

CYCLISCHE VOLTAMETRIE AROMATISCHER AMINE*

P.KNOBLOCH

Technische Hochschule für Chemie, Prag 6

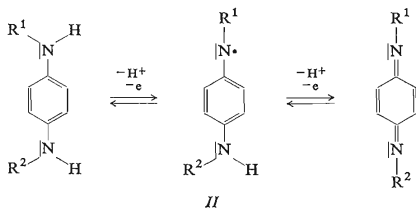
Eingegangen am 20. August 1971

An einer stationären Platinelektrode im Medium von wasserfreiem Acetonitril wurde die Elektrooxydation einiger aromatischer Amine untersucht. Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Vorteile wurden dadurch geschaffen, daß in Gegenwart von Acetonitril die durch Einfluß des gelösten Luftsauerstoffs verursachte Oxydationsaktivität vermindert wurde.

Die Einführung nichtwäßriger Lösungsmittel und besonders fester Elektroden gestattete die polarographische Untersuchung auch solcher Substanzen, die sich außerhalb des laufend für wäßrige Lösungen und für die Quecksilbertropf-elektrode verwendeten Polarisationsbereichs reduzieren oder oxydieren. Zu ihnen gehört die untersuchte Elektrooxydation aromatischer Amine.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Messungen wurden mittels des Apparats PO 4 der Firma Radiometer, Kopenhagen mit zweckentsprechend verändertem Übergangsteil durchgeführt (Polarisationsgeschwindigkeit $v = 0,2-4,0$ V/min). Es gelangte das Dvořáksche Gefäß^{1,2} mit stationärer Platin-Scheibenelektrode (Fläche $1,8 \cdot 10^{-3}$ cm²), die vor jeder Messung mit Feinschmirgel (1 F) poliert wurde, zur Anwendung. Als Vergleichselektrode diente eine wäßrige GKE mit einer Oberfläche von

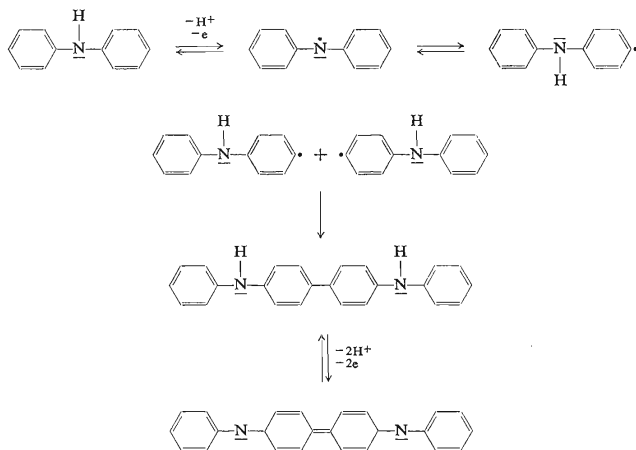

 $R^1, R^2 = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$

SCHEMA 1

* Bei dieser Mitteilung handelt es sich um einen Teil der an der Karlsuniversität 1968 vom Autor verfaßten Dissertation.

30 cm². Der Zwischen- und Arbeitsraum waren mit einer gesättigten (ca. 0,03M) Kaliumperchloratlösung in Acetonitril gefüllt. Der Widerstand betrug 2,5–3,5 kΩ. Da ein Potentiostat nicht zur Verwendung kam, belief sich der Ablesefehler der Halbpik-Potentiale bei Stromstärken von 1–2 μA auf 3–6 mV. Acetonitril^{3,4} mußte vor der Verwendung einigemal destilliert werden. Kaliumperchlorat war ein umkristallisiertes, bei 150°C getrocknetes Präparat der Firma Merck, die aromatischen Amine waren analysenreine Präparate der Firma Leight.

Arbeitsgang. Nach Einstellen des Registrierapparates auf den Nullwert wurde die Kurve des Grundelektrolyten registriert. Darauf wurde der Elektrolyt aus dem Arbeitsraum des Dvořák'schen Gefäßes abgelassen und die Lösung der zu untersuchenden Substanz einpipettiert. Als geeignetester Grundelektrolyt erwies sich eine gesättigte Kaliumperchloratlösung^{3,4}.



SCHEMA 2

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1,4-Phenylendiamin gibt im Medium wasserfreien Acetonitrils zwei anodische und zwei kathodische Pike (Abb. 1a). Die Gesamtaufzeichnung entspricht einem reversiblen abgetrennten Zweielektronenvorgang^{3,4}. Ein analoges cyclisches Voltamogramm als 1,4-Phenylendiamin (I) wird von *p*-Aminodiphenylamin (II), N,N'-Diphenyl-1,4-phenylendiamin (III), vom symmetrischen N,N'-Diphenyldimethyl-1,4-phenylendiamin (IV), von Benzidin (V) und 4-Dimethylamino-N-methyldiphenylamin (VI) geliefert. Es ergeben sich folgende Halbpikpotentialwerte (in mV, GKE):

<i>I</i>	245	805	790	225	<i>IV</i>	325	860	810	340
<i>II</i>	350	805	660	290	<i>V</i>	515	750	700	500
<i>III</i>	400	805	800	400	<i>VI</i>	220	760	750	215

Die von links nach rechts angeführten Werte entsprechen der Bezeichnung der Pike 1–4 nach Abb. 1a. Für alle diese Substanzen kann das allgemeine Reduktionsschema 1 aufgestellt werden. Eine Ausnahme bildet das *p*-Aminodiphenylamin, bei dem an der Elektrode eine chemische Folgereaktion vorausgesetzt werden muß, bei deren Produkt es sich um autokatalytische Substanzen handelt. Das erste cyclische Voltammogramm ist das gleiche wie das beim 1,4-Phenylendiamin. Nach einigen Cyclen beginnen sich jedoch die Pike 2 und 3 zu senken (Abb. 1b). Diese Erscheinung kann mit der Senkung der Beständigkeit des Radikals vom Typ II an der Elektrode erklärt werden. Es kann jedoch eine Elektrodendesaktivierung im entsprechenden Potentialbereich nicht ausgeschlossen werden.

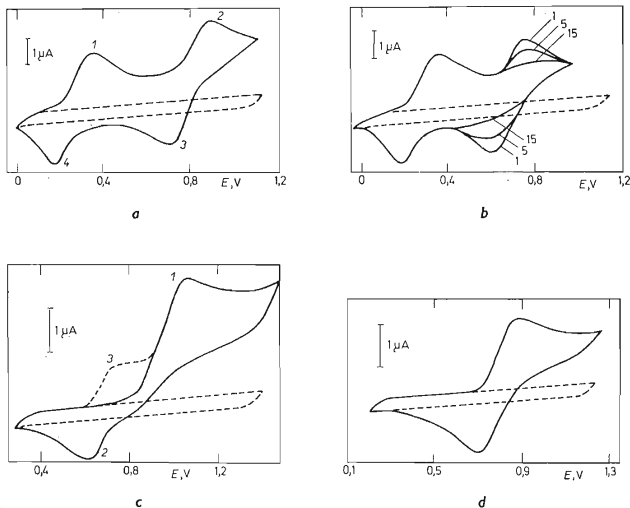


ABB. 1

Cyclische Voltammogramme aromatischer Amine

Aminkonzentration $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ in $0,03 \text{ M-KClO}_4$; $v = 4 \text{ V/min}$, 22°C , GKE. *a* 1,4-Phenylendiamin; *b* *p*-Aminodiphenylamin; *c* Diphenylamin; *d* Di-4-tolylamin. Die gestrichelten Linien bezeichnen die Kurven für den Grundelektrolyten allein.

Im Diphenylamin ist das Beispiel einer Substanz zu erblicken, bei der nach Elektrooxydation eine chemische Folgereaktion eintritt. Die cyclische Voltametrie dient hier als Beispiel für das Elektrooxydationsschema 2. Diphenylamin gibt in der ersten Stufe einen anodischen Zweielektronenpik ($E_{p/2} = 940$ mV) und einen kathodischen Einelektronenpik ($E_{p/2} = 720$ mV) (Abb. 1c). Im zweiten und in den weiteren Cyclen zeigt sich dann noch ein weiterer anodischer Pik ($E_{p/2} = 640$ mV) (Abb. 1c, gestrichelt). Der Pik 1 in Abb. 1c entspricht der Oxydation des Diphenylamins zum Radikal und der Oxydation des entstandenen Diphenylbenzidins zu seiner oxydierten Form. Beide Pike sind in einem steilen Pik vereint, da $E_{p/2}$ des Diphenylbenzidins niedriger ist als der $E_{p/2}$ -Wert des entstandenen Radikals. Pik 2 entspricht der Reduktion der oxydierten Form des entstandenen Diphenylbenzidins und Pik 3 der Oxydation des Diphenylbenzidins. Mit Rücksicht darauf, daß der Pik 1 auch bei der Polarisationsgeschwindigkeit von 4 V/min zweielektronisch ist, kann die Geschwindigkeitskonstante der entsprechenden Dimerisation definiert werden. Der Ausdruck für die mit der Geschwindigkeitskonstanten vergleichbare Größe a lautet:

$$a = nFv/RT = 11M^{-1} s^{-1}.$$

Die Geschwindigkeitskonstante der entsprechenden Dimerisation ist demnach größer als $11M^{-1} s^{-1}$. Die Dimerisation in die *para*-Stellung ist durch die cyclische Voltametrie des Di-4-Tolylamins erklärt. Bei dieser Substanz sind die *para*-Stellungen durch die Methylgruppen blockiert. Es erfolgt demnach keine Dimerisation, so daß das cyclische Voltamogramm (Abb. 1d) nur einen anodischen und einen kathodischen Einelektronenpik enthält, der der reversiblen Oxydation, bzw. Reduktion unter Entstehen des Radikals $CH_3.C_6H_5.NO.C_6H_5.CH_3$ entspricht.

Bei den angeführten Substanzen kann aus dem cyclischen Voltamogramm auf das Reaktionsschema geschlossen oder das bekannte Reaktionsschema bestätigt werden. Die Mehrzahl der komplizierten, aromatischen Aminosubstanzen weist jedoch ein etwas komplizierteres Reaktionsschema auf. Um solche Substanzen handelt es sich beispielsweise beim 4-Dimethylaminodiphenylamin oder beim 4-Aminophenyl-1,4-phenylendiamin. Das erste liefert drei anodische und zwei kathodische Pike, das zweite vier kathodische und drei anodische Pike. Wiewohl sämtliche Pike gut reproduzierbar sind und es sich bei ihrer Höhe um eine Linearfunktion der Konzentration handelt, wäre es zu gewagt, lediglich aus dem cyclischen Voltamogramm das Reaktionsschema zusammenstellen zu wollen. In diesem Fall ist jedoch das Voltamogramm solcher Substanzen als wertvolles Material für deren Untersuchung anzusehen. So ist beispielsweise in der Elektrooxydation in die erste Stufe offensichtlich ein reversibler, dem Entstehen eines beständigen Radikals vom Typ II entsprechender Einelektronenvorgang zu erblicken.

Mit Rücksicht darauf, daß es sich bei der Größe der ersten Pike aller angeführten Substanzen um Linearfunktionen der Konzentration handelt, kann die cyclische

Voltametrie in der angeführten Anordnung zu deren analytischen Bestimmung dienen. Es muß eine konstante Temperatur, Polarisationsgeschwindigkeit, sowie Größe und Oberflächenadaptation der stationären Elektrode eingehalten werden. Bei Verwendung einer Polarisationsgeschwindigkeit von 4V/min und mit Rücksicht darauf, daß die Lösung nicht mit Stickstoff durchperlt werden muß³, ist der Vorteil dieser analytischen Methode in ihrer großen Geschwindigkeit zu erblicken. Die Genauigkeitstoleranz der Methode belief sich auf 4–5%.

Abschließend spreche ich Prof. J. Doležal für die Leitung der dieser Arbeit zugrunde liegenden Dissertation meinen Dank aus.

LITERATUR

1. Dvořák V., Němec I., Zýka J.: *Microchem. J.* 12, 99 (1967).
2. Dvořák V.: *Dissertation*. Karlsuniversität, Prag 1967.
3. Knobloch P.: *Dissertation*. Karlsuniversität, Prag 1968.
4. Knobloch P.: diese Zeitschrift 36, 1644 (1971).
5. Nicholson R., Shain I.: *Anal. Chem.* 36, 706 (1965).

Übersetzt von K. Grundfest.