

Elektroreduktion von 4,5-Dibrom-2,7-dinitrofluorescein an der tropfenden Quecksilberelektrode in wäßrigen Lösungen und in Wasser—Alkoholgemischen verschiedener pH-Werte

Mohamed M. Ghoneim

Department of Chemistry, Faculty of Science,
University of Tanta, Egypt

*(Eingegangen 22. November 1976;
in endgültiger Form 3. Oktober 1977)*

Electro-Reduction of 4,5-Dibromo-2,7-dinitro-fluorescein in Aqueous Solutions and Aqueous Alcohol Mixtures of Different pH's at the Dropping Mercury Electrode

The polarographic reduction of 4,5-dibromo-2,7-dinitro-fluorescein (eosin bluish) at the dropping mercury electrode is investigated in buffered aqueous solutions as well as in water—methanol or —ethanol mixtures of different pH values. In aqueous solutions of low pH's 5–7 a small wave appears at the tail of the polarogram, which is attributed to the adsorption of the reduced form of eosin bluish. The results revealed that the furan ring is completely reduced at all pH's. The pyrone ring is partially reduced whereas the nitro groups are not involved in the electrode reaction. The kinetics of the electrode reaction are discussed.

Einleitung

Das polarographische Verhalten von Fluorescein und einigen seiner Derivate war Gegenstand unseres Interesses^{1–6}. Die Ergebnisse zeigten, daß das Verhalten dieser Derivate in den meisten Fällen, insbesondere in alkalischen Medien, dem des Fluoresceins ähnlich ist. Bei einigen Verbindungen zeigt sich jedoch infolge Adsorption der elektroaktiven Species ein sehr kompliziertes Verhalten^{1,4}.

In der vorliegenden Arbeit wird über die polarographische Reduktion von 4,5-Dibrom-2,7-dinitrofluorescein (Eosin bläulich) in wäßr. Lösungen und Wasser—Alkoholgemischen verschiedener pH-Werte berichtet. Die Hinderung der Adsorption des Depolarisationsmoleküls an der Elektrodenoberfläche in Gegenwart von Alkoholen kann zu schlüssigen Beweisen bezüglich des Reduktionsprozesses führen.

Experimentelles

Lösung

1. 0,01*M*-Lösung von Eosin bläulich (Dinatriumsalz von B.D.H.-Qualität), auch 0,01*M* in bezug auf NaOH.

2. Wäßr. Pufferlösungen, hergestellt nach Britton⁷.

3. Wasser—Alkoholgemische verschiedener pH-Werte.

Es kamen dieselbe Vorrichtung und dasselbe Arbeitsverfahren, wie früher^{1,4,5} zur Anwendung. Die Elektrodencharakteristika waren: $m = 1,973 \text{ mg sec}^{-1}$ und $t = 4,7 \text{ sec/Tropfen}$.

Ergebnisse und Diskussion

Eosin bläulich ist in wäßr. Pufferlösungen von pH-Werten < 5 etwas löslich, aber die Löslichkeit nimmt in Gegenwart von Alkohol zu. Deshalb wurden Polarogramme bei niedrigen pH-Werten nur in Medien mit hohem Alkoholgehalt aufgenommen.

A. Verhalten in wäßrigen, gepufferten Medien (Abb. 1)

Das in einer Lösung von $\text{pH} \approx 5,0$ erhaltene Polarogramm besteht aus drei Reduktionswellen, zusätzlich zu einer kleinen Vorwelle mit schlecht definierem Plateau, die den Potentialbereich von $-0,5$ bis $-0,75 \text{ V}$ (gegen die gesätt. Kalomel-elektrode) einnimmt. Bei $\text{pH} \approx 6$ weist das Polarogramm vier Reduktionswellen auf. Das Auftreten der vierten Welle wird bei $\text{pH} \approx 5$ wahrscheinlich durch die frühzeitige Wasserstoffentwicklung verhindert. Die Untersuchung der Wellen ergab, daß die Vorwelle eine Adsorptionswelle ist. Die ersten und zweiten Wellen entsprechen der Reduktion des Furanringes der adsorbierten bzw. der nicht-adsorbierten Moleküle, während die dritte und vierte Welle der Reduktion des Pyronringes derselben Moleküle entspricht⁴.

Bei Erhöhung des pH-Wertes nimmt die Größe der Adsorptionswelle ab, bis sie bei dem pH-Wert 7,0 vollkommen verschwindet. Gleichzeitig nimmt die Höhe der ersten Welle ab und diese verschiebt sich nach negativerem Potential, während die zweite Welle an Höhe zunimmt und sich nach weniger negativem Potential verschiebt, bis beide Wellen bei $\text{pH} \approx 7,0$ eine einzige Welle bilden. Die dritte und vierte Welle verwandeln sich bei $\text{pH} > 9,0$ in eine einzige Welle von negativerem Potential, als das der beiden Wellen bei niedrigeren pH-Werten, d. h. das Polarogramm besteht aus zwei Wellen. Bei dem Vergleich der Höhe der ersten Welle in einem Medium von $\text{pH} \geq 10,0$ mit der Höhe bei $\text{pH} 7-8$ erkennt man, daß die Welle bei dem Übergang vom neutralen zum alkalischen Medium etwa die Hälfte ihrer Höhe verliert, während andererseits die zweite Welle etwa doppelt so hoch wird als die erste (Tab. 1).

B. Verhalten in Gegenwart von Alkoholen (Abb. 2)

Die in Medien mit Gehalten von $\approx 35 \text{ Gew} \% \text{ MeOH}$ oder EtOH erhaltenen Polarogramme sind mit den in wäßr. Medien erhaltenen vergleichbar, jedoch ist die Adsorptionswelle sehr rudimentär. Andererseits erfolgt die Reduktion des Pyronringes nur über eine Welle, so daß das Polarogramm bei $\text{pH} \leq 7$ nur aus drei Wellen besteht.

In Medien von $\text{pH} \approx 8$ vermischen sich die erste und zweite Welle und die Reduktion liefert zwei Wellen, deren erste fast doppelt so groß ist wie die zweite. Bei $\text{pH} > 10,5$ erreicht der Strom der ersten Welle einen konstanten Wert und wird halb so groß wie der der zweiten Welle.

In wäßr. Medien mit pH-Werten < 7 weisen die Polarogramme infolge von Adsorptionsphänomenen ein kompliziertes Aussehen auf. Zusatz von Alkohol zu dem Medium verhindert jedoch die Adsorption der Depolarisatorspecies an der Elektrodenoberfläche⁵. Infolgedessen tritt die aus der adsorptionskatalysierten Reduktion des Pyronzentrums (C—O—C) hervorgehende Welle nur in sehr rudimentärer Form auf und die Elektrodenreaktion wird klarer.

Der gesamte Reduktionsstrom nimmt, bei konstantem pH-Wert, mit steigendem Alkoholgehalt in dem Medium ab. Dies könnte der Abnahme des effektiven Diffusionskoeffizienten zugeschrieben werden^{5,8}. Die Abnahme des

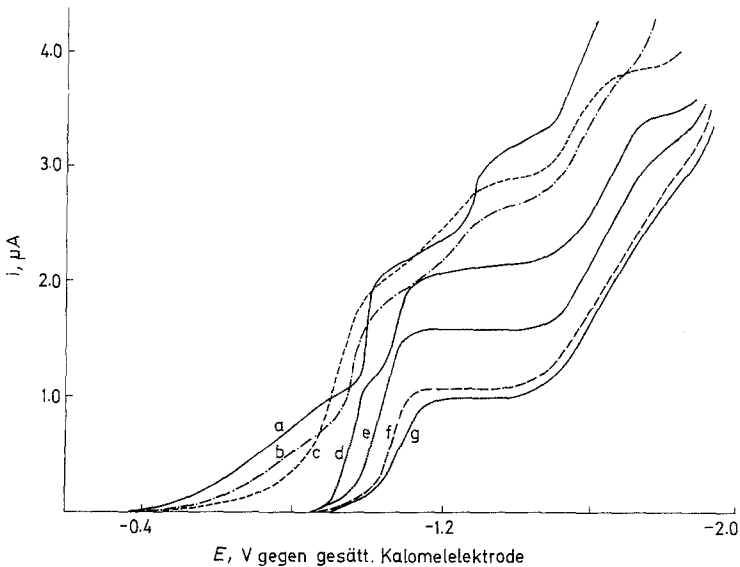


Abb. 1. Polarogramme von $5,5 \times 10^{-4} M$ -Eosin bläulich in wäßr. Universalpufferlösungen bei den pH-Werten: a) 5,15; b) 6,0; c) 7,0; d) 9,0; e) 9,5; f) 10,0; g) 11,0

Diffusionskoeffizienten kann entweder durch die erhöhte Viskosität des Mediums bei Zunahme des Alkoholgehaltes oder durch die höhere Raumerfüllung der reduzierbaren Species infolge ihrer Solvatation durch die Alkoholmoleküle verursacht sein⁸. Diese beiden Effekte könnten einander verstärken oder kompensieren.

Der Alkohol beeinflusst auch die Lage des E_1 . Bei pH-Werten $> 9,5$ werden die Wellen nach negativeren Potentialen verschoben und dies steht im Einklang mit der retardierenden Wirkung des Lösungsmittels auf die Reduktion⁵. Bei pH-Werten < 7 erfolgt eine Verschiebung nach weniger negativen Potentialen infolge der Eliminierung der Adsorption der elektroaktiven Species und daher einer geringeren Hinderung der Reduktion der nicht adsorbierten Species.

Tabelle 1. Für $5,5 \times 10^{-4} M$ -Eosin bläulich in wäßrigen Lösungen bei verschiedenen pH-Werten erhaltene Daten

| pH-Wert | Adsorpt. Welle, | 1. Welle | | | 2. Welle | | | 3. Welle | | | 4. Welle | | | | |
|---------|-----------------|------------------------|--------------|------------------------|------------------------|--------------|------------------------|------------------------|--------------|------------------------|------------------------|--------------|------------------------|------------------------|--------------|
| | | i_d ges., μA | E_d , V | i_d ges., μA | i_d rein, μA | E_d , V | i_d ges., μA | i_d rein, μA | E_d , V | i_d ges., μA | i_d rein, μA | E_d , V | i_d ges., μA | i_d rein, μA | E_d , V |
| 4,0 | 0,20 | 0,35 | — | 0,67 | 0,32 | -0,95 | 1,33 | 0,67 | — | — | — | — | — | — | — |
| 5,15 | 0,60 | 1,0 | — | 2,20 | 1,20 | -1,00 | 3,17 | 0,97 | -1,29 | — | — | — | — | — | — |
| 6,0 | 0,33 | 0,67 | — | 2,0 | 1,33 | -0,97 | 2,72 | 0,72 | -1,25 | — | — | 3,90 | 1,18 | -1,55 | — |
| 7,08 | 0,10 | 0,10 | — | 2,0 | 1,99 | -0,93 | 2,72 | 0,72 | -1,22 | — | — | 3,88 | 1,16 | -1,56 | — |
| 8,08 | — | — | — | — | 1,85 | -0,97 | 2,47 | 0,62 | -1,21 | — | — | 3,50 | 2,03 | -1,57 | — |
| 9,0 | — | — | — | — | 1,63 | -0,99 | 2,17 | 0,54 | -1,09 | — | — | 3,47 | 1,30 | -1,64 | — |
| 9,5 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 10,0 | — | — | — | — | 1,60 | -1,03 | — | — | — | — | — | 3,2 | 1,60 | -1,65 | — |
| 11,0 | — | — | — | — | 1,07 | -1,07 | — | — | — | — | — | 3,0 | 1,93 | -1,66 | — |
| — | — | — | — | — | 1,0 | -1,07 | — | — | — | — | — | 2,93 | 1,93 | -1,67 | — |

i_l und E_3 vs. pH-Kurven

Die Änderung von i_l der Hauptreduktionswelle des Furans mit dem pH-Wert, welche in schwach sauren oder neutralen (zweite Welle) oder alkalischen Lösungen (erste Welle) beobachtet wird, ist eine typische Dissoziationskurve, wodurch gezeigt wird, daß die Elektrodenreaktion durch ein Säure-Basengleichgewicht beherrscht wird⁵. Der aufsteigende oder absteigende Teil der i_l - vs. pH-Kurve wird bei Erhöhung des Alkoholgehaltes (4 → 35%) nach niedrigeren pH-Werten verschoben. Hiedurch wird angedeutet, daß die Protonenübertragung in Gegenwart von Alkoholen verlangsamt wird.

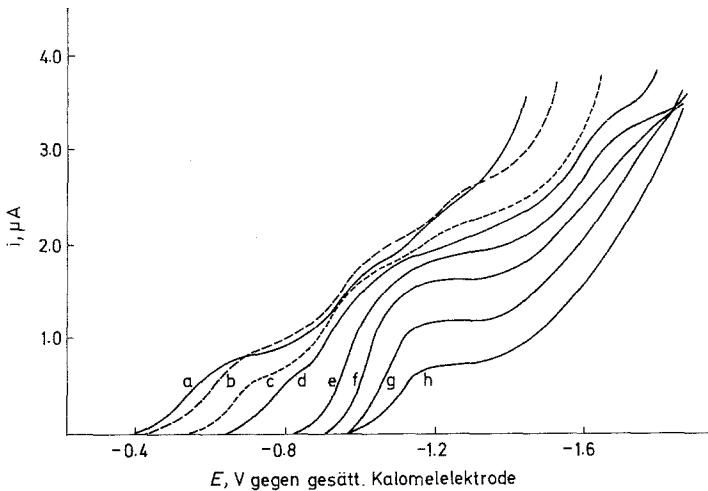


Abb. 2. Polarogramme von $5,5 \times 10^{-4} M$ -Eosin bläulich in 35% Methanol enthaltenden Universalpufferlösungen bei den pH-Werten: a) 4,0; b) 5,0; c) 6,0; d) 7,02; e) 9,0; f) 9,45; g) 10,09; h) 10,9

Die E_3 vs. pH-Kurve der Hauptwelle für die Reduktion des Furanzenentrums besteht aus drei Segmenten. Das erste weist eine negative Neigung auf, da die Welle nach weniger negativen Potentialen verschoben wird, infolge einer geringeren Tendenz zur Adsorption mit zunehmenden pH-Werten des Mediums⁴.

Bei der Welle, die der Reduktion des Pyronringes entspricht, wird mit zunehmenden pH-Werten eine leichte Verschiebung des E_3 nach negativeren Potentialen beobachtet. Bei $\text{pH} \approx 8$ wird eine abrupte Verschiebung beobachtet, bei $\text{pH} \geq 10$ ist jedoch die Verschiebung des E_3 klein. Die abrupte Änderung des E_3 erfolgt innerhalb des pH-Bereiches, in welchem die Adsorption offenbar abnimmt, da die Reduktion von Eosin bläulich in nicht adsorbiertem Zustand höhere Energie erfordert.

Analyse der Wellen

Die Analyse der Reduktionswellen unter Anwendung der fundamentalen Gleichung für polarographische Wellen zeigt, daß die Elektrodenreaktion irreversibel verläuft. Die αn_a -Werte (Tab. 2)

Tabelle 2. Für die Elektroreduktion von Eosin bläulich in Lösungen verschiedener pH-Werte erhaltene kinetische Parameter

| pH-Wert | Neigungswinkel* V-1 | $n_a = 1$ | α | $n_a = 2$ | K_{fh}^0 , cm/sec | ΔG^{\ddagger} , kcal | $K_{fh}^0 D^{-1/2}$ | Be- merkung |
|--|------------------------|-----------|----------|-----------|------------------------|---------------------------------|---------------------|----------------|
| A. Ergebnisse in gepufferten wäßrigen Medien | | | | | | | | |
| 5,12 | 11,2 | 0,66 | | 0,36 | $9,83 \times 10^{-3}$ | 41,6 | 3,8 | 2. Welle |
| | 10,2 | 0,60 | | 0,30 | $3,34 \times 10^{-3}$ | 43,8 | 1,3 | 3. Welle |
| 6,0 | 10,8 | 0,63 | | 0,32 | $8,20 \times 10^{-3}$ | 41,5 | 3,1 | 2. Welle |
| | 9,4 | 0,55 | | 0,28 | $5,22 \times 10^{-3}$ | 42,6 | 2,0 | 3. Welle |
| 7,08 | 9,6 | 0,57 | | 0,29 | $7,30 \times 10^{-3}$ | 41,8 | 2,8 | 1. Welle |
| | 8,8 | 0,52 | | 0,26 | $7,68 \times 10^{-3}$ | 41,7 | 2,9 | 3. Welle |
| 8,08 | 9,0 | 0,53 | | 0,26 | $9,2 \times 10^{-3}$ | 41,2 | 3,2 | 1. Welle |
| | 7,2 | 0,42 | | 0,21 | $8,44 \times 10^{-3}$ | 41,4 | 3,2 | 3. Welle |
| 9,0 | 14,0 | 0,83 | | 0,42 | $8,70 \times 10^{-3}$ | 47,1 | 0,33 | 1. Welle |
| | 5,0 | 0,30 | | 0,15 | $9,84 \times 10^{-4}$ | 46,8 | 0,38 | 3. Welle |
| 9,5 | 14,9 | 0,88 | | 0,44 | $5,90 \times 10^{-4}$ | 48,1 | 0,23 | 1. Welle |
| | 5,0 | 0,30 | | 0,15 | $9,84 \times 10^{-4}$ | 46,8 | 0,38 | 2. Welle |
| 10,0 | 15,4 | 0,91 | | 0,45 | $4,80 \times 10^{-4}$ | 48,6 | 0,19 | 1. Welle |
| | 5,2 | 0,31 | | 0,15 | $9,50 \times 10^{-4}$ | 46,9 | 0,37 | 2. Welle |
| 11,0 | 16,0 | 0,94 | | 0,47 | $2,12 \times 10^{-4}$ | 50,7 | 0,08 | 1. Welle |
| | 5,4 | 0,32 | | 0,16 | $9,30 \times 10^{-4}$ | 48,0 | 0,36 | 2. Welle |
| B. Ergebnisse in Gegenwart von 34,5 Gew % EtOH | | | | | | | | |
| 2,2 | 9,0 | 0,53 | | 0,27 | $2,30 \times 10^{-3}$ | 44,7 | 0,88 | 1. Welle |
| 5,0 | 7,2 | 0,42 | | 0,21 | $2,20 \times 10^{-3}$ | 44,8 | 0,84 | 1. Welle |
| 7,95 | 6,8 | 0,40 | | 0,20 | $1,35 \times 10^{-3}$ | 46,0 | 0,52 | 1. Welle |
| 5,0 | 7,4 | 0,44 | | 0,22 | $2,01 \times 10^{-3}$ | 45,0 | 0,77 | 2. Welle |
| 9,05 | 8,8 | 0,52 | | 0,26 | $1,40 \times 10^{-3}$ | 46,0 | 0,54 | 2. Welle |
| 11,0 | 10,2 | 0,60 | | 0,30 | $1,20 \times 10^{-4}$ | 52,1 | 0,05 | 2. Welle |

* $\Delta[\log i/(i_d - i)]/\Delta E$.

begünstigen die Annahme einer Ein-Elektron-Reaktion als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt. Daher sollte der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Elektrodenreaktion der Aufnahme eines Protons und eines Elektrons entsprechen.

Das polarographische Verhalten von Eosin bläulich ist tatsächlich dem von Erythrosin sehr ähnlich⁴. Demnach sollte die Elektrodenreaktion demselben Mechanismus folgen und die reduzierbaren Zentren wären der Furanring oder das Triphenylmethan-carboniumion und der Pyronring und zwar deshalb, weil die Reduktion der beiden Nitrogruppen die Aufnahme von 12 Elektronen erfordert. Da die Furan- und Pyronringe 4 Elektronen erfordern^{1,4}, sollte der gesamte Reduktionsstrom 16 Elektronen entsprechen, wenn die beiden Nitrogruppen reduziert werden. Dies ist aber bei dem hier untersuchten Prozeß nicht der Fall. Der gesamte Reduktionsstrom entspricht vielmehr 4 Elektronen, und der Furan- und Pyronring sind die einzigen aktiven Zentren in dem Eosin bläulich-Molekül. Es erscheint daher wahrscheinlich, daß die beiden NO₂-Gruppen der Verbindung an der Elektrodenreaktion nicht teilnehmen.

Wenn sich eine monomolekulare Schicht des Adsorbats an der Elektrodenoberfläche gebildet hat, werden Moleküle der organischen Verbindung, die aus der Hauptmasse der Lösung zur Quecksilber—Lösung-Grenzschicht diffundieren, nicht bei dem normalen Reduktionspotential des Depolarisators, sondern bei einem negativeren Wert reduziert⁹. Dies spiegelt sich in dem Auftreten der zweiten, dritten und vierten Reduktionswelle in saurem Medium wieder. Die Adsorption von Eosin bläulich an der Elektrodenoberfläche wird durch die Tatsache bestätigt, daß die in Abwesenheit des Depolarisators erhaltene Elektrokapillarkurve eine Abnahme der Oberflächenspannung bei Zusatz von Eosin bläulich zeigt. Auch die Wirkung des Hg-Drucks auf das i_1 zeigt, daß die Elektrodenreaktion bei der Vorwelle durch Adsorption kontrolliert wird ($\Delta \log i / \Delta \log h = 0,85$). Der Adsorptionscharakter dieser Welle wird durch die Wirkung der Konzentration auf ihren Strom deutlich (Abb. 3A und B). Der Grenzstrom der Welle nimmt mit der Konzentration zu, bis er einen Grenzwert bei $\approx 0,4 \text{ mM}$ in Lösungen von $\text{pH} \approx 5$ erreicht.

Im Falle des Fluoresceins^{10,11} spaltet sich die beobachtete, die Reduktion des Furanrings darstellende, Welle in Medien von $\text{pH} > 8$ in zwei Tochterwellen, welche bei $\text{pH} \geq 10$ gleiche Höhen erreichen, da jede der Aufnahme eines Elektrons entspricht. Bei Fluoresceinderivaten, bei welchen eine Pyronringreduktion eintritt, vermischt sich die zweite Welle des Furanrings mit der Pyronwelle²⁻⁶.

Die Reduktion des Pyronzentrums ist keine vollständige; dies wird daraus geschlossen, daß die zweite Welle bei $\text{pH} > 10$ doppelt so hoch

ist als die erste. Da zuerst die Reduktion des Furanrings unter Verbrauch von zwei Elektronen erfolgt, entspricht die hierauf folgende Reduktion des Pyronrings dem Verbrauch von nur einem Elektron, wegen der Verlangsamung der zweiten Elektronenreaktion oder deswegen, weil nicht alle an die Elektrodenoberfläche gelangenden Moleküle am Pyronring reduziert werden.

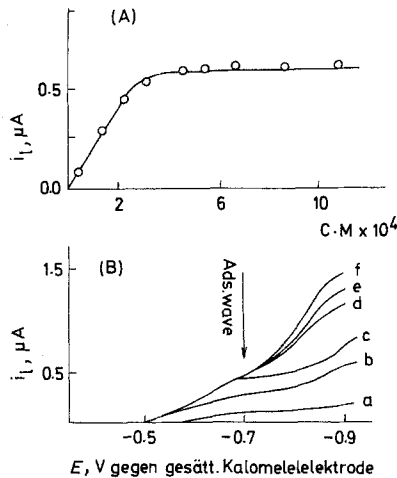
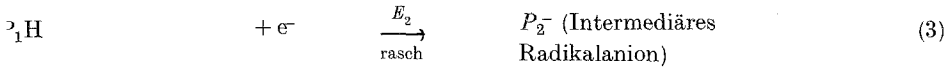


Abb. 3. A. i vs. C -Kurve bei $-0,7$ V, 49 cm Hg. B. Polarogramme, die die Adsorptionswelle bei verschiedenen Konzentrationen (in mM) von Eosin bläulich zeigen: a) 0,048; b) 0,14; c) 0,24; d) 0,68; e) 0,89; f) 1,1

Eosin bläulich unterscheidet sich in seinem Verhalten von Fluorescein^{1,9,10}, da bei letzterem keine Reduktion an dem Pyronring (C—O—C) erfolgt. Von Zuman und Wawzonek¹² wurde berichtet, daß die C—O-Bindung an der Elektrodenoberfläche nicht reduzierbar ist, außer, wenn ein benachbarter Substituent eine Abnahme der Elektronegativität des Kohlenstoffatoms verursacht. Im Lichte dieser Beobachtung scheint es, daß die Br- und NO_2 -Substituenten die Wechselwirkung des Kohlenstoffatoms mit dem einsamen Elektronenpaar des Sauerstoffatoms abschwächen. Dies führt zu einer geringeren Bindungsstärke und infolgedessen zu einer geringeren Spaltungsenergie. Auch die höhere Ladungsdichte an dem Sauerstoffatom erleichtert seine Protonierung während des Reduktionsprozesses.

Die Elektrodenreaktion

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß die Reduktion des Furan-zentrums entsprechend nachstehendem Schema erfolgen dürfte:



In Medien mit ausreichend hoher H^+ -Ionenkonzentration ist die Protonierungsgeschwindigkeit (K_1) hoch, was zu einer geringen Stabilität des Intermediärproduktes (P_1^-) führt. Die beiden Stufen mit Elektronentransfer sollten so mit gleicher Geschwindigkeit erfolgen und die erforderliche Energie (E_1) sollte nicht sehr von E_2 verschieden sein. Mit zunehmenden pH-Werten verlangsamt sich die Protonierungsreaktion (2) und infolgedessen erfolgt die Aufspaltung der Furanwelle in zwei Tochterwellen.

Eine Stütze für den vorgeschlagenen Ablauf der Elektroreduktion wird aus der Gültigkeit der Gleichung von Zuman¹² erhalten, der nachstehende Form gegeben werden kann:

$$\text{pH} = \log \left[\frac{i_{\text{max.}} - i_{p_1}}{i_{p_1}} \right] + \log 0,886 \sqrt{\frac{k_1 t}{K}}$$

worin $i_{\text{max.}}$ = Grenzstrom bei $\text{pH} < 7$ und

i_{p_1} = Reduktionsstrom in dem absteigenden Teil der i_j -pH-Kurve ist.

Trägt man $\log \left[\frac{i_{\text{max.}} - i_{p_1}}{i_{p_1}} \right]$ gegen den pH-Wert auf, so erhält man

eine lineare Beziehung. Der aus der i_j vs. pH-Beziehung bestimmte Wert der Protonierungskonstante in wäßr. Medien beträgt 8,68.

Die Protonierungskonstante (K_p) des intermediären freien Radikals (Gl. 2) kann auch aus der Abnahme des Stromes mit dem pH-Wert unter Anwendung der nachstehenden Gleichung bestimmt werden¹⁴:

$$\text{pH} = \log \left[\frac{2(i_{\text{max.}} - i)}{2i - i_{\text{max.}}} \right] - \text{p}K_p.$$

Die in den wäßr. Medien bzw. in 35proz. MeOH erhaltenen Werte betragen 8,75 bzw. 6,1. Dies läßt auf verminderte Protonierungsgeschwindigkeit in Gegenwart von Alkohol schließen, wahrscheinlich wegen einer geringeren Wasserstoffionenaktivität. Hiedurch ist die frühere Abnahme des Stromes mit steigenden pH-Werten in organische Lösungsmittel enthaltenden Medien zu erklären.

Kinetische Parameter der Elektrodenreaktion

Die Werte verschiedener kinetischer Parameter der Elektrodenreaktion (z. B. K_{fn}° , Geschwindigkeitskonstante, ΔG^* , Aktivierungsenergie, α , Transferkoeffizient und $K_{fn}^\circ D^{-\frac{1}{2}}$) bei verschiedenen pH-Werten und Alkoholgehalten wurden unter Anwendung der Koutecky-Gleichung¹⁵, in der von Issa und Mitarb.¹⁶ vereinfachten Form:

$$\log K_{fn} = \log i/(i_a - i) + \log x,$$

worin $x = D^{\frac{1}{2}}/0,87 t^{\frac{1}{2}}$, berechnet.

Trägt man $\log K_{fn}$ gegen E [— V gegen Normal-Wasserstoffelektrode (*NHE*)] auf, so erhält man in den meisten Fällen eine gerade Linie. Nach der Koutecky—Delahay-Behandlung¹⁷ entspricht der Abschnitt dieser Linie bei Null Volt (gegen *NHE*) dem K_{fn}° . Trägt man $\log K_{fn}$ anstelle von $\log i/(i_a - i)$ gegen E auf, so erhält man dieselben Linien, mit demselben Neigungswinkel und demselben Abschnitt bei Null Volt (gegen *NHE*) bei einem Wert entsprechend $\log [i/(i_a - i)_{E=0}] = \log K_{fn}^\circ - \log x$. Fügt man daher $\log x$ dem Wert für den Abschnitt hinzu, so erhält man K_{fn}° . Die Standard-Geschwindigkeitskonstante (K_s°) kann für ein solches System nicht berechnet werden, da dessen Standard-Redoxpotential nicht bekannt ist. Werte von αn_a wurden aus den Neigungswinkeln der linearen Linien dieser Diagramme erhalten, während die Werte von ΔG^* unter Verwendung nachstehender Gleichung berechnet wurden^{15, 17}:

$$\Delta G = 5778,8 (5,097 + \frac{\alpha n_a}{0,0591} E - \log K_{fn}).$$

Bei $E = \text{Null Volt}$ (gegen *NHE*) verwandelt sich diese Gleichung in:

$$\Delta G^* = 5778,8 (5,097 - \log k_{fn}^\circ).$$

Die erhaltenen Ergebnisse (Tab. 2) zeigen, daß die verschiedenen kinetischen Parameter durch den pH-Wert der Lösung und die Art und Konzentration der Alkohole beeinflusst werden. Die Werte von $K_{fn}^\circ D^{-\frac{1}{2}}$

zeigen, daß die Elektrodenreaktion hauptsächlich durch die Geschwindigkeit der Elektronenübertragung, d.h. im Wesentlichen kinetisch, gelenkt wird. Die Werte von ΔG^* nehmen mit steigenden pH-Werten des Mediums und dem Alkoholgehalt zu. Die augenscheinliche Änderung der ΔG^* -Werte im pH-Bereich 8—9,5 entspricht der Umwandlung der Elektrodenreaktion von einer Zweielektronen- in eine Einelektronen-Reaktionsstufe. Die Werte der verschiedenen kinetischen Parameter zeigen, daß die Elektrodenreaktion irreversibel verläuft, wobei der Grad der Irreversibilität vom pH-Wert des Mediums und der Art und dem prozentualen Anteil des Alkohols abhängt.

Literatur

- ¹ *I. M. Issa, A. El Samahy, R. M. Issa und M. M. Ghoneim*, *Electrochim. Acta* **16**, 1195 (1972).
- ² *R. M. Issa, F. M. Abdel Halim und A. A. Hassanein*, *Electrochim. Acta* **14**, 561 (1969).
- ³ *I. M. Issa*, *Extr. Assiut Sci. Technol. Bull.* **2**, 41 (1959).
- ⁴ *I. M. Issa, R. M. Issa, M. M. Ghoneim und Y. M. Temerk*, *Electrochim. Acta* **18**, 265 (1973).
- ⁵ *M. M. Ghoneim, I. M. Issa, R. M. Issa, Y. M. Temerk und K. A. Idriss*, *Egypt. J. Chem.*, in press.
- ⁶ *A. M. Hindawey, M. M. Ghoneim, I. M. Issa und R. M. Issa*, *Mh. Chem.* **107**, 605 (1976).
- ⁷ *H. T. S. Britton*, *Hydrogen Ions*, Vol. I, 4. Aufl., S. 313. London: Chapman and Hall. 1952.
- ⁸ *I. M. Kolthoff und J. J. Lingane*, *Polarography*, Vol. I, 2. Aufl., S. 98. New York: Interscience. 1952.
- ⁹ *R. Brdička*, *Electrochem.* **48**, 278 (1942); *Coll. Czechosl. Chem. Commun.* **12**, 270 (1947).
- ¹⁰ *P. Delahay*, *Bull. Soc. Chim. France* **15**, 348 (1948).
- ¹¹ *P. A. Gollmick und H. Berg*, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **69**, 196 (1965).
- ¹² *P. Zuman und I. M. Kolthoff*, in: *Progress in Polarography* (*P. Zuman und S. Wawzonek*, Hrsg.), Vol. I, K. XIII, S. 303. New York-London: Wiley. 1962.
- ¹³ *P. Zuman*, *The Elucidation of Organic Electrode Processes*, S. 30. New York: Academic Press. 1969.
- ¹⁴ *T. M. Salem, R. M. Issa und A. M. Hindawey*, *Annali Chim.* **64**, 735 (1974).
- ¹⁵ *J. Koucky*, *Chem. Listy* **47**, 323 (1953); *Coll. Czechosl. Chem. Commun.* **18**, 597 (1955).
- ¹⁶ *I. M. Issa, A. El-Samahy und M. M. Ghoneim*, *Electrochim. Acta* **16**, 1655 (1971).
- ¹⁷ *P. Delahay*, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 4944 (1951).