

## OSZILLOPolarographisches Verhalten Einiger Wolfram(VI)-Verbindungen

L. TREINDL, H. MATSCHINER

Lehrstuhl für anorganische und physikalische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der Komenský-Universität in Bratislava

Opisuje sa polarografické a oscilopolarografické chovanie volfrám-hexa-fenolátu a volfrám-hexa- $\beta$ -naftolátu. Dokázalo sa, že pri redukcii týchto látok ide o dva vratné jedoelektrónové elektródové deje.

Es ist bisher nur relativ wenig über die Polarographie des Wolframs bekannt, so finden wir über dessen oszillopolarographisches Verhalten nur eine Arbeit von J. Doležal und K. Janáček [1], bzw. noch eine Erwähnung von Š. Sedláčik [2], dass auch oxalsauere Wolframatlösungen oszillopolarographisch aktiv sind.

Das Ziel unserer Arbeit sollte nun darin bestehen, einerseits die polarographische und oszillopolarographische Kenntnis über Wolfram zu erweitern und andererseits zu versuchen, aus dem elektrochemischen Verhalten Rückschlüsse auf die untersuchten Verbindungen zu ziehen.

### Experimenteller Teil

Alle oszillopolarographischen Messungen wurden mit Hilfe des Polaroskops P 576 durchgeführt. Die polarographischen Kurven wurden mit einem Polarographen V 301, System Heyrovský aufgenommen. Das benutzte Galvanometer besass eine Empfindlichkeit von  $3,14 \cdot 10^{-9}$  A/mm/m. Die verwendete Kapillare hatte folgende Eigenschaften: Bei 50 cm Quecksilberniveauhöhe betrug die Tropfzeit 3 s, die Quecksilberausflussgeschwindigkeit 2,5 mg/s. Zur Prüfung der Reversibilität der polarographischen Wellen benutzten wir den Umschalter nach M. Kalousek [3]. Als Elektrolysezelle diente uns ein Gefäß nach Kalousek mit getrennter, gesättigter Kalomelektrode als Bezugs- und Referenzelektrode. Alle untersuchten Lösungen wurden mit Äthanol gesättigtem Stickstoff entlüftet. Die benutzten Wolframverbindungen wurden nach der von H. Funk [4] beschriebenen Methode dargestellt.

Als Grundlösungen benutzten wir eine gesättigte LiCl, NaSCN oder LiClO<sub>4</sub>-Lösung in 96 % Alkohol.

### Ergebnisse und Diskussion

Wolfram-hexaphenolat und Wolfram-hexa- $\beta$ -naphtholat geben auf der  $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve zwei kathodische und zwei weitgehend reversible anodische Einschnitte (Abb. 1). Diese Einschnitte vergrößern sich mit der Konzentration des Depolarisators. Bei einer Konzentration  $1 \cdot 10^{-5}$  M beobachtet man erstmalig das Auftreten der Ein-

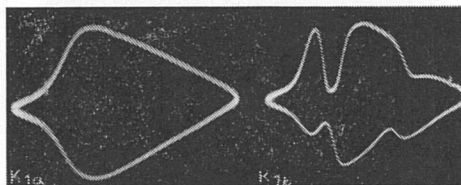


Abb. 1.  $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve des Wolfram-hexaphenolats.

- a) gesättigte äthanolische LiCl-Lösung;  
b) nach der Zugabe von  $9 \cdot 10^{-4}$  M Wolfram-hexaphenolat.

schnitte, bei einer Konzentration von etwa  $7 \cdot 10^{-3}$  M an Wolfram-hexaphenolat wird beim Potential des ersten Einschnittes die  $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve abgeschlossen. Auch bei Temperaturerhöhung vertiefen sich die Einschnitte. Die Potentiale der Einschnitte wurden nach der Methode von R. Kalvoda [5] gemessen. Beim Wolfram-hexaphenolat liegen

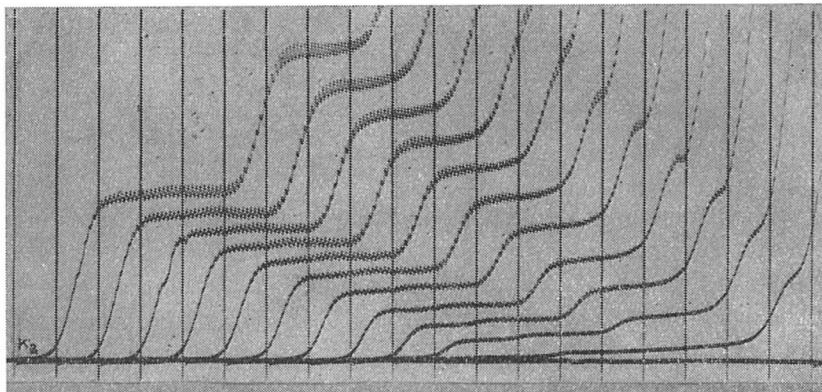


Abb. 2. Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Konzentration. 0,1 M-äthanolische LiCl (von rechts nach links),  $+1,6 \cdot 10^{-4}$  M,  $+3,14 \cdot 10^{-4}$  M,  $+4,65 \cdot 10^{-4}$  M,  $+6,0 \cdot 10^{-4}$  M,  $+7,5 \cdot 10^{-4}$  M,  $+8,8 \cdot 10^{-4}$  M,  $+1,0 \cdot 10^{-3}$  M,  $+1,1 \cdot 10^{-3}$  M,  $+1,26 \cdot 10^{-3}$  M,  $+1,38 \cdot 10^{-3}$  M, Wolfram-hexaphenolat, 200 mV/absc., Kurvenbeginn  $-0,2$  V, Empf. 1/40.

die Depolarisationspotentiale bei  $-0,6$  V und  $-1,4$  V gegen die GKE, für Wolfram-hexa- $\beta$ -naphtholat fanden wir  $-0,8$  V und  $-1,4$  V gegen die GKE.

Diese Werte stimmen nun weitgehend mit den Halbstufenpotentialen der Wellen überein, die man mit Hilfe der klassischen Polarographie von diesen Stoffen erhält (Abb. 2). Die Halbstufenpotentiale betragen für die erste Welle  $-0,57$  V und  $-1,35$  V gegen die GKE für die zweite Welle. Die entsprechenden Werte für Wolfram-hexa- $\beta$ -naphtholat liegen bei  $-0,7$  V, bzw.  $-1,4$  V gegen die GKE.

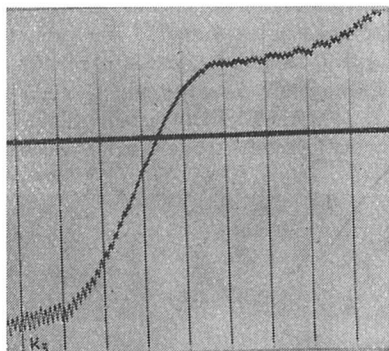


Abb. 3. Die umgeschaltete Kurve, nach M. Kalousek. 0,1 M-äthanolische LiCl,  $10^{-3}$  M Wolfram-hexaphenolat; Hilfspotential:  $-0,7$  V gegen die GKE, Empf. 1/30.

Die beiden Wellen sind weiterhin linear proportional zur Wurzel der Quecksilbersäule, was als Beweis des Diffusionscharakters beider Wellen anzusehen ist. Die Tatsache, dass die Depolarisationseinschnitte weitgehend reversibel sind und dazu noch die Experimente mit Hilfe des Umschalters nach Kalousek (Abb. 3) dürften die Reversibilität der Elektrodenvorgänge hinreichend beweisen. Sowohl aus der logarithmischen Analyse auch nach

der Ilkovič-Gleichung fanden wir, dass es sich um zwei einelektronige Vorgänge handelt. Für den Steigungskoeffizient  $-\frac{RT}{nF}$  wurde ein Wert von 62,5 gefunden, das entspricht

einem elektrochemischen Wertigkeitswechsel von 0,94. Nach der Ilkovič-Gleichung bestimmten wir den gleichen Wert zu 1,06. Für diese Berechnung wurde als Diffusionskoeffizient ein Wert von  $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  bei  $20^\circ \text{C}$  benutzt [6]. Aus der Abhängigkeit der Wellenhöhe von der Konzentration des Grundelektrolyten erhielten wir weiter Kenntnis davon, dass der Depolarisator in der Lösung als Kation vorliegen muss (Abb. 4).

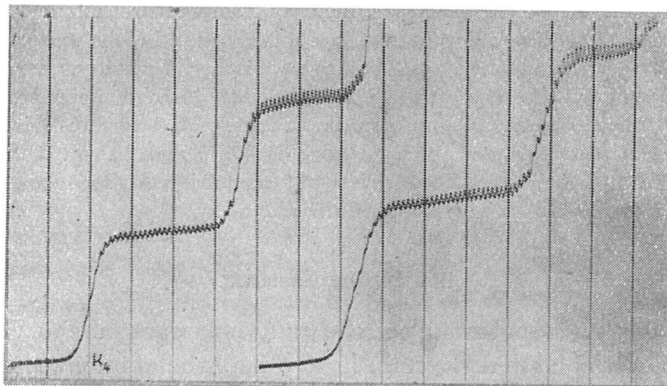


Abb. 4. Abhängigkeit der Stufenhöhe des  $8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  Wolfram-hexaphenolats von der Konzentration des Grundelektrolyten.

a) 0,7 M-äthanolische LiCl; b) 0,03 M-äthanolische LiCl; 200 mV/absc., Kurvenbeginn  $-0,2 \text{ V}$  gegen die GKE, Empf. 1/30.

Diese Ergebnisse, sowohl polarographisch als auch oszillopolarographisch gewonnenen, versuchen wir folgendermassen zu erklären. In Wolfram-hexaphenolat (dasselbe gilt auch für Wolfram-hexa- $\beta$ -naphtholat) dürfen die sechs organischen Liganden nicht gleichartig gebunden sein, vielmehr zwei Phenolreste polarisierte Bindungen zum Wolfram hin unterhalten. Als Grenzformel liesse sich das etwa ausdrücken:  $[\text{WX}_4]^{2+}\text{X}_2$ . Diese Auffassung steht auch im Einklang zum chemischen Verhalten dieser Verbindungen, wo in erster Linie die grosse Beständigkeit gegen Alkalien zu nennen ist und weiter die Tatsa-

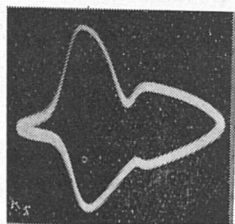


Abb. 5.  $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve des Wolfram-dichlor-tetra- $\beta$ -naphtholats in gesättigter äthanolischen LiCl-Lösung;  $6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  Wolfram-dichlor-tetranaphtholat.

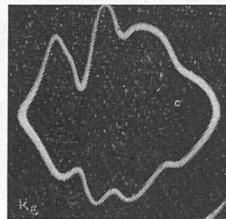


Abb. 6.  $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve der Mischung von Wolfram-hexaphenolat und Wolfram-dichlor-tetraphenolat.

Gesättigte äthanolische LiCl-Lösung,  $10^{-4} \text{ M}$  Wolfram-hexaphenolat und  $10^{-4} \text{ M}$  Wolfram-dichlor-tetraphenolat.

che, dass man zwei Phenolreste im Wolfram-hexaphenolat gegen Brom austauschen kann [7]. Auch elektrophoretisch konnten wir diese obige Struktur beweisen.

Nach unserer Ansicht dürfte man die Ursache für diese beiden polarographischen Wellen

und die zwei reversiblen Einschnitte auf den  $dE/dt = f_1(E)$ -Kurven, in zwei einelektronigen Reduktionsstufen des obigen Wölferraktionen suchen.

Zum Unterschied von den oben beschriebenen Verbindungen geben Wolfram-dichlor-tetraphenolat und Wolfram-dichlor-tetra- $\beta$ -naphtholat nur zwei Einschnitte, die bei  $-1,0$  V gegen die GKE liegen (Abb. 5). Die Einschnitte vergrössern sich ebenfalls sowohl mit steigender Konzentration als auch bei Temperaturerhöhung. Die Erklärung der Elektrodenprozesse dieser Verbindungen soll Gegenstand einer weiteren Arbeit sein. Auf Grund des unterschiedlichen oszillographischen Verhaltens der Verbindungen vom Typ  $WX_6$  und  $W_2X_4$  ist es möglich, sie mit dieser Methode nebeneinander nachzuweisen (Abb. 6). Die Bedeutung kann man daran ermessen, dass zum Beispiel die Unterscheidung ultrarotspektroskopisch nicht möglich ist. Die Spektren von Wolfram-hexaphenolat und Wolfram-dichlor-tetraphenolat haben fast gleiches Aussehen, sie unterscheiden sich nur in der Intensität einiger Kohlenstoffbanden.

### Zusammenfassung

Es wurde das oszillographische und polarographische Verhalten des Wolfram-hexaphenolat und Wolfram-hexa- $\beta$ -naphtholat untersucht. Es handelt sich um zwei reversible einelektronige Reduktionsvorgänge.

## ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ВОЛЬФРАМА

Л. ТРЕЙНДЛ, Г. МАЧИНЕР

Кафедра неорганической и физической химии Естественного факультета  
Университета им. Коменского в Братиславе

Вольфрам-гексафенонат и вольфрам-гекса- $\beta$ -нафтолат дает в насыщенном спиртовом растворе LiCl, LiClO<sub>4</sub> или KCSN два катодных и два почти обратимых анодных зубца на кривой  $dE/dt = f_1(E)$ . Потенциалы деполяризации катодных зубцов обоих веществ практически совпадают с потенциалами полуволны катодных волн. Результаты свидетельствуют о том, что при восстановлении приведенных веществ мы имеем дело с двумя обратимыми одноэлектронными процессами.

### LITERATUR

1. Heyrovský J., Kalvoda R., *Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom*, Berlin 1960, 113. — 2. Sedlák Š., *Sborník Chemickej fakulty SVŠT*, Bratislava 1960, 3. — 3. Kalousek M., *Chem. listy* 40, 149 (1946). — 4. Funk H., Baumann W., *Z. anorg. allgem. Chem.* 231, 264 (1937). — 5. Kalvoda R., *Chem. listy* 49, 1631 (1955). — 6. Reinert K. E., *Privatmitteilung*. — 7. Mohaupt F., *Dissertation*, Halle 1961.

Ludovít Treindl, C. Sc., Bratislava, Šmeralova 2, Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie PFUK.

Hermann Matschiner, Dipl. Chem., Halle/Saale, DDR, Institut für anorganische Chemie der Martin Luther-Universität.