

Polarographische und oszillographische Untersuchungen in Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid

R. SCHMID und V. GUTMANN

Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Wien

Eingegangen am 14. August 1969

Das polarographische und oszillographische Verhalten der Perchlorate von Tl(I), Rb(I), K(I), Na(I), Ba(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II), Co(II) und Ni(II), sowie von Bisbiphenylchrom(I)-jodid wurden in wasserfreiem Dimethylsulfoxid und in wasserfreiem Dimethylformamid (0,1 M Tetraäthylammoniumperchlorat) untersucht. Die bei 25°C gegen die gesättigte wäßrige Kalomelektrode gemessenen Halbwellenpotentiale wurden auf die Bisbiphenylchrom(I)-jodid-Skala bezogen. Die Lage der Halbwellenpotentiale entspricht ihrer Beziehung zur Donorzahl des jeweiligen Lösungsmittels. Der Mechanismus der Abscheidung an der Quecksilbertropfenelektrode wird beschrieben. Die analytische Anwendbarkeit, sowie der Einfluß von Wasser werden untersucht.

Polarographic and oscillographic investigations have been carried out on the perchlorates of Tl(I), Rb(I), K(I), Na(I), Ba(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) and of bisbiphenylchromium(I) iodide in anhydrous dimethylsulfoxide and in anhydrous dimethylformamide (0.1 M tetraethylammoniumperchlorate). The half-wave potentials at 25°C vs. the aqueous saturated calomel electrode are referred to the bisbiphenylchromium(I) iodide-scale. The half-wave potentials are found related to the donor number of the respective solvent. The mechanism of the reduction at the dropping mercury electrode is described. Analytical aspects as well as the influence of water are investigated.

Bedingt durch ihre hohen Donoreigenschaften [1, 2] sind Dimethylsulfoxid (DMSO) und Dimethylformamid (DMF) vorzügliche Lösungsmittel, zum Teil auch für nicht ionisch vorliegende chemische Verbindungen. Die beiden Lösungsmittel wurden bereits mit Erfolg in der Polarographie eingesetzt [3–9]. Entsprechend den hohen Donorzahlen ($DZ_{DMSO} = 29,8$; $DZ_{DMF} = 27$) [2] liegen in Lösung DMSO- bzw. DMF-Solvate vor. Eine Komplexierung durch Anionen läßt sich durch die Verwendung von Perchloraten weitgehend ausschalten. Bei Verwendung von Halogeniden und Pseudohalogeniden ist der Komplexierungsgrad von der Natur des jeweiligen Anions abhängig. Jodide und Bromide liegen als Solvate vor, während Chloride in DMF teilweise Chlorokomplexe bilden und nur in DMSO das Solvat vorliegt [10]. Bedingt durch die hohen Dielektrizitätskonstanten werden in beiden Lösungsmitteln Ionenassoziationsreaktionen weitgehend ausgeschaltet.

Die Unterschiede der Halbwellenpotentiale eines Kations in verschiedenen Lösungsmitteln ergeben sich hauptsächlich aus den verschiedenen Solvatationsenthalpien [2, 11, 12]. Das auf die Bisbiphenylchrom(I)-jodid-Skala bezogene Halbwellenpotential ($E_{1/2}$) verschiebt sich mit steigender Donorzahl des Lösungsmittels zu

negativeren Werten. Um die Halbwellenpotentiale verschiedener Kationen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Donorzahl vergleichen zu können, müssen die Versuchsbedingungen in allen Lösungsmitteln konstant sein. Im folgenden wird das polarographische Verhalten der Ionen der Alkali- und Erdalkalimetalle, von Tl(I), Zn(II), Cd(II), Mn(II), Co(II) und Ni(II), sowie von Bisbiphenylchrom(I)-jodid beschrieben.

Experimenteller Teil

Die Messungen erfolgten auf einem Polariter PO 4g (Radiometer, Kopenhagen) in einer Diaphragmenzelle gegen eine gesättigte wäßrige Kalomelektrode gwk bei $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Als Elektroden dienten eine Quecksilbertropfelektrode, sowie eine stationäre Quecksilbertropfelektrode. Für die oszillopolarographischen Messungen am Polaroscope P 576 (Křižík, Prag) wurde eine strömende Quecksilberelektrode verwendet [13]. Zur Wasserbestimmung nach Karl Fischer diente der Titrator TTT 1c (Radiometer, Kopenhagen).

DMSO und DMF wurden durch dreimalige Fraktionierung unter N_2 über eine Vigreuxkolonne unter Zusatz von CaH_2 im Vakuum gereinigt:

	DMSO	DMF
Kp.	42°C (2 Torr)	40°C (10 Torr)
Wassergehalt	$1 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1}	$5 \cdot 10^{-1}$ mol l^{-1}

Als Grundlösung diente eine 0,1 M Lösung von Tetraäthylammoniumperchlorat (Et_4NClO_4) in DMSO bzw. DMF. Die Darstellung der untersuchten Verbindungen wurde kürzlich beschrieben [13]. Die Perchlorate von Zn(II), Cd(II), Mn(II), Co(II) und Ni(II) wurden bei 70°C im Ölpumpenvakuum durch Umsatz mit 2,2-Dimethoxypropan und mehrmaliges Eindampfen mit dem jeweiligen Lösungsmittel entwässert.

Zur Ermittlung der Einschnittpotentiale der oszillopolarographischen Kurven wurden Tl(I) und Rb(I) als Eichsubstanzen verwendet.

Ergebnisse

Für polarographische Untersuchungen steht in 0,1 M Lösung von Et_4NClO_4 bei Verwendung der Quecksilbertropfelektrode folgender Meßbereich zur Verfügung:

DMSO	+0,25 V bis -2,85 V,
DMF	+0,35 V bis -2,8 V.

a) Untersuchungen in DMSO

Thallium(I). Es tritt eine reversible diffusionsbedingte Welle bei $-0,54$ V auf (Abb. 1). Aus der Steigung der logarithmischen Analyse von 56 mV ersieht man einen reversiblen Einelektronenübergang. Die Reversibilität der Abscheidung konnte auch durch die Oszillopolarographie, sowie durch Messungen mittels Kalousek-Schalters bestätigt werden. An der stationären Quecksilbertropfelektrode kann nach erfolgter Reduktion Amalgambildung nachgewiesen werden. Im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich von $1,5 \cdot 10^{-4}$ bis $15,4 \cdot 10^{-4}$ M verläuft der Grenzstrom proportional der Konzentration. Geringe Wasserzusätze zeigen fast keinen Einfluß; bei 10% H_2O erfolgt eine Abnahme der Stufenhöhe um 4,5%; $E_{1/2}$ liegt bei $-0,51$ V.

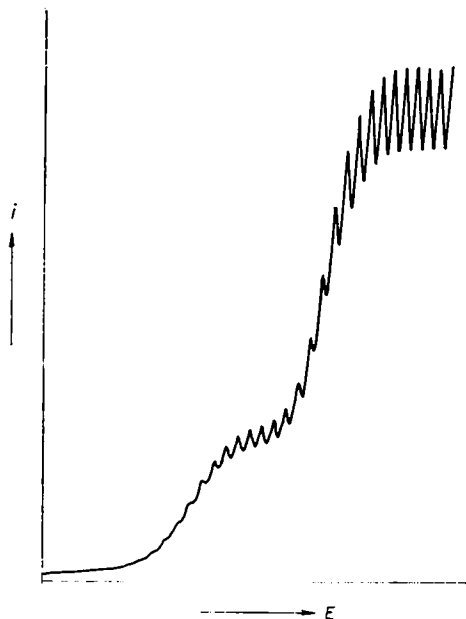


Abb. 1. $2,88 \cdot 10^{-4}$ M-Tl(I) und $9,13 \cdot 10^{-4}$ M-Cd(II) in DMSO.

Rubidium(I), *Kalium(I)* und *Natrium(I)* zeigen schön ausgebildete Wellen bei $-2,09$ V (Rb, Na) und $-2,12$ V (K). Die Grenzströme erweisen sich über den gesamten vermessenen Konzentrationsbereich als diffusionsbedingt. Die Oszillographie zeigt jeweils einen reversiblen kathodischen und anodischen Einschnitt. Alle drei Ionen bilden bei der Elektrolyse an der stationären Quecksilbertropfelektrode Amalgame. Wasserzusätze bis zu 1% H_2O zeigen keinen Einfluß. Bei 10% H_2O liegt $E_{1/2}$ um 23 mV (Rb), 29 mV (K) bzw. 27 mV (Na) positiver. Die Stufenhöhe sinkt dabei um 1,5% (Rb), 2,8% (K) bzw. 5,0% (Na).

Barium(II). Die gleichmäßig ausgebildete Welle liegt bei $-2,08$ V. Die logarithmische Analyse (Steigung 30 mV) zeigt einen reversiblen Zweielektronenübergang an. In der Oszillographie findet man je einen reversiblen kathodischen und anodischen Einschnitt. Messungen an der stationären Quecksilbertropfelektrode zeigen Amalgambildung nach erfolgter Reduktion an. Der Grenzstrom ist proportional der Konzentration. Wasserzusätze bis zu 10% sind ohne Einfluß. $E_{1/2}$ wird bei 1% H_2O um 5 mV positiver, bei 10% H_2O um 70 mV.

Zink(II) zeigt eine Welle bei $-1,09$ V, welche mit einer logarithmischen Steigung von 28 mV einem reversiblen Zweielektronenübergang entspricht. Der Grenzstrom ist bei Konzentrationen über $9 \cdot 10^{-4}$ M etwas verzerrt, verläuft jedoch im gesamten vermessenen Konzentrationsbereich proportional der Konzentration. An der stationären Quecksilbertropfelektrode wird auch nach länger andauernder Elektrolyse keine Amalgambildung angezeigt. In der Oszillographie erhält man kathodisch einen breiten Einschnitt bei $-1,35$ V, der Anodeneinschnitt ist nur sehr schwach ausgebildet. Wasserzusätze bis 1% sind ohne Einfluß; bei 10% H_2O liegt $E_{1/2}$ bei $-1,06$ V, die Stufenhöhe sinkt um 10%.

Calcium(II). Die reversible Welle liegt bei $-0,70$ V. Die Steigung der logarithmischen Analyse von 30 mV zeigt einen reversiblen Zweielektronenübergang an. An der stationären Quecksilbertropfenelektrode erfolgt Amalgambildung. Die Oszillographie liefert je einen reversiblen kathodischen und anodischen Einschnitt bei $-0,71$ V. Der Grenzstrom verläuft proportional der Konzentration. Bis 1% H_2O sind fast ohne Einfluß; 10% H_2O bedingen ein $E_{1/2} = -0,65$ V, der Grenzstrom sinkt dabei um $17,5\%$.

Mangan(II). Die schwach irreversible Welle (logarithmische Steigung 51 mV) liegt bei $-1,72$ V. Sie ist im Grenzstrombereich unregelmäßig ausgebildet. Proportionalität zwischen Stufenhöhe und Konzentration ist gegeben. An der stationären Quecksilbertropfenelektrode kann keine Amalgambildung festgestellt werden. Die Oszillographie liefert eine flache kathodische Einbuchtung bei $-1,96$ V, sowie einen nur schwach entwickelten anodischen Einschnitt. Der Elektrodenvorgang wird durch Wasserzusatz reversibler (logarithmische Steigung 36 mV bei 1% H_2O). $E_{1/2}$ wird erst bei weiterem Wasserzusatz beeinflusst. 10% H_2O bewirken eine Verschiebung um $+3$ mV. Die Stufenhöhe nimmt dabei um $9,7\%$ ab.

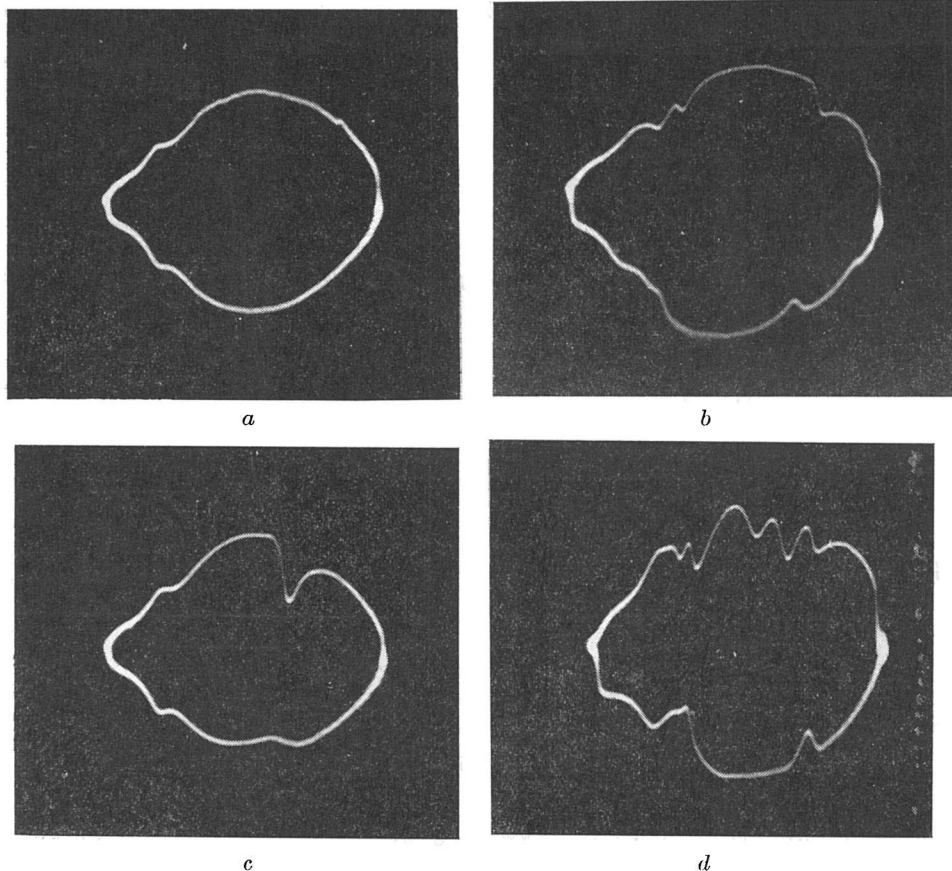


Abb. 2. Oszillogramme ($dE/dt - E$) in DMSO.
 a) $0,1$ M- Et_4NClO_4 ; b) $(Ph-Ph)_2Cr(I)$ und $Rb(I)$; c) $Co(II)$;
 d) $Tl(I)$, $Cd(II)$, $Zn(II)$, $Co(II)$, $Rb(I)$.

Kobalt(II) und *Nickel(II)* geben stark irreversible Wellen bei $-1,43$ V (Co) und $-1,07$ V (Ni). Bei der Elektrolyse an der stationären Quecksilbertropfelektrode werden keine Amalgame gebildet. Die oszillopolarographische Kurve zeigt jeweils eine bei negativerem Potential als $E_{1/2}$ liegende kathodische Einbuchtung und einen sehr schwach ausgeprägten anodischen Einschnitt (Abb. 2). Die Grenzströme verlaufen sehr unregelmäßig. Sie sind im untersuchten Konzentrationsbereich proportional der Depolarisator-konzentration. Ab ca. $7 \cdot 10^{-4}$ M bildet sich in beiden Fällen ein Maximum aus, welches durch Wasserzusatz nur teilweise unterdrückt wird. 10% H_2O verschieben $E_{1/2}$ um 30 mV (Co) bzw. 35 mV (Ni) gegen positivere Werte. Die Stufenhöhe sinkt dabei um 11,3% (Co) bzw. 23,5% (Ni).

Bisbiphenylchrom(I)-jodid zeigt eine zweistufige anodische Jodidwelle (Abb. 3a), sowie eine der Reduktion des Bisbiphenylchrom(I)-Ions zugehörige Welle bei $-0,72$ V

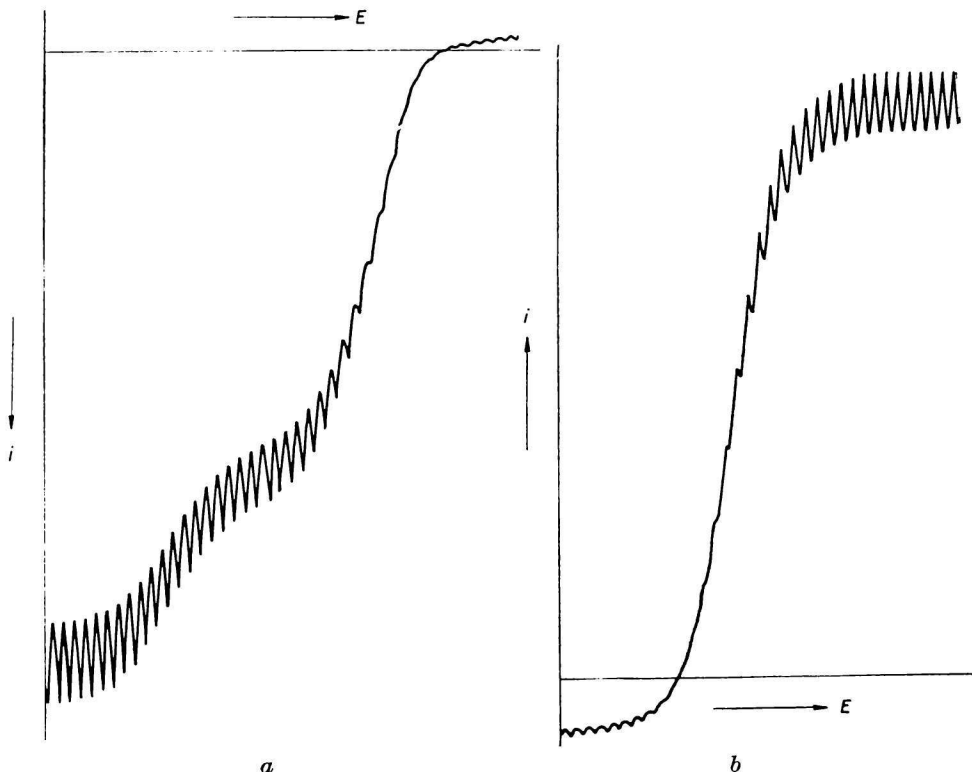


Abb. 3. $9,90 \cdot 10^{-4}$ M-(Ph-Ph)₂Cr(I) in DMSO.
a) Jodidwellen; b) (Ph-Ph)₂Cr-Welle.

(Abb. 3b). Die Reversibilität des Elektrodenvorganges wird auch durch die Oszillopolarographie bestätigt. Amalgambildung nach erfolgter Reduktion konnte nicht festgestellt werden. Der Grenzstrom erweist sich im gesamten gemessenen Konzentrationsbereich als diffusionsbedingt. Wasserzusätze bis 1% H_2O haben keinen Einfluß. Bei 10% H_2O vermindert sich die Stufenhöhe um 9,2%, $E_{1/2}$ liegt bei $-0,74$ V.

Tabelle 1

Meßergebnisse in Dimethylsulfoxid (0,1 M-Et₄NClO₄ als Leitsalz)

Salz	$E_{1/2}$	Steigung der logarith- mischen Analyse	I_D	$D \cdot 10^6$	Temperatur- abhängigkeit von		Oszillo- polarographic, Einschnitt- potential
	gegen GWK bei 25°C				$E_{1/2}$	i_D	
	[V]	[mV]		[cm ² s ⁻¹]	[mV/°]	[%/°]	[V]
Tl(I)	-0,54	56	1,24	4,16	1,8	1,1	-0,54
Rb(I)	-2,09	58	1,30	4,60	1,1	1,3	-2,08
K(I)	-2,12	57	1,32	4,75	1,5	1,0	-2,12
Na(I)	-2,09	59	1,35	4,95	1,2	1,2	-2,14
Ba(II)	-2,08	30	1,76	2,10	2,8	1,2	-2,08
Zn(II)	-1,09	28	1,93	2,52	2,7	1,2	-1,35
Cd(II)	-0,70	30	1,93	2,52	1,7	0,9	-0,71
Mn(II)	-1,72	51	1,86	2,35	3,0	1,3	-1,96
Co(II)	-1,43	93	1,71	1,98	3,8	1,2	-1,73
Ni(II)	-1,07	75	1,75	2,08	3,8	1,4	-1,90
(Ph-Ph) ₂ Cr(I)	-0,72	59	1,04	2,90	1,1	1,3	-0,71

b) Untersuchungen in DMF

Thallium(I). Das Polarogramm zeigt eine reversible Welle bei -0,45 V. Der Grenzstrom verläuft proportional der Konzentration und zeigt diffusionsbedingten Charakter. Bei der Reduktion an der stationären Quecksilbertropfenelektrode wird Amalgambildung angezeigt. Die oszillpolarographische Kurve läßt je einen reversiblen kathodischen und anodischen Einschnitt bei -0,45 V erkennen. Wasserzusätze wirken sich erst über 1% aus. Bei 10% H₂O wird $E_{1/2}$ um 18 mV positiver, die Stufenhöhe sinkt um 10,5%.

Rubidium(I), *Kalium(I)* und *Natrium(I)*. Es treten reversible einstufige Wellen bei -2,07 V (Rb, Na), bzw. -2,09 V (K) auf. Schon nach kurzer Elektrolysezeit an der stationären Quecksilbertropfenelektrode erkennt man für alle drei Depolarisatoren die Bildung des Amalgams. Die Oszillpolarographie zeigt jeweils einen reversiblen kathodischen und anodischen Einschnitt. Die auftretenden Grenzströme sind diffusionsbedingt, sie verlaufen proportional der Konzentration. Bei einem Wasserzusatz von 10% liegt $E_{1/2}$ etwas positiver: Rb um 16 mV, K um 20 mV, Na um 9 mV. Der Grenzstrom sinkt dabei um 3% (Rb), 4% (K), 6% (Na).

Barium(II) zeigt eine schön ausgebildete Welle bei -2,04 V. Aus der Steigung der logarithmischen Analyse von 31 mV erkennt man einen reversiblen Zweielektronenübergang. Auch die oszillpolarographische Kurve bestätigt die Reversibilität des Elektrodenvorganges. An der stationären Quecksilbertropfenelektrode läßt sich durch das Auftreten eines anodischen Peaks in der Stromspannungskurve Amalgambildung erkennen. Der Grenzstrom ist diffusionsbedingt. Wasserzusatz von 10% H₂O vermindert ihn um 10,5%. $E_{1/2}$ liegt dabei um 60 mV positiver.

Zink(II). Die reversible Welle liegt bei -0,985 V. Aus der logarithmischen Analyse (31 mV) läßt sich ein reversibler Zweielektronenübergang ableiten. In der Oszillpolarographie ist der Elektrodenvorgang an der strömenden Quecksilberelektrode teilweise irreversibel. Der anodische Einschnitt ist nur schwach ausgebildet und liegt um 230 mV positiver als der kathodische Einschnitt. An der stationären Quecksilbertropfenelektrode

wird schon nach kurzer Elektrolysedauer die Bildung eines Amalgams angezeigt. Der Grenzstrom verläuft proportional der Konzentration. 1% H_2O verschieben $E_{1/2}$ um 6 mV, 10% H_2O um 19 mV gegen negativere Werte. Die Stufenhöhe sinkt um 20,5% bei 10% H_2O .

Cadmium(II). Die bei $-0,58$ V liegende Welle entspricht mit ihrer Steigung aus der logarithmischen Analyse von 31 mV einem reversiblen Zweielektronenübergang. Der Grenzstrom erweist sich als diffusionsbedingt. Die oszillopolarographische Kurve zeigt je einen kathodischen und anodischen Einschnitt bei $-0,58$ V. Bei Wasserzusatz liegt $E_{1/2}$ etwas negativer: um 5 mV bei 1% H_2O , um 13 mV bei 10% H_2O . Die Stufenhöhe sinkt um 14,8% bei 10% H_2O .

Mangan(II). Es wird eine regelmäßige Welle bei $-1,56$ V erhalten (Abb. 4). Die aus der logarithmischen Analyse (36 mV) gefundene leichte Irreversibilität des Elektrodenprozesses ersieht man auch aus den oszillopolarographischen Ergebnissen. Das kathodische Einschnittpotential liegt um 30 mV negativer als $E_{1/2}$, der anodische Einschnitt ist nur schwach entwickelt. Zwischen Grenzstrom und Depolarisatorkonzentration herrscht im untersuchten Konzentrationsbereich Proportionalität. Die Untersuchungen mittels stationärer Quecksilbertropfelektrode lassen keine Amalgambildung erkennen. Der Grenzstrom sinkt bei 10% H_2O um 20%, $E_{1/2}$ wird um 10 mV negativer.

Kobalt(II). Man findet eine stark irreversible Welle bei $-1,25$ V. Bei Konzentrationen über $8 \cdot 10^{-4}$ M tritt, ähnlich wie in DMSO, ein Maximum auf (Abb. 5). Auch die

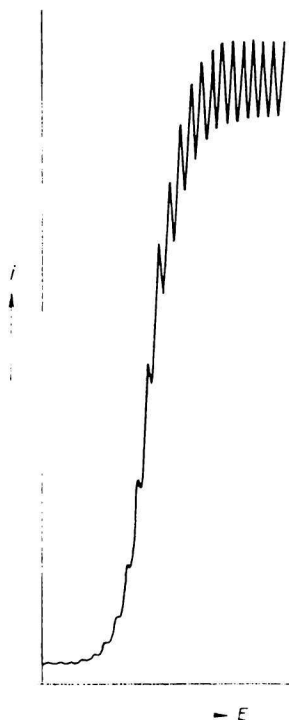


Abb. 4. $10,80 \cdot 10^{-4}$ M-Mn(II) in DMF.

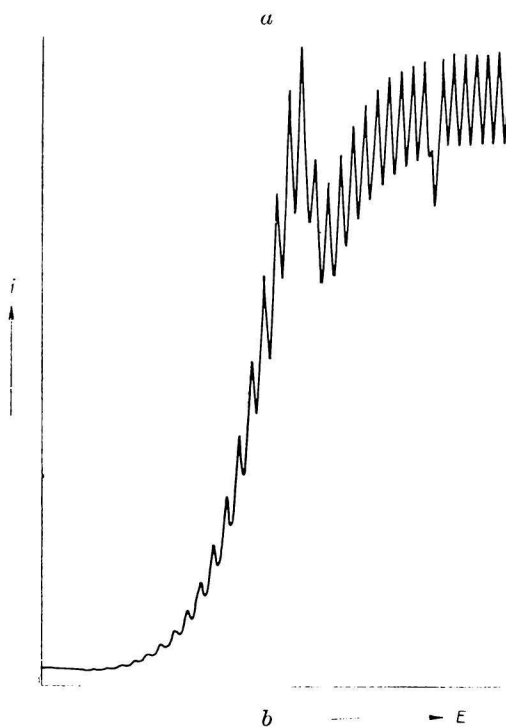
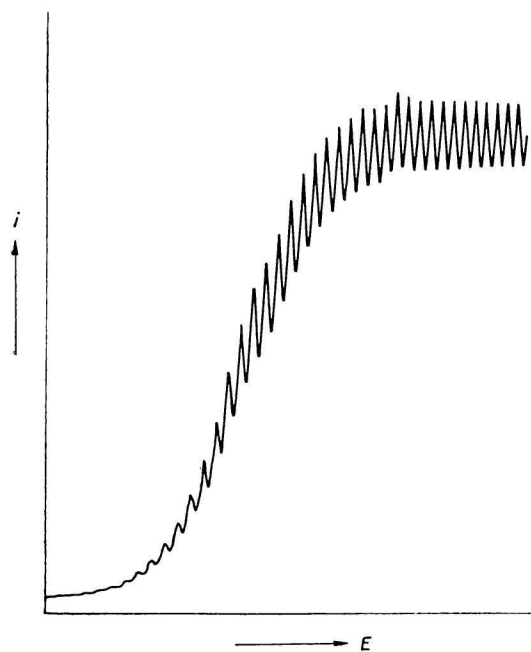


Abb. 5. a) $5,72 \cdot 10^{-4}$ M-Co(II) in DMF; b) $10,95 \cdot 10^{-4}$ M-Co(II) in DMF.

Oszillogpolarographie weist mit einem kathodischen Einschnittpotential von $-1,53$ V und dem nur schwach ausgebildeten anodischen Einschnitt auf die Irreversibilität des Elektrodenprozesses hin. Amalgambildung bei der Reduktion konnte nicht festgestellt werden. Im untersuchten Konzentrationsbereich erweist sich der Grenzstrom als proportional der Konzentration. Die Welle bleibt auch bei Wasserezusatz irreversibel. $E_{1/2}$ wird bei 1% H_2O um 17 mV, bei 10% H_2O um 88 mV negativer. Der Grenzstrom verringert sich dabei um 19%.

Nickel(II) gibt eine stark irreversible zweistufige Welle mit unregelmäßigem Grenzstrom, deren $E_{1/2}$ bei $-0,92$ V bzw. $-1,85$ V liegen (logarithmische Analyse 60 mV bzw. 82 mV). Bei Temperaturerhöhung verschwindet die zweite Welle fast vollständig auf Kosten der positiveren Welle. Bei höherer Konzentration, ab $5 \cdot 10^{-4}$ M, erreicht der Grenzstrom der positiveren Welle den Wert der Gesamtstufenhöhe, fällt jedoch bald wieder ab, um bei negativerem Potential wieder den ursprünglichen Wert zu erreichen. Aus der nicht linearen Abhängigkeit des Grenzstromes von der Konzentration ersieht man, daß es sich um keinen reinen Diffusionsstrom handelt. Die lineare Abhängigkeit

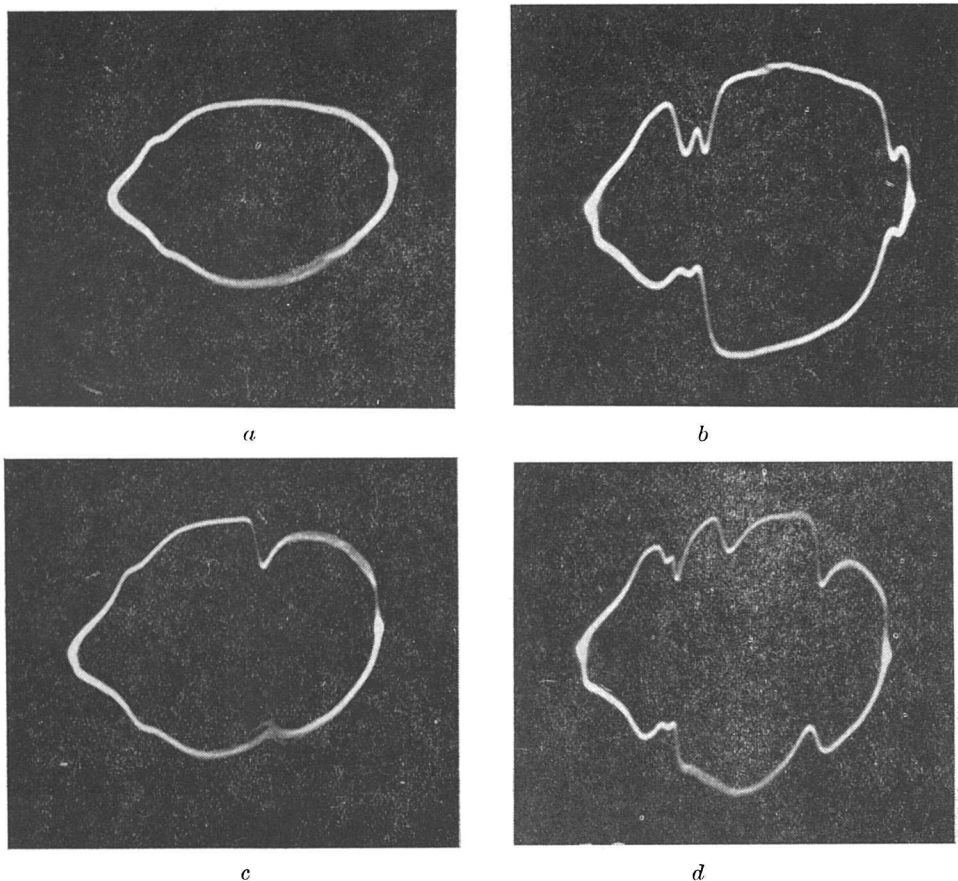


Abb. 6. Oszillogramme ($dE/dt - E$) in DMF. a) 0,1 M- Et_4NClO_4 ; b) $(Ph-Ph)_2Cr(I)$; c) $Mn(II)$; d) $Tl(I)$, $Cd(II)$, $Zn(II)$, $Ba(II)$, $Na(I)$.

von der Wurzel aus der Höhe der Quecksilbersäule ist jedoch noch gegeben. Die Oszillographie liefert ein sehr negatives kathodisches Einschnittpotential von $-2,34$ V. Der anodische Einschnitt nur schwach ausgeprägt. Amalgambildung bei der elektrochemischen Abscheidung wurde nicht beobachtet. Durch Zusatz von 1% H_2O wird $E_{1/2}$ um 20 mV negativer, bei 10% H_2O liegt es um 47 mV negativer. Dabei sinkt der Grenzstrom um 36,8%.

Bisbiphenylchrom(I)-jodid. Neben der zweistufigen Jodidwelle liegt die der Reduktion von Bisbiphenylchrom(I) entsprechende Welle bei $-0,70$ V. Sowohl Gleichspannungspolarographie als auch Oszillographie (Abb. 6) bestätigen den reversiblen Elektrodenvorgang. An der stationären Quecksilbertropfelektrode wird bei der Reduktion keine Amalgambildung angezeigt. Der Grenzstrom verläuft proportional der Konzentration. Bis zu 1% H_2O zeigen keinen Einfluß auf das polarographische Verhalten. Ein Zusatz von 10% H_2O ergibt eine Verminderung der Stufenhöhe um 27,3%. $E_{1/2}$ wird um 24 mV negativer.

Tabelle 2

Meßergebnisse in Dimethylformamid (0,1 M-Et₄NClO₄ als Leitsalz)

Salz	$E_{1/2}$	Steigung der logarith- mischen Analyse	I_D	$D \cdot 10^6$	Temperatur- abhängigkeit von		Oszillo- polarographic. Einschnitt- potential
	gegen GWK bei 25°C				$E_{1/2}$	i_D	
	[V]	[mV]		[cm ² s ⁻¹]	[mV/°]	[%/°]	[V]
Tl(I)	-0,45	56	1,85	9,3	1,8	0,7	-0,45
Rb(I)	-2,07	59	1,65	7,4	1,5	1,0	-2,07
K(I)	-2,09	58	1,77	8,3	1,8	0,8	-2,09
Na(I)	-2,07	58	1,82	9,0	2,1	1,1	-2,07
Ba(II)	-2,04	31	2,80	5,3	3,0	1,2	-2,07
Zn(II)	-0,985	31	2,73	5,1	3,0	1,0	-0,99
Cd(II)	-0,58	31	2,82	5,4	2,9	1,1	-0,58
Mn(II)	-1,56	36	2,83	5,4	3,9	0,8	-1,59
Co(II)	-1,25	95	2,62	4,7	6,4	0,8	-1,53
Ni(II)	-0,92	60	2,80	5,3	4,6	3,9	-2,34
(Ph-Ph) ₂ Cr(I)	-0,70	59	1,47	5,9	1,9	0,4	-0,71

Diskussion

Sowohl in DMSO als auch in DMF geben die untersuchten Perchlorate und Bisbiphenylchrom(I)-jodid diffusionsbedingte Grenzströme. Dies konnte durch die lineare Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Depolarisatorkonzentration (Abb. 7 und 8), sowie von der Wurzel aus der Höhe der Quecksilbersäule nachgewiesen werden. Teilweise adsorptionsbedingten Charakter zeigt Ni(II) in DMF. Es besteht hier keine lineare Beziehung zwischen Grenzstrom und Depolarisatorkonzentration.

Die Ionen der Alkalimetalle, sowie von Ba(II), Tl(I), Zn(II), Cd(II) und Bisbiphenylchrom(I)-jodid werden in einer reversiblen Stufe zur nullwertigen Form reduziert. Die Reduktion von Mn(II) erfolgt fast reversibel in DMF und leicht irreversibel in DMSO. Co(II) und Ni(II) werden in beiden Lösungsmitteln in stark

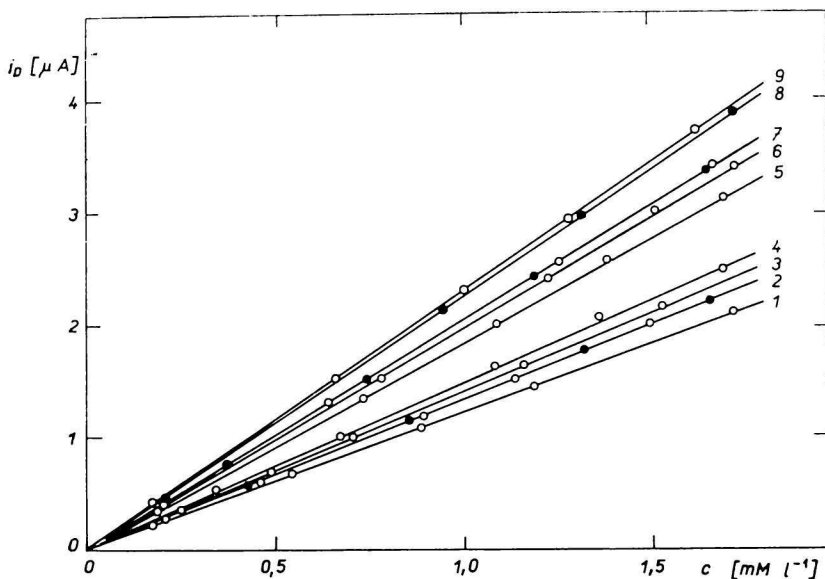


Abb. 7. Abhängigkeit der Grenzströme von der Konzentration in DMSO.

1. $(\text{Ph}-\text{Ph})_2\text{Cr}(\text{I})$; 2. $\text{Rb}(\text{I})$, $\text{K}(\text{I})$; 3. $\text{Na}(\text{I})$; 4. $\text{Tl}(\text{I})$; 5. $\text{Ba}(\text{II})$; 6. $\text{Co}(\text{II})$; 7. $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$; 8. $\text{Zn}(\text{II})$; 9. $\text{Cd}(\text{II})$.

irreversibler Reaktion abgeschlossen. Die elektrochemische Abscheidung verläuft für die Ionen der Alkalimetalle, sowie von $\text{Ba}(\text{II})$, $\text{Tl}(\text{I})$ und $\text{Cd}(\text{II})$ unter Amalgambildung. $\text{Zn}(\text{II})$ zeigt nur in DMF die Bildung eines Amalgams an. Für $\text{Zn}(\text{II})$ in DMSO, sowie für $\text{Co}(\text{II})$ und $\text{Ni}(\text{II})$ scheint die Reduktion nur unter teilweisem Verlust der Solvathülle vor sich zu gehen, wie dies bereits auch in anderen Lösungsmitteln beobachtet wurde [13–15]. Die Teilchen sind dann auch in der Oxydationsstufe Null von Solvensmolekeln umgeben, so daß sie nicht mit dem Quecksilber der Tropfelektrode unter Amalgambildung reagieren können. Es bleibt jedoch die Möglichkeit, daß sie an der Quecksilberoberfläche adsorbiert werden. Dabei bleibt die Diffusion zur Elektrode weiterhin der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, so daß in allen Fällen (mit Ausnahme von $\text{Ni}(\text{II})$ in DMF, wo bereits ein teilweise adsorptionsbedingter Grenzstrom angezeigt wird) noch ein Diffusionsstrom angezeigt wird. Ein derartiges Verhalten wurde bei den Ionen von $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ und $\text{Ni}(\text{II})$ in Nitromethan bei niederen Konzentrationen ($c < 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) beobachtet [15]. Im Falle von DMSO- bzw. DMF-Solvaten scheint nun die Sättigungskonzentration der Elektrodenoberfläche erst bei höherer Konzentration erreicht zu werden, so daß im gemessenen Bereich (bis $c \sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) noch diffusionsbedingter Charakter angezeigt wird.

Diese Beobachtungen werden durch die Ergebnisse der Oszillographie unterstützt, aus denen für die Ionen von Zink (nur in DMSO), Mangan, Kobalt und Nickel negativere Einschnittspotentiale gemessen wurden als dem $E_{1/2}$ entspricht. Wie bereits in Nitromethan gezeigt [15], erfolgt im Falle einer Adsorption an der Elektrode, nach deren Bedeckung, die Reduktion der übrigen Depolarisator-

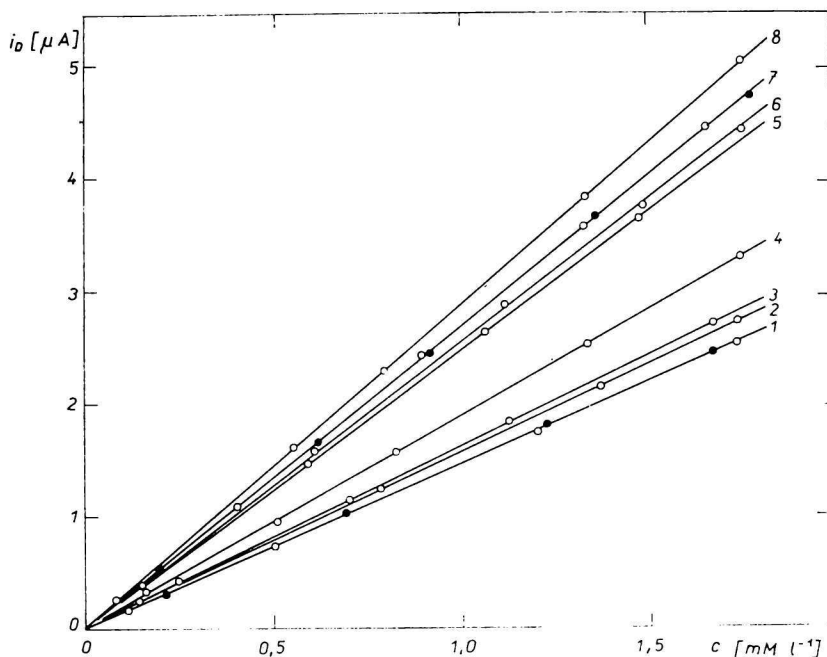


Abb. 8. Abhängigkeit der Grenzströme von der Konzentration in DMF.

1. Rb(I), (Ph-Ph)₂Cr(I); 2. K(I); 3. Na(I); 4. Tl(I); 5. Ba(II); 6. Co(II); 7. Zn(II), Mn(II); 8. Cd(II).

teilchen in einer zweiten Stufe bei negativerem Potential, welches durch eine der Adsorptionsschicht zuzuschreibenden Durchtrittshemmung (Überspannung) bedingt ist. Die in der Oszillographie auftretenden ca. 10^3 mal größeren Stromstärken bedingen nun eine entsprechend schnellere Absättigung der Elektrodenoberfläche, so daß die Reduktion nur bei dem durch die hier auftretende Überspannung bedingten negativeren Potential erfolgt. Diese Erscheinung wurde bereits bei der polarographischen Untersuchung der Lanthanoide in DMSO beobachtet [16].

Um die $E_{1/2}$ in den verschiedenen Lösungsmitteln miteinander vergleichen zu können, wurden sie zur Ausschaltung der Diffusionspotentiale auf dasjenige von Bisbiphenylchrom(I)-jodid bezogen. Die $E_{1/2}$ aller untersuchten Ionen liegen in DMSO bei negativeren Potentialen als in DMF. Dies entspricht der höheren Donorzahl von DMSO ($DZ = 29,8$) gegenüber jener von DMF ($DZ = 27$). Entsprechend den hohen Donorzahlen liegen die $E_{1/2}$ in diesen beiden Lösungsmitteln auch negativer als in Lösungsmitteln mit niedrigerer Donorzahl [17]. Ebenfalls auf Grund der hohen Solvationskraft ist der nur geringe Einfluß von Wasser auf die $E_{1/2}$ zu verstehen. Die kleinere Donorzahl von Wasser ($DZ = 18$) bedingt eine geringe Verschiebung der $E_{1/2}$ gegen positivere Werte. Die in DMF bei einigen Ionen beobachtete geringe Negativverschiebung der $E_{1/2}$ scheint durch teilweise Hydrolysereaktionen bedingt. Die gebildeten Hydroxokomplexe sind stabiler und werden bei entsprechend negativerem Potential reduziert.

Zufolge der meist schön ausgebildeten Grenzströme ist die Anwendung sowohl von DMSO als auch von DMF für analytische Zwecke sehr gut möglich. Wegen des sehr breiten Potentialbereiches, in dem hier gemessen werden kann, ist bei Anwendung von Tetraalkylammoniumsalzen als Grundlektrolyt die polarographische Bestimmung besonders auch der Alkalien und Erdalkalien gut durchführbar. Die besonders bei Co(II) und Ni(II) auftretenden Maxima stören nicht, da die Grenzströme bei etwas negativeren Potentialen wieder gleichmäßigen Verlauf zeigen. Ni(II) zeigt in DMF keinen der Konzentration proportionalen Grenzstrom, weshalb seine analytische Bestimmung in diesem System polarographisch nicht angezeigt ist. Wie am Beispiel von Tl(I) und Cd(II) in DMSO aufgezeigt wurde, ist auch eine analytische Auftrennung von Ionen mit relativ nahen $E_{1/2}$ möglich. Der geringe Einfluß von Wasser auf das polarographische Verhalten läßt die Anwendung von DMSO und DMF als Lösungsmittel für analytische Untersuchungen besonders vorteilhaft erscheinen.

Literatur

1. Gutmann V., Wychera E., *Rev. Chim. Minérale* **3**, 941 (1966).
2. Gutmann V., *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*. Springer-Verlag, Wien—New York 1968.
3. Gutmann V., Schöber G., *Z. Anal. Chem.* **171**, 339 (1959).
4. Schöber G., Gutmann V., *Advances in Polarography*, Vol. 3, 940 (1960).
5. Butler J. N., *J. Electroanal. Chem.* **14**, 89 (1967).
6. Burrus R. T., *Dissert. Abstr.* **23**, 4524 (1963).
7. Brown G. H., Al-Urfali R., *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 2113 (1958).
8. McMasters D. L. et al., *Anal. Chem.* **39**, 103 (1967).
9. Headridge J. B., Ashraf M., Dodds H. L. H., *J. Electroanal. Chem.* **16**, 114 (1968).
10. Gutmann V., Mayer U., *Monatsh. Chem.* **99**, 1383 (1968).
11. Gutmann V., Psychal-Heiling G., Michlmayr M., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **3**, 501 (1967).
12. Gutmann V., Psychal-Heiling G., *Z. Anal. Chem.* **248**, 6 (1969).
13. Gutmann V., Schmid R., *Monatsh. Chem.* **100**, 1564 (1969).
14. Gutmann V., Duschek O., *Monatsh. Chem.* **100**, 1047 (1969).
15. Schmid R., Gutmann V., *Monatsh. Chem.* **100**, 1662 (1969).
16. Gritzner G., Gutmann V., Schmid R., *Electrochim. Acta* **13**, 919 (1968).
17. Gutmann V., Schmid R., *Monatsh. Chem.* **100**, 2113 (1969).