

## Elektrochemisches Verhalten von Redox-Systemen in Lösungsmittelgemischen, 2. Mitt.:

Das System  $K_4[Fe(CN)_6]$ — $K_3[Fe(CN)_6]$  in Fettsäure—Wasser-  
Gemischen

Von

P. Szarvas und I. Korondán

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

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 20. November 1972)

*The Electrochemical Behaviour of Redox Systems in Mixed Solvents, II.: The  $K_4[Fe(CN)_6]$ — $K_3[Fe(CN)_6]$  System in Fatty Acid—Water Mixtures*

The electrochemical behaviour of the  $K_4[Fe(CN)_6]$ — $K_3[Fe(CN)_6]$  system has been investigated in mixtures of water with formic, acetic, propionic and n-butyric acid, resp. The change of the redox potential, the conductivity and the dielectric constant has been studied. It has been proved that the change of the redox potential of the system at low acid concentration ( $n_s < 0.6-0.7$ ) is determined by the  $H^+$  concentration. Increasing the  $H^+$  concentration, the activity of the  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  decreases in a higher extent than the activity of  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ .

On the other hand, at high acid concentration the shift in the redox potential is influenced first of all by the anion solvating effect of the solvent. The solvation causes such a change in the structure, that the electron population of the solvent molecules around the  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  ions decreases, the acceptor strength of the solvent increases. It is well known that this process causes an increase in the redox potential.

Es wurden die elektrochemischen Eigenschaften des Redox-Systems  $K_4[Fe(CN)_6]$ — $K_3[Fe(CN)_6]$  in Ameisensäure—Wasser-, Essigsäure—Wasser-, Propionsäure—Wasser- und n-Buttersäure—Wasser-Gemischen untersucht. Die Veränderungen des Redoxpotentials, der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante wurden studiert.

Es wurde bewiesen, daß die Potentialveränderung des Redox-Systems bei kleiner Säurekonzentration ( $n_s < 0,6-0,7$ ) vor allem durch die Wasserstoffionen-Konzentration der Lösung bestimmt wird. Mit der Zunahme der  $H^+$ -Konzentration nimmt die Aktivität des  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  in größerem Maße ab als die des  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ .

Bei großer Säurekonzentration beeinflusst dagegen hauptsächlich die Anionsolvatation durch das Lösungsmittelgemisch die Verschiebung des Redoxpotentials. Die Solvatation ruft eine Strukturveränderung hervor, wodurch die Elektronenpopulation der Lösungsmittelmoleküle in der Nähe der Cyanoferrat-Ionen abnimmt, die Elektronen-Acceptor-Wirkung des Lösungsmittels wächst. Dieser Prozeß bewirkt in bekannter Weise die Zunahme des Redoxpotentials.

In unserer ersten Mitteilung<sup>1</sup> haben wir das elektrochemische Verhalten des Redox-Systems  $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$  in Gemischen von Wasser mit einigen dipolaren aprotischen Lösungsmitteln (Dioxan, Aceton, Tetrahydrofuran), außerdem mit Methanol und Äthanol untersucht. In der vorliegenden zweiten Mitteilung berichten wir über die Ergebnisse der Untersuchungen desselben Redox-Systems in Gemischen von Wasser mit protonenhaltigen organischen Lösungsmitteln (Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure). Wir wollten dabei die Rolle der Protonenaffinität des Lösungsmittelgemisches bei dem elektrochemischen Verhalten des Redox-Systems systematisch studieren.

In der Literatur sind zahlreiche Mitteilungen zu finden, deren Autoren den Zusammenhang zwischen dem Redoxpotential des Systems Hexacyanoferrat(II)—Hexacyanoferrat(III) und der Wasserstoffionen-Konzentration der wäßrigen Lösung untersucht haben<sup>2</sup>.

In den letzten Jahren bestimmten *Jordan* und *Ewing*<sup>3</sup> wiederholt — sich auf Arbeiten von *Kolthoff* bzw. *Kolthoff* und *Tomsiček*<sup>4</sup> stützend — die konsekutiven Dissoziationskonstanten von Hexacyanoferraten, mit deren Hilfe Kontrollmessungen und Rechnungen in bezug auf die Redoxpotentialwerte durchgeführt wurden.

*Eaton*, *Hanania* und seine Mitarb.<sup>5</sup> untersuchten das Hexacyanoferrat(II)/(III)-System vom thermodynamischen Aspekt aus und stellten einen quantitativen Zusammenhang zwischen dem pH-Wert, der Ionenstärke der wäßrigen Lösungen und dem Redoxpotential fest.

*Mohai* und *Papp*<sup>6</sup> studierten das Redoxpotential des Wasserstoff—Hexacyanoferrat(II)/(III)-Systems in Abhängigkeit von Salzkonzentration, pH bzw. Temperatur. Sie bestimmten die Dissoziationsverhältnisse der protonierten Verbindungen und das Standard-Redox-Potential.

Im Mittelpunkt unserer Untersuchungen stand die Frage, ob das im Carbonsäure—Wasser-Gemisch gemessene Redoxpotential in erster Linie durch die  $H^+$ -Konzentration bestimmt wird oder ob man auch andere — in wäßriger Lösung nicht auftretende — Einflüsse beachten muß.

### Experimenteller Teil

Das Redoxpotential und die pH-Werte der Lösungen wurden mit einem *Radelkis*-Präzisions-pH-Meter (OP-205) bestimmt. Als Indikatorelektrode wurde bei der Potentialmessung eine glatte Pt-Elektrode, bei der pH-Mes-

sung eine Glaselektrode (Type Radiometer G-200-B), als Vergleichselektrode die 0,1*n*- und 1,0*n*-Kalomelektrode angewendet. Die Agar—Agar-Salzbrücke wurde immer mit dem entsprechenden Lösungsmittelgemisch bereitet. Das pH-Meter wurde mit  $c = 0,050m$ -KH-phthalat-Lösung als Standard geeicht, deren pH-Wert bei 25 °C mit  $4,008 \pm 0,003$  angenommen wurde<sup>7</sup>.

Die Leitfähigkeit der Lösungen wurde mit Hilfe eines Konduktometers vom Typ Metrohm E 182 und eines Leitfähigkeitsgefäßes mit platinieren Pt-Elektroden (Kapazität  $0,69 \text{ cm}^{-1}$ ) bestimmt. Vor der Messung wurde

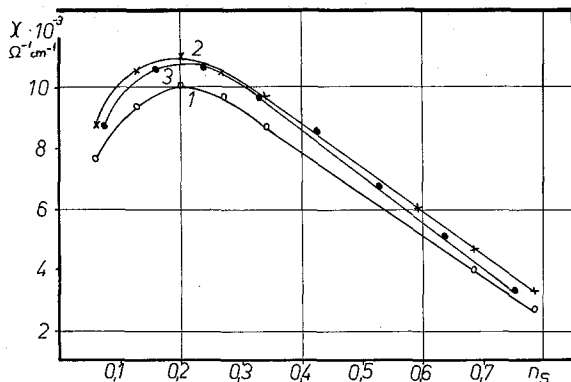


Abb. 1. Veränderung der spezif. Leitfähigkeit des Systems  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  in Ameisensäure—Wasser-Gemisch in Abhängigkeit von der Konzentration der Ameisensäure ( $n_s = \text{Molenbruch der Säure}$ ) 1. Ameisensäure—Wasser-Gemisch, 2.  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  Gesamtkonzentration:  $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ , 3.  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  Gesamtkonzentration:  $c = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$

$\text{O}_2$ -freies  $\text{N}_2$ -Gas durch die Lösung — zwecks Entfernung des gelösten Sauerstoffes — geleitet.

Das  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  (Chinoïn, p. a.) und das  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (Merek, p. a.) wurden durch mehrfache Umkristallisationen gereinigt und ihre Reinheit nach der de-Haën-Methode kontrolliert<sup>8</sup>. Ameisensäure: p. a. V.E.B. Laborchemie; Essigsäure: p. a. Reanal; Propionsäure: p. a. V.E.B. Laborchemie; n-Buttersäure: p. a. Reanal.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden den Literaturangaben entsprechend gereinigt<sup>9</sup> und ihre Konzentration acidimetrisch bestimmt. Ihr Wassergehalt wurde bei der Bereitung der Lösungen berücksichtigt.

#### Leitfähigkeitsmessungen

Es wurde die spezif. Leitfähigkeit der  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung von  $5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$  bzw.  $2 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$  Gesamtkonzentration untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen Abb. 1—4.

Wie ersichtlich, weicht die spezif. Leitfähigkeit der Hexacyanoferrat-Lösungen von der der reinen Lösungsmittelgemische — erwartungsgemäß — nicht wesentlich ab. Die Veränderung der Leitfähigkeit wird nämlich im dipolaren aprotischen Lösungsmittel durch die Dielektrizitätskonstante und

die koordinativen Eigenschaften des Mediums bestimmt, in den Fettsäure—Wasser-Gemischen hängt sie aber in erster Linie vom protolytischen Gleichgewicht des Lösungsmittels ab.

### Redoxpotentialmessungen

Die Messungen wurden den in der ersten Mitt. beschriebenen entsprechend durchgeführt<sup>1</sup>. Die gesamte Salzkonzentration der Lösungen war wieder  $2,0 \cdot 10^{-3}$  Mol/l bzw.  $5,0 \cdot 10^{-3}$  Mol/l. Das Molverhältnis des Redox-

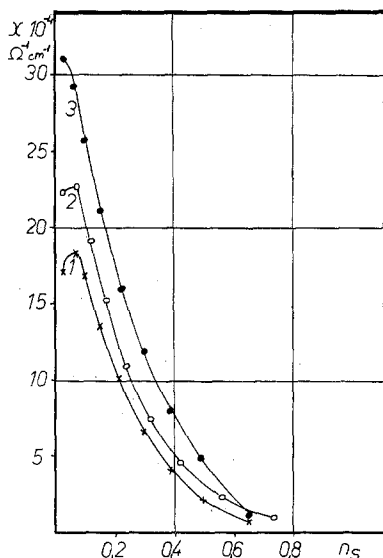


Abb. 2. Veränderung der spezif. Leitfähigkeit des Systems  $K_4[Fe(CN)_6]$ — $K_3[Fe(CN)_6]$  in Essigsäure—Wasser-Gemisch in Abhängigkeit von der Konzentration der Essigsäure. 1. Essigsäure—Wasser-Gemisch, 2.  $K_4[Fe(CN)_6]$ — $K_3[Fe(CN)_6]$  Gesamtkonzentration:  $c = 2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, 3.  $K_4[Fe(CN)_6]$ — $K_3[Fe(CN)_6]$  Gesamtkonzentration:  $c = 5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l

salzpaars wurde systematisch verändert. Aus den gemessenen Potentialwerten wurde mit Hilfe der Nernstschen Gleichung das Redox-Standard-Potential, bez. auf die *n*-H-Elektrode, berechnet. Da sich die Hexacyanoferrate in stark saurem Medium ziemlich schnell zersetzen (die Lösungen färben sich binnen 1 Stde. blau) und ihre Zersetzung durch Ultraviolettstrahlung katalysiert wird, wurden die Messungen in einem Thermostatgefäß unter Lichtausschluß durchgeführt.

In Abb. 5 wurde das gemessene Redoxpotential in Abhängigkeit vom Molenbruch der Säurekomponente des Lösungsmittelgemisches angegeben. Die den einzelnen Meßpunkten entsprechenden Werte wurden aus dem Durchschnitt von sechs Meßdaten berechnet. Aus der Abbildung kann man folgendes ablesen:

Die Redoxpotentialwerte nehmen mit der Zunahme der Säurekonzentration zu. Bei mittlerer Säurekonzentration ist diese Veränderung linear.

Bei größeren Säurekonzentrationen findet man aber Abweichungen von der Linearität, und zwar bei der Ameisensäure nach positiveren Potentialwerten, bei der Essigsäure in entgegengesetzter Richtung. Bei den höheren Fettsäuren kann eine entsprechend große Konzentration ( $n_s > 0,5$ ) aus Gründen der beschränkten Löslichkeit nicht erreicht werden.

Die Reihenfolge der Kurven entspricht den Unterschieden in den Aciditätskonstanten der Fettsäuren. Im Falle gleichen Lösungsmittelgemisches werden die Redoxpotentiale durch die Zunahme der Salzkonzentration nach positiveren Werten verschoben.

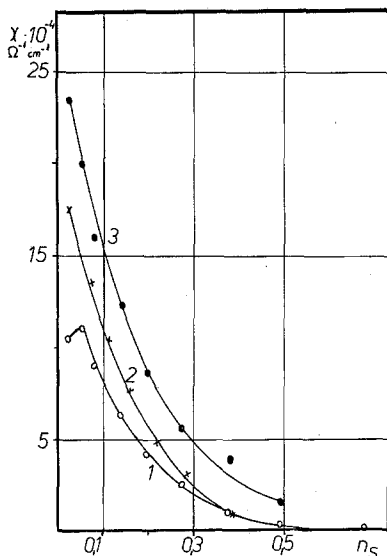


Abb. 3. Veränderung der spezif. Leitfähigkeit des Systems  $K_4[Fe(CN)_6]$ — $K_3[Fe(CN)_6]$  in Propionsäure—Wasser-Gemisch in Abhängigkeit von der Konzentration der Propionsäure. 1. Propionsäure—Wasser-Gemisch.

2.  $K_4[Fe(CN)_6]$ — $K_3[Fe(CN)_6]$  Gesamtkonzentration:  $c = 2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l,

3.  $K_4[Fe(CN)_6]$ — $K_3[Fe(CN)_6]$  Gesamtkonzentration:  $c = 5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l

Um die Ursachen der Redoxpotential-Veränderungen möglichst ausführlich kennenzulernen, führten wir noch die folgenden Untersuchungen durch.

Es wurde die Veränderung des Redoxpotentials in den verschiedenen Lösungsmittelgemischen in Abhängigkeit von den pH-Werten gemessen.

Zum Vergleich wurde das Redoxpotential des Systems  $K_4[Fe(CN)_6]$ / $K_3[Fe(CN)_6]$  (Gesamtkonzentrationen  $5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l bzw.  $2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l) auch in einer wäßrigen Lösung bestimmt, deren  $H^+$ -Konzentration mit Perchlorsäure auf die entsprechenden Werte eingestellt wurde. Die Ergebnisse veranschaulicht Abb. 6.

Bei kleineren Konzentrationen an organischer Säure entspricht der Ablauf der Redoxpotential/pH-Kurven ungefähr den im Perchlorsäure-Medium gemessenen  $E_0/pH$ -Kurven. Wenn aber die Konzentration der

organischen Säure einen gewissen „Grenzwert“ überschreitet, nimmt das Redoxpotential exponentiell zu. Dieser Grenzwert tritt bei um so kleinerer Säurekonzentration auf, je größer die in Wasser gemessene Dissoziationskonstante dieser organischen Säure ist.

Wir haben es zur Klärung der in der Lösung ablaufenden Assoziations- bzw. Dissoziationsprozesse für nötig gehalten, auch die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittelgemisches in Abhängigkeit von der Konzentrationsveränderung der Säurekomponente anzugeben. Die Ergebnisse gehen aus Abb. 7 hervor.

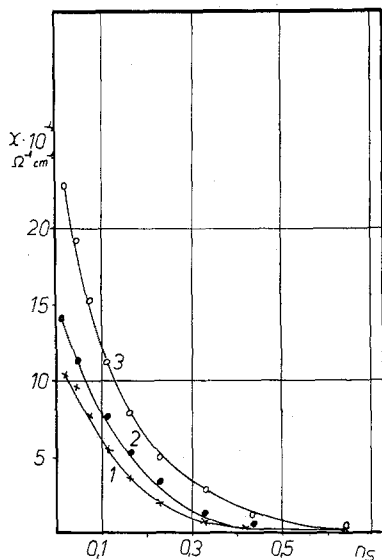


Abb. 4. Veränderung der spezif. Leitfähigkeit des Systems  $K_4[Fe(CN)_6]$ — $K_3[Fe(CN)_6]$  in n-Buttersäure—Wasser-Gemisch in Abhängigkeit von der Konzentration der n-Buttersäure. 1. n-Buttersäure—Wasser-Gemisch, 2.  $K_4[Fe(CN)_6]$ — $K_3[Fe(CN)_6]$  Gesamtkonzentration:  $c = 2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, 3.  $K_4[Fe(CN)_6]$ — $K_3[Fe(CN)_6]$  Gesamtkonzentration:  $c = 5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l

Wie man sieht, zeigt die Dielektrizitätskonstante des Ameisensäure—Wasser-Gemisches eine geringe Abnahme im Vergleich zu reinem Wasser; die Dielektrizitätskonstante der anderen Carbonsäure—Wasser-Gemische nimmt dagegen mit der Zunahme des Molenbruches der Säuren stark ab.

Die Genauigkeit unserer Messungen könnte auch durch das Diffusionspotential der Grenzfläche zwischen dem Lösungsgemisch und der wäßrigen Lösung der Kalomelektrode beeinflusst werden. Den Literaturdaten nach ist nämlich der Wert des Diffusionspotentials besonders in saurem bzw. basischem Medium von Bedeutung<sup>10</sup>. Seine Größe wurde ebenso wie im ersten Teil der Arbeit (1, u. zw. S. 1604) durch gesonderte Messungen bestimmt. Unsere Versuche zeigten, daß der auftretende Diffusionspotentialwert maximal 4—6 mV war, der die Genauigkeit der Potentialmessung nicht wesentlich überschritt.

## Diskussion

Auf Grund unserer Untersuchungen stellen wir fest, daß der Redoxpotentialwert des  $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ -Systems in den untersuchten Fettsäure—Wasser-Gemischen mit der Zunahme der Konzentration der Fettsäuren in positive Richtung verschoben wird. Die Veränderung der

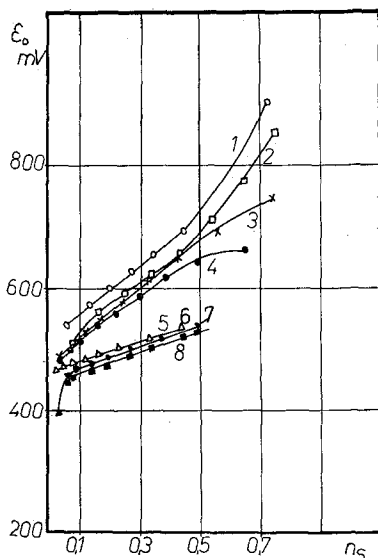


Abb. 5. Veränderung des Redoxpotentials von dem System  $K_4[Fe(CN)_6]$ — $K_3[Fe(CN)_6]$  in verschiedenen Lösungsmittelgemischen in Abhängigkeit von der Konzentration der org. Säure. 1. Ameisensäure—Wasser-Gemisch; Gesamtkonzentration:  $c = 5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, 2. Ameisensäure—Wasser-Gemisch; Gesamtkonzentration:  $c = 2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, 3. Essigsäure—Wasser-Gemisch, Gesamtkonzentration:  $c = 5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, 4. Essigsäure—Wasser-Gemisch; Gesamtkonzentration:  $c = 2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, 5. n-Buttersäure—Wasser-Gemisch; Gesamtkonzentration:  $c = 5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, 6. n-Buttersäure—Wasser-Gemisch; Gesamtkonzentration:  $c = 2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, 7. Propionsäure—Wasser-Gemisch; Gesamtkonzentration:  $c = 5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, 8. Propionsäure—Wasser-Gemisch; Gesamtkonzentration:  $c = 2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l

Reihenfolge und die Richtungstangente der Kurven entspricht den im wäßrigen Medium gemessenen Aciditätskonstanten der Säurekomponenten der Lösungsmittelgemische. Diese Tatsache beweist, daß man im Falle eines eine Protonendonor-Komponente enthaltenden Lösungsmittelgemisches drei Faktoren beachten muß, die das Redoxpotential beeinflussen:

1. Die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittelgemisches bzw. die Dissoziationskonstanten der Fettsäuren.

2. Die Elektronenpaar-Donor-(EPD) bzw. Elektronenpaar-Acceptor-(EPA)-Eigenschaften der Komponenten des Lösungsmittelgemisches.
3. Die Proton-Donorstärke der Säurekomponente.

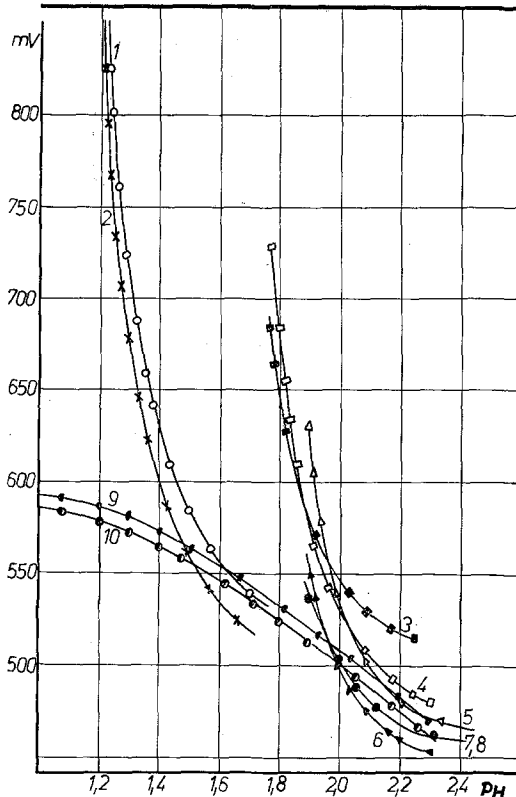


Abb. 6. Veränderung des Redoxpotentials von dem System  $K_4[Fe(CN)_6]$ — $K_3[Fe(CN)_6]$  in verschiedenen Lösungsmittelgemischen in Abhängigkeit von den pH-Werten der Lösungen. 1. Ameisensäure—Wasser-Gemisch; Gesamtkonzentration:  $c = 5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, 2. Ameisensäure—Wasser-Gemisch; Gesamtkonzentration:  $c = 2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, 3. Essigsäure—Wasser-Gemisch; Gesamtkonzentration:  $c = 5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, 4. Essigsäure—Wasser-Gemisch; Gesamtkonzentration:  $c = 2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, 5. Propionsäure—Wasser-Gemisch; Gesamtkonzentration:  $c = 5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, 6. Propionsäure—Wasser-Gemisch; Gesamtkonzentration:  $c = 2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, 7. n-Buttersäure—Wasser-Gemisch; Gesamtkonzentration:  $c = 5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, 8. n-Buttersäure—Wasser-Gemisch; Gesamtkonzentration:  $c = 2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, 9. Perchlorsäure—Wasser-Gemisch; Gesamtkonzentration:  $c = 5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, 10. Perchlorsäure—Wasser-Gemisch; Gesamtkonzentration:  $c = 2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l

Im ersten Schritt wollten wir die Frage klären, welcher Faktor die in der Lösung herrschenden Assoziations- bzw. Dissoziationsverhältnisse,



d. h. die Bildung der Ionenpaare und ihre Dissoziation überwiegend beeinflußt. Unsere Leitfähigkeitsuntersuchungen zeigen, daß in dem Lösungsmittelgemisch gelöstes  $K_4[Fe(CN)_6] + K_3[Fe(CN)_6]$  die dem protolytischen Gleichgewicht des Lösungsmittels entsprechenden Leitfähigkeitswerte nur in geringem Maße erhöhte. Diese Zunahme kann mit den in die Lösung tretenden  $K^+$ -Ionen erklärt werden, die bei der Dissoziation der Cyanoferrate frei werden. Aus den Leitfähigkeitskurven ist auch abzulesen, daß die Säuren mit kleinem  $K_s$ -Wert schon in ver-

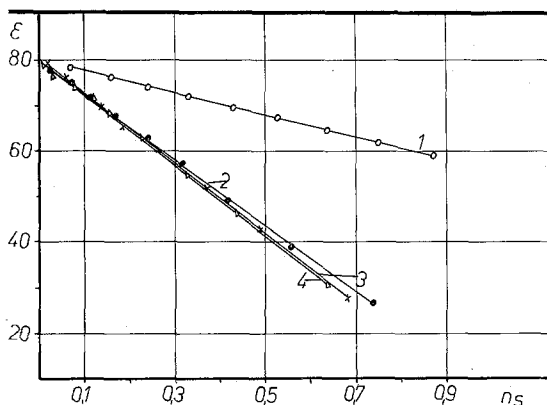


Abb. 7. Veränderung der Dielektrizitätskonstante in organischem Lösungsmittel—Wasser-Gemisch in Abhängigkeit von der Konzentration der Fettsäuren. 1. Ameisensäure—Wasser-Gemisch, 2. Essigsäure—Wasser-Gemisch, 3. Propionsäure—Wasser-Gemisch, 4. n-Buttersäure—Wasser-Gemisch

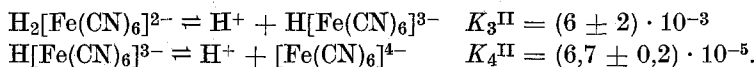
hältnismäßig verdünnter Lösung in protischer Form anwesend sind, im weiteren wird also die Bildung bzw. die Dissoziation der Ionen-Assoziat durch die Veränderung der Dielektrizitätskonstante des Gemisches bestimmt.

Da die einzelnen Lösungsmittelgemische (in Abhängigkeit von den Aciditätskonstanten der Säurekomponente) bei gleichen Molenbruchwerten verschiedene Wasserstoffionen-Konzentrationen haben, bekommen wir ein genaueres Bild über die Veränderung des Redoxpotentials, wenn wir es in Abhängigkeit vom pH der Lösung untersuchen. Jede Kurve der so gewonnenen Kurvenschar (Abb. 7) kann in zwei Strecken geteilt werden: Bei kleiner  $H^+$ -Konzentration entspricht der Ablauf der Kurven der Veränderung des Redoxpotentials von  $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$  in jener wäßrigen Lösung, deren pH mit Perchlorsäure eingestellt wurde. Wenn der pH der Lösung unter einen bestimmten Wert sinkt, zeigt das Redoxpotential eine exponentielle Zunahme. Dieser pH-Wert ist in den verschiedenen Fettsäure—Wasser-Gemischen ver-

schieden. Die Veränderung tritt bei um so größerem pH-Wert auf, je kleiner die Aciditätskonstante der Fettsäure ist.

Es bedeutet keine besondere Schwierigkeit, die dem größeren pH-Wert entsprechende Redoxpotential-Veränderung zu erklären: Aus der Literatur ist bekannt<sup>3</sup>, daß in dem auch von uns studierten pH-Bereich (pH = 1,0—2,5) das Hexacyanoferrat(II) hauptsächlich in der Anionform  $\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$  in der Lösung anwesend ist.

Es wurden die Dissoziationskonstanten festgestellt, die den folgenden Gleichgewichten entsprechen:



Für die  $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Protonisierungskonstanten ist aber die folgende Ungleichheitsreihe gültig:  $K_1^{\text{III}} > K_2^{\text{III}} > K_3^{\text{III}} > 0,1$ . Es ist also offensichtlich, daß in dem von uns studierten pH-Bereich (1,0—2,5 pH) die Dissoziation des  $\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$  mit der Zunahme der Wasserstoffionen-Konzentration der Lösung in großem Maße zurückgedrängt wird, es nimmt also auch die Ionenaktivität des  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ab.

Das formale Redoxpotential des Redox-Systems  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  kann nach der *Nernstschen* Gleichung folgenderweise geschrieben werden:

$$E = E_0 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \cdot f(\text{III})}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \cdot f(\text{II})},$$

wo  $f(\text{III})$  und  $f(\text{II})$  die Aktivitätskoeffizienten von  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  bzw.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  sind. Diese Gleichung erklärt den experimentellen Befund, daß im gleichen Lösungsmittelgemisch das Redoxpotential des Systems mit größerer Gesamtkonzentration einen positiveren Wert hat: Zunahme der Gesamtkonzentration bedeutet nämlich die Zunahme der Ionenstärke, was die Zunahme des Verhältnisses der Aktivitätskoeffizienten  $\frac{f(\text{III})}{f(\text{II})}$  mit sich bringt<sup>4</sup>. Uns auf die Ergebnisse von *Kolthoff* und *Tomsiček*<sup>4</sup>

bzw. *Jordan* und *Ewing*<sup>3</sup> stützend, haben wir Kontrollrechnungen für das formale Redoxpotential durchgeführt und festgestellt, daß die berechneten und die durch Versuche bestimmten Redoxpotentialwerte eine gute Übereinstimmung zeigen.

Der Abschnitt der Redoxpotentialkurve, der einen exponentiellen Anstieg zeigt, kann aber auf Grund der thermodynamischen Gleichgewichtsverhältnisse nicht interpretiert werden. Über diesen Abschnitt bekommen wir erst eine Aufklärung, wenn wir auch die Koordinationsverhältnisse der Komponenten bzw. die Struktur der Lösungen studieren<sup>11</sup>.

Zur Erklärung der Redoxpotentialveränderung in den verschiedenen Lösungsmittelgemischen (s. auch die erste Mitteilung<sup>1</sup>) kann man noch folgendes sagen\*.

Die Verschiebung des Redoxpotentials des Redoxpaares  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^-$  zu negativeren Potentialwerten durch Zusatz organischer Lösungsmittel beruht auf der Verringerung der Hydratation der Komplexionen über Wasserstoffbrückenbindungen. In beiden Komplexionen haben die Stickstoffatome schwache *EPD*-Eigenschaften, welche im Eisen(II)-Komplex stärker sind als im Eisen(III)-Komplex. [Eisen(III) ist ein stärkerer *EPA* als Eisen(II), zieht also die Elektronen der Ligandengruppen stärker an.] Die Basizität am Stickstoffatom wird hiedurch verringert, daher erfolgt die Hydratation der als *EPA* fungierenden Wassermoleküle  $\text{Fe} \leftarrow \text{C} \equiv \text{N} \leftarrow \text{H}$  stärker an die reduzierte als an die oxidierte Form. Die Struktur des Wassers wird durch Zusatz organischer Lösungsmittel entscheidend gestört und die *EPA*-Eigenschaften des Wassers entsprechend verringert. Die Verdrängung des koordinierten Wassers aus der äußeren Koordinationssphäre erfolgt um so leichter, je größer die Donizität der Lösungsmittelmoleküle ist, je größer ihre Konzentration ist und je mehr die Struktur des nicht koordinierten Wassers zerstört wird. Hiedurch werden beide Komplexionen der Hydrathüllen beraubt, die oxidierte Form leichter als die reduzierte Form. Die Verhältnisse werden nach dem vollständigen Abbau der Hydrathülle verändert. Beim vollständigen Abbau der Hydrathüllen ist die reduzierte Form in ihrer Stabilität stärker geschwächt worden als die oxidierte Form. Sie wirkt daher dehydratisiert stärker als *ED*; das Redoxpotential verschiebt sich zu positiveren Werten, und zwar in dem Maße, in welchem die Hydratation vermindert wird.

In entgegengesetzter Richtung wirken der wäßrigen Lösung zugesetzte Säuren. Hier werden in der äußeren Koordinationssphäre Wassermoleküle durch Säuremoleküle ersetzt, welche um so stärker Wasserstoffbrückenbindungen bilden können, je größer ihre  $K_s$ -Werte sind. Wieder erfolgt der Angriff der als *EPA* fungierenden Säuren stärker an die reduzierte Form als an die oxidierte. Die reduzierte Form wird daher stärker stabilisiert als die oxidierte. Sie wird in ihrer *ED*-Eigenschaft stärker geschwächt als die *EA*-Eigenschaften der oxidierten Form gefördert werden, d. h. es erfolgt die Verschiebung von Redoxpotentialen zu positiveren Werten. In hochkonzentrierter Lösung wird dieser Effekt besonders stark, weil die früher dominierende Struktur des Wassers zerstört wird und an ihre Stelle die Dominanz der Struktur der Carbonsäuren tritt.

\* Privatmitteilung von Prof. Dr. V. Gutmann (Techn. Hochschule, Wien).

## Literatur

- <sup>1</sup> P. Szarvas und I. Korondán, *Mh. Chem.* **102**, 1953 (1971).
- <sup>2</sup> C. Fredenhagen, *Z. anorg. Chem.* **29**, 396 (1902); E. Müller, *Z. physik. Chem.* **88**, 46 (1914); *Z. anorg. allg. Chem.* **135**, 265 (1924); I. M. Kolthoff, *Pharm. Weekbl.* **56**, 1618 (1919); **59**, 66 (1922); *Chem. Weekbl.* **16**, 1406 (1919); *Z. anorg. allg. Chem.* **110**, 143 (1920); D. Bézier, *Bull. Soc. Chim. France* [5] **11**, 48 (1944); *Ann. Chim.* **20**, 161 (1945); Y. Nishimura, *J. Kyoto prefect. med. Univ.* **60**, 1077 (1956); J. Brigando, *C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci.* **208**, 197 (1939).
- <sup>3</sup> J. Jordan und G. J. Ewing, *Inorg. Chem.* **1** 587 (1962).
- <sup>4</sup> I. M. Kolthoff und W. J. Tomsíček, *J. Phys. Chem.* **39**, 945, 955 (1935).
- <sup>5</sup> G. I. H. Hania, D. H. Irwine, W. A. Eaton und P. George, *J. Phys. Chem.* **71**, 2022 (1967).
- <sup>6</sup> B. Mohai, S. Papp und M. Sándor, *Veszprémi Vegyipari Egyetem Közleményei* **8**, 107 (1964); B. Mohai und S. Papp, *ibid.* **8**, 133 (1964).
- <sup>7</sup> D. I. Hitchcock, *Natl. Bur. Stand. Circ.* **524** (1953), p. 205.
- <sup>8</sup> G. O. Müller, *Praktikum der quant. Chem. Analyse*. Leipzig: Hirzel. 1951.
- <sup>9</sup> A. Weissberger, *Organic Solvents*. New York: Interscience. 1955.
- <sup>10</sup> Ullmann, *Encyclopädie der technischen Chemie* II/1, S. 591. München-Berlin: Urban und Schwarzenberg 1961.
- <sup>11</sup> V. Gutmann, *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*. Wien-New York: Springer. 1968; *Chemische Funktionslehre*. Wien-New York: Springer. 1971; D. Hadži und H. W. Thompson, *Hydrogen Bonding*. New York-London: Pergamon Press. 1959.