

ORGANİK ÇÖZÜCÜ – SU SİSTEMLERİNDE AgCl VE Ag₂SO₄ TUZLARININ DİSOSİYASYON SABİTLERİNİN TAYİNİ

DETERMINATION OF THE DISSOCIATION CONSTANTS OF AgCl AND Ag₂SO₄ IN ORGANIC SOLVENT – WATER MIXTURES

Recep KARADAĞ* - Hikmet SAVCI** - Emre DÖLEN ***

SUMMARY

The dissociation constants of AgCl and Ag₂SO₄ were determined in the mixtures of ethanol – water, N,N-dimethylformamide – water, 1,4-dioxane – water, tetrahydrofuran – water and acetonitrile – water of concentrations 10, 30, 50, 70, 90 % (w/w). Densities, viscosities, conductivities and dielectric constants of these mixtures and saturated solutions of AgCl and Ag₂SO₄ in these mixtures were measured. The pK values of AgCl and Ag₂SO₄ were obtained from conductivity measurements using by conductivity, Kirkwood–Westheimer and dielectric constant methods. The calculated pK values of AgCl and Ag₂SO₄ for these systems, plotted against 1/D.

ÖZET

Ağırlıkça % 10, 30, 50, 70, 90 oranlarda etil alkol, tetrahidrofuran, N,N-dimetilformamid, 1,4-dioksan ve asetonitril içeren sulu çözeltilerin yoğunlukları, viskoziteleri, iletkenlikleri ve dielektrik sabitleri ölçüldü. Daha sonra bu sulu çözeltilerde AgCl ve Ag₂SO₄ tuzlarının doymuş çözeltileri hazırlamak iletkenlikleri ölçüldü. Elde edilen değerler yardımıyla iletkenlik, Kirkwood-Westheimer ve dielektrik sabiti yöntemleri kullanılarak pK değerleri hesaplandı. Hesaplanan pK değerlerinin 1/D ye karşı değişimlerinin grafikleri çizildi.

GİRİŞ

Organik çözücü – su sistemlerinde anorganik tuzların çözünürlükleri, çözücü sistemlerinin özellikleri ve çözücü – çözünen etkileşimleri üzerindeki çalışmalar 1975 yılından sonra daha da yoğunlaşmıştır. Bu

* Kimya 94 – X. Ulusal Kimya Kongresi (19–21 Eylül 1994; Bursa)'nde bildiri olarak sunulmuştur.

** Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi, Doğal Boya Araştırma Laboratuvarı, Acıbadem-İSTANBUL.

*** Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı Göztepe-İSTANBUL.

**** Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı Haydarpaşa-İSTANBUL.

çalışmalarda genellikle suyla hidrojen köprüleri oluşturan etanol ve propanolün sulu çözeltilerinde NaBr ün (1), dimetilformamidin sulu çözeltilerinde de BeSO₄ in çözünürlüğü üzerinde çalışılmış ve [Be(SO₄)₂]²⁻ kompleksinin oluştuğu kinetik ve iletkenlik ölçümüyle saptanmıştır. (2). İletkenlik ölçümüyle alkali metal halojenürlerinin dimetilsülfoksit veya N,N-dimetilformamid ile benzen, toluen ve CCl₄ karışımlarında ve alkali metal tuzlarının dimetilformamiddeki çözünürlükleri bulunmuştur (3,4). Fosforik asit çözeltilisinde Cr₂O₃ in (5), propil glikolün sulu çözeltilisinde HCl ve HBr ün (6) , N,N-dimetilformamid ile metiletil keton karışımlarında LiCl ün çözünürlüğü (7) ve dioksanın metanoldaki çözeltilisinde de NH₄F ün asosiyasyon sabitleri (8) iletkenlik ölçümü yöntemiyle bulunmuştur. Bazı gümüş tuzlarının çözünürlükleri piridinin sulu çözeltilerinde potansiyometrik ve susuz ortamlarda iletkenlik yöntemiyle tayin edilmiştir. (9-12). Bazı organik çözücülerde de AgBr ün çözünürlüğü kuramsal olarak hesaplanmıştır (13). 1,2-dimetoksimetanın sulu çözeltilerinin iletkenlikleri (14,15), asetonitril – piridin karışımlarında(16) ve asetonitrilin sulu çözeltilerinin vistoziteleri ölçülerek (17) Cu(I), Ag(I) ve Tl(I) tuzlarının ve sodyum halojenürlerin çözünürlükleri tayin edilmiştir.

Bu çalışmada, AgCl ve Ag₂SO₄ tuzlarının etanol, tetrahidrofuran, N,N-dimetilformamid, asetonitril ve 1,4-dioksanın sulu çözeltilerindeki çözünürlükleri bulunarak pK değerlerinin sulu çözeltilerin dielektrik sabitleri ile olan ilişkileri incelenmiştir.

İletkenlik yöntemi : Tuzun doymuş çözeltilisinin iletkenliğinin ölçülmesine dayanır. Az çözünen tuzların doymuş çözeltileri seyreltik kabul edilebileceğinden molar iletkenlik yerine limit molar iletkenlik alınabilir(18).

$$\Lambda_C \cong \Lambda_0 = \frac{10^3 \cdot \chi}{C_0}$$

$$\chi_{\text{tuz}} = \chi_{\text{çözeltili}} - \chi_{\text{çözücü sistemi}}$$

$$\Lambda_0 = \Lambda_{0+} + \Lambda_{0-}$$

$$C_0 = \frac{10^3 (\chi_{\text{çözeltili}} - \chi_{\text{çözücü}})}{\Lambda_{0+} + \Lambda_{0-}} \quad \text{mol/L}$$

dir. Burada, C₀ = tuzun çözünürlüğü, Λ₀₊ = katyonun limit molar iletkenliği ve Λ₀₋ = anyonun limit molar iletkenliğidir.

Kirkwood-Westheimer yöntemi : Yöntemin esası çözücü sistemlerinin dielektrik sabitlerinin ölçülmesine dayanır. İyon yükünden aşağıdaki denkleme göre bir iyonizasyon sabiti hesaplanır (19).

$$pK = \frac{e^2}{2.303 \cdot k.T.R.D}$$

Burada, e = elektron yükü, k = Boltzman sabiti, T = mutlak sıcaklık, R = yük merkezi ile iyon grupları arasındaki uzaklık ve D = çözücü sisteminin dielektrik sabitidir.

Dielektrik sabiti yöntemi : Çözücü sistemlerinin dielektrik sabitleri tayinine dayanır. İyonlar birer yüklü küre kabul edilerek aşağıdaki ifadeden disosiyasyon sabiti hesaplanır (20).

$$K_A = \frac{4\pi N a_k}{3000} \exp\left(\frac{e^2}{a_k \cdot D \cdot k \cdot T}\right)$$

Burada, K_A = disosiyasyon sabiti, N = Avogadro sayısı, a_k = iyon yarıçapı, e = elektron yükü, k = Boltzman sabiti, T = mutlak sıcaklık ve D = dielektrik sabitidir.

DENEL BÖLÜM

Ağırlıkça % 10, 30, 50, 70, 90 oranlarında etanol, N,N-dimetilformamid, tetrahidrofuran, asetonitril ve 1,4-dioksanın sulu çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan sulu çözeltilerin 25°C sıcaklıktaki yoğunlukları, viskoziteleri (Ostwald viskozimetresinde), iletkenlikleri (HANNA-HI 8633 model iletkenlik cihazı) ve dielektrik sabitleri (W.T.W. Multi-Dekameter model dielektrik sabiti ölçümü cihazı) ölçüldü. Daha sonra ağırlıkça % olarak hazırlanmış sulu çözeltilerde 25°C sıcaklıkta $AgCl$ ve Ag_2SO_4 ın doymuş çözeltileri hazırlandı. Bu sıcaklıkta $AgCl$ ve Ag_2SO_4 çözeltilerinin spesifik iletkenlikleri ölçüldü.

Çizelge - 1 : Çeşitli çözücü karışımlarının dielektrik sabitleri ve spesifik iletkenlikleri.

Ağırlık yüzdesi (%)		10	30	50	70	90
C_2H_5OH	D	71,15	57,23	46,50	36,09	28,45
	χ	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
C_4H_8O	D	60,05	55,98	34,79	23,50	9,72
	χ	$9,2 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
C_3H_7NO	D	73,35	70,56	60,98	49,75	39,29
	χ	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$
$C_4H_8O_2$	D	58,25	57,02	39,58	19,46	6,22
	χ	$37,8 \cdot 10^{-6}$	$21,1 \cdot 10^{-6}$	$13,3 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$0,3 \cdot 10^{-6}$
CH_3CN	D	71,89	63,23	55,79	42,53	38,79
	χ	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$15,7 \cdot 10^{-6}$	$21,0 \cdot 10^{-6}$	$17,6 \cdot 10^{-6}$	$17,0 \cdot 10^{-6}$

Çizelge - 2 : Etanol - su sisteminde pK değerleri.

Ağırlık yüzdesi (%) C ₂ H ₅ OH		10	30	50	70	90
Dielektrik sabiti (D)		71,15	57,23	46,50	36,09	28,45
1/D		0,01405	0,01747	0,02151	0,02770	0,03515
Spesifik iletkenlik (χ ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	AgCl	29,2.10 ⁻⁶	18,2.10 ⁻⁶	12,9.10 ⁻⁶	12,1.10 ⁻⁶	6,3.10 ⁻⁶
	Ag ₂ SO ₄	16,3.10 ⁻⁶	35,0.10 ⁻⁶	102,4.10 ⁻⁶	32,2.10 ⁻⁶	8,5.10 ⁻⁶
pK (AgCl)	a	11,98	12,37	12,77	12,84	13,70
	b	10,57	13,16	16,18	20,85	26,44
	c	8,33	8,40	8,48	8,60	8,70
pK (Ag ₂ SO ₄)	a	13,61	15,63	17,27	18,91	21,15
	b	7,34	9,13	11,24	14,48	18,37
	c	8,64	8,73	8,82	8,97	9,15

- (a) İletkenlik yöntemi
(b) Kirkwood - Westheimer yöntemi
(c) Dielektrik sabiti yöntemi

Çizelge - 3 : Tetrahidrofuran - su sisteminde pK değerleri.

Ağırlık yüzdesi (%) C ₄ H ₈ O		10	30	50	70	90
Dielektrik sabiti (D)		60,05	55,98	34,79	23,50	9,72
1/D		0,01665	0,01786	0,02874	0,04255	0,10787
Spesifik iletkenlik (χ ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	AgCl	25,7.10 ⁻²	14,2.10 ⁻⁶	11,0.10 ⁻⁶	8,7.10 ⁻⁶	3,0.10 ⁻⁶
	Ag ₂ SO ₄	2,0.10 ⁻³	5,4.10 ⁻⁴	1,7.10 ⁻⁴	5,7.10 ⁻⁵	1,3.10 ⁻⁵
pK (AgCl)	a	12,16	12,48	12,70	12,93	14,04
	b	12,53	13,44	21,63	32,01	77,40
	c	8,38	8,40	8,62	8,90	10,20
pK (Ag ₂ SO ₄)	a	13,34	15,14	16,60	18,66	22,94
	b	8,70	9,33	15,02	22,24	53,76
	c	8,71	8,73	9,00	9,33	10,80

- (a) İletkenlik yöntemi
(b) Kirkwood - Westheimer yöntemi
(c) Dielektrik sabiti yöntemi

Çizelge - 4 : N,N-dimetilformamid – su sisteminde pK değerleri.

Ağırlık yüzdesi (%) C ₃ H ₇ NO		10	30	50	70	90
Dielektrik sabiti (D)		73,35	70,56	60,98	49,75	39,29
1/D		0,01363	0,01417	0,01640	0,02010	0,02545
Spesifik iletkenlik (χ ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	AgCl	29,0.10 ⁻⁶	26,0.10 ⁻⁶	18,3.10 ⁻⁶	14,3.10 ⁻⁶	9,9.10 ⁻⁶
	Ag ₂ SO ₄	23,3.10 ⁻⁴	64,5.10 ⁻⁵	16,5.10 ⁻⁵	5,7.10 ⁻⁵	1,3.10 ⁻⁵
pK (AgCl)	a	11,95	12,08	12,56	12,87	14,51
	b	10,27	10,66	12,34	15,12	19,15
	c	8,32	8,33	8,37	8,45	8,55
pK (Ag ₂ SO ₄)	a	13,14	14,83	16,56	18,14	21,50
	b	7,12	7,41	8,57	10,50	13,30
	c	8,63	8,64	8,70	8,79	8,92

(a) İletkenlik yöntemi

(b) Kirkwood – Westheimer yöntemi

(c) Dielektrik sabiti yöntemi

Çizelge - 5 : 1,4-dioksan – su sisteminde pK değerleri.

Ağırlık yüzdesi (%) C ₄ H ₈ O ₂		10	30	50	70	90
Dielektrik sabiti (D)		58,25	57,02	39,58	19,46	6,72
1/D		0,01717	0,01754	0,02527	0,05139	0,16077
Spesifik iletkenlik (χ ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	AgCl	50,1.10 ⁻⁶	33,2.10 ⁻⁶	23,4.10 ⁻⁶	10,0.10 ⁻⁶	5,3.10 ⁻⁶
	Ag ₂ SO ₄	3,0.10 ⁻³	22,4.10 ⁻⁴	17,6.10 ⁻⁴	12,1.10 ⁻⁴	69,9.10 ⁻⁵
pK (AgCl)	a	12,42	12,43	12,57	12,78	13,20
	b	12,29	13,19	19,00	36,66	120,10
	c	8,39	8,40	8,55	9,07	11,25
pK (Ag ₂ SO ₄)	a	12,83	13,20	13,51	13,99	14,71
	b	8,97	9,16	13,20	26,85	84,01
	c	8,72	8,73	8,91	9,55	12,20

(a) İletkenlik yöntemi

(b) Kirkwood – Westheimer yöntemi

(c) Dielektrik sabiti yöntemi

Çizelge - 6 : Asetonitril - su sisteminde pK değerleri.

Ağırlık yüzdesi (%) CH ₃ CN		10	30	50	70	90
Dielektrik sabiti (D)		71,89	63,23	55,79	42,53	38,79
1/D		0,01391	0,01582	0,01792	0,02351	0,02578
Spesifik iletkenlik (χ ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	AgCl	62,7.10 ⁻⁶	62,5.10 ⁻⁶	61,3.10 ⁻⁶	52,9.10 ⁻⁶	39,6.10 ⁻⁶
	Ag ₂ SO ₄	25,2.10 ⁻³	23,3.10 ⁻³	16,9.10 ⁻³	9,9.10 ⁻³	2,2.10 ⁻³
pK (AgCl)	a	11,12	11,26	11,39	11,50	11,89
	b	10,47	11,90	13,85	17,69	19,40
	c	8,32	8,36	8,40	8,52	8,56
pK (Ag ₂ SO ₄)	a	10,04	10,14	10,56	11,26	13,16
	b	7,29	8,26	9,37	12,29	13,47
	c	8,64	8,68	8,74	8,87	8,93

(a) İletkenlik yöntemi

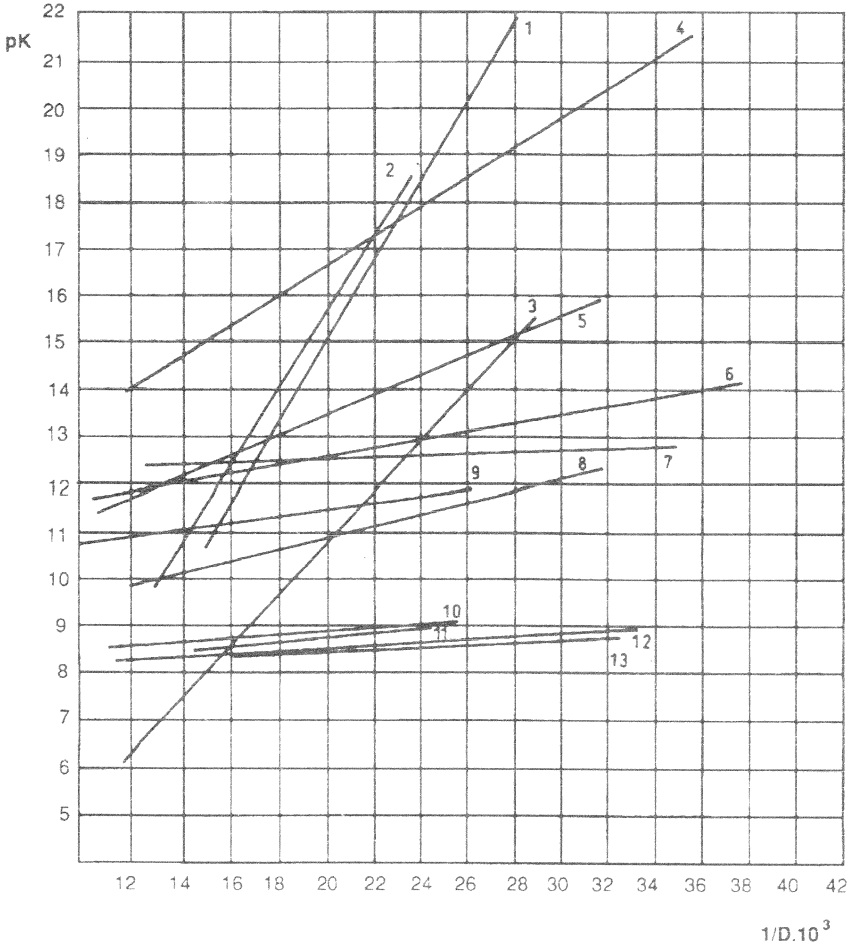
(b) Kirkwood - Westheimer yöntemi

(c) Dielektrik sabiti yöntemi

SONUÇ VE TARTIŞMA

Ağırlıkça % 10, 30, 50, 70, 90 konsantrasyonlarındaki etil alkol - su (C₂H₅OH), tetrahidrofuran - su (C₄H₈O - H₂O), N,N-dimetilformamid - su (C₃H₇NO - H₂O), 1,4 - dioksan - su (C₄H₈O₂ - H₂O) ve asetonitril - su (CH₃CN - H₂O) çözücü sistemlerinde AgCl ve Ag₂SO₄ in disosyasyon sabitleri hesaplanmıştır. Önce çözücü sistemlerinin yoğunlukları, viskoziteleri, iletkenlikleri ve dielektrik sabitleri tayin edilmiş, sonra da çözücü sistemlerinin AgCl ve Ag₂SO₄ ile doymuş çözeltilerinin iletkenlikleri ölçülmüştür. Burada elde edilen veriler iletkenlik, Kirkwood-Westheimer ve dielektrik sabiti yöntemleri olmak üzere üç ayrı yöntemde kullanılarak pK değerleri hesaplanmıştır.

Her üç yöntemde de AgCl ve Ag₂SO₄ in pK değerlerinin, çözücü sistemlerinin dielektrik sabitlerinin azalmasına karşılık arttığı gözlenmiştir. Ancak sonuçlar arasındaki küçük farklılıkların her bir yöntem için farklı değerler alan parametrelerden kaynaklandığı düşünülmüştür. Buradan, az çözünen tuzların çeşitli organik çözücülerdeki pK değerlerinde birinci ve en önemli faktörün çözücünün dielektrik sabiti yüksek olan çözücülerde az çözünen tuzların disosyasyon sabitlerinin değeri de yüksektir.



Şekil - 1 : 1. AgCl ün 1,4-dioksanda ; 2. Ag₂SO₄ m etil alkolda ; 2. AgCl ün asetonitrilde ; 3. Ag₂SO₄ m asetonitrilde Kirkwood-Westheimer yöntemiyle ; 4. Ag₂SO₄ m etil alkolde ; 5. AgCl ün N,N-dimetilformamidde ; 6. AgCl ün etil alkolde ; 7. AgCl ün 1,4-dioksanda ; 8. Ag₂SO₄ m asetonitrilde ; 9. AgCl ün asetonitrilde iletkenlik yöntemiyle ; 10. Ag₂SO₄ m asetonitrilde ; 11. Ag₂SO₄ m 1,4-dioksanda ; 12. AgCl ün asetonitrilde ; 13. AgCl ün 1,4 - dioksanda dielektrik sabiti yöntemiyle bulunan pK değerlerinin 1/D ye karşı değişimleri.

Etil alkol, N,N-dimetilformamid ve asetonitrilin % 10'luk çözücü sistemlerinde her üç yöntemle tayin edilen pK değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Tetrahidrofuran ve 1,4-dioksanın % 10'luk çözücü sistemlerinde her üç yöntemle tayin edilen pK değerlerinin diğer çö-

zücü sistemlerinin pK değerlerinden daha büyük olduğu bulunmuştur. Bu farkın etil alkol, N,N-dimetilformamid ve asetonitrilin düz zincirli yapıya sahip olmaları, suyla daha kuvvetli hidrojen bağları oluşturmaları ve bunun sonucu olarak da bu çözücülerin polarlığının artmasından ileri geldiği düşünülmüştür. Tetrahidrofuran ve 1,4-dioksan çözücü sistemlerinde pK değerlerinin yüksek olmasının nedeni olarak bu çözücülerin halkalı yapıya sahip olmaları, suyla daha zayıf hidrojen bağları vermesi ve daha az polar olmaları gösterilebilir.

pK değerleri asetonitril çözücü sistemlerinde diğer çözücü sistemlerine oranla küçük ve asetonitrilin % konsantrasyonuna bağlı olarak birbirine yakın olduğu saptanmıştır. Bu durumun asetonitril – su çözücü sistemlerinde ağırlıkça % konsantrasyonun artmasıyla iletkenlikleri, viskoziteleri, yoğunlukları ve dielektrik sabitleri arasında meydana gelen küçük değişimlerden ileri geldiği düşünülmektedir.

Çözücü sistemlerindeki dielektrik sabitlerinin değişimi ağırlıkça % konsantrasyona bağlı olarak düz zincirli yapıya sahip olan çözücü sistemlerinde orantılı bir şekilde değiştiği saptandı. Halkalı yapıya sahip olan çözücü sistemlerinde ise ağırlıkça % konsantrasyona bağlı olan değişimler arasında belli bir orantı yoktur ve değişimler % 90 lık çözücü sistemlerinde çok yüksek olmaktadır.

Tetrahidrofuran ve 1,4-dioksan çözücü sistemlerinin ağırlıkça % 90' lık konsantrasyonlarında pK değerleri çok büyük olarak tayin edilmiştir. Bu durumun tetrahidrofuran ve 1,4-dioksan çözücü sistemlerinin dielektrik sabitlerinin çok küçük olduğundan ileri geldiği düşünülmüştür.

pK değerlerinin üç yöntemle farklı olarak bulunmasına karşılık, pK'nın 1/D ne grafiği çizildiğinde her üç yöntemde de lineer olarak değiştiği gözlemlendi. Bu da çözücü sistemlerinin dielektrik sabitlerinin küçülmesiyle pK değerlerinin arttığı gerçeğini ortaya çıkarmıştır.

Ayrıca her bir çözücü sistemlerinde tayin edilen pK değerlerinin farklı olması da çözücü sistemlerini oluşturan bileşenlerin elektronegatifliklerinin, yapılarının, polarlıklarının ve dielektrik sabitlerinin farklı olmasından ileri geldiği düşünülmüştür.

KAYNAKLAR

1. Babinets, D.M., Polishchuk, A.G. : *Zh. Fiz. Khim.*, **55** (2), 535–7 (1981); *Chem. Abs.*, **94**, 128251r (1981).
2. Islason, G., Bjarni, I., Strehlow, H. : *Aust. J. Chem.*, **36** (10), 1941–9 (1983); *Chem. Abs.*, **99**, 219768j (1983).
3. Yang, J., Liu, R. : *Goodeny Xuexiao Huoxue Xuebao*, **5** (4), 565–70 (1984).
4. Karapetyan, Y. A., Domracheva, E.P. , E.G., Eicis, V. : *Ukr Khim. Zh.*, **51** (6), 616–18 (1985); *Chem. Abs.*, **103**, 133013y (1985).
5. Agroskin, A.R., Demidov, A.I., Morachevskii, A.G., Dunicheva, T.B. : *Zh. Prikl. Khim.*, **58** (5), 1143–5 (1985); *Chem. Abs.*, **103**, 15141r (1985).
6. Sustry, V. V., Kalides, C. : *Indian J. Chem., Sect A*, **24A** (8), 658–60 (1985); *Chem. Abs.*, **103**, 187497c (1985).
7. Hwang, J.U. Et. al. : *Taehan Hwahakhae Chim.*, **31** (5), 400–5 (1987); *Chem. Abs.*, **108**, 112916h (1988).
8. Niazi, M.S.K., Fischer, O., Fischerova, E.J. : *Solution Chem.*, **15** (11), 957–68 (1986); *Chem. Abs.*, **106**, 73847y (1987).
9. Haj – Hussein, Amin, T., Christian, G. D. : *Anal Lett.*, **19** (7-8), 825–35 (1986); *Chem. Abs.*, **105**, 499269 (1986).
10. Golubchikov, O.A. , Berezin, B.D. : *Zh. Fiz. Khim.*, **60** (9), 2112–26 (1986); *Chem. Abs.*, **105**, 233162f (1986).
11. Palanivel, A., Rajendran, G., Kalidas, C. : *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **90** (9), 794–7 (1986); *Chem. Abs.*, **105**, 179344b (1986).
12. Gurikov, Y. V. : *Zh. Fiz. Khim.*, **60** (5), 1157 (1986); *Chem. Abs.*, **105**, 13098z (1986).
13. Gommaa, E., A. : *Thermochim. Acta*, **128** , 99–104 (1988); *Chem. Abs.*, **109**, 28391w (1988).
14. Probhu, P.V.S.S., Ramanamurti, M.V. : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61** (7), 2595–603 (1988); *Chem. Abs.*, **109**, 120486d (1988).
15. Eton, C., Pena, N., Anthony, S., Symons, M. C. R. : *J. Chem. Soc. Fraday Trans-1*, **84** (6), 2181–93 (1988); *Chem. Abs.*, **109**, 230184m (1988).
16. Hawliicka, E. Z. , Naturfforsch, A. : *Phys. Sci.*, **43** (8-9), 769–73 (1988); *Chem. Abs.*, **109**, 238301t (1988).
17. Dey B.P., Lahiri S.C., *Idian J.Chem., Sect. A*, **27 A** (4), 297–302 (1988); *Chem. Abs.* : **110**, (1989).
18. Berkem, A.R. : *Elektrokimya*. İstanbul, 1984.
19. Costognolo, M., Et. al. : *Electrochimica Acta*, **19**, 855 (1974).
20. Edward, J.T., Et. al. : *Org. Chem.*, **44** (4), 615 (1979).

(Received September 30, 1994)