob sich mit steigender Geschwindigkeit zu negativeren Werten.

Dehnt man die zyklische Voltametrie zu negativeren Potentialen als $-0,9$ V aus, so erhält man sowohl an der Platinelektrode als auch am hängenden Quecksilbertropfen den Anstieg der katalytischen Wasserstoffentwicklung. Zyklovoltametrische Untersuchungen an der stationären Platinelektrode ergaben im Bereich von $-0,4$ bis $-0,9$ V eine kathodische und eine anodische Spitze (Abb. 9). Die Höhe der kathodischen und der anodischen Spitze war linear von der Wurzel der Geschwindigkeit der Spannungsänderung für den Bereich von 4 bis 150 mV/sec abhängig. Die kathodische Spitze ist etwa 3mal so hoch wie die anodische. Eine Verringerung der Konzentration des Depolarisators verschiebt das kathodische Spitzenpotential zu negativeren Werten.

Das sichtbare und UV-Spektrum des $BBCr(I)J$ wurde im Rahmen dieser Arbeit gemessen, die erhaltenen Daten stimmen mit den Literaturwerten, sofern sie bereits gemessen wurden, überein¹⁵.

Im Bereich von 850—210 nm wurden zwei Maxima beobachtet. Das Maximum bei 348 nm [$28\,730\text{ cm}^{-1}$] entspricht einem molaren Extinktionskoeffizienten von 6230 cm^2M^{-1} . Dieses Maximum enthält bei etwa 445 nm eine Schulter, die jedoch nur sehr schlecht ausgeprägt ist. Das zweite Maximum bei 228 nm [$43\,860\text{ cm}^{-1}$] entspricht einem molaren Extinktionskoeffizienten von $25\,100\text{ cm}^2M^{-1}$ und enthält Schultern bei 248 und bei 277 nm. Die Lage beider Maxima bleibt

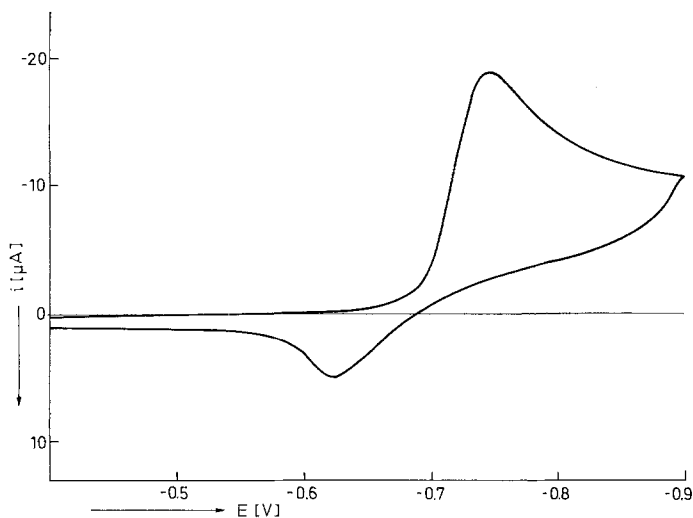


Abb. 9. Zyklische Voltametrie an $BBCr(I)J$ in $1M$ - KCl -Lösung an der Pt -Elektrode, $v = 83\text{ mV/sec}$

für den Konzentrationsbereich von $0,84$ bis $0,19\text{ mM}$ $BDCr(I)J$ konstant. Die Gültigkeit des *Beer-Lambertschen* Gesetzes ist für beide Maxima im angeführten Konzentrationsbereich gegeben. Das aus der Literatur bekannte Spektrum des Biphenyls in Petroläther zeigt zwei Maxima bei 247 nm [$\epsilon = 46\,500\text{ cm}^2M^{-1}$] und 201 nm [$\epsilon = 46\,500\text{ cm}^2M^{-1}$]¹⁶.

Diskussion

Die Reduktion des $BBCr(I)J$ in wäßr. Lösung entspricht auf Grund der Ergebnisse der Gleichstrompolarographie, der Puls polarographie und der Kalousek-Umschalbertechnik der Reduktion einer löslichen oxydierten Form zu einer unlöslichen reduzierten Form. Das durch Großflächenelektrolyse dargestellte $BBCr(0)$ bildet einen Niederschlag an der Quecksilberelektrode. Eine im überstehenden Elektrolyten

durchgeführte polarographische Untersuchung zeigte keine Oxidationswelle $BBCr(0)/BBCr(I)$. Die für diesen Fall verlangten Kriterien für einen reversiblen Elektrodenvorgang, nämlich eine Steigung der Geraden $\log(i_D - i)$ gegen E , und $\log c$ gegen $E_{1/2}$ von 59 mV bei 25°, werden innerhalb von ± 2 mV erfüllt. Auch die Steigung der kathodisch-anodischen Welle, die mit der Kalousek-Umschaltermethode erhalten wird, entspricht dem theoretischen Wert. Messungen mittels der Wechselstrompolarographie ergaben bei einem Phasenwinkel von 0° für Frequenzen von 6—24 Hz eine Übereinstimmung des Spitzenpotentials mit dem polarographischen Halbwellenpotential. Das Diffusionspotential zwischen der 1M-KCl-Lösung des Grundelektrolyten und der gesätt. KCl-Lösung der Ag/AgCl-Bezugselektrode wurde mittels der *Henderson*-Gleichung ermittelt und ergab 1 mV.

Zur Berechnung von E° nach Gl. (2) ist noch die Aktivität des $BBCr(I)J$ in 1M-KCl notwendig. Da dieser Wert nicht zugänglich ist, wird eine Abschätzung des E° unter Annahme, daß der Aktivitätskoeffizient gleich eins sei, vorgenommen und mit dem E° -Wert unter der Annahme, daß der Aktivitätskoeffizient (γ) des $BBCr(I)J$ gleich dem des KCl in 1M-Lösung sei, verglichen. Da die Funktion $E_{1/2}$ gegen $\log c$ eine Gerade ergibt, kann angenommen werden, daß der Aktivitätskoeffizient des $BBCr(I)J$ im untersuchten Konzentrationsbereich innerhalb der Meßgenauigkeit konstant bleibt. Für die Annahme $\gamma BBCrJ = 1$ beträgt der E° -Wert $-0,47_4$ V und für $\gamma BBCrJ = 0,6$: $-0,45_1$ V gegen die KCl-gesättigte wäbr. Ag/AgCl-Elektrode. Der E° -Wert liegt daher bei $-0,46_2 \pm 0,012$ V (gesätt. wäbr. Ag/AgCl) und $-0,50_4 \pm 0,012$ mV (KCl-gesätt. wäbr. Kalomel-Elektrode).

Es erhebt sich die Frage, welche thermodynamische Bedeutung diesem so ermittelten Wert zukommt. Messungen der zyklischen Voltametrie am hängenden Quecksilbertropfen zeigen die für schwache Adsorption der oxydierten Form typische Überhöhung der kathodischen Spitze¹⁷. Besonders bei Geschwindigkeiten des Spannungsanstieges von 5—10 mV/sec beträgt die Potentialdifferenz zwischen der Spitzenhöhe und halben Spitzenhöhe nur wenige mV. Auch in den Kurven der Wechselstrompolarographie bei einem Phasenwinkel von 90° ist eine Adsorption der oxydierten Form deutlich zu beobachten. Daß in der Gleichspannungspolarographie keine Adsorptionswelle gefunden wurde, ist neben dem Fehlen einer getrennt ausgebildeten Adsorptionsspitze in der zyklischen Voltametrie ein weiterer Beweis für eine schwache Adsorption der oxydierten Form des Depolarisators. Neben der oxydierten Form ist auch die reduzierte Form, das $BBCr(0)$ am Quecksilber adsorbiert, wie aus Abb. 7 und 8 hervorgeht. Hält man das Potential am Ende des kathodischen Astes der zyklischen Voltametrie für 30 Sekunden konstant und beginnt

dann mit dem anodischen Teil, so beobachtet man eine Vergrößerung der anodischen Spitze sowie das Auftreten einer zusätzlichen adsorptiven Spitze.

Adsorptionsvorgänge an Elektroden können, wie Arbeiten in allerjüngster Zeit^{18, 19} zeigen, zu Diskrepanzen zwischen dem für reversible Elektrodenvorgänge polarographisch ermittelten E° -Potential und dem potentiometrisch ermittelten Standardpotential führen. *Heyrovsky*²⁰ hat zur Unterscheidung dieser Begriffe die Bezeichnung „Oberflächenredoxpotential“ für den polarographisch ermittelten Wert und „Volumsredoxpotential“ für den potentiometrisch ermittelten Wert eingeführt.

Durch Adsorptionsvorgänge an polarisierten Elektroden kommt es bereits zu einem partiellen Ladungsübergang zwischen der elektroaktiven Species und der Elektrode. Das in dieser Arbeit aus polarographischen Daten ermittelte E° entspricht daher — sollten sich die Adsorptionsgleichgewichte während der Lebensdauer eines Tropfens einstellen — dem Elektrodenvorgang $BBCr(I)_{ads}^+/BBCr(0)_{ads}$.

Da dieser Elektrodenvorgang jedoch anders geartet ist als der in nichtwäßrigen Lösungsmitteln beobachtete Vorgang $BBCr(I)_{gel}/BBCr(0)_{gel}$, kann der in Wasser ermittelte Wert ohne Kenntnis der freien Adsorptionenthalpien in Wasser nicht zum Vergleich von Halbwellenpotentialen herangezogen werden. $BBCr(I)^+$ kann, wie die Unlöslichkeit des $BBCr(0)$ in Wasser zeigt, als nicht hydratisiert betrachtet werden. Die geringe Löslichkeit in Wasser geht auf eine Hydratation des Jodidions zurück. Der Austausch des Jodidions gegen ein in Wasser kaum hydratisiertes Anion, wie das Perchloration, führt zu einer in Wasser unlöslichen Verbindung.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich (Projekt 1969) wird für seine Unterstützung dieser Arbeiten gedankt.

Literatur

- ¹ *C. Furlani* und *E. O. Fischer*, *Z. Elektrochem.* **61**, 481 (1957).
- ² *A. A. Vlček*, *Z. Anorg. Chem.* **304**, 109 (1960).
- ³ *H. S. Hsuïng* und *G. H. Brown*, *J. Electrochem. Soc.* **110**, 1085 (1963).
- ⁴ *I. A. Korshonov* und *L. N. Vertyulina*, *Dokl. Akad. Nauk SSR* **122**, 1029 (1958).
- ⁵ *A. Rusina*, *G. Gritzner* und *A. A. Vlček*, *Proc. IVth Internat. Congress on Polarography*, Prag 1966, S. 79.
- ⁶ *A. Rusina* und *H. P. Schroer*, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **31**, 2600 (1966).
- ⁷ *G. Gritzner*, *V. Gutmann* und *R. Schmid*, *Electrochim. Acta* **13**, 919 (1968).
- ⁸ *W. A. Pleskow*, *Usp. Chim.* **16**, 254 (1947).
- ⁹ *H. M. Köpp*, *H. Wendt* und *H. Strehlow*, *Z. Elektrochem.* **64**, 483 (1960).
- ¹⁰ *V. Gutmann*, *Chemische Funktionslehre*. Wien-New York: Springer. 1971.

- ¹¹ *M. Kalousek* und *M. Ralek*, Coll. Czech. Chem. Commun. **19**, 1099 (1954).
¹² *V. Gutmann* und *G. Schöber*, Mh. Chem. **88**, 206 (1957).
¹³ *M. M. Nicholson*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 7 (1957).
¹⁴ *V. Gutmann* und *G. Peychal-Heiling*, Mh. Chem. **100**, 813 (1969).
¹⁵ *E. O. Fischer* und *D. Seus*, Chem. Ber. **89**, 1809 (1956); *R. D. Feltham*,
J. Inorg. Nucl. Chem. **16**, 197 (1961).
¹⁶ *E. A. Johnson*, U.V. Data, Atlas Organischer Verbindungen, Chemie,
Vol. **1**, D 10/2, Butterworth.
¹⁷ *R. H. Wopschall* und *I. Shain*, Analyt. Chem. **39**, 1515 (1967).
¹⁸ *L. Pospisil*, *J. Kuta* und *J. Volke*, J. Electroanal. Chem. **58**, 217 (1975).
¹⁹ *A. M. Bond* und *G. Hefter*, J. Electroanal. Chem. **42**, 1 (1973).
²⁰ *M. Heyrovsky* und *R. Heyrovska*, J. Electroanal. Chem. **52**, 141 (1974).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. G. Gritzner
Institut für Anorganische Chemie
Technische Hochschule Wien
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
Österreich