

Elektrochemisches Verhalten von Redox-Systemen in Lösungsmittel-Gemischen, 1. Mitt.:

Das System $K_4[Fe(CN)_6]$ — $K_3[Fe(CN)_6]$ in Gemischen von
Wasser mit organischen Lösungsmitteln

Von

P. Szarvas* und **I. Korondán**

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Kossuth-Universität, Debrecen, Ungarn

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 22. März 1971)

The Electrochemical Behaviour of Redox Systems in Mixed Solvents, I: The $K_4[Fe(CN)_6]$ — $K_3[Fe(CN)_6]$ System in Organic Solvent-water Mixtures

The electrochemical behaviour of the $K_4[Fe(CN)_6]$ — $K_3[Fe(CN)_6]$ system has been investigated in methanol—water, ethanol—water, dioxane—water, tetrahydrofuran—water and acetone—water mixtures, as a function of the composition of the solvents.

Changes in redox potential, conductivity, and dielectric constants have been investigated. In addition to the above the absorption spectra of the individual components and redox systems have been examined in the ultraviolet and visible range. The stabilities of the spectra have been established as a function of time, also in solvents containing methanol.

It has been proved that the change of redox potential is caused—first of all—by the coordination behaviour of the solvent, affecting solvation. In the mixtures of solvents the dissociation properties of $K_4[Fe(CN)_6]$ and $K_3[Fe(CN)_6]$ are changed in consequence of the change in dielectric constants. The redox potential of the system is indirectly affected by this phenomenon.

The change of redox potential, however, may also be directly caused by the different mixtures of solvents, owing to their donor-acceptor properties affecting electron density.

Das elektrochemische Verhalten des Redoxsystems $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ wurde in Methanol—Wasser-, Äthanol—Wasser-, Dioxan—Wasser-, Tetrahydrofuran—Wasser- und Aceton—Wasser-Gemischen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittels untersucht.

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

Die Veränderungen des Redoxpotentials, der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante wurden studiert, die Absorptionsspektren sowohl der einzelnen Komponenten als auch des Redoxsystems im sichtbaren und UV-Gebiet aufgenommen und ihre zeitliche Stabilität auch in Methanolhaltigen Lösungen festgestellt.

Es wurde gezeigt, daß die Veränderung des Redoxpotentials — vor allem — von den, die Solvatation beeinflussenden Koordinationseigenschaften der Lösungsmittel verursacht wird. In den Lösungsmittelgemischen verändern sich die Dissoziationsverhältnisse von $K_4[Fe(CN)_6]$ bzw. $K_3[Fe(CN)_6]$ hauptsächlich infolge der Veränderung der Dielektrizitätskonstanten. Dieser Umstand wirkt indirekt auf das Redoxpotential des Systems.

Die verschiedenen Lösungsmittelgemische rufen aber auch unmittelbar durch ihre, die Elektronendichte beeinflussenden Donor- und Acceptor-Eigenschaften die Veränderung des Redoxpotentials hervor.

Die Untersuchung der Wechselwirkung von Elektrolyten und Lösungsmitteln ist auch heute von mehreren Gesichtspunkten aus aktuell. Besonders wertvolle Informationen können hinsichtlich dieser Wechselwirkungen gewonnen werden, wenn das Verhalten der Redoxsysteme nicht nur in wäßrigem Medium, sondern auch in Lösungsmittelgemischen und wasserfreien organischen Lösungsmitteln untersucht wird. Über die theoretische Bedeutung hinaus können diese Untersuchungen auch zu bedeutenden analytischen Verwendungen führen¹.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Frage untersucht, wie sich das elektrochemische Verhalten, vor allem das Redoxpotential, eines einfachen Redoxsystems in wäßriger Lösung bei Zusatz von organischem Lösungsmittel verändert.

Eine Anzahl von Arbeiten befaßt sich mit der Untersuchung des Redoxpotentialwertes des Systems $K_4[Fe(CN)_6]$ — $K_3[Fe(CN)_6]$ in wäßrigem Medium. Die Literaturdaten sind aber ziemlich verschieden. Die ersten Messungen hat *Schaum*² durchgeführt, der den Wert 412 mV für

¹ I. Kucharský und L. Šafařík, Titrations in Nonaqueous Solvents. Amsterdam: Elsevier. 1965; I. Gyenes, Titrations in nichtwässrigen Medien. Budapest: Akad. Kiadó. 1970; O. Tomiček und J. Doležal, Chem. Listy **43**, 193 (1949); J. Doležal und V. Simon, Chem. Listy **44**, 198 (1950); O. Tomiček und J. Zýka, Časop. Česk. Lekárn. **64**, 49 (1949); R. Kalvoda und J. Zýka, Farmacia [Bratislava] **20**, 196 (1951) und Časop. Česk. Lekárn. **63**, 123 (1950); O. Tomiček und A. Heyrovský, Chem. Listy **44**, 245 (1950); O. Tomiček und J. Valcha, Chem. Listy **44**, 283 (1950); O. Tomiček, A. Stodolova und M. Hermann, Chem. Listy **47**, 516 (1953); J. F. Hinton und H. M. Tomkinson, Anal. Chem. **33**, 1502 (1961); J. Kubias und S. Pálny, Chem. Listy **47**, 672 (1953); G. Prahābhāka Rao und A. V. Vasudera Murthy, Z. anal. Chem. **182**, 358 (1961); L. Erdey und Gy. Rádi, Acta Chim. Hung. **15**, 81 (1958).

² K. Schaum, Z. Elektrochem. **9**, 406 (1903).

das Normalpotential des Systems gegeben hat. Die Messungen von *Schaum* wurden durch die Untersuchungen von *Fredenhagen*³ und *Schoch*⁴ bestätigt. Schon *Fredenhagen* hat den Einfluß von Säuren und Alkalihydroxiden auf den Redoxpotentialwert festgestellt. Für das Normal-Redoxpotential des Systems haben *Müller* und *Stanisch*⁵ 0,42 V, *Kolthoff*⁶ 0,42 V in *n*-HCl, später *Müller*⁷ 0,42 V bei 0° C, dann *Kolthoff* und *Tomsiček*⁸ 0,36 V, endlich *Latimer*⁹ 0,36 V gegeben. *Papp* und *Mohai*¹⁰ haben die Veränderung des Redoxpotentials in Abhängigkeit von der Salzkonzentration, Temperatur, H⁺-Ionen-Konzentration usw. ausführlich studiert. Der Wert des Normal-Redoxpotentials ist nach ihren Messungen 355 mV.

Die Eigenschaften des Redoxsystems $K_4[Fe(CN)_6]$ — $K_3[Fe(CN)_6]$ sind also in wäßrigem Medium gut bekannt. Keine Angabe haben wir aber für dieses System in Lösungsmittelgemischen bzw. in absolutem Lösungsmittel gefunden. Deshalb hielten wir es vor allem für notwendig, die Eigenschaften dieses wohlbekannten Redoxsystems in gemischtem Lösungsmedium zu untersuchen.

Experimenteller Teil

Das Redoxpotential der Lösungen wurde mit einem Radelkis pH-Meter (Type OP-205) bestimmt. Als Indikatorelektrode wurde eine glatte Pt-Elektrode, als Vergleichselektrode die 0,1*n*- und 1,0*n*-Kalomelektrode angewendet. Die Agar-Agar-Brücke wurde immer mit dem entsprechenden Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch bereitet.

Die Leitfähigkeit der Lösungen wurde mit Hilfe eines Konduktometers vom Typ Metrohm E 182 und eines — platinierter Pt-Elektroden von 0,69 cm⁻¹ Kapazität enthaltenden — Leitfähigkeitsgefäßes gemessen. Vor den Messungen wurde O₂-freies N₂-Gas durch die Lösung — zwecks Entfernung des gelösten Sauerstoffes und Durchmischung der Lösung — geleitet.

Die Dielektrizitätskonstanten der Lösungen wurden mit einem Radelkis Dielektrometer (Typ OH-301) gemessen. Alle Messungen wurden bei 25° C (± 0,05° C) ausgeführt.

Die photometrischen Messungen wurden mit dem Spektrophotometer Unicam SP 800 und dem Absorptionsphotometer Spektromom 202 unter Anwendung von 1-cm-Küvetten ausgeführt.

³ C. *Fredenhagen*, Z. anorg. Chem. **29**, 398 (1902).

⁴ E. P. *Schoch*, J. Amer. Chem. Soc. **26**, 1422 (1904).

⁵ E. *Müller* und Th. *Stanisch*, J. prakt. Chem. [2] **79**, 841 (1909).

⁶ I. M. *Kolthoff*, Z. anorg. allgem. Chem. **110**, 143 (1949).

⁷ E. *Müller*, Z. Physik. Chem. **88**, 46 (1914).

⁸ I. M. *Kolthoff* und W. J. *Tomsiček*, J. Physic. Chem. **39**, 945 (1935).

⁹ W. M. *Latimer*, Oxidation potentials, 2nd Ed. New York: Prentice Hall, 1952.

¹⁰ B. *Mohai* und S. *Papp*, Veszprémi Vegyip. Egy. Közl. **5**, 73 (1961); **6**, 165 (1962); **8**, 107, 121, 133 (1964).

Die Reagentien $K_4[Fe(CN)_6]$ (Chinoin, Reanal) und $K_3[Fe(CN)_6]$ (Merck, Reanal) wurden durch mehrfache Umkristallisationen gereinigt und ihre Reinheit permanganometrisch nach der de Haën-Methode kontrolliert¹¹.

Methanol	(Reanal)	Sdp. 64,7° C, Dichte: 0,791 (20° C/4° C)
Äthanol	(Reanal)	Sdp. 78,4° C, Dichte: 0,789 (20° C/4° C)
Tetrahydrofuran	(Chinoin)	Sdp. 65,6° C, Dichte: 0,888 (20° C/4° C)
Aceton	(Reanal)	Sdp. 56,2° C, Dichte: 0,791 (20° C/4° C)
Dioxan	(Reanal)	Sdp. 101,3° C, Dichte: 1,033 (20° C/4° C).

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach in der Literatur angegebenen Methoden gereinigt und entwässert¹².

Elektrochemisches Verhalten des Systems $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ in Wasser—Methanol- und Wasser—Äthanol-Gemischen

Die Gesamtkonzentrationen der zu untersuchenden Lösungen (d. h. die Summe der Molarität $K_4[Fe(CN)_6] + K_3[Fe(CN)_6]$) wurden zu $5 \cdot 10^{-3}$ bzw. $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l gewählt, was die Ansprüche der Genauigkeit bei den Leitfähigkeitsmessungen befriedigte und den Löslichkeitsverhältnissen in den verwendeten Lösungsmittelgemischen entsprach. Das Molverhältnis des Redoxsalzpaares wurde von 1:9 bis 9:1 in 9 Stufen verändert. Aus den gemessenen Potentialwerten wurde der Wert des Redox-Standard-Potentials nach der *Nernstschen* Gleichung berechnet und, auf die *n*-Wasserstoff-Elektrode bezogen, angegeben. Der durchschnittliche Fehler der einzelnen Meßdaten überschritt den Wert ± 2 mV nicht. Der Wert des Redox-Standard-Potentials wurde aus dem Durchschnitt von 18 Meßdaten berechnet (Abb. 1).

Man sieht, daß die Standard-Redox-Potentialwerte mit der Erhöhung der Alkoholkonzentration bei kleinen Konzentrationen annähernd linear abnehmen. Bei größeren Alkoholkonzentrationen, besonders im Falle kleinerer Salzkonzentrationen, ist die Abnahme des Redoxpotentials immer kleiner. Als Ursache dieser Abnahme können wir Folgendes annehmen.

a) Eine naheliegende Annahme wäre, daß die Alkohole das Ferricyanid zum Ferrocyanid reduzieren, und infolgedessen sich das c_{ox}/c_{red} -Verhältnis verändert.

¹¹ G. O. Müller, Praktikum der quantitat. Chem. Analyse. Leipzig: S. Hirzel. 1951.

¹² A. Weissberger, Organic Solvents. New York: Interscience. 1955; A. J. Vogel, Textbook of pract. org. Chemistry, London: Longmans-Green. 1947; B. Keil, Laboratoriumstechnik der org. Chemie. Akademie Verlag, Berlin. 1961.

b) Man könnte annehmen, daß die Alkohole die Stabilität der Komplexe unterschiedlich verändern. Auch diese Wirkung kann die Verschiebung des $c_{\text{ox}}/c_{\text{red}}$ -Verhältnisses verursachen.

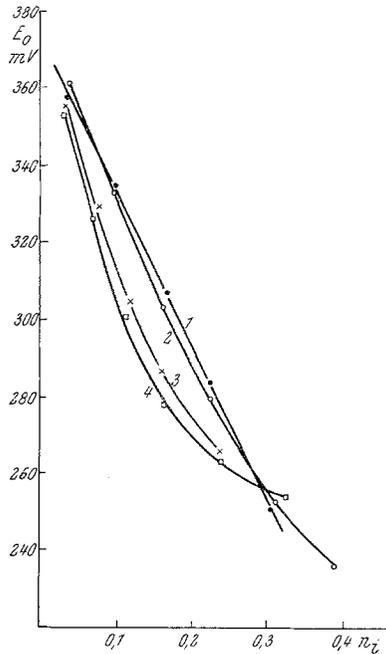


Abb. 1. Veränderungen des Standardredoxpotentials des $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Systems bei verschiedenen Salzkonzentrationen in Wasser—Methanol- und Wasser—Äthanol-Gemischen, in Abhängigkeit von der Konzentration des organischen Lösungsmittels. 1: Methanol—Wasser-Gemisch; Salzkonzentration: $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; 2: Methanol—Wasser-Gemisch; Salzkonzentration: $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; 3: Äthanol—Wasser-Gemisch; Salzkonzentration: $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; 4: Äthanol—Wasser-Gemisch; Salzkonzentration: $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l

c) Es ist anzunehmen, daß sich die Werte des Dissoziationsgrades bzw. des Aktivitätskoeffizienten des Salzpaars mit der Veränderung der Koordinationseigenschaften und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bedeutend verändern.

Um unter diesen Annahmen entscheiden zu können, haben wir vor allem die Veränderung der Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittelgemische in Abhängigkeit von der Molenbruchveränderung des organischen Lösungsmittels gemessen. Die Ergebnisse für alle verwendeten Lösungsmittelgemische zeigt Abb. 2.

Es ist daraus zu ersehen, daß die Dielektrizitätskonstante mit der Zunahme der Alkoholkonzentration linear abnimmt. Wenn man diese Tatsache mit der Veränderung des Redoxpotentials vergleicht, scheint die Abnahme der Dielektrizitätskonstante in der Veränderung des Redoxpotentials eine bedeutende Rolle zu haben.

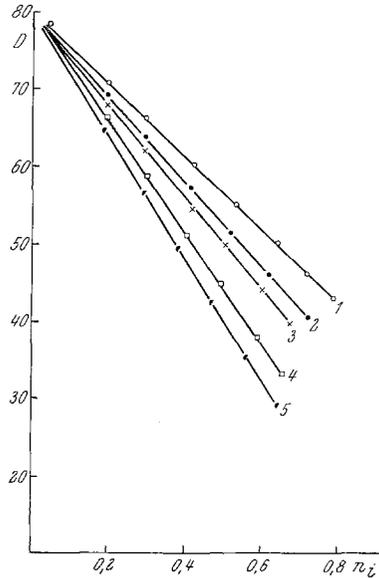


Abb. 2. Veränderungen der Dielektrizitätskonstante der Gemische Lösungsmittel—Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration des organischen Lösungsmittels. 1: Methanol—Wasser-Gemisch; 2: Äthanol—Wasser-Gemisch; 3: Aceton—Wasser-Gemisch; 4: THF—Wasser-Gemisch; 5: Dioxan—Wasser-Gemisch

Die Abnahme der Dielektrizitätskonstante kann die Abnahme des Dissoziationsgrades der gelösten Elektrolyten bzw. eine wesentliche Veränderung des Aktivitätskoeffizienten hervorrufen. Zur Untersuchung dieser Frage hielten wir es für zweckmäßig, die Leitfähigkeit der Lösungen zu messen.

Wir nahmen also die Veränderung der molaren Leitfähigkeit der $K_4[Fe(CN)_6]$ — $K_3[Fe(CN)_6]$ -Lösung mit der Gesamtkonzentration $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l bzw. $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l und mit dem Molverhältnis 1 : 1, in Abhängigkeit von der Methanol- bzw. Äthanol-Konzentration auf.

Aus Abb. 3 sieht man, daß die molare Leitfähigkeit mit der Zunahme der Alkoholkonzentration abnimmt, und daß die Leitfähigkeit in Äthanol—Wasser-Gemischen immer kleiner als in Methanol—Wasser-Gemischen ist. Dies stimmt mit den Unterschieden der Dielektrizitätskonstanten der Lösungen überein.

Wegen der reduzierenden Wirkung der Alkohole wollten wir die Frage untersuchen, ob in dem Ferri-Ferrocyanid-System eine Reduktion vor sich geht, welche natürlich den Wert des Redoxpotentials bedeutend beeinflussen könnte. Nach der Untersuchung der Standard-Redox-

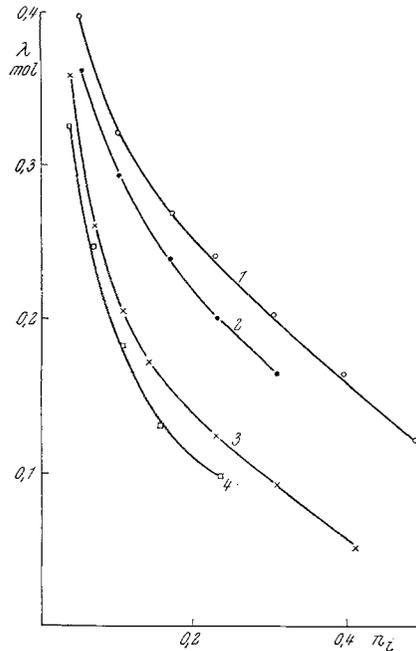
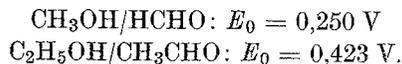


Abb. 3. Veränderungen der molaren Leitfähigkeit der $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ -Lösung bei verschiedenen Salzkonzentrationen, in Abhängigkeit von der Alkoholkonzentration. 1: Methanol—Wasser-Gemisch; Salzkonzentration: $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; 2: Methanol—Wasser-Gemisch; Salzkonzentration: $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; 3: Äthanol—Wasser-Gemisch; Salzkonzentration: $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; 4: Äthanol—Wasser-Gemisch; Salzkonzentration: $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l
[ox]: [red] = 1 : 1

potentiale des Methanols und Äthanol ergaben sich die folgenden Ergebnisse, die mit den Werten der Literatur gut übereinstimmen:



Vergleicht man diese Werte mit den Standard-Redoxpotentialwerten des Systems $K_4[Fe(CN)_6]$ — $K_3[Fe(CN)_6]$ (Abb. 1), die in Methanol—Wasser- und Äthanol—Wasser-Gemischen gemessen wurden, so ist klar, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen höchstens eine reduzierende Wirkung des Methanols in Frage kommen könnte. Um zu entscheiden, ob Methanol bei 25° C, innerhalb der Meßdauer, wirklich

reduziert, nahmen wir die Absorptionsspektren von $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sowie die ihres Gemisches mit dem Mol-Verhältnis 1 : 1 auf (s. Abb. 4).

Da sich in den Spektren der reduzierten und oxydierten Formen ein großer Unterschied bei 425 nm zeigt, wurde die Zeitabhängigkeit der Extinktion bei dieser Wellenlänge in den Alkohol—Wasser-Gemischen, die 60 Vol% Methanol bzw. Äthanol enthielten, aufgenommen.

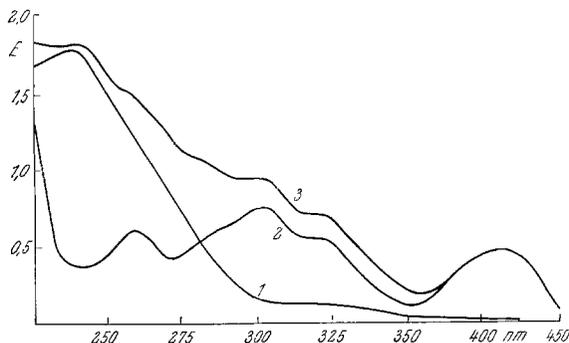


Abb. 4. Die Absorptionsspektren der Systeme $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bzw. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (im Verhältnis 1 : 1) in den verwendeten Lösungsmittelgemischen. 1: Das Spektrum von $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [$1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l] im Gemisch von 60% organisches Lösungsmittel + 40% Wasser; 2: Das Spektrum von $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [$1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l] im Gemisch von 60% organisches Lösungsmittel + 40% Wasser; 3: Das Spektrum von $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [$1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l] + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [$1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l] im Gemisch von 60% organisches Lösungsmittel und 40% Wasser. Vergleichslösung: das verwendete Lösungsmittelgemisch. Schichtdicke: 1 cm

Wie man sieht (Abb. 5), erfolgt während einer Dauer von 3 Stdn. keine wesentliche Veränderung in der Absorption. Demnach kann also die Reduktion, als ein — die Veränderung des Redoxpotentials hervorruferender — Faktor, auch im Falle des Methanols vernachlässigt werden.

Elektrochemisches Verhalten des $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Systems in Dioxan—Wasser-, THF—Wasser- und Aceton—Wasser-Gemischen

In Ergänzung unserer Erfahrungen, die wir bei den Alkohol—Wasser-Gemischen gemacht hatten, schien es notwendig, die Veränderung der Potentialwerte unseres Redoxsystems in solchen wäßrigen Gemischen zu untersuchen, deren organische Bestandteile nicht reduzieren und kleinere Dielektrizitätskonstanten als die Alkohole haben. Als Lösungsmittel, die diesen Bedingungen entsprechen, wurden Aceton ($D = 20,1$), Tetrahydrofuran ($D = 7,6$) und Dioxan ($D = 2,3$) gewählt.

Die maximale Konzentration des organischen Lösungsmittels war für das Dioxan—Wasser-Gemisch 60 Vol% (Molenbruch 0,24), für das Aceton—Wasser- und *THF*—Wasser-Gemisch je 70 Vol% (entsprechend Molenbruch 0,37 bzw. 0,34). Eine weitere Steigerung der Konzentration des organischen Lösungsmittels wurde durch die Abnahme der Löslichkeit der Salze begrenzt.

Wie bei den Redoxpotential-Messungen in den Alkohollösungen, wurden die Messungen auch hier bei 9 verschiedenen ox/red-Verhältnissen in 2 Serien ausgeführt, und es wurde das Mittel von 18 Messungen berechnet.

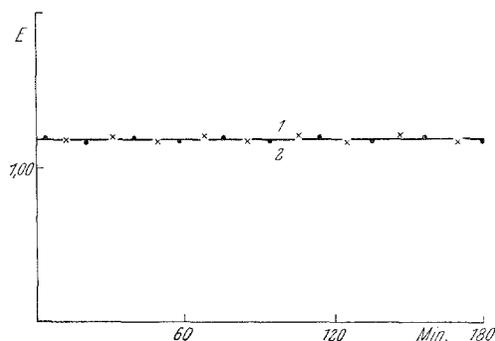


Abb. 5. Extinktionsveränderungen des $K_3[Fe(CN)_6]$ [$2,5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l] in Abhängigkeit von der Zeit, in Alkohol—Wasser-Gemischen. 1: 60% Methanol + 40% Wasser ($n_i = 0,401$); Salzkonzentration: $2,5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; 2: 60% Äthanol + 40% Wasser ($n_i = 0,315$); Salzkonzentration: $2,5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l; $\lambda = 425$ nm; Schichtdicke: 1 cm

Wie Abb. 6 zeigt, ist die Abnahme des Standard-Redox-Potentials mit der Erhöhung der Konzentration des organischen Lösungsmittels nur bei kleinen Konzentrationen (bis etwa Molenbruch 0,1) annähernd linear, eine weitere Abnahme kann bei 0,2—0,3 Molenbruchwerten kaum mehr festgestellt werden. In den *THF*—Wasser-Gemischen erweist sich der Redoxpotentialwert schon etwa von dem Molenbruch 0,15 *THF* ab praktisch konstant. Diese Erscheinung hängt wahrscheinlich mit der Donorzahl der organischen Lösungsmittel zusammen. Der sehr nützliche Donorzahlbegriff (oder Donizität) wurde in den letzten Jahren von Gutmann^{13–16} eingeführt. Von den verwendeten organischen Lösungsmitteln hat das *THF* die größte Donorzahl, deshalb ist eine ziemlich

¹³ V. Gutmann, *Chimia* **23**, 285 (1969).

¹⁴ V. Gutmann, *Angew. Chemie* **82**, 858 (1970).

¹⁵ V. Gutmann, *Allgem. und prakt. Chemie* **21**, 116 (1970).

¹⁶ V. Gutmann, *Chemie in unserer Zeit* **4**, 90 (1970); *Allgem. und prakt. Chem.* **21**, 289 (1970).

vollständige Umsolvatation der Ionen auch bei verhältnismäßig kleinem Molenbruchwert wahrscheinlich, was sich dann bei weiterer Steigerung der *THF*-Konzentration wesentlich nicht mehr verändert.

Mit der Zunahme des Molenbruchs des organischen Lösungsmittels nimmt die Löslichkeit der Salze bedeutend ab, besonders die Löslichkeits-

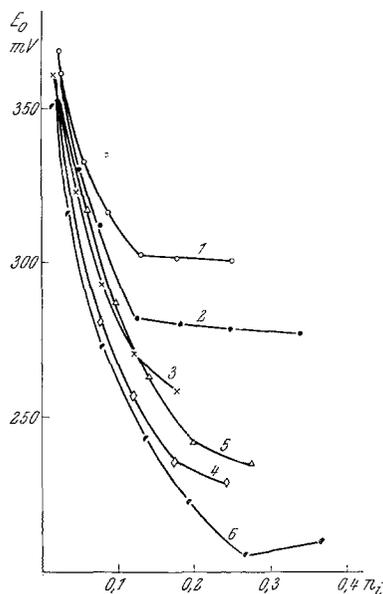


Abb. 6. Standardredoxpotential-Werte des $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ -Systems in verschiedenen Lösungsmittelgemischen in Abhängigkeit von der Konzentration des organischen Lösungsmittels. 1: *THF*—Wasser-Gemisch; Salzkonzentration: $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; 2: *THF*—Wasser-Gemisch; Salzkonzentration: $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; 3: Dioxan—Wasser-Gemisch; Salzkonzentration: $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; 4: Dioxan—Wasser-Gemisch; Salzkonzentration: $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; 5: Aceton—Wasser-Gemisch; Salzkonzentration: $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; 6: Aceton—Wasser-Gemisch; Salzkonzentration: $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l

kurve des $K_4[Fe(CN)_6]$ (s. Abb. 7) nähert sich oberhalb des Molenbruches 0,1 schnell sehr kleinen Werten. Auch diese Tatsache kann die Redoxpotentialwerte bei großen Konzentrationen des organischen Lösungsmittels bedeutend beeinflussen.

Wie das Redoxpotential nimmt die molare Leitfähigkeit der Lösungen mit der Steigerung der Konzentration des organischen Lösungsmittels bedeutend ab (s. Abb. 8).

Dies illustriert vor allem die Wirkung der Dielektrizitätskonstante des organischen Lösungsmittels, indem sich die größte Abnahme in den Dioxan-Gemischen (mit der kleinsten Dielektrizitätskonstante) zeigt (Kurve 5 und 6).

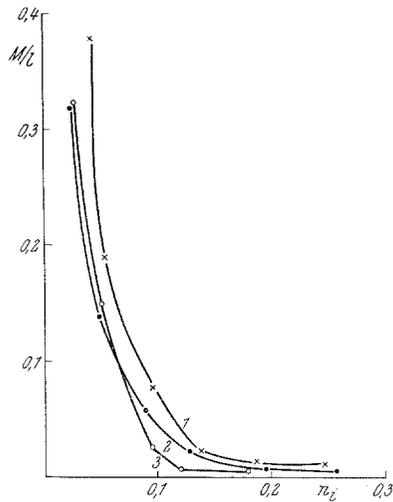


Abb. 7. Veränderung der Löslichkeit des $K_4[Fe(CN)_6]$ in verschiedenen Lösungsmittelgemischen in Abhängigkeit von der Konzentration des organischen Lösungsmittels. 1: Aceton—Wasser-Gemisch; 2: *THF*—Wasser-Gemisch; 3: Dioxan—Wasser-Gemisch

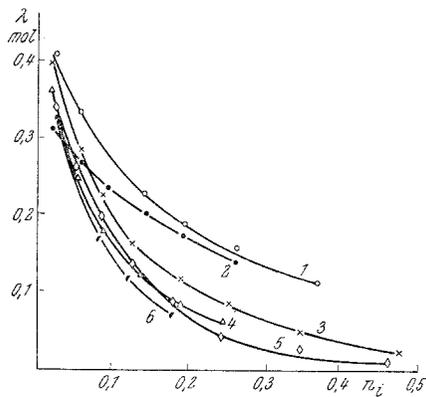


Abb. 8. Veränderungen der molaren Leitfähigkeit des $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ -Systems in verschiedenen Lösungsmittelgemischen, in Abhängigkeit von der Salz- und der Lösungsmittelkonzentration. $[ox]:[red] = 1:1$. 1: Aceton—Wasser-Gemisch; Salzkonzentration: $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; 2: Aceton—Wasser-Gemisch; Salzkonzentration: $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; 3: *THF*—Wasser-Gemisch; Salzkonzentration: $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; 4: *THF*—Wasser-Gemisch; Salzkonzentration: $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; 5: Dioxan—Wasser-Gemisch; Salzkonzentration: $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; 6: Dioxan—Wasser-Gemisch; Salzkonzentration: $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l

Wenn die molare Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Verdünnung dargestellt wird (s. Abb. 9), sieht man, daß sogar bei einer Verdünnung von 10^4 Liter/Mol eine weitere Zunahme der Leitfähigkeit beobachtet werden kann, was zugleich auch darauf hinweist, daß auch noch bei großen Verdünnungen keine vollständige Dissoziation zustande kommt.

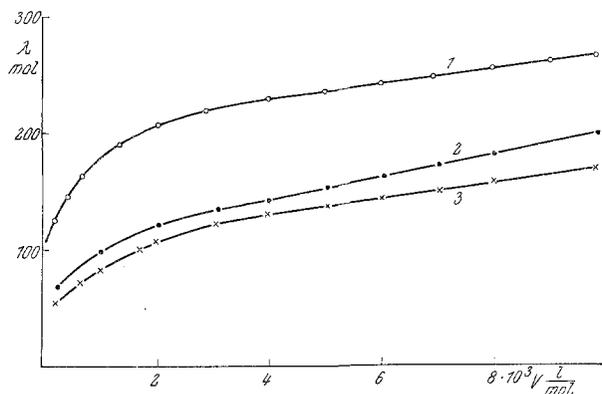


Abb. 9. Veränderungen der molaren Leitfähigkeit des Gemisches $K_4[Fe(CN)_6] + K_3[Fe(CN)_6]$ im Verhältnis 1 : 1 in verschiedenen Lösungsmittelgemischen in Abhängigkeit von der Verdünnung: 1: Aceton—Wasser-Gemisch ($n_i = 0,269$); 2: Dioxan—Wasser-Gemisch ($n_i = 0,240$); 3: THF—Wasser-Gemisch ($n_i = 0,250$)

Da bei den Messungen der Redoxpotentialwerte auch ein Diffusionspotential zwischen den Lösungsmischungen und der wäßrigen Lösung der Kalomelektrode auftreten kann, bestimmten wir seine Größe gesondert.

Es wurde das Potential zweier $0,1n$ -Kalomelektroden verglichen, von denen die eine auch $K_4[Fe(CN)_6] + K_3[Fe(CN)_6]$ im Molverhältnis 1 : 1 in der Gesamtkonzentration $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l in den Lösungsmittelgemischen verschiedener Zusammensetzung, die wir bei unseren Untersuchungen verwendeten, enthielt. Die Agar-Agar-Brücke zwischen den Elektroden wurde mit gesätt. bzw. halbgesätt. KCl beschickt.

Die Unterschiede zwischen den Elektrodenpotentialwerten, die auf dieser Weise gemessen wurden, sind auf die auftretende Diffusionspotentiale zurückzuführen. Unsere Messungen wiesen darauf hin, daß die elektromotorische Kraft der so zusammengestellten galvanischen Elemente innerhalb des Fehlerbereiches der Messung miteinander übereinstimmte. Daher ist es klar, daß das Diffusionspotential bei unseren Messungen keine wesentliche Rolle spielte und in erster Annäherung vernachlässigt werden kann.

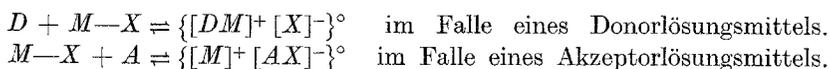
Diskussion der Ergebnisse

Im Laufe unserer Untersuchungen stellten wir fest, daß der Redoxpotentialwert von $K_4[Fe(CN)_6]$ — $K_3[Fe(CN)_6]$ in den verwendeten organischen Lösungsmittelgemischen mit der Zunahme der Molzahl des organischen Lösungsmittels in negative Richtung verschoben wird. Bei Gemischen kleiner Dielektrizitätskonstante (Gemische von Dioxan oder *THF* mit Wasser) nimmt das Redoxpotential kleine, konstante Werte an.

Eine mögliche Erklärung für die Abnahme des Redoxpotentials wäre, daß eine Redox-Wechselwirkung zwischen den Komponenten des untersuchten Redoxsystems und dem organischen Lösungsmittel auftritt. Diese Wechselwirkung würde das Redoxgleichgewicht in die beobachtete Richtung verschieben. Unsere spektrophotometrischen Untersuchungen bewiesen aber, daß sowohl das $K_4[Fe(CN)_6]$ als auch das $K_3[Fe(CN)_6]$ in den verwendeten Lösungsmittelgemischen sehr stabil sind, und daß Ferricyanid auch durch Methylalkohol — der das negativste Redoxpotential hat — unter den Versuchsbedingungen nicht reduziert wird.

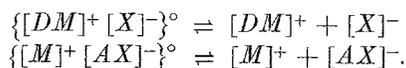
Da wir keine chemische Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und dem $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ -System fanden, ist anzunehmen, daß die dielektrische und Koordinationswirkung des Lösungsmittels die Ionisation bzw. Dissoziation der Redoxkomponenten in bedeutendem Maße beeinflußt, was die Veränderung des Redoxpotentials nach sich zieht. Die Veränderung, die in dem System durch die Wirkung der organischen Lösungsmittel auftritt, verfolgten wir auch mit Leitfähigkeitsuntersuchungen. Die Ergebnisse können folgenderweise ausgewertet werden.

Es ist bekannt, daß ein *MX*-Elektrolyt in einem organischen Lösungsmittel im ersten Schritt eine Ionisation erfährt, die zu einem Ionen-Assoziat führt. In allgemeiner Form kann dieser Vorgang nach *Gutmann*¹⁴ folgendermaßen geschrieben werden:



Die Wechselwirkung zwischen den Assoziaten ist um so größer, je größer die Donor- oder Akzeptorstärke des Lösungsmittels ist. Bei dem Schritt der Ionisation ist also die Koordinationseigenschaft des Lösungsmittels von großer Bedeutung.

Die Dissoziation des entstehenden Assoziats ist folgendermaßen zu schreiben:



Dieser Vorgang hängt vor allem von den dielektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels ab. Die Zunahme der Dielektrizitätskonstante verursacht die Zunahme der Dissoziation — und damit die der Leitfähigkeit der Lösungen. Im Falle des $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ -Systems können als Wirkung der organischen Lösungsmittel die folgenden Vorgänge angenommen werden. In einem Gemisch mit kleiner Konzentration des Lösungsmittels ($n_i \ll 0,1$) kommt vor allem die große Dielektrizitätskonstante des Wassers zur Geltung, das in der Solvathülle vorwiegend anwesend ist. Mit der Zunahme der Konzentration der organischen Lösungsmittelkomponente nimmt der Dissoziationsgrad der gelösten Salze entsprechend der Abnahme der Dielektrizitätskonstante ab; dementsprechend verläuft die Anfangsstrecke der Leitfähigkeitskurven (Abb. 3 und 8) nach Kurven, die die Veränderung der Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittelgemische beschreiben (Abb. 2).

Mit weiteren Zunahmen der Konzentration des organischen Lösungsmittels werden die Wassermoleküle in der Umgebung der Elektrolyte in immer größerem Maße gegen Moleküle der organischen Lösungsmittel ausgetauscht. Je größer die Donorzahl des Lösungsmittels ist, bei desto kleinerer Konzentration des organischen Lösungsmittels erfolgt die völlige Umsolvatation und desto größer ist die Stabilität der entstehenden Solvathülle. Wenn die Umsolvatation beendet ist, bringt eine Zunahme der Konzentration des organischen Lösungsmittels bzw. die weitere Abnahme der Dielektrizitätskonstante keine bedeutende Veränderung in den Dissoziationsverhältnissen mehr. Damit kann erklärt werden, daß der Redoxpotentialwert des $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ — der durch die Veränderung des Dissoziationsgrades in bedeutendem Maße beeinflusst wird — mit der Zunahme der Konzentration des organischen Lösungsmittels bedeutend abnimmt und im Falle eines Lösungsmittels mit großer Donorzahl (THF : Donorzahl = 20) schon bei kleinen Konzentrationen konstant wird.

Entsprechend unserer Interpretation der Versuchsergebnisse beeinflussen die Koordinationseigenschaften des Lösungsmittels das Redoxpotential der Redox-Systeme auch direkt. Es ist nämlich bekannt, daß das polarographische Halbwellenpotential der Metallionen um so mehr in die negative Richtung verschoben wird, je stabilere Komplexe mit dem Lösungsmittel gebildet werden, d. h. — auf ein gegebenes Metallion bezogen — je größer die Donorstärke des Lösungsmittels ist¹⁵.

Einen ähnlichen Zusammenhang finden wir zwischen dem Standard-Redox-Potential eines Redox-Systems und der Donorzahl des Lösungsmittels. Wenn ein Oxydationsmittel mit einem Donorlösungsmittel koordiniert wird, verändert sich die Dichte der Elektronenwolke um das Oxydationsmittel, weil das Lösungsmittel die Dichte der Elektronenwolke um das Oxydationsmittel erhöht und dadurch seine Oxydations-

kraft schwächt. Ähnlich nimmt, wenn zwischen dem donierenden Lösungsmittel und einem Reduktionsmittel eine Koordinationswechselwirkung zustande kommt, das Ionisationspotential des Reduktionsmittels ab, d. h. das Redoxpotential wird in Anwesenheit der Donorlösungsmittel gegen negative Werte verschoben.

Unsere Versuchsergebnisse stimmen mit den obigen Überlegungen völlig überein, und mit ihrer Hilfe können wir uns ein halbquantitatives Bild über die Donorstärke der verwendeten Lösungsmittel machen.

Die Arbeit fortsetzend, werden wir den Zusammenhang zwischen dem Redoxpotential bzw. der Donor-Akzeptor-Stärke der Lösungsmittel weiterhin untersuchen sowie die Frage, in welchem Maße die protonenhaltigen Lösungsmittel — außer den aprotischen dipolaren Lösungsmitteln — das Standardpotential des $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Redoxsystems verändern.