NOTIZEN

Inhibitionswirkungen grenzflächenaktiver Stoffe auf die polarographische Azogruppenreduktion

Von L. HOLLECK, A. M. SHAMS EL DIN, R. M. SALEH und G. HOLLECK

Chemisches Institut der Hochschule in Bamberg und National Research Center in Cairo

(Z. Naturforschg. 19 b, 161–162 [1964]; eingeg. am 30. Oktober 1963)

Unterschiedliche Angaben über die Reversibilität bzw. Irreversibilität der elektrochemischen Azo/Hydrazo-Redoxreaktionen gaben Anlaß, deren Beeinflussbarkeit durch Lösungskomponenten und grenzflächenaktive Stoffe zu untersuchen. Die zweielektronigen Reduktionsstufen des Azobenzols und die korrespondierenden Oxydationsstufen des Hydrazobenzols zeigen schon in den zusatzfreien Lösungen nur in einem beschränkten pH -Bereich im Sauerem (etwa zwischen pH 1 bis pH 4) die Kriterien der Reversibilität (gleiche Halbstufenpotentiale der Reduktions- und Oxydationsstufen sowie eine der Zweielektronigkeit entsprechende Stufensteilheit). Bei höheren pH -Werten weichen die Halbstufenpotentiale der Reduktionsstufen zu negativeren, die der Oxydationsstufen zu positiveren Werten von der „theoretischen“ Geraden ab.

Abb. 1. pH -Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale von Azobenzol ($5 \cdot 10^{-4} m.$) bzw. Hydrazobenzol.

In Abb. 1 gibt die gestrichelte Gerade den extrapolierten Verlauf der Halbstufenpotentiale unter Zugrundelegung einer theoretischen pH -Abhängigkeit von $59 mV/pH$, ausgehend von den in saueren Lösungen zusammenfallenden Reduktions- und Oxydationspoten-

tialen wieder; er entspricht $E_{1/2} = +0,10 - 0,059 \cdot pH$. Die Kurven a und e (gekreuzte Werte) sind aus Elektrolytlösungen ohne besondere Zusätze erhalten.

Die Lage der polarographischen Stufen sowohl von Azo- wie von Hydrazobenzol erweist sich als durch die Versuchsbedingungen leicht beeinflussbar, so bewirkt schon die Verwendung von Äthanol an Stelle von Methanol eine Verlagerung der Halbstufenpotentiale. Vergleiche von Halbstufenpotentialen sind daher nur unter genauer Einhaltung gleicher Bedingungen anzustellen. So lassen sich die in der Literatur stark voneinander abweichenden Potentialangaben auf Unterschiede in der Lösungszusammensetzung (Art und Konzentration der Puffer, Ionenstärke, Art und Konzentration des verwendeten Alkohols und eventuell vorhandener Zusatzstoffe, wie Maximdämpfer) zurückführen.

In noch weit höherem Maße beeinflussen Zusätze grenzflächenaktiver Stoffe, wie z. B. Carboxymethylcellulose (Tylose) oder Triphenylphosphinoxid (TPO) die Elektrodenreaktion. Die erwähnten Zusatzstoffe haben sich schon bei unseren früheren Untersuchungen an aromatischen Nitroverbindungen als starke Inhibitoren erwiesen¹.

Polarographische Kurven, wie sie bei $5 \cdot 10^{-4} m.$ Lösungen von Azobenzol in Puffern mit Ionenstärken von 0,1 und 30% Methanol a) ohne Zusatz und b) mit TPO erhalten werden, sind in Abb. 2 wiedergegeben.

Im Sauerem bis etwa pH 3, bzw. bei Potentialwerten bis $-0,05 V$ (GKE) bei Tylose oder $-0,1 V$ bei TPO, unterscheiden sich die Kurven ohne und mit Zusätzen praktisch nicht. Wechselstrompolarographische Messungen ergaben, daß in diesem Bereich die Zusatzstoffe nicht adsorbiert sind. Mit steigendem pH -Wert rücken die Halbstufenpotentiale zunehmend auseinander. Etwa bei pH 7 beginnt eine Aufspaltung in zwei Stufen, wobei die erste bis auf einen Grenzwert absinkt. Das Halbstufenpotential der zweiten Stufe liegt pH -unabhängig bei $-0,8$, bzw. $-0,86 V$ (GKE). Die Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale bei Zusatz der grenzflächenaktiven Stoffe (Tylose und TPO) ist der Abb. 1, Kurven c und d für die Azobenzolreduktion, Kurven f und g für die Hydrazobenzol-Oxydation, zu entnehmen. Bemerkenswerterweise liegen die Reduktionspotentiale bei einem Gelatinezusatz positiver, d. h. näher der für reversibles Verhalten eingezeichneten Geraden, was auf die Bedeutung der Adsorptionsverhältnisse für den Ablauf der Elektrodenreaktion hinweist².

Die Reduktion läuft offenbar in inhibitorfreien Lösungen über einen Grenzflächenprozeß mit Protonenübertragung ab, der die Reaktion durchzieht. Bei Zu-

¹ L. HOLLECK u. H. J. EXNER, Proceed. I. Intern. Polarogr. Congress, Prag 1951, I, 92; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 46 [1952]; L. HOLLECK, B. KASTENING u. R. D. WILLIAMS, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 396 [1962].

² Vgl. folgende Mitteilung: L. HOLLECK u. G. HOLLECK, Z. Naturforschg. 19 b, 162 [1964].

Abb. 2. Polarographische Stromspannungskurven von Azobenzol ($5 \cdot 10^{-4} m.$) bei pH -Werten von 2,3 bis 12,5.

satz grenzflächenaktiver Stoffe und demzufolge herabgesetzter Grenzflächen-Konzentration des Depolarisators wird die Geschwindigkeit dieses Vorganges jedoch derart verringert, daß statt dessen eine Lösungsreaktion wirksam wird, die infolge ihrer mit wachsendem pH -Wert sinkenden Geschwindigkeit Anlaß zur Ausbildung

einer kinetisch begrenzten Stufe gibt. Bei den wesentlich negativeren Potentialen der zweiten Stufe kann die Reduktion schließlich durch unmittelbare Aufnahme der Elektronen ohne die Beteiligung der im pH -abhängigen Teil wirksamen, protonisierenden Grenzflächen- oder Lösungsreaktion erfolgen.

Adsorption und Hemmungserscheinungen bei der polarographischen Azoxybenzol-Reduktion

Von L. HOLLECK und G. HOLLECK

Chemisches Institut der Hochschule in Bamberg und Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 19 b, 162—164 [1964]; eingeg. am 30. Oktober 1963)

Die im gesamten pH -Bereich vierelektronig zum Hydrazobenzol führende irreversible Reduktion von Azoxybenzol ist durch grenzflächenaktive Stoffe inhibierbar. So verlagern z. B. Zusätze von Carboxymethylzellulose (Tylose) und Triphenylphosphinoxid (TPO) die po-

larographischen Reduktionsstufen zu negativeren Potentialwerten, wie dies aus Abb. 1 zu ersehen ist.

Der auffallende experimentelle Befund, daß die Halbstufenpotentiale bei Gelatinegegenwart positiver als ohne Zusatz liegen, obwohl Gelatine an der Quecksilberoberfläche adsorbiert wird und dadurch normalerweise eine gewisse Hemmung erwarten ließe, zeigt, daß die Gelatine hier in einer die inhibierende Wirkung überkompensierenden Weise in den Reduktionsprozeß eingreift. Verfolgt man die Halbstufenpotentiale ohne und mit Gelatinezusatz bei verschiedener Depolarisatorkonzentration, so ergibt sich das in Abb. 2 wiedergegebene Bild. Die relativ starke Konzentrations-Abhängigkeit der Potentiallage, bedingt durch eine ausgeprägte Irreversibilität des Gesamtprozesses, demonstriert die Problematik von in der Literatur gemachten Potentialangaben, zumal wenn diese ohne genaue Angabe der Versuchsbedingungen erfolgen.

Abb. 1. pH -Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale von Azoxybenzol ($5 \cdot 10^{-4} m.$).

Abb. 2. Gelatinewirkung auf die Halbstufenpotentiale von Azoxybenzol verschiedener Konzentration.

Wie in einer vorangehenden Mitteilung¹ gezeigt, wirkt Azoxybenzol seinerseits als Inhibitor für die Hydrazobenzol-Oxydation und erweist sich dabei in stärkerem Maße als Azobenzol an der Quecksilberelektrode adsorbiert. Die Inhibitorwirkung von Azoxybenzol kommt in diesem Falle derjenigen von TPO gleicher

	p_H : 2,38	6,3	9,62
ohne Zusatz	— 0,03	— 0,175	— 0,38
+ $2 \cdot 10^{-4}$ m. Azoxybenzol	— 0,03	— 0,135	— 0,285
+ $4 \cdot 10^{-4}$ m. Azoxybenzol	—	— 0,115	— 0,215
+ $4 \cdot 10^{-4}$ m. Azoxybenzol + 0,1% TPO	— 0,025	— 0,105	— 0,205

Tab. 1. Halbstufenpotentiale von Hydrazobenzol ($4 \cdot 10^{-4}$ m., 30% Methanol) in Volt (GKE).

Konzentration nahe. Das Ausmaß der Potentialverschiebung bei einigen p_H -Werten ist aus Tab. 1 ersichtlich.

Wechselstrompolarogramme, parallel zu konventionellen Polarogrammen aufgenommen, lassen neben den Effekten der Stufenverlagerung bei Gegenwart von Inhibitoren die Adsorptions-/Desorptionsgrenzen der beiden konkurrierenden Stoffe aufzeigen (s. Abb. 3 für Lösungen ohne und mit TPO bei p_H 12).

Die positive Adsorptionsgrenze erweist sich für Azoxybenzol und TPO als vergleichbar. Sie ist nicht durch ein genaues Adsorptionspotential angebbbar, wie etwa die negative, wo eine ausgesprochene Desorptionsspitze von TPO im Wechselstrompolarogramm auftritt oder bei Azoxybenzol, wo die Adsorption bis zur Reduktion erfolgt, was sich durch eine Erniedrigung der Doppelschichtkapazität, bzw. durch Verringerung der Wechselstromstärke gegenüber der depolarisatorfreien Lösung nur bis $-0,8$ V (Kurve b gegenüber a), zu erkennen gibt. Das Reduktionsprodukt Hydrazobenzol

Abb. 3. Wechselstrompolarogramme und konventionelle Polarogramme von Azoxybenzol. a) Grundlösung, b) mit Depolarisator, c) Grundlösung mit TPO, d) mit TPO + Depolarisator.

¹ L. HOLLECK u. G. HOLLECK, Naturwissenschaften, im Druck.

ist — insbesondere bei Inhibitorgegenwart — praktisch nicht an der Elektrode adsorbiert.

In sauren Lösungen bis gegen p_H 4 zeigen die polarographischen Halbstufenpotentiale mit und ohne TPO keine nennenswerten Unterschiede, während die Tylose — sie zählt zu den Stoffen mit dem breitesten Adsorptionsbereich — schon bei p_H 1 (Halbstufenpotential der zusatzfreien Lösung — 0,15 V, GKE) hemmend wirkt (Abb. 1). In ersterem Falle läuft der Reduktionsprozeß bis p_H 4 noch weitgehend durch den Zusatzstoff unbeeinflusst ab, d. h. die Geschwindigkeiten der Teilprozesse werden nicht so weit vermindert, daß sich dies durch zusätzliche Irreversibilitäts-Merkmale — Verflachung und/oder Verlagerung der polarographischen Stufen — äußert.

Mit steigendem p_H , d. h. mit sinkender H-Ionenkonzentration kommt es bei Inhibitorgegenwart zunehmend zu einer Hemmung der Reduktion bis zu einem p_H -unabhängigen Potential von etwa $-1,0$ V (GKE). In inhibitorfreien Lösungen ist, ähnlich wie bei der Azobenzolreduktion² ein Grenzflächenprozeß anzunehmen, der die Reduktion bis zu höheren p_H -Werten durchziehen vermag. Der Gelatineeffekt läßt sich durch eine protonenübertragende Wirkung in der Adsorptionsschicht verstehen.

Bei Inhibitorgegenwart wird der Grenzflächenprozeß mehr oder weniger ausgeschaltet, so daß die Reduktion im wesentlichen über die Lösungsreaktion erfolgen muß.

² Vgl. L. HOLLECK, A. M. SHAMS EL DIN, R. M. SALEH u. G. HOLLECK, Z. Naturforsch. **19 b**, 161 [1964].

Relative Acceptorstärke des Zentralatoms in Metallcarbonyl-Derivaten

Von WALTER STROHMEIER und HUBERT HELLMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg
(Z. Naturforsch. **19 b**, 164—165 [1964]; eingeg. am 2. Dezember 1963)

Die Stabilität photochemisch hergestellter Derivate von Metallcarbonylen hängt sowohl von der Donatorstärke des Liganden D als auch von der Acceptorstärke des Zentralatoms im Metallcarbonyl ab. Die bisherigen Versuche ergaben als relative Abstufung der Acceptorstärke des Chroms gegen „n“ Donatoren, wie Stickstoffbasen oder Nitrile, die folgende Abstufung¹:

(Tere = Terephthalsäuredimethylester). In diesem Zusammenhang interessierte uns die Frage wie sich die Acceptorstärke des Mangans in den Derivaten $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{D}$ des Cyclopentadienylmangantricarbonyls in diese Reihenfolge einordnen läßt. Da ein Gleichgewicht nach $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{D} \rightleftharpoons \{\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\} + \text{D}$ einer experimentellen Messung nicht zugänglich ist, wurde die Herstellung der Benzonitril- und Acetonitril-Derivate des $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ versucht, nachdem bekannt ist, daß diese Donatoren mit Benzolchromtricarbonyl keine isolierbaren Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{D}$ geben¹, während ihre analogen Verbindungen $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{D}$ kristalline Substanzen sind, welche sich an der Luft langsam zersetzen, und unter N_2 stabil sind². Es gelang die Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NCCCH}_3$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NCC}_6\text{H}_5$ als feste Substanzen zu isolieren, welche unter N_2 haltbar sind, sich jedoch an der Luft sofort zersetzen. Auch ihre benzolischen Lösungen zersetzen sich augenblicklich an der Luft, sind aber unter N_2 beständig. Die Acceptorstärke des Mn in

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{D}$ ist somit größer als die des Chroms in $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{D}$ und kleiner als in $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{D}$, so daß sich die folgende Abstufung der relativen Acceptorstärke des Zentralatoms ergibt:

Herstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NCC}_6\text{H}_5$: Eine Suspension von 446 mg (2,18 mMole) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ und 500 mg Benzonitril in einer Mischung von 15 cm³ Methanol und 10 cm³ Wasser wurde in der schon beschriebenen Anordnung³ bis zur Abspaltung von 90% CO unter kräftigem Rühren bestrahlt, dann 15 cm³ Wasser zugegeben, die ausgefallene Substanz abfiltriert, (alle Operationen unter N_2) mit verdünnter HCl und dann mit Wasser gewaschen und die Substanz im Hochvakuum bei 50° getrocknet, wobei nicht umgesetztes $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ absublimierte. Ausbeute: 250 mg = 48% bezogen auf abgesp. CO. Falls die Substanz noch nicht rein ist, löst man sie in der notwendigen Menge Methanol, filtriert die Lösung und fällt sie unter tropfenweiser Zugabe von Wasser aus.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NCC}_6\text{H}_5$ (279,2)

Ber. C 60,23 H 3,61 N 5,02 Mn 19,7,
Gef. C 60,07 H 4,05 N 4,92 Mn 20,0.

Das gelb-braune Cyclopentadienylmangandicarbonyl-Benzonitril schmilzt unter Zersetzung bei 115° und kann im Hochvakuum unter starker Zersetzung bei 100° sublimiert werden. Es ist in organischen Lösungsmitteln gut löslich.

Herstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NCCCH}_3$: Analog zur Benzonitril-Verbindung, indem 398 mg (1,94 mMole) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ und 500 mg Acetonitril bis zur Abspaltung von 66% CO in 15 cm³ Methanol + 10 cm³ Wasser bestrahlt wurden. Ausbeute: 200 mg = 72% bezogen auf abgespaltenes CO.

¹ W. STROHMEIER u. H. HELLMANN, Z. Naturforsch. **18 b**, 769 [1963].

² W. STROHMEIER u. KL. GERLACH, Z. Naturforsch. **15 b**, 622 [1960].

³ W. STROHMEIER u. KL. GERLACH, Chem. Ber. **94**, 398 [1961].