

Das kathodische Verhalten von Mn(II) in wäßriger und alkoholisch-wäßriger Lösung mit verschiedenen Leitsalzen

Von

J. K. Gupta und C. M. Gupta

Aus den chemischen Laboratorien der Universität Rajasthan,
Jaipur, Indien

(Eingegangen am 3. Juli 1969)

Die vorliegende Arbeit behandelt das polarographische Verhalten von Mn(II) in wäßriger und alkoholisch-wäßriger Lösung in Gegenwart verschiedener Leitsalze. Die Reduktion erweist sich als quasireversibel. Die Werte für α , $E_{1/2}^r$ und k_s wurden nach der Methode von *Matsuda und Ayabe*⁴ berechnet.

Cathodic Action of Mn(II) in Various Supporting Electrolytes in Aqueous and Aqueous-Alcoholic Media

The present paper describes the polarographic behaviour of Mn(II) in various supporting electrolytes in aqueous and aqueous-alcoholic mixtures. The reduction has been found to be a quasi reversible one. The values of α , $E_{1/2}^r$, and k_s have been calculated by the method developed by *Matsuda and Ayabe*⁴.

Wie eine gründliche Durchsicht der Literatur zeigt, wurden nur wenige Arbeiten über die Reduktion des Mn(II) an der Quecksilbertropf-elektrode in nichtkomplexierenden Medien veröffentlicht. *Brown* und Mitarb.¹ untersuchten die Reduktion von Mn(II) in Formamid. Sie fanden, daß Mn²⁺ in nichtkomplexierenden Medien quasireversibel reduziert wird. *Meites*² arbeitete mit Cyaniden und *Coetzee*³ untersuchte die Reduktionsstufen von Mn²⁺ in Acetonitril.

Da keinerlei kinetische Daten für die Elektroreduktion des Mn²⁺ an der Quecksilbertropf-elektrode in wäßrigen und alkoholisch-wäßrigen

¹ G. H. Brown, J. Electrochem. Soc. **107**, 57 (1960).

² L. Meites, J. Electroanal. Chem. **5**, 90 (1963).

³ I. M. Kolthoff und J. F. Coetzee, J. Amer. Chem. **79**, 1852 (1957).

Lösungen mit KCl, KBr und KJ bekannt sind, hielten wir eine Untersuchung dieser Systeme für wünschenswert.

Folgende Alkohole wurden verwendet: Methanol, Äthanol, Propanol, t-Butylalkohol und Äthylenglykol.

Die Werte für α , $E_{1/2}^r$ und k_s wurden nach der Methode von *Matsuda* und *Ayabe*⁴ berechnet.

Experimenteller Teil

Alle verwendeten Reagentien waren p. a. Mn^{2+} lag als $M/40$ -Mangansulfatlösung vor. Die nichtwäßrigen Lösungsmittel wurden vor Gebrauch gereinigt.

Alle Lösungen wurden mit Leitfähigkeitswasser bereitet. Die experimentelle Vorgangsweise ist schon früher⁵ beschrieben worden.

Die Quecksilbertropfenelektrode ist durch folgende Werte charakterisiert

$$m = 2,306 \text{ mg/sec}$$

$$t = 3,22 \text{ sec}$$

für 0,1M-Kaliumchloridlösung bei $-1,00 \text{ V}$ gegen *GKE* 0,004% Gelatine dienten zur Maximaunterdrückung.

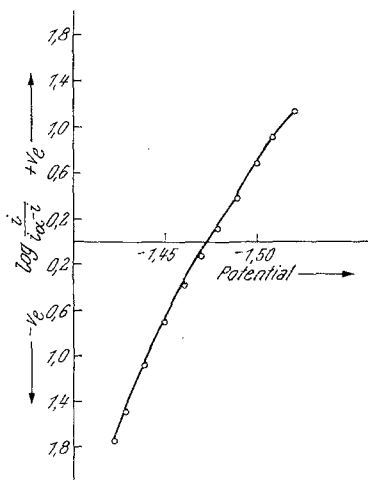


Abb. 1

Ergebnisse und Diskussion

Alle Versuche ergaben eine einzelne gut definierte Stufe für die Reduktion von Mn^{2+} an der Quecksilbertropfenelektrode. Trägt man $\log i/i_a - i$ gegen E auf, so erhält man eine Kurve (Abb. 1) und nicht eine Gerade, was zeigt, daß die Reduktion quasireversibel ist.

Um den Mechanismus der Elektrodenreaktion festzustellen, bestimmten wir den Durchtrittsfaktor α , das reversible Halbstufenpotential $E_{1/2}^r$ und die Standardreaktionsgeschwindigkeitskonstante k_s . Dazu verwendeten wir die von *Matsuda* und *Ayabe*⁴ angegebene Methode. Die Werte von α , $E_{1/2}^r$ und k_s sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Verhalten von $Mn(II)$ in verschiedenen Leitsalzlösungen
Konzentration von $Mn^{2+} = 9 \cdot 10^{-4} M$, Temperatur = $29^\circ C$

Leitsalz	i_a in Mikroampere	$-E_{1/2}$ gegen <i>GKE</i>	$D_{1/2} \cdot 10^{-3}$	$E_{3/4} - E_{1/4}$	α	$E_{1/2}^r$	$K_s \cdot 10^{-4}$
KCl	3,61	1,480 V	1,589	0,0382 V	0,745	1,468 V	6,451
KBr	3,57	1,480 V	1,549	0,038 V	0,72	1,468 V	2,825
KJ	3,51	1,480 V	1,524	0,0375 V	0,72	1,468 V	6,468

⁴ *H. Matsuda* und *Y. Ayabe*, Z. Elektrochem.-Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **61**, 489 (1957); **62**, 977 (1958); **63**, 1164 (1959).

⁵ *J. K. Gupta* und *C. M. Gupta*, Talanta **15**, 274 (1968).

Untersuchungen in Alkohol-Wassergemischen

Nichtwäßrige Lösungsmittel beeinflussen im allgemeinen die Natur der Reaktion. Auch die Reversibilität wird beeinflusst. Manchmal erhält man in nichtwäßrigen Lösungsmitteln bessere Wellen als in wäßriger Lösung. Wir dehnten daher unsere Untersuchungen auch auf Alkohol—Wassergemische aus.

In allen Fällen war die Reduktion wiederum quasireversibel.

Die Werte von α , $E_{1/2}^r$ und k_s sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Kinetische Parameter	0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	80%
Methanolkonzentration								
α	0,745	0,75	0,75	0,75	0,75	0,76	—	—
$E_{1/2}^r$	1,468	1,468	1,467	1,458	1,459	1,460	—	—
$k_s \cdot 10^{-4}$	6,457	5,364	4,922	4,118	9,612	6,258	—	—
Äthanolkonzentration								
α	0,745	0,75	0,81	0,77	0,75	0,73	0,71	0,64
$E_{1/2}^r$	1,468	1,462	1,457	1,445	1,455	1,442	1,441	1,420
$k_s \cdot 10^{-4}$	6,457	7,358	6,505	4,799	7,914	3,968	4,785	9,463
Propanolkonzentration								
α	0,745	—	0,81	0,81	0,83	0,79	0,82	0,73
$E_{1/2}^r$	1,468	1,459	1,458	1,451	1,452	1,449	1,438	1,421
$k_s \cdot 10^{-4}$	6,457	4,790	7,226	4,021	7,447	8,190	1,936	3,701
t-Butylalkoholkonzentration								
α	0,745	0,75	0,71	0,77	0,81	0,80	0,81	0,73
$E_{1/2}^r$	1,468	1,460	1,451	1,453	1,441	1,438	1,431	1,417
$k_s \cdot 10^{-4}$	6,457	8,726	5,024	6,022	5,320	2,981	4,280	1,744
Äthylenglykolkonzentration								
α	0,745	0,81	—	0,75	0,81	0,75	0,88	0,81
$E_{1/2}^r$	1,468	1,460	—	1,450	1,448	1,450	1,432	1,420
$k_s \cdot 10^{-4}$	6,457	4,637	—	4,060	8,308	4,060	2,334	1,874

Aus Tab. 2 ist klar ersichtlich, daß in den meisten Fällen der Wert von k_s mit steigender Menge des nichtwäßrigen Lösungsmittels abnimmt,

d. h., daß die Elektrodenreaktion mit steigender Menge des nichtwäßrigen Lösungsmittels dazu neigt, stärker irreversibel zu werden.

Die Unterschiede in den Werten für die verschiedenen Lösungsmittel schreiben wir den Unterschieden der Dielektrizitätskonstanten, der Viskositäten und der chemischen Reaktivitäten der verschiedenen Lösungsmittel zu. Es ist dies oft eines der Hauptanliegen der Polarographie in nichtwäßrigen Lösungen. Tatsächlich wird ja bei der Diskussion über bevorzugte Solvatisierung oder Komplexbildung mit dem Lösungsmittel im Grunde das Verhalten verschiedener Lösungsmittel verglichen. Werden die Untersuchungen in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt, so treten Veränderungen im Solvatisierungszustand der elektroaktiven Species auf und daher kommt es zu einer unkontrollierten Verschiebung des Bezugspotentials, die quantitativ nicht erfaßbar ist, weil wir das Grenzflächenpotential nicht messen können. Es wurden schon Methoden vorgeschlagen⁸, wie man dieses Flüssigkeitspotential abschätzen oder eliminieren kann, doch sind die in dieser Arbeit mitgeteilten k_s -Werte nicht die wahren thermodynamischen Werte.

Die Beziehung zwischen Halbstufenpotential und Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels wurde von *Born*⁷ folgendermaßen angegeben:

$$(E_{1/2})_2 - (E_{1/2})_1 \approx [E_M^\circ]_2 - [E_M^\circ]_1 = \frac{Z_i e}{2r_i} \left[\left(\frac{1}{\xi_1} \right) - \left(\frac{1}{\xi_2} \right) \right].$$

Dabei bedeuten $(E_{1/2})_1$ und $(E_{1/2})_2$ die Halbstufenpotentiale der Lösungsmittel 1 und 2, ξ_1 und ξ_2 die entsprechenden Dielektrizitätskonstanten, r_i ist der wirksame Radius des Metallions, Z_i die Ladungszahl und e die Elektronenladung.

Nach der Gleichung von *Born* werden die Halbstufenpotentiale durch den Solvatisierungsfaktor beeinflusst, der durch den Wechsel der Dielektrizitätskonstante verursacht wird. Aus den Tab. 2, 3, 4, 5 und 6 sieht man, daß die Halbstufenpotentiale in Methanol, Äthanol, Isopropylalkohol, *t*-Butylalkohol und Äthylenglykol positiver sind als in Wasser. Das ist eine Folge der im Vergleich zu Wasser (78) niedrigen Dielektrizitätskonstanten der Alkohole. Die Dielektrizitätskonstante des Methanols ist 35, die des Äthanols 24. $(E_{1/2})$ in Methanol ist negativer als in Äthanol, woraus sich schließen läßt, daß das Halbstufenpotential um so positiver ist, je geringer der Wert der Dielektrizitätskonstante ist. Dieser Effekt ist jedoch begrenzt. In der Gleichung von *Born* wird r_i als konstant angesehen. Wäre das der Fall, so sollte der Faktor $[(E_{1/2})_2 - (E_{1/2})_1]/x$ für verschiedene Lösungsmittelpaare $x = [1/\xi_1 - 1/\xi_2]$ konstant sein. Beim Einsetzen der Werte von $E_{1/2}$ und ξ für verschiedene

Lösungsmittel fanden wir aber keine solche Konstanz dieses Faktors, was zeigt, daß sich der wirksame Radius mit dem Lösungsmittel verändert.

Wir danken Dr. *R. C. Mehrotra*, D. Sc., F. N. I., Professor und Vorstand des Chemiedepartments der Universität Rajasthan, Jaipur, für die zur Verfügung gestellten Labors, und Dr. *R. S. Subrahmanya*, D. Sc., Department für Anorganische und Physikalische Chemie des Indian Institute of Sciences, Bangalore, für seine wertvollen Anregungen. Einer von uns (*J. K. G.*) dankt der Universität Rajasthan, Jaipur, für die finanzielle Unterstützung.