

AUFTRETEN DES AZOXYDERIVATES
ALS ZWISCHENPRODUKT
BEI DER POLAROGRAPHISCHEN REDUKTION
VON *p*-DINITROBENZOL

M. HEYROVSKÝ^a, S. VAVŘIČKA^b, L. HOLLECK^c

^a J. Heyrovský-Institut für Polarographie,

Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag 1,

^b Institut für Physikalische Chemie, Karlsuniversität, Prag 2,

^c Chemisches Institut der Hochschule, Bamberg, Bundesrepublik Deutschland

Zum Andenken an den verstorbenen Prof. Dr. R. Brdička,

Mitglied der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften.

Eingegangen am 25. Juni 1970

Der Mechanismus der Reduktion von *p*-Dinitrobenzol an der Quecksilbertropfenelektrode in sauren, neutralen und alkalischen Medien wurde eingehend studiert. In allen diesen Medien konnte die Bildung von *p,p'*-Dinitroazoxybenzol als Zwischenprodukt experimentell nachgewiesen werden, das durch eine Nebenreaktion an der Elektrode entsteht und am Elektrodenvorgang teilnimmt. Für jedes der untersuchten Medien wurde ein Schema der Elektrodenreaktion vorgeschlagen.

Mit der Untersuchung des Mechanismus der elektrolytischen Reduktion von *p*-Dinitrobenzol haben sich Holleck und Exner¹ sowie Holleck und Schmidt^{2,3} befaßt. Sie konnten die Bildung eines zweielektronigen Zwischenproduktes chinoider Struktur in alkalischer Lösung nachweisen und schlugen ein Reaktionsschema vor. Sie kamen zum Schluß, daß zum Unterschied von der Reduktion des *m*-Dinitrobenzols, die nach dem Haberschen Mechanismus⁴ verläuft, bei der Reduktion des *p*-Dinitrobenzols keine Azoxyverbindung gebildet wird.

Später machte Holleck⁵ auf ein polarographisches Maximum mit ungewöhnlichen Eigenschaften aufmerksam, das an der zweiten Reduktionsstufe des *p*-Dinitrobenzols in schwach alkalischem Medium in Abwesenheit grenzflächenaktiver Stoffe auftritt. Das Bestreben, das Wesen dieses Maximums aufzuklären, führte uns zu einem eingehenden Studium der polarographischen Reduktion des *p*-Dinitrobenzols, dessen Hauptergebnisse wir in dieser Arbeit vorlegen. Im Verlauf der Untersuchungen zeigte sich, daß das Maximum eine der Äußerungen eines allgemeineren Vorganges ist, der auch bei der polarographischen Reduktion des Nitrobenzols in saurer Lösung⁶ beobachtet wird, d.h. der Bildung einer Azoxyverbindung an der Elektrode durch eine chemische Nebenreaktion der Zwischenprodukte des Elektrodenvorganges.

EXPERIMENTELLER TEIL

Reines *p*-Dinitrobenzol der Firma Fluka wurde durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Die Reinheit des chemisch reinen *p*-Aminoazobenzols wurde polarographisch überprüft. *p*-Nitrophenylhydroxylamin haben wir aus *p*-Dinitrobenzol durch Reduktion mit Ascorbinsäure nach Kuhn und Weygand⁷ dargestellt.

p,p'-Dinitroazoxybenzol wurde dargestellt durch elektrolytische Reduktion einer Lösung von $10^{-3}M$ *p*-Dinitrobenzol in 0,1M-NaOH an einer großflächigen Quecksilberelektrode und nachfolgende Elektrooxydation des entstandenen *p*-Nitrophenylhydroxylamins in derselben Lösung zu *p*-Nitro-nitrosobenzol. Im Verlauf der Elektrolyse trübte sich die Lösung durch das entstehende *p,p'*-Dinitroazoxybenzol. Nach beendeter Elektrolyse wurde die Lösung auf pH 7 neutralisiert. Die so hergestellte Suspension des *p,p'*-Dinitroazoxybenzols wurde als Stammlösung zur polarographischen Untersuchung benutzt.


Die Puffer- und Grundelektrolytlösungen wurden durchwegs aus Chemikalien der Reinheit *p.a.* dargestellt. Auch das Methanol der Firma Merck war ein *p.a.* Präparat.

Die pH-Werte der Lösungen wurden mit einem Kompensations- und einem Zeiger-pH-Meter der Firma Radiometer unter Verwendung einer Glaselektrode gemessen.

Die polarographischen Messungen wurden mit Hilfe eines Kalousek-Gefäßes mit gesättigter Kalomel- bzw. Mercurousulfatelektrode durchgeführt. Die in dieser Arbeit angeführten Potentialwerte sind durchwegs auf das Potential der gesättigten Kalomelektrode umgerechnet. Der Sauerstoff wurde stets durch Durchleiten von reinem Stickstoff aus den Lösungen entfernt. Die benutzten Kapillaren nach Smoler hatten Ausflußgeschwindigkeiten von weniger als 1,5 mg Hg pro Sekunde bei 60 cm Behälterhöhe. Die Tropfzeit wurde mit einem elektromagnetischen Tropfenabreißer der Firma Tesla konstant gehalten. Die polarographischen Kurven wurden mit den Polarographen Polariter PO4 der Firma Radiometer, Copenhagen, und LP 60 der Firma Laboratorní pístroje, Prag, registriert. Zur Verfolgung der Reversibilität der Elektrodenvorgänge wurde der in den Werkstätten des Polarographischen Institutes konstruierte elektronische Potentialumschalter nach Kalousek verwendet. Die Temperaturabhängigkeit wurde mit Verwendung eines Wasserthermostaten verfolgt.

Die präparative Elektrolyse und die coulometrischen Messungen wurden in dem Elektrolyseur nach Manoušek⁸ mit großflächiger Quecksilberelektrode unter Verwendung eines Dreielektroden-systems mit dem Potentiostaten der Firma Jaisle, Neustadt, durchgeführt. Die bei der Elektrolyse verbrauchte Ladung wurde automatisch mit den Integratoren der Fa. Jaisle und der Fa. Amel, Milano, gemessen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die polarographischen Reduktionsstufen des *p*-Dinitrobenzols (*p*-DNB) in Lösungen mit verschiedenen pH-Werten sind in Abb. 1 veranschaulicht. Die erste Stufe in saurem und neutralem Medium entspricht¹⁻³ einer diffusionsbedingten vierelektronigen Reduktion einer Nitrogruppe unter Bildung des beständigen *p*-Nitrophenylhydroxylamins (*p*-NPH). In alkalischem Medium geht diese Stufe in eine reversible zweielektronige Diffusionsstufe über, in der beide Nitrogruppen des *p*-DNB je ein Elektron unter Bildung des chinoiden Anions $(^{-})O_2N=$  $=NO_2(^{-})$ aufnehmen.

In der zweiten, bzw. zweiten und dritten Stufe, kommt es hierauf zu einer weiteren Reduktion des *p*-DNB-Moleküls über eine Reihe mehr oder weniger stabiler Zwischen-

produkte unter der Aufnahme von insgesamt 12 Elektronen, die als Endprodukt *p*-Phenylendiamin liefert.

Im pH-Bereich zwischen 6,5 und 10 erscheint auf der zweiten Stufe das ungewöhnliche polarographische Maximum, auf das bereits Holleck⁵ hingewiesen hat. Gestalt und Größe dieses Maximums hängen nicht nur vom pH-Wert der Lösung sondern auch von der Zusammensetzung des Puffers⁹ und von den Konstanten der Kapillare ab. Das Maximum wird stark durch die Übertragung der Elektrolysenprodukte von einem Tropfen auf den anderen beeinflusst, und zwar in dem Maß, daß es bei langen Tropfzeiten und kleinen Ausflußgeschwindigkeiten des Quecksilbers aus der Kapillare völlig unterdrückt werden kann.^{5,9}

Um den Gesamtmechanismus der Reduktion des *p*-DNB näher aufzuklären, haben wir uns zuerst mit dem Studium der Vorgänge befaßt, die sich im Potentialbereich seiner ersten Reduktionsstufe abspielen. Zuman, Manoušek und Vig¹⁰ haben bei der Verwendung des Kalousek-Umschalters in der Umgebung von pH 2 die Bildung einer anodischen Stufe beobachtet, die mit der kathodischen reversibel ist. Das deutet darauf hin, daß in diesem pH-Gebiet der erste Schritt der Reduktion von *p*-DNB reversibel verläuft. Wir haben die Reversibilität der ersten Stufe mit Hilfe des Kalousek-Umschalters im gesamten pH-Bereich einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Ab. 2 dargestellt. Die Kurve 2 drückt das Verhältnis der Höhe der durch Umschalten gewonnenen anodischen reversiblen Stufe zur Höhe der kathodischen Stufe auf der normalen polarographischen Kurve in Abhängigkeit vom pH aus. Bei der Messung der Höhen der anodischen Stufe wurde der Ladungsstrom berücksichtigt. Im sauren Bereich bestätigt die Kurve 2 die Befunde von Zuman und Mitarbeitern¹⁰, im alkalischen Bereich beweist sie anschaulich die Reversibilität der Reduktion, die von Holleck und Schmidt³ angenommen wurde.

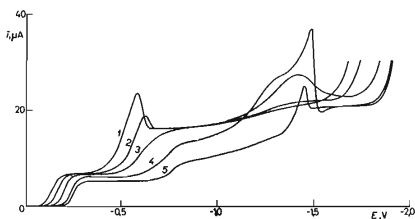


Abb. 1

Polarographische Kurven der Reduktion von *p*-DNB-Lösungen in Teorell-Stenhagen-Puffern

$1 \cdot 10^{-3}$ M-*p*-DNB, 35% CH₃OH, Tropfzeit $t_1 = 2,1$ s konstant gehalten. pH-Werte: 1 5,1; 2 6,0; 3 7,0; 4 8,6; 5 9,4.

Eine reversible anodische Stufe im sauren pH-Bereich kann durch Umschalten des Potentials bei einer Reihe *p*-disubstituierter symmetrischen Benzolderivate gewonnen werden. Nach Zuman und Mitarbeitern¹⁰ vermögen diese Derivate nur in der symmetrisch protonisierten Form reversibel zwei Elektronen aufzunehmen. In alkalischem Medium werden die *p*-DNB-Moleküle ohne Protonisierung reversibel durch zwei Elektronen reduziert. Daraus folgt, daß im pH-Bereich, wo beim Umschalten des Potentials keine anodische Stufe auftritt, das nur an einer Nitrogruppe protonisierte *p*-DNB irreversibel reduziert wird. In verschiedenen pH-Gebieten ist also das *p*-DNB-Molekül, das in die Elektrodenreaktion eintritt, in verschiedenem Maß protonisiert. Der unterschiedliche Verlauf der polarographischen Kurven weist darauf hin, daß auch das weitere Schicksal des *p*-DNB-Moleküls je nach dem pH-Wert verschieden ist. Wir wollen deshalb im weiteren den Reduktionsmechanismus des *p*-DNB in saurem, neutralem und alkalischem Milieu getrennt diskutieren.

Saures Medium

Die Kurve 1 in Abb. 2 stellt die Abhängigkeit des Grenzstromes der ersten Stufe vom pH dar. Es zeigt sich, daß es im pH-Gebiet, wo die reversible anodische Stufe beim Umschalten beobachtet wurde (Kurve 2), zu einer Erniedrigung der Höhe des Grenzstromes unter den der Aufnahme von vier Elektronen entsprechenden Wert kommt. Die Höhe der Stufe entspricht formal der Aufnahme von ca. 3,5 Elektronen; ihr Wert sinkt etwas mit zunehmender Depolarisatorkonzentration (Tab. I).

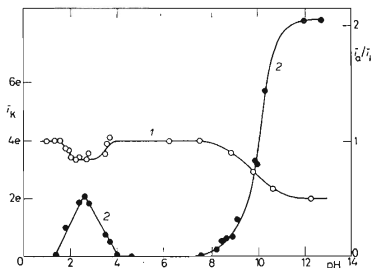


Abb. 2

pH-Abhängigkeit der Höhe der ersten Reduktionsstufe des *p*-DNB (Kurve 1) und des Verhältnisses der Höhe der reversiblen anodischen Stufe bei Potentialumschaltung zur Höhe der nicht umgeschalteten kathodischen Stufe (Kurve 2)

$2 \cdot 10^{-3}$ M-*p*-DNB, 30% CH₃OH. Das konstante Hilfspotential E_p immer im Bereich des Grenzstromes der ersten Stufe gehalten. Frequenz der Potentialumschaltung 6,25 Hz.

TABELLE I

Einfluß der *p*-DNB-Konzentration auf die formale Zahl der Elektronen *n*, die in seiner ersten Reduktionsstufe bei pH 2,8 aufgenommen werden

<i>p</i> -DNB-Konz., mol/l	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
<i>n</i>	3,6	3,5	3,4

TABELLE II

pH-Einfluß auf die formale Elektronenzahl pro mol (*n*), die bei der Elektrolyse des *p*-DNB im Potentialbereich der ersten Stufen an der großflächigen Quecksilberelektrode verbraucht werden
 $1 \cdot 10^{-3} M$ -*p*-DNB, 30% Methanol.

pH	0,80	2,95	4,80	7,55
<i>n</i>	4,08	3,42	3,95	3,96

Die Erniedrigung der Zahl der Elektronen im Potentialbereich des Grenzstromes der ersten Stufe konnte im gleichen pH-Gebiet auch coulometrisch mit einer großflächigen Quecksilberelektrode nachgewiesen werden (Tab. II). Die coulometrisch bestimmte gebrochene Zahl der Elektronen deutet darauf hin, daß sich an der Elektrode gleichzeitig mehr als eine Durchtrittsreaktion abspielen unter Verbrauch einer ungleichen Elektronenzahl. Auch bei der polarographischen Reduktion des Nitrobenzols wurde das gleichzeitige Auftreten von zwei Durchtrittsreaktionen beobachtet⁶. In diesem Fall wird neben Nitrobenzol gleichzeitig auch Azoxybenzol reduziert, das an der Elektrode durch eine schnelle Oberflächenreaktion aus den Zwischenprodukten gebildet wird. Seine Reduktion verursacht eine Erhöhung der Stufe über den der Aufnahme von vier Elektronen entsprechenden Wert. Aus der chemischen Analogie schließen wir, das auch bei der elektrolytischen Reduktion des *p*-DNB an der Elektrode durch eine schnelle Reaktion eine Azoxyverbindung entsteht, in diesem Fall das *p,p'*-Dinitroazoxybenzol. Dieser Stoff wird, wie wir aus dem polarographischen Verhalten seiner elektrolytisch vorbereiteten Lösung gefunden haben, um mehr als 100 mV negativer reduziert als die erste Nitrogruppe des *p*-DNB-Moleküls (Abb. 3). Seine Bildung an der Elektrode im Potentialbereich der ersten Stufe des *p*-DNB führt also nicht zu einer Erhöhung, sondern zu einer Erniedrigung des Grenzstromes (Abb. 2, Kurve 1). Der resultierende Effekt ist, daß in der ersten Stufe das *p*-DNB gleichzeitig durch vier Elektronen zu *p*NPH und durch drei Elektronen zu *p,p'*-Dinitroazoxybenzol reduziert wird.

Nach Holleck und Exner¹ gehört die zweite Reduktionsstufe des *p*-DNB der Reduktion des *p*-NPH zu. Die Abb. 3 zeigt die pH-Abhängigkeiten der Halbstufen-

potentiale von *p*-DNB und *p*-NPH. Wie aus der Abbildung zu sehen ist, liegen die Halbstufenpotentiale der zweiten Reduktionsstufe von *p*-DNB im sauren Gebiet um etwa 25 mV positiver als die der Reduktion von *p*-NPH. Daraus schließen wir, daß in Lösungen mit $\text{pH} < 5,5$ bei den Potentialen des ansteigenden Teiles der zweiten *p*-DNB-Stufe zuerst ein Stoff der Reduktion unterliegt, der an der Elektrode durch eine schnelle chemische Reaktion aus den Zwischenprodukten der primären Durchtrittsreaktion entsteht, d.h. das oben erwähnte *p,p'*-Dinitroazoxybenzol.

In Abwesenheit grenzflächenaktiver Stoffe erscheint auf der zweiten Reduktionsstufe ein spitziges wirbelbedingtes Maximum, das mit zunehmender Acidität der Lösung wächst. Ein ähnliches Maximum tritt auch auf der ersten Reduktionsstufe des Nitrobenzols auf. Bemerkenswert bei diesen beiden Maxima ist der Umstand, daß sie im Potentialbereich auftreten, in welchem die wenig löslichen Azoxyverbindungen, die an der Elektrode aus den Zwischenprodukten der Elektrodenreaktion entstehen, elektrolytisch reduziert werden. Es ist wahrscheinlich, daß im Laufe dieser Reduktion eine schnelle Veränderung der Oberflächenspannung der Quecksilberelektrode zur Geltung kommt, die als eine der möglichen Ursachen der wirbelbedingten polarographischen Maxima betrachtet wird¹¹⁻¹³.

Auf Grund der angeführten experimentellen Tatsachen und nach dem allgemeinen Mechanismus der Reduktion der *p*-disubstituierten Benzolderivate kann die Reduktion von *p*-DNB in saurem Medium durch das Schema A ($\text{pH} < 5,5$) beschrieben werden. (In diesem und in den nachfolgenden Schemas sind gestrichelt die vorausgesetzten Bruttoreaktionen angedeutet, die wir nicht näher untersucht haben.)

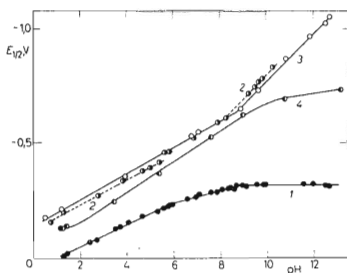
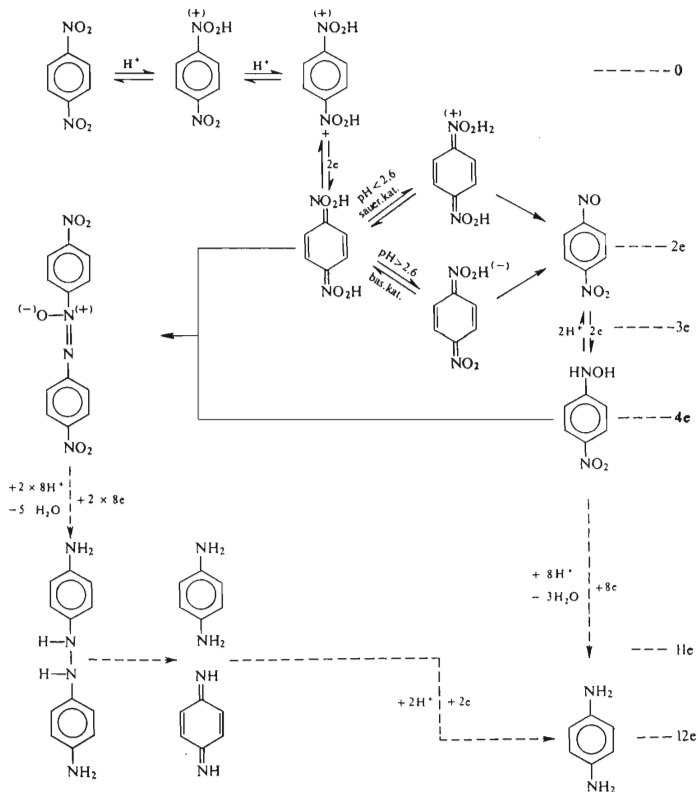


ABB. 3

pH-Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale

1 Die erste Reduktionsstufe des *p*-DNB; 2 die zweite Reduktionsstufe des *p*-DNB ($2,5 \cdot 10^{-4}$ M-*p*-DNB, 5% CH_3OH , 0,007% Gelatine); 3 die Reduktionsstufe des *p*-NPH ($2,5 \cdot 10^{-4}$ M-*p*-NPH, 5% CH_3OH , 0,007% Gelatine); 4 die erste Reduktionsstufe des *p,p'*-Dinitroazoxybenzols (Suspension, 30% CH_3OH).

Die reversible Aufnahme von zwei Elektronen, die experimentell festgestellt wurde, kann in saurem Milieu nur beim symmetrisch protonisierten *p*-DNB-Molekül stattfinden. Wie Zuman und Mitarbeiter¹⁰ gezeigt haben, ist diese reversible Reaktion der allgemeine Anfangsschritt bei der Reduktion der symmetrischen *p*-disubstituierten Benzolderivate. Das durch die Aufnahme der beiden ersten Elektronen



SCHEMA A

entstandene instabile chinoide Molekül $\text{HOON}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NOOH}$ ist die Säure zur beständigeren Base $(^{-})\text{O}_2\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NO}_2^{-}$, die das primäre Produkt der reversiblen zweielektronigen Reduktion des *p*-DNB in alkalischem Medium ist. Das chinoide Molekül unterliegt einer allgemein sauer und basisch katalysierten inneren Disproportionierung, die von einer Dehydratation begleitet wird, unter Bildung von *p*-Nitrosobenzol. Dieser Prozeß besteht im wesentlichen aus zwei Schritten: der erste Teilschritt ist die reversible Aufnahme bzw. Abspaltung eines Protons, der zweite beruht hierauf auf einer irreversiblen Aufspaltung der N—O-Bindung. Durch die sauer und basisch katalysierte Inaktivierung des Produktes der reversiblen Reduktion kann die Abnahme der Reversibilität auf beiden Seiten der pH-Skala von ihrem Maximum bei pH 2,6 erklärt werden (Kurve 2, Abb. 2). (Der pH-Bereich, in welchem die reversible anodische Stufe beim Umschalten des Potentials zu beobachten ist, hängt neben den chemischen Faktoren auch von der Umschaltfrequenz ab.) *p*-Nitrosobenzol nimmt bei seiner Bildung an der Elektrode sofort zwei Elektronen und zwei Protonen auf in einer reversiblen Reduktion zu *p*-NPH, das das erste stabile Zwischenprodukt der direkten Reduktion des *p*-DNB ist. Das chinoide Molekül, das durch eine schnelle Durchtrittsreaktion gebildet wird und um pH 2,6 durch eine langsamere chemische Reaktion verschwindet, hält sich an der Elektrode und in ihrer Umgebung genügend lange Zeit auf, um mit dem durch gleichzeitige schnelle Elektroreduktion des Reaktionsproduktes entstehenden *p*-NPH-Molekül chemisch reagieren zu können.

Der erste Schritt bei der Bildung einer Azoxyverbindung ist die Ausbildung einer N—N-Bindung zwischen dem zweielektronigen und dem vierelektronigen Reduktionsprodukt der aromatischen Nitroverbindung¹⁴. Dazu ist die Bedingung notwendig, daß das Stickstoffatom des zweielektronigen Reduktionsproduktes die Möglichkeit habe, mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms der Hydroxylamingruppe in eine Bindung einzutreten. Diese Bedingung ist im Falle der Reduktionsprodukte mit chinoider Struktur erfüllt. Das durch die schnelle Reaktion gebildete *p,p'*-Dinitroazoxybenzol wird bei den Potentialen der ersten Reduktionsstufe des *p*-DNB nicht reduziert. Seine Bildung im Laufe der Reduktion von *p*-DNB entspricht dem Verbrauch von 3 Elektronen pro *p*-DNB-Molekül. Die gleichzeitige Bildung des 4- und 3-elektronigen Reduktionsproduktes ist die Ursache der Erniedrigung der Höhe der ersten Reduktionsstufe des *p*-DNB. Das Maß der Erniedrigung der Stufe ist durch das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Reaktionen der Bildung der Azoxyverbindung und der inneren Disproportionierung des chinoiden Moleküls bestimmt. Die Reduktion des *p*-DNB in der zweiten Stufe verläuft wahrscheinlich überwiegend über das *p,p'*-Dinitroazoxybenzol. Aus der pH-Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale geht hervor (Abb. 3), daß in der zweiten Stufe bevorzugt die Azoxyverbindung reduziert wird. Dafür, daß die Reduktion auch bei negativeren Potentialen auf diesem Wege verläuft, zeugt die experimentelle Feststellung, daß auch

in sauren Lösungen von pH um 1 die zweite Stufe des *p*-DNB nicht die Gesamthöhe erreicht, die der Aufnahme von 12 Elektronen entspricht. Diese Höhe wird erst in der dritten Stufe bei Potentialen um $-1,0$ V erreicht. Der Unterschied zwischen der Höhe der zweiten und der dritten *p*-DNB-Stufe bei pH 1 entspricht der Differenz in der Aufnahme von 1 Elektron, was weniger als 10% des Gesamtstromes darstellt. Dieser Unterschied tritt auf der polarographischen Kurve erst beim Registrieren mit konstanter Tropfzeit deutlich in Erscheinung. Ein analoges Verhalten haben wir bei der polarographischen Verfolgung der elektrolytisch vorbereiteten Lösung von *p,p'*-Dinitroazoxybenzol beobachtet, dessen Reduktion in saurem Milieu in zwei Stufen verläuft. Demgegenüber wird *p*-NPH in saurem Medium nur in einer einzigen Stufe reduziert.

Das Endprodukt der Reduktion des *p*-DNB, das bei den Potentialen der dritten polarographischen Stufe entsteht, ist *p*-Phenylendiamin, das an der Elektrode eine katalytische Herabsetzung der Wasserstoffüberspannung bewirkt. Diese Katalyse äußert sich durch eine Verschiebung des Reduktionsstromes der Wasserstoffionen aus dem Grundelektrolyten zu positiveren Potentialen. Die größte Verschiebung, um 300 mV, findet in Puffern von pH um 5,3 statt. Stackelberg und Mitarbeiter¹⁵ geben für pH 4,7 den Wert von 250 mV an, was mit unseren Ergebnissen in gutem Einklang steht.

Alkalisches Medium

Wie die Kurve 1 in Abb. 2 zeigt, entspricht die Höhe der ersten Reduktionsstufe des *p*-DNB ungefähr von pH 11,5 aufwärts der Aufnahme von 2 Elektronen. Nach der Kurve 2 gewinnen wir in diesem pH-Bereich auf der polarographischen Kurve beim Umschalten des Elektrodenpotentials eine reversible anodische Stufe. Dieses Ergebnis ist ein weiterer Beweis für die Reversibilität der primären Elektrodenreaktion, die bei den Potentialen der ersten Stufe abläuft. Diese Reversibilität wurde von Holleck und Schmidt³ vorausgesetzt und von Kemula und Mitarbeitern¹⁶ mit Hilfe des hängenden Quecksilbertropfens experimentell bewiesen. Nach Holleck und Schmidt² unterliegt das durch die primäre reversible Zweielektronenreduktion entstandene chinoide Anion einer weiteren langsamen zweielektronigen Reduktion, die bei pH 12 wegen ihrer Langsamkeit an der Quecksilbertropfelektrode nicht zur Geltung kommt. Auf Grund der Analogie mit der Reaktion im sauren Medium schließen wir, daß der langsame Vorgang hier die Umwandlung des chinoiden Anions in *p*-Nitro-nitrosobenzol ist. Da die pH-Abhängigkeit des Abfalls der ersten vierelektronigen Stufe von pH 7,5 auf die zweielektronige bei pH 11,5 die Gestalt einer Dissoziationskurve hat, ähnlich wie die pH-Abhängigkeit des Anstiegs der reversiblen anodischen Stufe beim Umschalten des Elektrodenpotentials (Abb. 2), ist offensichtlich der eigentlichen Inaktivierung ein Protonisationsgleichgewicht vorgelagert. Der irreversible Schritt, der hier wieder in der Aufspaltung der N—O-Bindung beruht, führt

zur Bildung des *p*-Nitro-nitrosobenzolmoleküls, das sofort reversibel zu *p*-NPH reduziert wird. Das *p*-NPH tritt in alkalischer Lösung je nach dem pH-Wert entweder als Molekül oder als Anion auf¹⁷.

Im alkalischen Bereich (oberhalb pH 8) ergeben sich also im Verlauf der *p*-DNB-Reduktion wieder Bedingungen, bei welchen es an der Elektrode zur Bildung von

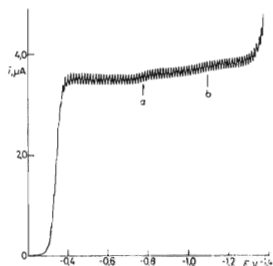


ABB. 4

Polarographische Reduktionsstufe des *p*-DNB mit kleinen Stufen, die der Reduktion des *p,p'*-Dinitroazoxybenzols *a* und des *p* NPH *b* zugehören

$1 \cdot 10^{-3}$ M-*p*-DNB, 35% CH₃OH, 0,1M-NaOH.

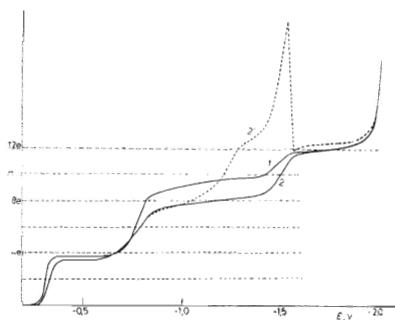


ABB. 5

Vergleich des Einflusses der *p*-DNB-Konzentration auf die relativen Höhen seiner Reduktionsstufen bei pH 9

Boratpuffer, 35% CH₃OH, $1 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$ M-*p*-DNB, $2 \cdot 1 \cdot 10^{-3}$ M-*p*-DNB + 0,002% Gelatine. Gestrichelte Kurve: 10^{-3} M-*p*-DNB ohne Gelatine. Kurve 1 auf den Maßstab der Kurve 2 überführt auf Grund des Gesamtgrenzstromes der dritten Stufe unter Berücksichtigung des Ladungsstromes.

p,p' -Dinitroazoxybenzol kommen kann: die schnelle Entstehung des zweielektronigen Reduktions-Zwischenproduktes verbunden mit seiner langsamen Weiterumwandlung ermöglicht seinen Eintritt in die Konkurrenzreaktion mit p -NPH, falls diese genügend schnell verläuft.

Daß die Azoxyverbindung tatsächlich an der Elektrode gebildet wird, beweist eine Reihe experimenteller Ergebnisse. Aus Abb. 3 ist ersichtlich, daß die Halbstufenpotentiale der zweiten Stufe des p -DNB bei pH 8,5 und höher um etwa 30 mV negativer liegen als die des p -NPH. Diese Verschiebung erklären wir dadurch, daß die Reduktionsprodukte des positiver reduzierten p,p' -Dinitroazoxybenzols die negativer verlaufende Reduktion des p -NPH inhibieren. Im Bereich von pH 8–10 ist der Unterschied der Halbstufenpotentiale beider Depolarisatoren kleiner als 80 mV (Abb. 3), so daß ihre Stufen zu einer verschmelzen. Oberhalb pH 10 vergrößert sich jedoch der Unterschied der Halbstufenpotentiale, so daß bei pH 13, wo er fast 300 mV erreicht, beide Stufen deutlich unterschieden werden können. Bei diesem pH ist aber der Strom, der der weiteren Reduktion des zweielektronigen Produktes entspricht, so klein, daß beide Stufen auf dem Grenzstrom der ersten Stufe erst bei Vergrößerung der Empfindlichkeit zutage treten (Abb. 4). Die zweite p -DNB-Stufe in schwach alkalischem Gebiet ist gemäß der Abhängigkeit von der Behälterhöhe und gemäß den i - t -Kurven durch einen langsamen Vorgang an der Elektrode bedingt. Die relative Höhe dieser Stufe sinkt mit wachsender Konzentration des p -DNB (Abb. 5). Diese Erscheinung schreiben wir dem zunehmenden Inhibierungseffekt der Reduktionsprodukte des p,p' -Dinitroazoxybenzols auf die bei der Reduktion an der Elektrodenoberfläche ablaufenden Teilprozesse zu.

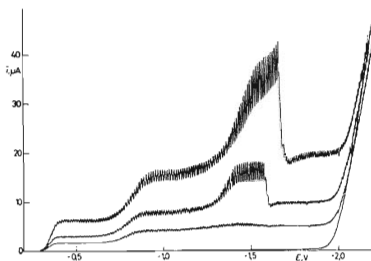


ABB. 6

Polarographische Kurven des p -DNB bei verschiedenen Konzentrationen

Boratpuffer pH 9, 30% CH_3OH . p -DNB-Konzentration: 0; $2,5 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-3}$ M.

Eine markante Äußerung der Produkte der parallelen Elektrodenreaktion ist das erwähnte Maximum, das in schwach alkalischem Medium auf der polarographischen Kurve auftritt (Abb. 1, 6). Dieses Maximum erscheint nicht auf der Reduktionsstufe des *p*-NPH (Abb. 7, Kurve 2), wir können es jedoch hervorrufen, wenn wir das Potential der Tropfelektrode in der Lösung dieses Stoffes auf den Wert umschalten, bei welchem die Hydroxylamingruppe an der Elektrode zur Nitrosogruppe oxydiert wird. Das so an der Elektrode entstandene *p*-Nitro-nitrosobenzol reagiert sofort mit einem *p*-NPH-Molekül aus der Lösung unter Bildung von *p,p'*-Dinitroazoxybenzol und die umgeschaltete polarographische Kurve (Abb. 7, Kurve 3) zeigt uns die Reduktionsstufen dieser Substanz mit einem Maximum im erwarteten Potentialbereich.

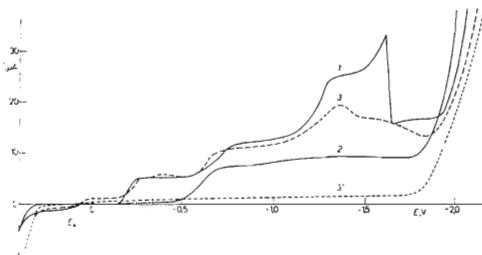


ABB. 7

Vergleich der polarographischen Kurven in Boratpuffer, pH 9, 30% CH₃OH

1 $1 \cdot 10^{-3}$ M-*p*-DNB; 2 $1 \cdot 10^{-3}$ M-*p*-NPH; 3 $1 \cdot 10^{-3}$ M-*p*-NPH. Das Potential der Tropfelektrode auf $E_p = -0,150$ V umgeschaltet, $f = 6,25$ Hz; 3' Grundelektrolyt, Potential umgeschaltet wie bei 3.

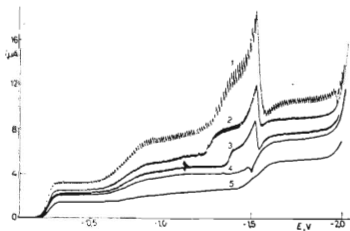


ABB. 8

Einfluß der Tropfzeit t_1 auf die polarographische Reduktionskurve des *p*-DNB bei konstanter Ausflußgeschwindigkeit des Quecksilbers

$1 \cdot 10^{-3}$ M-*p*-DNB, pH 8,9 (Boratpuffer), 30% CH₃OH. t_1 : 1 3,6 s; 2 1,9 s; 3 1,3 s; 4 0,9 s; 5 0,3 s.

Dafür, daß das Maximum durch das an der Elektrode entstandene sekundäre Reduktionsprodukt des *p*-DNB hervorgerufen wird, spricht die Tatsache, daß es durch Verkürzung der Tropfzeit völlig von der Kurve beseitigt werden kann (Abb. 8). Das gleiche Bild gibt die Abhängigkeit des Maximums von der Ausflußgeschwindigkeit des Quecksilbers aus der Kapillare bei konstanter Tropfzeit: bei geringer Aus-

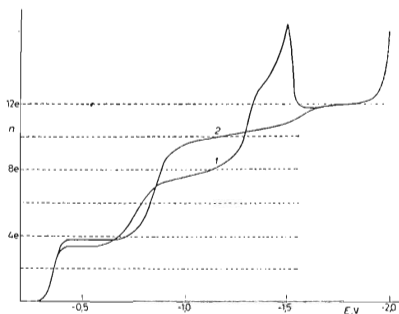


ABB. 9

Einfluß der Temperatur auf die polarographische *p*-DNB-Kurve

$1 \cdot 10^{-3} M$ -*p*-DNB, Boratpuffer pH 8,8 30% CH_3OH . 1 16°C; 2 47°C; Kurve 1 auf den Maßstab der Kurve 2 auf Grund des Gesamtgrenzstromes der dritten Stufe überführt.

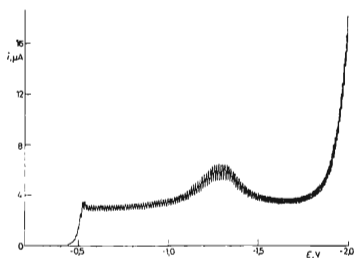


ABB. 10

Polarographische Kurve des *p*-Aminoazobenzols

$1 \cdot 10^{-3} M$ *p*-Aminoazobenzol, Phosphatpuffer pH 7,5; 30% CH_3OH .

flußgeschwindigkeit, wo keine genügende Menge des sekundären Produktes an der Elektrodenoberfläche gebildet wird, tritt kein Maximum auf. Auch der Einfluß der Temperatur auf die Reduktionskurve des *p*-DNB bei pH 9 bestätigt den Zusammenhang zwischen dem Maximum und der Bildung von *p,p'*-Dinitroazoxybenzol durch die parallele Reaktion an der Elektrode (Abb. 9). Mit zunehmender Temperatur wächst die Höhe der ersten Stufe und nähert sich dem der vierelektronigen Reduktion entsprechenden Wert, die zweite Stufe wird steiler und höher und verschiebt sich zu negativen Potentialen, das Maximum wird allmählich kleiner und verschwindet schließlich. Bei niedrigerer Temperatur wird nämlich das Nebenprodukt offensichtlich in stärkerem Maß gebildet, das in der zweiten Stufe positiver reduziert wird und dessen Reduktionsprodukte das Maximum hervorrufen. Aus dem Vergleich der Kurven in Abb. 9 geht deutlich hervor, daß die Reduktionsprodukte des *p,p'*-Dinitroazoxybenzols an der Elektrode die Prozesse inhibieren, die sich bei den Potentialen der zweiten Reduktionsstufe abspielen, ähnlich wie aus Abb. 5 ersichtlich ist.

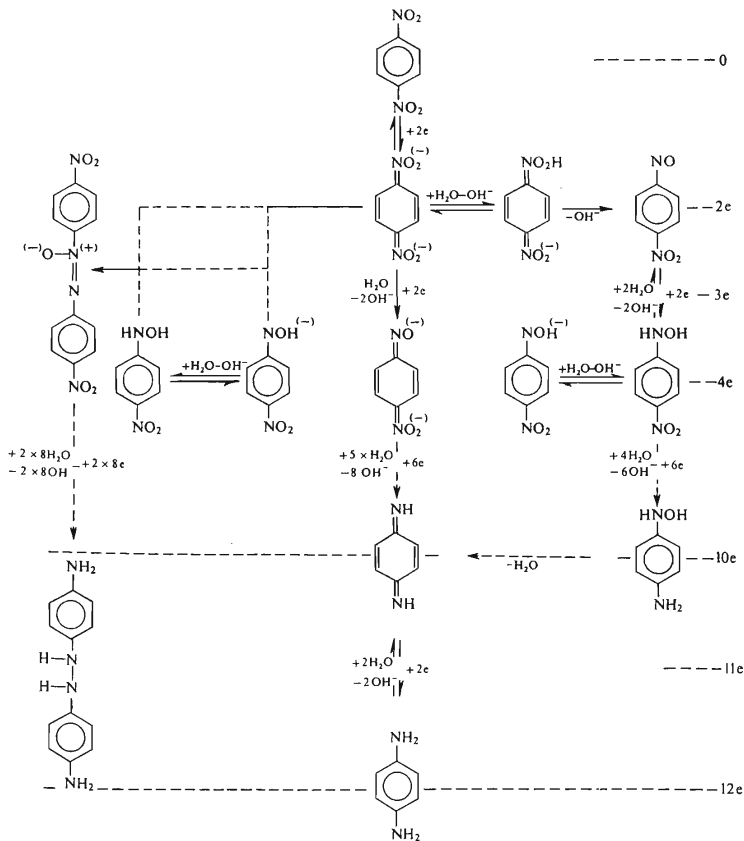
Wie wir an anderer Stelle gezeigt haben¹⁸, wird das Maximum durch die katalytische Herabsetzung der Überspannung der Wasserstoffabscheidung verursacht. Nach unseren neueren Ergebnissen ist diese Katalyse mit dem Auftreten von Amino- evtl. Hydroxylaminoderivaten des Hydrazobenzols an der Elektrodenoberfläche verbunden. Hydrazobenzol selbst katalysiert die Wasserstoffabscheidung an der Quecksilberelektrode¹⁹. Ein Maximum mit ähnlichen Eigenschaften wie bei *p*-DNB haben wir auch am Grenzstrom der vierelektronigen Reduktionsstufe des *p*-Aminoazobenzols beobachtet (Abb. 10), wo an der Oberfläche der Elektrode *p*-Aminohydrazobenzol als kurzlebige Zwischenprodukt entsteht. Es ist bekannt, daß die Endprodukte der Reduktion des *p*-Aminoazobenzols, d.h. *p*-Phenylendiamin und Anilin, kein ähnliches katalytisches Maximum verursachen. Es ist also offensichtlich, daß die Katalyse der Wasserstoffabscheidung bei diesem Maximum durch das instabile Zwischenprodukt der Elektrodenreaktion, *p*-Aminohydrazobenzol, bewirkt wird und daß diese Substanz eine starke katalytische Wirksamkeit haben muß.

Der Abfall des Maximums findet im Potentialbereich des Anstiegs der dritten Reduktionsstufe des *p*-DNB statt, deren Halbstufenpotential pH-unabhängig ist. In dieser Stufe unterliegt das chinoides Anion einer direkten irreversiblen Reduktion. Diese Elektrodenreaktion schließt die Nebenreaktion der Bildung von *p,p'*-Dinitroazoxybenzol an der Elektrode aus und führt dadurch zum steilen Abfall des Maximums.

Auf Grund der angeführten experimentellen Tatsachen und der daraus folgenden Überlegungen schlagen wir zur Erfassung des Verlaufs der elektrolytischen *p*-DNB-Reduktion in Medien von pH höher als 8 das Schema B vor:

Im Schema setzen wir voraus, daß der die Bildungsgeschwindigkeit von *p*-NPH bestimmende Vorgang auf der einfachen Protonisierung des chinoiden Anions beruht. Aus dem Abfall der Höhe der ersten *p*-DNB-Stufe mit wachsendem pH ergibt sich für die polarographische Dissoziationskonstante pK'_A des einfach protonisierten

Anions der Wert 9,8. Zur Berechnung der wirklichen Dissoziationskonstante, die niedriger als die polarographische ist und nicht direkt gemessen werden kann, müssten wir die Geschwindigkeitskonstante der Protonisierung kennen. Die der



SCHEMA B

langsamen Protonisierung nachfolgende Aufspaltung der Bindung N—O ist derart schnell, daß sie die gesamte Geschwindigkeit der vierelektronigen Reduktion im alkalischen Medium nicht beeinflußt. Aus dem Schema geht hervor, daß die Geschwindigkeit der Bildung der Azoxyverbindung beim Abfall der ersten Stufe von der vierelektronigen auf die zweielektronige Höhe mit steigendem pH ein Maximum durchläuft. Eine gewisse experimentelle Bestätigung dieses Schlusses kann in der Tatsache erblickt werden, daß das katalytische Maximum auf der polarographischen Kurve in Lösungen von pH um 9 am größten ist. Die Höhe des Maximums ist jedoch vor allem durch die pH-Abhängigkeit der katalytischen Wirksamkeit der Reduktionsprodukte des *p,p'*-Dinitroazoxybenzols bestimmt. Zur Bildung des *p,p'*-Dinitroazoxybenzols kann es, je nach dem pH der Lösung, durch Reaktion zwischen dem chinoiden Anion und der molekularen oder anionischen Form des *p*-NPH kommen. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird wahrscheinlich am größten sein, wenn an ihr das Molekül des *p*-NPH teilnimmt. Falls die anionische Form des *p*-NPH mit dem chinoiden Anion reagiert, kann man eine Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit infolge des Einflusses der gleichnamigen Ladungen der reagierenden Partikel erwarten.

Auf Grund des Schemas kann man auch die auffällige Verschiebung des Maximumabfalls auf der polarographischen Kurve zu negativeren Potentialen mit wachsender *p*-DNB-Konzentration erklären (Abb. 6). Durch die Erhöhung der *p*-DNB-Konzentration steigt die Geschwindigkeit der *p,p'*-Dinitroazoxybenzolbildung und es müssen negativere Potentiale erreicht werden, damit die Geschwindigkeit der direkten Reduktion des chinoiden Anions die der chemischen Reaktion übersteigt.

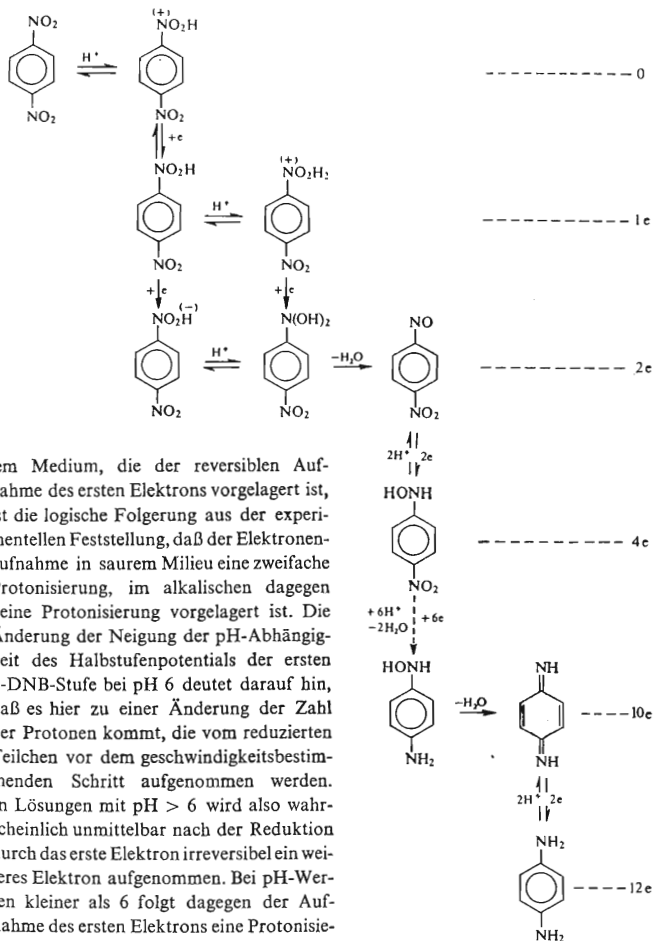
Neutrales Medium

Im pH-Bereich zwischen 4,0 und 7,5 (Abb. 2) entspricht die erste Reduktionsstufe des *p*-DNB einer vierelektronigen diffusionsbedingten irreversiblen Elektrodenreaktion. Die pH-Abhängigkeit ihres Halbstufenpotentials weist in diesem pH-Gebiet eine Änderung der Neigung von 50 auf 25 mV pro pH-Einheit bei pH 6 auf (Abb. 3, Kurve 1). Das Resultat der „logarithmischen Analyse“ der ersten *p*-DNB-Stufe ist eine Gerade mit einem Richtungskoeffizienten von 30–35 mV pro Einheit des Logarithmus im gesamten pH-Bereich.

Die Halbstufenpotentiale der zweiten Reduktionsstufe des *p*-DNB stimmen im Bereich von pH 5,5–8,5 mit denen des *p*-NPH überein.

Zur Interpretierung dieser Ergebnisse braucht der von Holleck und Exner¹ vorgeschlagene Reduktionsmechanismus nicht durch eine Nebenreaktion ergänzt zu werden. Auf Grund der Vorstellungen über die polarographische Reduktion von Nitrobenzol⁶ kann der Verlauf der *p*-DNB-Reduktion in neutralem Milieu durch das Schema C beschrieben werden.

Die Voraussetzung der Protonisierung einer der Nitrogruppen des *p*-DNB in neutra-



In saurem Medium, die der reversiblen Aufnahme des ersten Elektrons vorgelagert ist, ist die logische Folgerung aus der experimentellen Feststellung, daß der Elektronenaufnahme in saurem Milieu eine zweifache Protonisierung, im alkalischen dagegen keine Protonisierung vorgelagert ist. Die Änderung der Neigung der pH-Abhängigkeit des Halbstufenpotentials der ersten *p*-DNB-Stufe bei pH 6 deutet darauf hin, daß es hier zu einer Änderung der Zahl der Protonen kommt, die vom reduzierten Teilchen vor dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aufgenommen werden. In Lösungen mit pH > 6 wird also wahrscheinlich unmittelbar nach der Reduktion durch das erste Elektron irreversibel ein weiteres Elektron aufgenommen. Bei pH-Werten kleiner als 6 folgt dagegen der Aufnahme des ersten Elektrons eine Protonisierung und das weitere Elektron wird erst vom protonierten Molekül aufgenommen.

SCHEMA C

Auf Grund des angeführten Reaktionsschemas kann jedoch die Tatsache nicht erklärt werden, daß das für die polarographischen Kurven der schwach alkalischen *p*-DNB-Lösungen typische Maximum bereits bei $\text{pH} < 7$ zu erscheinen beginnt. Der Mechanismus, mit welchem die Bildung des Azoxybenzols während der Nitrobenzolreduktion in sauren Lösungen erklärt wurde⁶, kann für den Fall von neutralen *p*-DNB-Lösungen nicht ohne weiteres benutzt werden. Es kann jedoch angenommen werden, daß das *p*-DNB-Molekül – wenn die Elektrode ein Potential im Bereich des Maximums erreicht – die ersten zwei Elektronen in der gleichen Weise reversibel aufnehmen kann, wie in der alkalischen Lösung. Mit negativer werdendem Potential wird dieser Schritt wahrscheinlich schneller als die stufenweise Aufnahme der Elektronen durch eine Nitrogruppe mit vorgelagerter Protonisierung nach dem oben angegebenen Schema. Gegenüber dem alkalischen Medium wird das chinoide Anion in neutraler Lösung schneller protonisiert. Damit es an der Elektrode zur Bildung von *p,p'*-Dinitroazoxybenzol kommt, muß die Geschwindigkeit der Reaktion des *p*-NPH mit dem einfach protonisierten chinoiden Anion zumindest vergleichbar mit der Geschwindigkeit der zur Bildung von *p*-Nitro-nitrosobenzol führenden Aufspaltung der N—O-Bindung sein.

Aus der eingehenden Untersuchung des Mechanismus der *p*-DNB-Reduktion an der Tropfelektrode geht hervor, daß auch für diesen Stoff das allgemeine Habersche Schema der Reduktion von aromatischen Nitrokörpern gilt. Zur Bildung des Azoxyderivates als Zwischenprodukt kommt es hier durch eine Nebenreaktion, die sich je nach den Bedingungen mehr oder weniger im Elektrodenvorgang geltend macht. In diesem Sinne ist also der seinerzeitige Schluß von Holleck und Schmidt² hinsichtlich der Anwendbarkeit des Haberschen Schemas für die *p*-DNB-Reduktion zu präzisieren.

Dr. O. Manoušek aus dem J. Heyrovský-Institut für Polarographie, danken wir für die Ermöglichung, die coulometrischen Messungen an der großflächigen Elektrode auszuführen und Prof. Dr. O. Exner aus dem gleichen Institut für wertvolle Diskussionen im Verlauf der Arbeit. Weiter sprechen wir der Alexander von Humboldt-Stiftung (M. H.) sowie dem Bundesministerium für Wirtschaft (S. V.) für die Gewährleistung der Stipendien zum Aufenthalt im Chemischen Institut der Hochschule Bamberg, wo diese Arbeit begonnen wurde, unseren Dank aus.

LITERATUR

1. Holleck L., Exner H. J.: Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 56, 677 (1952).
2. Holleck L., Schmidt H.: Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 59, 56 (1955).
3. Holleck L., Schmidt H.: Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 59, 1039 (1955).
4. Haber F.: Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 4, 506 (1898).
5. Holleck L.: Z. Anal. Chem. 224, 236 (1967).
6. Heyrovský M., Vavříčka S.: J. Electroanal. Chem. 28, 409 (1970).
7. Kuhn R., Weygand F.: Ber. 69, 1969 (1936).
8. Manoušek O.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
9. Holleck L., Heyrovský M., Vavříčka S.: J. Electroanal. Chem. 17, 293 (1968).
10. Zuman P., Manoušek O., Vig S. K.: J. Electroanal. Chem. 19, 147 (1968).

11. DeLevie R.: J. Electroanal. Chem. 9, 311 (1965).
12. Barker G. C., Bolzan J. A.: Z. Anal. Chem. 216, 215 (1966).
13. Heyrovský M.: Rev. Chim. Minér. 5, 403 (1968).
14. Smith P. A. S.: *Open-Chain Nitrogen Compounds*, Vol. 2, S. 367. Benjamin, New York 1966.
15. v. Stackelberg M., Hans W., Jensch W.: Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 62, 839 (1962).
16. Kemula W., Kublik Z., Cyrański R.: Roczniki Chem. 36, 1349 (1962).
17. Heyrovský M., Vavříčka S., Exner O.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
18. Holleck L., Vavříčka S., Heyrovský M.: Z. Naturforsch. 22b, 1226 (1967).
19. Holleck L., Vavříčka S., Heyrovský M.: Electrochim. Acta 15, 645 (1970).