

## Lösungsmiteleinfluß auf das Redoxverhalten von Bistriphenylphosphinquecksilber(II)-perchlorat

Von

G. Gritzner, P. Rechberger und Viktor Gutmann

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Wien, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 16. Januar 1976)

### *Solvent Influence on the Redox Behaviour of Bistriphenylphosphinomercury(II) Perchlorate*

The influence of solvents on the redox behaviour of bistriphenylphosphinomercury perchlorate has been investigated by polarographic, voltammetric and potentiometric methods. The electrode process was found to be reversible in acetonitrile, propylene carbonate, N,N-dimethylformamide and dimethyl sulfoxide. An irreversible process was observed in nitromethane employing the dropping mercury electrode as well as in N,N-dimethylthioformamide and N-methyl-2-thiopyrrolidinone employing the rotating platinum electrode. Half wave potentials and diffusion coefficients have been measured. A linear relationship between the  $E_{1/2}$  and the donor number ( $DN$ ) of the solvent has been found for the reversible electrode reactions. Ligand replacement occurs in N,N-dimethylthioformamide and N-methyl-2-thiopyrrolidinone.

### Einleitung

Bistriphenylphosphinquecksilber(II)-perchlorat,  $(TPP)_2Hg(ClO_4)_2$ , kann im Sinne der Beschreibung von *Pearson*<sup>1</sup> als Komplex eines „weichen“ Kations mit „weichen“ Liganden bezeichnet werden. Die Reduktion dieser Verbindung führt zu metallischem Quecksilber<sup>2</sup>. Das Lösungsmittel kann dabei nur mit der oxydierten Form, dem  $(TPP)_2Hg(II)$ -ion in Wechselwirkung treten. Von den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Lösungsmitteln werden Nitromethan (*NM*), Dimethylsulfoxid (*DMSO*), N,N-Dimethylformamid (*DMF*) und Propandiol-1,2-carbonat (*PDC*) als „hart“, N,N-Dimethylthioformamid (*DMTF*) und N-Methyl-2-thiopyrrolidinon (*NMTP*) als „weich“ klassifiziert, während Acetonitril (*AN*) als Grenzfall gilt. Um den Ein-

fluß des Lösungsmittels auf das Redoxverhalten von  $(TPP)_2\text{Hg(II)}$  kennenzulernen, wurden polarographische, voltammetrische und potentiometrische Untersuchungen ausgeführt.

### Experimenteller Teil

Die Aufnahme der Polarogramme erfolgte mit einem Polariter PO4g der Fa. Radiometer in Verbindung mit einem Operationsverstärker 1006 (Micro-FET Philbrick/Nexus) nach der Dreielektrodenmethode. Durch Anwendung eines durch eine Glimmlampe geschützten Dual FET Wd 365 (Fa. Norma) wurde ein Eingangswiderstand von etwa  $10^{11} \Omega$  zwischen Bezugs- und Arbeitselektrode erreicht<sup>3-5</sup>. Zur Aufnahme von *i* vs. *t*-Kurven diente ein Zweistrahlspeicheroszillograph 5103 N (Tektronix), die Umwandlung des Stromsignals in ein Spannungssignal erfolgte durch einen 200 k $\Omega$ -Widerstand vom Verstärkerausgang. Die Großflächenelektrolyse wurde mittels eines Potentiostaten PRT 30-01 (Tacussel, Solea) durchgeführt. Für die cyclische Voltammetrie stand ein Puls polarograph UAP 4 (Tacussel, Solea) in Verbindung mit dem angeführten Potentiostaten und einem XY-Schreiber (Hewlett-Packard 7044 A) in Verwendung.

Die Darstellung von N-Methyl-2-thiopyrrolidinon<sup>6-8</sup> erfolgte durch Umsetzen von N-Methyl-2-pyrrolidinon mit  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  in sied. Xylol. Nach dem Abdestillieren des Xylols wurde das N-Methylthiopyrrolidinon durch mehrfache Destillation im Vak. gereinigt. Die Reinigung der übrigen Lösungsmittel, die Darstellung von Tetraäthylammoniumperchlorat (*TÄAP*) als Leitsalz, der Zellaufbau, das Referenzelektrodensystem, die rotierende Pt-Elektrode und der *Kalousekumschalter* wurden bereits beschrieben<sup>9-13</sup>. Alle Lösungsmittel wurden durch Reinststickstoff von gelöstem Sauerstoff befreit. Nach *Karl Fischer* lag der Wassergehalt in allen gereinigten Lösungsmitteln und Grundlösungen unterhalb  $5 \times 10^{-4}$  mol/l. Für Hg-Großflächenelektrolyse diente eine Zelle mit flachem Boden; die Stromzuführung zum Hg-Pool erfolgte durch einen Pt-Stift. Eine wäbr. gesätt. KCl/Ag/AgCl-Elektrode — von der Lösung durch zwei speziell gedichtete Glassinterplatten und eine nichtwäbr. Salzbrücke getrennt — bildete die Referenzelektrode, die Pt-Hilfselektrode war durch eine G 1-Fritte von der Meßlösung getrennt.

$(TPP)_2\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  wurde anlehnd an eine bereits beschriebene Methode<sup>14</sup> durch Umsetzen von  $\text{HgClO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in einer perchlorsauren Mischung von Äthanol und Wasser (3 + 1) mit der stöchiometrischen Menge Triphenylphosphin in Äthanol erhalten. Die Lösungen wurden heiß zusammengegeben, die Kristalle nach dem Erkalten abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Dieses Verfahren ist bedeutend rascher als die in der Literatur beschriebene Darstellung auf elektrolytischem Wege<sup>2, 15</sup>. Alle Messungen wurden bei  $25 \pm 0,1$  °C durchgeführt.

### Ergebnisse und Diskussion

$(TPP)_2\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  liefert an der Quecksilbertropfenelektrode in *AN*, *PDC*, *DMF*, *NM* und *DMSO* jeweils eine kathodische diffusionsbedingte Welle. Der diffusionsbedingte Charakter des Grenzstromes

wurde durch die lineare Abhängigkeit des Grenzstromes von der Quadratwurzel der Quecksilberhöhe, durch Analyse der Strom- vs. Zeit-Kurven während der Lebensdauer eines einzelnen Tropfens und der Abhängigkeit des Grenzstromes von der Konzentration des Depolarisators nachgewiesen.

Die Elektrodenreaktion kann in *AN*, *PDC*, *DMF* und *DMSO* im polarographischen Sinn als reversibel bezeichnet werden. Dies wurde an Hand der Polarogramme mittels des *Kalousek*-Umschalter wie auch durch Polarogramme, die Mischungen von  $(TPP)_2\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  und Triphenylphosphin (*TPP*) enthielten, nachgewiesen. Für den Fall der reversiblen Reduktion eines Quecksilber(II)-Komplexes mit der Ligandenzahl zwei zu Quecksilbermetall beträgt die Steigung der

Funktion  $E$  gegen  $\log \frac{i}{(i_D - i)^2}$  29,6 mV pro Dekade. Dies ist im Rahmen

der Meßgenauigkeit für die Reduktion in den oben erwähnten Lösungsmitteln erfüllt. In *NM* erwies sich die Reduktion des  $(TPP)_2\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  als irreversibel. Eine Mischung von  $(TPP)_2\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  und *TPP* ergab voneinander abgesetzte anodische und kathodische

Wellen. Die Abhängigkeit von  $\log \frac{i}{(i_D - i)^n}$  als Funktion von  $E$  wurde für  $n = 1, 2, 3, 4$  überprüft. Die für ein reversibles Verhalten notwendige Linearität konnte in keinem Fall beobachtet werden. Die polarographischen Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

*TPP* ergibt in den bisher besprochenen Lösungsmitteln eine anodische diffusionsbedingte Welle, die dem Vorgang  $\text{Hg} \rightarrow \text{Hg} (TPP)_2^{2+}$  entspricht. In *AN*, *PDC*, *DMF* und *DMSO* ist die Elektrodenreaktion reversibel, die Halbwellenpotentiale stimmen bei gegebener Konzentration mit denen von  $(TPP)_2\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  überein. In *NM* wurde eine Verschiebung des  $E_{1/2}$  des *TPP* von etwa 140 mV zu positiveren

Tabelle 1. *Polarographische Daten von  $(TPP)_2\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  ( $c = 2,5 \times 10^{-4}$  Mol/l) in Tetraäthylammoniumperchloratlösungen ( $c = 0,1$  Mol/l), bez. auf Bisbiphenylchrom(I)-jodid (gemessen an der Quecksilberelektrode)*

Lösungsmittel	$E_{1/2}$ , V	$E/\log \frac{i}{(i_D - i)^2}$ mV	$D \cdot 10^6$ , cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
Nitromethan ( <i>NM</i> )	+ 0,80	—	9,2
Acetonitril ( <i>AN</i> )	+ 0,92	32	15
Propylen-1,2-diolcarbonat ( <i>PDC</i> )	+ 0,91	29	2,6
N,N-Dimethylformamid ( <i>DMF</i> )	+ 0,79	30	7,6
Dimethylsulfoxid ( <i>DMSO</i> )	+ 0,75	32	3,1

Werten beobachtet. Die Abhängigkeit des  $E_{1/2}$  von der Konzentration sowohl von  $(TPP)_2\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  als auch von  $TPP$  ergab im Bereich von  $5 \cdot 10^{-4}$  bis  $2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l die theoretisch geforderte Abhängigkeit von 29 mV pro Dekade innerhalb der Meßgenauigkeit von  $\pm 2$  mV.

In *DMTF* und *NMTP* geht die Welle des Kations direkt in die Quecksilberwelle über. An der rotierenden Platinelektrode ist jedoch eine deutlich abgesetzte Welle mit diffusionsbedingtem Grenzstrom zu beobachten. Bei  $c = 2 \cdot 10^{-4}$  Mol/l liegt das  $E_{1/2}$  in *DMTF* bei + 0,29 V und in *NMTP* bei + 0,33 V [gegen *BBCr(I)J*]. Da die Elektrodenreaktion an der Platinelektrode irreversibel ist, wurden potentiometrische Messungen zur Ermittlung eines Standardredoxpotentials herangezogen. Dazu wurde das Potential zwischen dem Bodenquecksilber und der Lösung bei definierter Konzentration des Komplexes gegen die externe Referenzelektrode gemessen. Danach wurde das  $E_{1/2}$  von *BBCr(I)J* gegen die externe Bezugslektrode mehrmals bestimmt. Das Standardredoxpotential  $E_{\text{BBCr}}$  wurde unter der Annahme ermittelt, daß der Aktivitätskoeffizient gleich eins ist. Messungen mit  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in den beiden Lösungsmitteln ergaben dieselben Ergebnisse wie mit  $(TPP)_2\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ . Es kommt daher in diesen beiden weichen Lösungsmitteln zu einer Verdrängung des Triphenylphosphinliganden durch Lösungsmittelmoleküle.

Tabelle 2. Berechnete  $E_{\text{BBCr}}$ -Werte von  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}$  in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Reaktion	$E_{\text{BBCr}}$ ber., V
Acetonitril ( <i>AN</i> ) <sup>9</sup>	$2 \rightarrow 0$	+ 1,43
Propylen-1,2-diolcarbonat ( <i>PDC</i> ) <sup>9</sup>	$2 \rightarrow 0$	+ 1,48
N,N-Dimethylformamid ( <i>DMF</i> ) <sup>9</sup>	$2 \rightarrow 0$	+ 1,03
Dimethylsulfoxid ( <i>DMSO</i> ) <sup>9</sup>	$2 \rightarrow 0$	+ 0,93
N,N-Dimethylthioformamid ( <i>DMTF</i> )	$2 \rightarrow 0$	+ 0,56
N-Methyl-2-thiopyrrolidinon ( <i>DMTP</i> )	$2 \rightarrow 0$	+ 0,53

Hingegen beruht die Wechselwirkung „harter“ Lösungsmittel mit dem Komplex auf Koordination an den freien Koordinationsstellen des  $(TPP)_2\text{Hg}(\text{II})$ . In den kristallisierten Nitraten, Perchloraten und Thiocyanaten von  $(TPP)_2\text{Hg}(\text{II})$  liegt tetraedrische Koordination vor, wobei auch die Anionen koordinieren<sup>14</sup>. In harten Lösungsmitteln können die Anionenplätze durch Lösungsmittelmoleküle besetzt werden, während die *TPP*-Liganden am  $\text{Hg}(\text{II})$  koordiniert bleiben. Dies geht aus einem Vergleich der in Tab. 1 angeführten  $E_{1/2}$ -Werte mit den berechneten  $E_{\text{BBCr}}$ -Werten hervor. Substitution der

*TPP*-Liganden durch Solvensmoleküle müßte hingegen die für  $\text{Hg(II)}$ -Ionen charakteristischen polarographischen Daten<sup>9</sup> ergeben.

Für die in den harten Lösungsmitteln (*LH*), nämlich *AN*, *PDC*, *DMF* und *DMSO*, aufgefundenen reversiblen Elektrodenvorgänge ist das Halbwellenpotential eine Funktion der Lösungsmitteldonizität

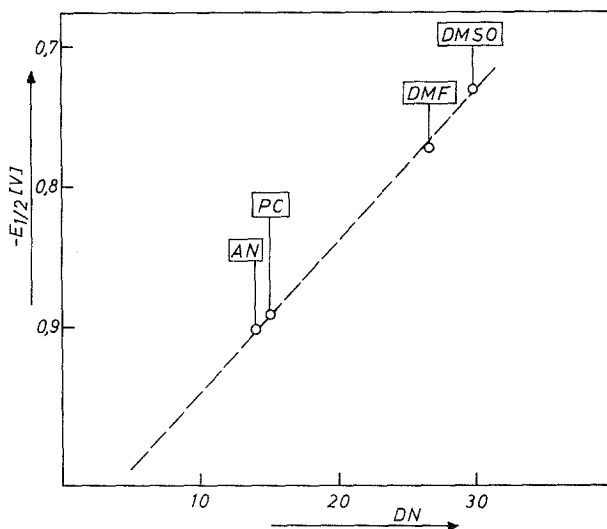
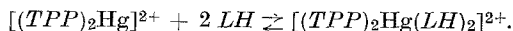
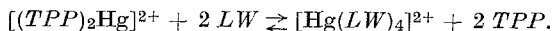


Abb. 1. Halbwellenpotentiale der Reduktion von Bistriphenylphosphinquecksilber(II)-perchlorat, bez. auf Bisbiphenylchrom(I)-jodid als Funktion der Donizität der harten Lösungsmittel

(Abb. 1), ähnlich, wie dies bei zahlreichen anderen Metallionen beobachtet wurde<sup>9, 11-13</sup>.



Die mit steigender Lösungsmitteldonizität zunehmende Komplexstabilität zeigt sich in der Verschiebung von  $E_{1/2}$  zu negativeren Potentialwerten, die Bevorzugung weicher Liganden (*LW*) durch  $\text{Hg(II)}$  in dem grundsätzlich andersartigen Verhalten in den über S-Atome koordinierenden weichen Lösungsmitteln *DMTF* und *DMTP*. In diesen werden auch die *TPP*-Liganden durch die weichen Lösungsmittelmoleküle verdrängt.



Die höheren Stabilitäten dieser Komplexionen zeigen sich in den Werten für die Halbwellenpotentiale, welche in den weichen Lösungsmitteln

bei wesentlich negativeren Potentialwerten liegen als in den harten Lösungsmitteln. Auch Ag(I) bildet mit *DMTF* stabile Komplexe<sup>10, 16</sup>.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich wird für die Bereitstellung der im Rahmen des Projektes Nr. 1969 zur Verfügung gestellten Mittel gedankt.

### Literatur

- <sup>1</sup> R. G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 3533 (1963).
- <sup>2</sup> L. Horner und J. Haufe, Chem. Ber. **101**, 2921 (1968).
- <sup>3</sup> Radio-Elektronik Schau 1974, (11), 693.
- <sup>4</sup> Linear Applications, National AN 32-9 (1970).
- <sup>5</sup> G. Miksche und H. Murauer, Private Mitteilung.
- <sup>6</sup> O. Riestler und F. Bauer, DBP 927.043 [Chem. Abstr. **52**, P 939a (1958)].
- <sup>7</sup> R. Mecke, R. Mecke und A. Lüttringhaus, Chem. Ber. **90**, 975 (1957).
- <sup>8</sup> S. K. Madan und M. Sulich, Inorg. Chem. **5**, 1662 (1965).
- <sup>9</sup> V. Gutmann und O. Duschek, Z. anorg. allg. Chem. **394**, 243 (1972).
- <sup>10</sup> V. Gutmann, K. Danksagmüller und O. Duschek, Z. physik. Chem. [NF] **92**, 199 (1974).
- <sup>11</sup> V. Gutmann, O. Duschek und P. Rechberger, Mh. Chem. **105**, 62 (1974).
- <sup>12</sup> O. Duschek und V. Gutmann, Mh. Chem. **104**, 1259 (1973).
- <sup>13</sup> O. Duschek und V. Gutmann, Mh. Chem. **104**, 990 (1973).
- <sup>14</sup> A. R. Davis, A. Robert, G. J. Murphy und R. A. Plane, Inorg. Chem. **9**, 423 (1970).
- <sup>15</sup> H. Matschiner, L. Krause und F. Kreck, Z. anorg. allg. Chem. **373**, 1 (1970).
- <sup>16</sup> G. Gritzner, K. Danksagmüller und V. Gutmann, Inorg. Chim. Acta, im Druck.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. V. Gutmann  
Institut für Anorganische Chemie  
Technische Universität Wien  
Getreidemarkt 9  
A-1060 Wien  
Österreich