

KINETISCHE PARAMETER DER REDUKTION
DES NITROBENZOLS AN DER Hg - TROPFELEKTRODE
BEI ANWESENHEIT ALICYCLISCHER SÄUREN IN METHANOL
UND ERMITTLUNG DEREN pK_a

V o n

D. JANNAKOUDAKIS und P. KARABINAS

KINETISCHE PARAMETER DER REDUKTION
DES NITROBENZOLS AN DER Hg - TROPFELEKTRODE
BEI ANWESENHEIT ALICYCLISCHER SÄUREN IN METHANOL
UND ERMITTLUNG DEREN pK_a

V o n

D. JANNAKOUDAKIS und P. KARABINAS

(*Physikalisch - Chemisches Laboratorium, Universität Thessaloniki*)

Z u s a m m e n f a s s u n g: Es wird der Einfluss von Cyclopropan-, Cyclobutan-, Cyclopentan- und Cyclohexan - Carbonsäure auf die Strom - Spannungskurven, welche bei der Reduktion von Nitrobenzol an die Quecksilbertropfelektrode bei Anwesenheit von Lithiumchlorid als Grundelektrolyten in methanolischen Lösungen bei 25° C genommen werden, systematisch untersucht. Von den beobachteten Verschiebungen der Strom - Spannungskurven zu positiveren Kathodenpotentialen werden die Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Electrodenreaktion bei verschiedenen Säurekonzentrationen berechnet, und so wird die Gleichung, der die Geschwindigkeitskonstante der Elektroreduktion des Nitrobenzols in Methanol folgt, erfunden. Aus der auf diese Weise gewonnenen Gleichung wird die Wasserstoffionenaktivität in den methanolischen Lösungen bei den verschiedenen Säurekonzentrationen berechnet und anschliessend werden die Werte der thermodynamischen Dissoziationskonstante dieser Säuren in Methanol bei 25° C ermittelt.

A b s t r a c t: The effect of cyclopropano-, cyclobutano- and cyclohexanocarboxylic acids on the voltage - current curves obtained for the reduction of nitrobenzene on the d.m.e. in the presence of lithium chloride as supporting electrolyte in methanol solution (25° C) is systematically studied. On the basis of the observed shifts towards more positive potential values (of the cathode) of these curves the rate constants for the corresponding

electrode reactions are computed for various concentrations studied of these acids. The equation obeyed by the rate constant for the electroreduction of nitrobenzene in methanol under these conditions is also established. The activities of hydrogen ions in methanol solutions for various concentrations of the acids used is then deduced from this equation, from which finally the values of the thermodynamic dissociation constants of these acids in methanol solutions at 25° C are found.

In früheren Arbeiten haben wir gezeigt, dass bei der polarographischen Reduktion aromatischer Nitroso-, Nitro- und Azo-Verbindungen in Methanol, durch Zusatz geringer Mengen einer organischen Säure, Verlagerung eines Teiles der Reduktionswelle zu positiveren Potentialwerten beobachtet wird. Es erscheint hier eine charakteristische Reduktionsvorstufe. Die Höhe dieser Vorstufe wird von der Säurekonzentration und von deren Diffusionsbedingungen zur Elektrodenoberfläche bestimmt. Die Positivierung der Vorstufe nimmt mit der Säurestärke zu ^{1,2,3}.

Bei den aromatischen Nitroverbindungen bewirkt ein Säureüberschuss Positivierung der gesamten Reduktionswelle. Das Halbstufenpotential zeigt eine lineare Abhängigkeit vom Logarithmus der Säurekonzentration, sofern diese mindestens 20mal grösser als die Depolarisatorkonzentration ist. Es wurde hierbei gezeigt, dass zwischen der Geschwindigkeitskonstante der Elektroreduktion und der Säurekonzentration eine bestimmte Beziehung besteht; die Geschwindigkeitskonstante nimmt mit der Quadratwurzel der Säurekonzentration zu ⁴. Die Geschwindigkeitskonstante der Elektroreduktion (k_{e-}) folgt der Gleichung:

$$k_{e-} = A \cdot \sqrt{[\text{RCOOH}]} \exp \left[-\frac{\alpha z \cdot F}{RT} \varepsilon \right] \quad (1)$$

Wegen der kleinen Dissoziationskonstante der organischen Säuren (z. B. CH_3COOH) in Methanol, kann man RCOOH durch $[\text{H}^+]^2 / K$ ersetzen.

Folglich
$$k_{e-} = \frac{A}{\sqrt{K}} [\text{H}^+] \exp \left[-\frac{\alpha z \cdot F}{RT} \varepsilon \right] \quad (2)$$

Die Geschwindigkeitskonstante der Elektroreduktion der Nitrogruppe in methanolischen Lösungen wird also proportional der Wasserstoffionenkonzentration sein. Es ist aber bereits gezeigt worden, dass der Faktor A/K für einen bestimmten Depolarisator (von bestimmter

Konzentration) bei homologen Säuren den gleichen Wert A_0 hat⁵. Für homologe Säuren bei 25° C hat man also:

$$k_e^- = A_0 [H^+] 10^{\frac{\alpha z}{0,059} \varepsilon} \quad (3)$$

Wenn die Parameter A_0 und αz für einen bestimmten Depolarisator (von bestimmter Konzentration) in Methanol bekannt sind, kann man die H-Ionenkonzentration für verschiedene Konzentrationen der zugeetzten Säure, sowie auch deren Dissoziationskonstante, aus den jeweils ermittelten Werten der Geschwindigkeitskonstante der Elektroreduktion des entsprechenden Depolarisators, berechnen. Als Depolarisator kann jede einfache aromatische Nitroverbindung verwendet werden.

Bei einer früheren Arbeit wurde p - Chlornitrobenzol als Depolarisator verwendet und durch die dort angeführte Methode die pK_a der einfachen aliphatischen Säuren in Methanol bei 25° C, auf Grund der Parameter A_0 und αz ermittelt, welche bei der Untersuchung der Einwirkung von Essigsäure auf die Reduktionswelle des erwähnten Depolarisators erhalten wurden⁵.

In der vorliegenden Arbeit werden die Parameter A_0 und αz bei der polarographischen Reduktion des Nitrobenzols (Konzentration $5 \cdot 10^{-4}$ M) in methanolischen Lösungen, in Anwesenheit von Cyclohexancarbonsäure berechnet. Grundelektrolyt LiCl 0,1 M.

Auf Grund der erhaltenen Werte wurden anschliessend die pK_a Werte der Cyclopropan-, Cyclobutan- und Cyclopentan - Carbonsäure berechnet.

Experimentelles. Die benutzte Messzelle war die gleiche wie in der vorgenannten Arbeit⁵. Die Potentialwerte sind auf die wässrige gesättigte Kalomelektrode (G.K.E.) bezogen (25° C). Als Grundelektrolyt diente 0,1 M Lithiumchlorid. Die Konzentration des Nitrobenzols war $5 \cdot 10^{-4}$ M, die der verwendeten Säuren von $2,5 \cdot 10^{-4}$ M bis $1,5 \cdot 10^{-1}$ M.

Die Cyclopropan-, Cyclopentan- und Cyclohexan - Carbonsäure, Reinheitsgrad «purum», wurden von der Firma Fluka A.G. bezogen, die Cyclobutancarbonsäure nach der Methode von Heisig - Stodola⁶ hergestellt. Methylalkohol «absolut und acetonfrei puriss p.a.», sowie Nitrobenzol «puriss» waren ebenfalls von der Firma Fluka A.G. Letzteres wurde vor jeder Verwendung abdestilliert und die Fraktion S.p. 211° C bei 760mm Hg gewonnen.

Die Entlüftung der Lösungen erfolgte durch Stickstoff, welcher

durch eine mit der jeweils zu untersuchenden Lösung aufgefüllte Waschflasche geleitet wurde.

Ergebnisse und Diskussion.

Die Strom - Spannungs - Kurven der irreversiblen Reduktion des Nitrobenzols (bis zu Hydroxylaminbenzol durch Aufnahme von 4 Elektronen) wurde mit Hilfe der Beziehung von Weber und Koutecky⁷, für die mittlere Stromstärke, untersucht:

$$\bar{i}_{\text{irrev.}} = \bar{i}_{\text{rev.}} \cdot \bar{F}(\chi_1) \quad , \quad (4)$$

wobei

$$\chi_1 = \sqrt{\frac{12}{7}} \left[\frac{k_{e^-}}{\sqrt{D}} + \frac{k_{e^+}}{\sqrt{D'}} \right] \sqrt{t} \quad . \quad (5)$$

Die χ_1 - Werte, die von den genannten Forschern ermittelt wurden, für die verschiedenen Werte der Funktion $F(\chi_1)$ sind dem Buch von J. Heyrovsky, J. Kúta: «Grundlagen der Polarographie», Berlin 1965, Tab. 14/1 entnommen.

Bei Potentialen mit genügender Entfernung vom Redoxpotential, also bei solchen mit vollständig irreversibler Wirkung, hat man:

$$\bar{i}_{\text{rev.}} = \bar{i}_d \quad , \quad k_{e^+} = 0 \quad ,$$

folglich:

$$\frac{\bar{i}_{\text{irrev.}}}{\bar{i}_d} = \bar{F}(\chi_1) \quad , \quad \chi_1 = k_{e^-} \sqrt{\frac{12}{7} \cdot \frac{t}{D}} \quad .$$

$$\bar{i}_d = \text{Diffusionsgrenzstrom, } t = \text{Tropfzeit.}$$

Der Diffusionskoeffizient der Nitrobenzolmoleküle, in den methanolischen Lösungen, ist nach der Gleichung von Ilcovic⁸ berechnet und gleich $1,56 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ gefunden.

In Tab. I werden, als Beispiel, die erhaltenen k_{e^-} - Werte in den verschiedenen Kathodenpotentialen für das System: $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Nitrobenzol, $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ Cyclohexancarbonsäure und $0,1 \text{ M}$ Lithiumchlorid angegeben.

TABELLE I

k_e -Werte für das System: Nitrobenzol ($5 \cdot 10^{-4} M$), Cyclohexancarbonsäure ($5 \cdot 10^{-2} M$) und Lithiumchlorid ($0,1 M$) bei $25^\circ C$.

$-E$ Volt	$\frac{\bar{i}_{irrev.}}{\bar{i}_d} = F(\chi_1)$	χ_1	$k_e \cdot 10^3 \text{ cm. sec}^{-1}$
0,65	0,263	0,56	0,886
0,66	0,316	0,71	1,123
0,67	0,375	0,91	1,440
0,68	0,448	1,21	1,914
0,69	0,513	1,56	2,468
0,70	0,575	1,98	3,133
0,71	0,649	2,67	4,225
0,72	0,711	3,51	5,553
0,73	0,761	4,47	7,072

Aus den Werten der Tab. I erhält man am Diagramm die Abhängigkeit des $\log k_e$ - vom Kathodenpotential bei dem vorgenannten System (Abb. 1, Gerade β).

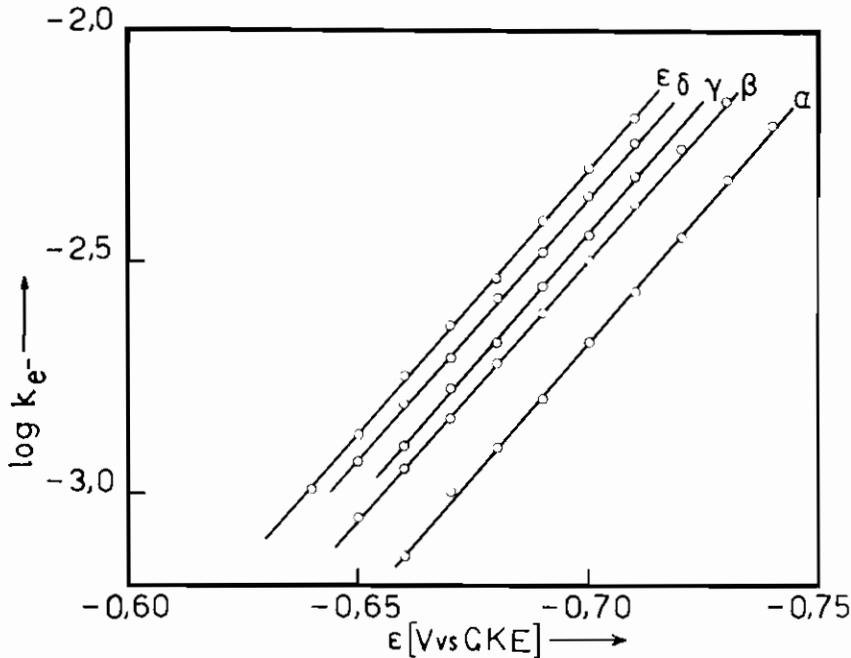


Abb. 1. Abhängigkeit des $\log k_e$ - vom Potential für das System Nitrobenzol ($5 \cdot 10^{-4} M$), Cyclohexancarbonsäure (von verschiedenen Konzentrationen) und LiCl ($0,1 M$) in Methanol bei $25^\circ C$. Säurekonzentrationen: α) $2,5 \cdot 10^{-2} M$, β) $5 \cdot 10^{-2} M$, γ) $7,5 \cdot 10^{-2} M$, δ) $0,1 M$ und ϵ) $0,15 M$.

Aus dem Diagramm ergibt sich als Wert des Richtungsfaktors $\alpha z / 0,059 = 11,4$. Daraus folgt $\alpha z = 0,673$. Auf ähnliche Weise erhält man αz -Werte für die verschiedenen Konzentrationen der Cyclohexancarbonsäure.

Die erhaltenen αz -Werte für die verschiedenen Säurekonzentrationen sind:

Für $2,5 \cdot 10^{-2}$ M Säure	$\alpha z = 0,677$
für $5,0 \cdot 10^{-2}$ M »	$\alpha z = 0,673$
für $7,5 \cdot 10^{-2}$ M »	$\alpha z = 0,679$
für 0,10 M »	$\alpha z = 0,674$
für 0,15 M »	$\alpha z = 0,677$

Aus obigen Werten ergibt sich, dass auch hier eine überausbefriedigende Konstanz der αz -Werte besteht. Als Mittelwert wird 0,676 angenommen.

In Abb. 2 wird, als Beispiel, die Abhängigkeit des k_e - von der Quadratwurzel der Konzentration der Cyclobutan- und Cyclohexancarbonsäure für ein bestimmtes Kathodenpotential ($\varepsilon = -0,68$ v) angegeben.

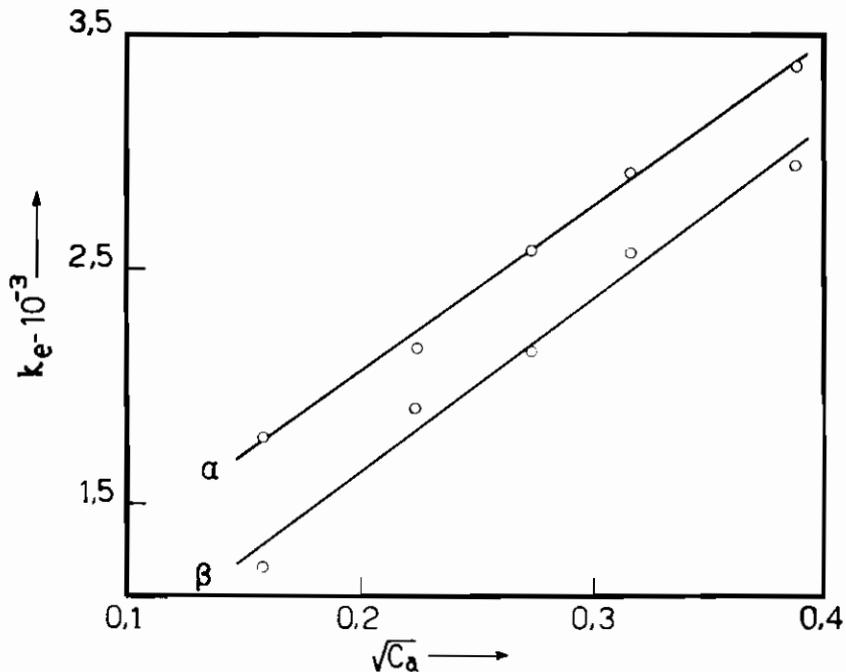


Abb. 2. Abhängigkeit des k_e - von der Quadratwurzel der Konzentration der Cyclobutan- (α) und Cyclohexancarbonsäure (β) bei Kathodenpotential 0,68 v.

Aus Abb. 2 wird ersichtlich, dass k_e - auch bei diesen Säuren eine lineare Funktion der Quadratwurzel der Säurekonzentration ist. Folglich ist k_e - eine lineare Funktion der H-Kationen in der Lösung. Es besteht also auch hier Proportionalität zwischen k_e - und H^+ -Konzentration.

Auf Grund der erhaltenen αz -Werte in den verschiedenen Konzentrationen der Cyclohexancarbonsäure, wurden die Parameterwerte A_0 für die verschiedenen Konzentrationen der H-Kationen berechnet.

Die Konzentrationen der H-Kationen wurden aus der Gleichung der Dissoziations-Konstante:

$$K_a = \frac{[H^+]^2 \cdot f^2}{[RCOOH]} \quad , \quad (6)$$

genommen.

Als K_a - Wert der Cyclohexancarbonsäure wurde der von Martin Kilpatrick, R. D. Eanes und J. G. Morse angegebene $K_a = 9,23 \cdot 10^{-11}$ in Methanol bei $25^\circ C$ benutzt ⁹.

Der Aktivitätskoeffizient f wurde aus der Grenzform von Debye-Hückel berechnet, der für das Methanol als Lösungsmittel bei $25^\circ C$ die Form:

$$-\log f = 1,90 \cdot \sqrt{I} \quad , \quad (7)$$

hat.

In Tab. II werden die Parameterwerte A_0 für den αz - Mittelwert des Systems: Nitrobenzol ($5 \cdot 10^{-4} M$) Cyclohexancarbonsäure (von verschiedenen Konzentrationen) und LiCl (0,1 M) in Methanol, bei Kathodenpotential $-0,68$ Volt angegeben.

T A B E L L E II

A_0 - Werte für das System: Nitrobenzol - Cyclohexancarbonsäure bei Kathodenpotential 0,68 Volt.

Säurekonzentration $M \cdot 10^2$	$[H^+] \cdot 10^5$	$k_e \cdot 10^3 \text{ cm. sec}^{-1}$	$A_0 \cdot 10^4$
2,5	0,606	1,236	3,289
5,0	0,833	1,892	3,556
7,5	1,049	2,143	3,289
10,0	1,211	2,570	3,420
15,0	1,484	2,951	3,206

Aus den Werten der Tabelle II erhält man als Mittelwert für Parameter A_0 $3,35 \cdot 10^{-4}$.

Für die Elektroreduktion des Nitrobenzols ($5 \cdot 10^{-4}$ M) in Methylalkohol und Ionenstärke 0,1 bei 25°C hat man folglich:

$$k_{e^-} = 3,35 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{H}^+] \cdot 10^{\frac{0,676}{0,059} \varepsilon} \quad (8)$$

Auf Grund dieser Gleichung ist es möglich die Wasserstoffionenkonzentration von den anderen alicyclischen Säuren der Cyclohexancarbonsäurereihe zu berechnen und pK_a derselben in Methanol zu erhalten.

Bei Anwendung dieser Gleichung auf das jeweilige Halbstufenpotential der Reaktion erhält man:

$$\log [\text{H}^+] = \log k_{e^-} - \log A_o + \frac{0,676}{0,059} \varepsilon \quad (9)$$

Für das Halbstufenpotential aber hat man $\frac{\bar{i}_{\text{irrev.}}}{\bar{i}_d} = \bar{F}(\chi_1) = 0,5$.

Daraus folgt $\chi_1 = 1,49$ und $k_{e^-} = 2,682 \cdot 10^{-3} \text{ cm. sec}^{-1}$. Die Gleichung (9) erhält dann die Form:

$$\log [\text{H}^+] = 2,845 + 11,46 \cdot \varepsilon \quad (10)$$

Indem man also das Halbstufenpotential in den verschiedenen Konzentrationen der jeweiligen Säure bestimmt, ermittelt man die Wasserstoffionenkonzentration und aus dieser die pK_a - Werte der entsprechenden Säure.

In Tabelle III werden die auf diese Weise ermittelten pK_a - Werte der Cyclopropan-, Cyclobutan- und Cyclopentancarbonsäure in Methanol bei 25°C angegeben.

Aus den Werten dieser Tabelle erhält man für pK_a folgende Mittelwerte:

Cyclopropancarbonsäure	$\text{pK}_a = 10,14$
Cyclobutancarbonsäure	$\text{pK}_a = 9,92$
Cyclopentancarbonsäure	$\text{pK}_a = 10,17$

Zur Bestätigung der Richtigkeit der angewandten Technik und Methode wurde auch die Ionisation der Essigsäure auf Grund der ermittelten Parameter bei Cyclohexancarbonsäure, also auf Grund der Gleichung (8) untersucht.

In Tabelle IV werden die ermittelten pK_a - Werte der Essigsäure in Methanol bei 25°C angegeben.

TABELLE III
pK_a - Werte der alicyclischen Säuren in Methanol.

Cyclopropancarbonsäure			
Säurekonzentration (Mol/lit)	$-\epsilon_{1/2}$ (Volt)	$-\log [H^+]$	pK_a
0,050	0,6950	5,120	10,14
0,075	0,6875	5,034	10,15
0,100	0,6825	4,976	10,15
0,150	0,6725	4,862	10,10
Cyclobutanearbonsäure			
0,050	0,6850	5,005	9,91
0,075	0,6775	4,919	9,92
0,100	0,6725	4,862	9,93
0,150	0,6650	4,776	9,93
Cyclopentancarbonsäure			
0,025	0,7100	5,292	10,18
0,050	0,6950	5,120	10,14
0,075	0,6875	5,034	10,15
0,100	0,6825	4,976	10,15
0,150	0,6775	4,919	10,22

TABELLE IV
pK_a - Werte der Essigsäure in Methanol bei 25° C.

$[CH_3COOH]$ Mol/lit	$-\epsilon_{1/2}$ (Volt)	$-\log [H^+]$	pK_a
0,025	0,6840	4,994	9,59
0,050	0,6730	4,868	9,64
0,075	0,6640	4,764	9,61
0,100	0,6590	4,707	9,62
0,150	0,6525	4,633	9,64

So wurde als Mittelwert für pK_a der Essigsäure 9,62 angenommen. Der durch unsere Methode ermittelte Wert stimmt mit den in der Literatur angegebenen Werten 9,625 ($K_a = 2,37 \cdot 10^{-10}$)¹⁰ und 9,72 ($K_a = 1,91 \cdot 10^{-10}$)¹¹ überein.

Aus den erzielten Ergebnissen geht hervor, dass die gleichen Parameter α und A_0 sowohl bei den aliphatischen wie auch bei den alicyclischen Säuren gelten, wenn Depolarisator (unter bestimmter Konzentration) und Ionenstärke die gleichen sind.

ΚΙΝΗΤΙΚΑΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ
ΤΟΥ ΝΙΤΡΟΒΕΝΖΟΛΙΟΥ ΕΙΣ ΤΟ ΣΤΑΓΟΝΙΚΟΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΝ
ΤΟΥ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΑΛΕΙΚΥΚΛΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ
ΕΙΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΝ ΚΑΙ ΕΥΡΕΣΙΣ ΤΟΥ pK_a ΑΥΤΩΝ

Ἵπὸ

Δ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗ καὶ Π. ΚΑΡΑΜΠΙΝΑ

(Ἐργαστήριον Φυσικῆς Χημείας Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης)

Μελετᾶται συστηματικῶς ἡ ἐπίδρασις τοῦ κυκλοπροπανο-, τοῦ κυκλοβουτανο-, τοῦ κυκλοπεντανο-, καὶ τοῦ κυκλοεξανο- καρβονικοῦ ὀξέος ἐπὶ τῶν καμπύλων ἐντάσεως - τάσεως, τῶν λαμβανομένων κατὰ τὴν ἀναγωγὴν τοῦ νιτροβενζολίου εἰς τὸ σταγονικὸν ἠλεκτρόδιον τοῦ ὑδραργύρου παρουσίᾳ χλωριούχου λιθίου, ὡς φέροντος ἠλεκτρολύτου ἐντὸς μεθανολικῶν διαλυμάτων (25° C).

Ἵπολογίζονται, βάσει τῶν παρατηρουμένων μετατοπίσεων τῶν καμπύλων ἐντάσεως - τάσεως πρὸς θετικωτέρας τιμὰς δυναμικοῦ (καθόδου), αἱ σταθεραὶ ταχύτητος τῆς ἀντιστοίχου ἠλεκτροδιακῆς δράσεως εἰς τὰς διαφόρους συγκεντρώσεις τῶν χρησιμοποιηθέντων ὀξέων καὶ εὐρίσκεται ἡ ἐξίσωσις, τὴν ὁποίαν ἀκολουθεῖ ἐν προκειμένῳ ἡ σταθερὰ ταχύτητος τῆς ἠλεκτροαναγωγῆς τοῦ νιτροβενζολίου ἐντὸς τῆς μεθανόλης.

Βάσει τῆς προκυπτούσης ἐξισώσεως εὐρίσκεται κατόπιν ἡ ἐνεργότης τῶν ἰόντων ὑδρογόνου ἐντὸς τῶν μεθανολικῶν διαλυμάτων διὰ τὰς διαφόρους συγκεντρώσεις τῶν χρησιμοποιηθέντων ὀξέων καὶ λαμβάνονται τελικῶς αἱ τιμαὶ τῆς θερμοδυναμικῆς σταθερᾶς διαστάσεως τῶν ὀξέων αὐτῶν ἐντὸς τῆς μεθανόλης διὰ τὴν θερμοκρασίαν τῶν 25° C.

L I T E R A T U R

1. D. JANNAKOUDAKIS, A. WILDENAU: *Z. Naturforsch.*, **22b**, 118 (1967).
2. L. HOLLECK, D. JANNAKOUDAKIS, A. WILDENAU: *Electrochim. Acta*, **12**, 1523 (1967).
3. D. JANNAKOUDAKIS, G. STALIDIS: *Chimika Chronika*, **32A**, 79 (1967).
4. D. JANNAKOUDAKIS, A. WILDENAU: *Z. Naturforsch.*, **22b**, 603 (1967).
5. D. JANNAKOUDAKIS, I. MOUMTZIS, P. KARABINAS: *Chimika Chronika*, **33A**, 128 (1968).
6. G. B. HEISIG, F. H. STODOLA: *Organic Syntheses*, **23**, 18 (1943).
7. J. WEBER, J. KOUTECKY: *Chem. Listy*, **49**, 562 (1955), *Collect. Czechoslov. chem. Commn.*, **20**, 980 (1955).
8. J. KOUTECKY: *Ceskoslov. cas. fys.*, **2**, 117 (1952), *Czechoslov. J. Phys.*, **2**, 50 (1953). siehe auch J. Markowitz, P. Elving: *Chem. Rev.*, **58**, 1047 (1958).
9. M. KILPATRICK, R. D. EANES, J. G. MORSE: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 588 (1953).
10. TH. SHEDLOVSKY, R. L. KAY: *J. Phys. Chem.*, **60**, 151 (1956).
11. L. J. MINNICK, M. KILPATRICK: *J. Phys. Chem.*, **43**, 259 (1939).