

Über Besonderheiten im polarographischen Verhalten von p-Nitro-azobenzol und die Nutzung der inhibierenden Wirkung grenzflächenaktiver Stoffe zur Klärung des Reduktionsmechanismus von Azoverbindungen

Von

L. Holleck und G. Holleck

Aus dem Chemischen Institut der Hochschule in Bamberg

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 2. April 1964)

Die polarographischen Strom—Spannungskurven von p-Nitro-azobenzol zeigen im gesamten untersuchten pH-Bereich von 1,9—12 hinsichtlich der Azogruppenreduktion ein ideal reversibles Verhalten im Gegensatz zum unsubstituierten Azobenzol und anderen substituierten Azoverbindungen. Die Halbstufenpotentialabhängigkeit vom pH-Wert ergibt sich zu $\epsilon_{1/2} = + 0,200 - 0,059 \cdot \text{pH [V]} (GKE)$.

Wechselstrom-polarographische Untersuchungen zeigen, daß das p-Nitro-azobenzol an der Hg-Elektrode stark adsorbiert wird, so daß selbst kräftige Inhibitoren für andere Elektrodenprozesse — etwa Triphenylphosphinoxid oder Tylose — die Grenzflächenkonzentration des Depolarisators und damit die Reduktionsgeschwindigkeit nur so weit herabsetzen, daß sich dies in den Azoreduktionsstufen konventioneller Polarogramme nicht auswirkt. Die Reduktion erfolgt im gesamten pH-Bereich in der ersten Stufe nur 2-elektronig, zum p-Nitro-hydrazobenzol.

Die Reduktion der Nitrogruppe führt im Säueren in einem selektronigen Prozeß unter Spaltung der N—N-Bindung zu p-Phenylendiamin + Anilin, im Alkalischen in einem 4elektronigen Prozeß zum p-Hydroxylamino-hydrazobenzol. Die Halbstufenpotentiale ergeben sich hierfür zwischen pH 2 und 9 zu $\epsilon_{1/2} = - 0,14 - 0,062 \cdot \text{pH [V]} (GKE)$.

Die Molekelspaltung und Weiterreduktion wird auf ein zwischengelagertes Protonisierungsgleichgewicht des Hydroxylamino-hydrazobenzols zurückgeführt.

Das Verhalten bei Zusätzen grenzflächenaktiver Stoffe wird zur Aufklärung der Kathodenvorgänge herangezogen, ein Schema für den Reduktionsablauf an der Hg-Elektrode wird aufgestellt.

Über den meist irreversibel ablaufenden und durch grenzflächenaktive Stoffe leicht hemmbaren Elektrodenprozeß der Azobenzolreduktion bzw. Hydrazobenzoloxydation unter polarographischen Bedingungen wurde kürzlich berichtet^{1, 2}. Ein Großteil substituierter Azobenzole zeigt grundsätzlich ein gleichartiges Verhalten bis auf die Potentiallage, die entsprechend den Substituenten und der damit verbundenen Änderung der Elektronendichte am Azostickstoff variiert. Die Reduktion erfolgt in der Regel zweielektronig zur Hydrazoverbindung, was *Shikata* und *Tachi*³ bei ihren frühen polarographischen Untersuchungen organischer Stoffe bereits festgestellt haben. Eine weitergehende Reduktion im Sauerem, die dann unter Spaltung der N—N-Bindung erfolgt, tritt bei einigen — insbesondere p-ständigen — Substituenten, wie —OH oder —NH₂, ein⁴.

Die Einführung einer p-ständigen Nitrogruppe führt zu einem differenzierteren polarographischen Verhalten. *Costa* und *Rozzo*⁵ haben polarographische Untersuchungen an p-Nitro-azobenzol angestellt; sie gelangten zu der Auffassung, daß die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert wird und sich damit im Zuge der Elektrolyse ein dem p-Amino-azobenzol entsprechendes Verhalten ergibt. Im folgenden soll über eigene Untersuchungen, insbesondere über die Auswirkungen grenzflächenaktiver Stoffe auf die polarographische Reduktion berichtet werden, die zu weitergehenden und z. T. abweichenden Ergebnissen hinsichtlich des Reduktions- und Spaltvorgangs führen und ganz allgemein Fragen der Azokörperreduktion beantworten helfen.

I. Polarographie des p-Nitro-azobenzols

Unter dem Gesichtspunkt der elektronensaugenden Wirkung des Substituenten ist die NO₂-Gruppe der CN-Gruppe vergleichbar (nahezu gleiche Halbstufenpotentiale im saueren Gebiet), es zeigt sich aber darüber hinaus — abgesehen von den Besonderheiten im Zuge der Nitrogruppenreduktion — hinsichtlich der Reversibilität der Azogruppenreduktion ein ausgesprochenes Grenzverhalten, wie aus den polarographischen Kurven der Abb. 1 für den pH-Bereich 2—12 hervorgeht. Es handelt sich um Lösungen von 10⁻⁴m p-Nitro-azobenzol in 30proz. Methanol und Puffersubstanzen, die zu einer Ionenstärke von 0,1 führen sowie 0,01% Gelatine bei 20°C. Bei den Lösungen der Abb. 2 ist an

¹ L. Holleck, A. M. Shams El Din, R. M. Saleh und G. Holleck, Z. Naturforsch. **19 b**, 161 (1964).

² L. Holleck und G. Holleck, Naturwissensch. **51**, 212 (1964).

³ M. Shikata und I. Tachi, J. chem. Soc. Japan **53**, 834 (1932); Mem. Coll. Agr. Kyoto **40**, 1 (1937); I. Tachi, ebenda **42**, 1 (1938).

⁴ G. Costa und A. Puxeddu, Suppl. alla Ricerca sci. **III**, 94 (1957).

⁵ G. Costa und R. Rozzo, Suppl. alla Ricerca sci. **II**, 201 (1956).

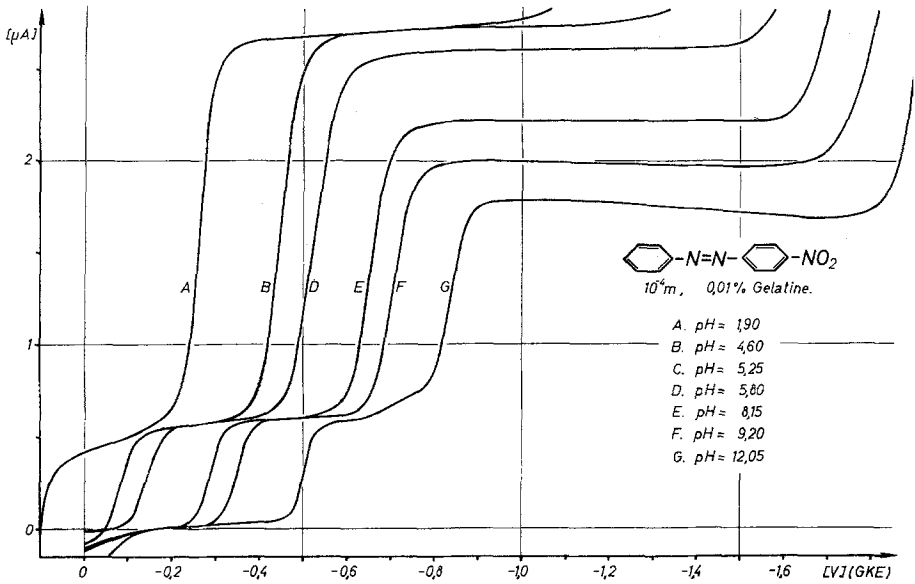


Abb. 1. Polarographische Strom—Spannungskurven von p-Nitro-azobenzol (mit 0,01% Gelatine) im pH-Bereich 1,9—12

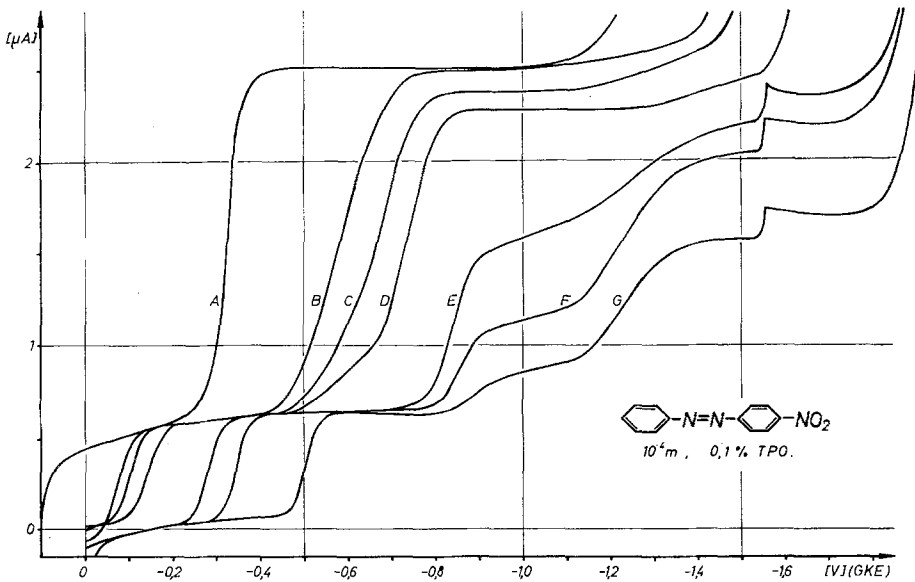


Abb. 2. Polarographische Strom—Spannungskurven von p-Nitro-azobenzol bei einem Gehalt von 0,1% TPO als Inhibitor

Stelle von Gelatine 0,1% Triphenylphosphinoxid (TPO) als Inhibitor vorhanden.

1. Experimentelle Befunde betreffend die Azogruppenreduktion

a) Im ganzen pH-Bereich ist die Reduktion der Azogruppe — erste Stufe — zweielektronig (Kurve A für die Grenzstromstärke in Abb. 3), führt

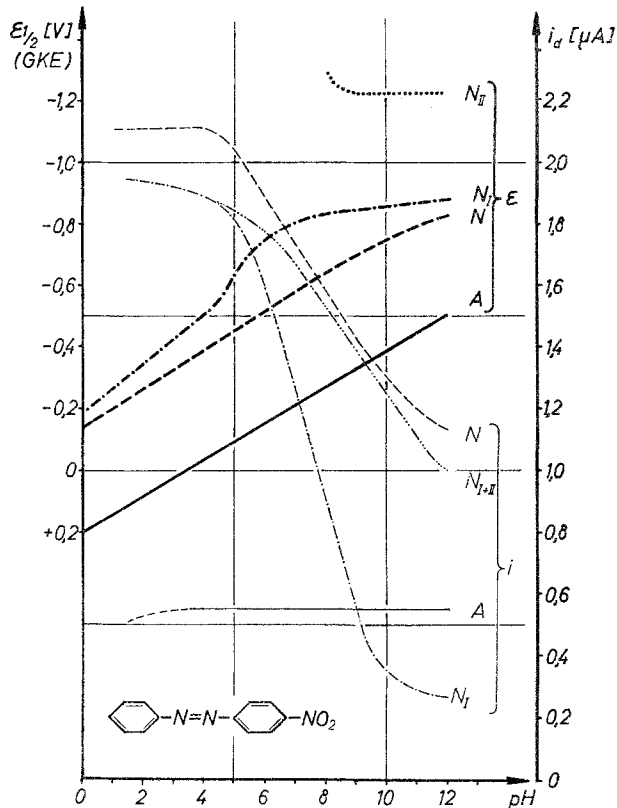


Abb. 3. Halbstufenpotentiale und Grenzstromstärken für p-Nitro-azobenzol ($10^{-4}m$) in ihrer pH-Abhängigkeit

also wie beim unsubstituierten Azobenzol und im Gegensatz zum p-Aminoazobenzol zur entsprechenden Hydrazoverbindung.

b) Die Lage der Halbstufenpotentiale ist gegenüber dem Azobenzol um 100 mV positiver. (Ein Vergleich ist nur im sauren Bereich zugänglich, da für Azobenzol nur bis etwa pH 4 ein reversibles Verhalten gefunden wird.)

c) Die pH-Abhängigkeit von $\epsilon_{1/2}$ erweist sich im gesamten untersuchten Bereich von pH 1,9 bis 12 als linear und ist angebar durch die Gleichung: $\epsilon_{1/2} = + 0,200 - 0,059 \cdot \text{pH Volt}$ (GKE = gesättigte Kalomelektrode), siehe Potentialkurve A in Abb. 3.

Diese pH-Abhängigkeit entspricht bei reversiblen Verhalten der Beteiligung gleich vieler Elektronen und Protonen, hier also je 2.

d) Analysiert man die Stufensteilheit, so erhält man auch dabei als Grenzwert jenen eines zweielektronig-reversiblen Elektrodenprozesses.

e) Untersuchungen über die Beeinflußbarkeit des Elektrodenprozesses durch Zusatzstoffe ergeben, daß Gelatine, die im Falle der Azobenzol- und Azoxybenzolreduktion z. T. aktivierend, z. T. inhibierend wirken kann (abhängig vom pH der Lösung und der Gelatinekonzentration)⁶, angesichts

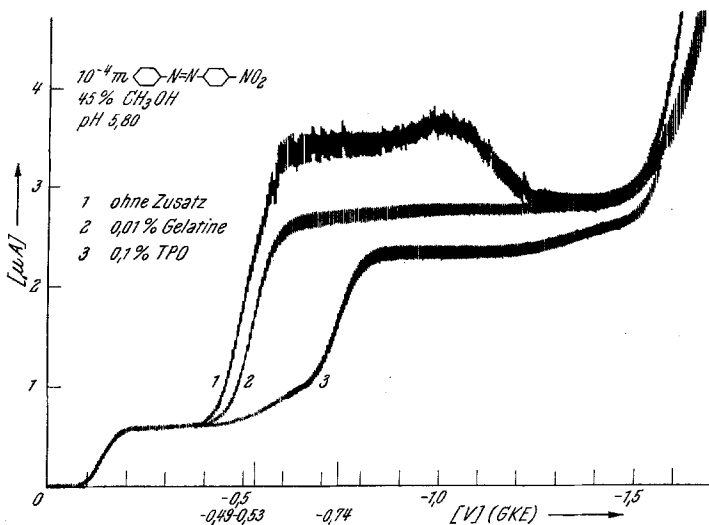


Abb. 4. Gelatine- und TPO-Wirkung auf den Kurvenverlauf von p-Nitro-azobenzol ($10^{-4}m$)

des selbst bei höheren pH-Werten reversiblen Reaktionsablaufs keine aktivierende, d. h. den Prozeß katalysierende Wirkung ausüben kann, andererseits aber auch die Oberflächenbedeckung durch Gelatine nicht zu einer Herabsetzung der Reduktionsgeschwindigkeit führt, die eine polarographische Irreversibilität bewirkt.

f) Selbst Zusätze von TPO, das von uns als besonders wirksamer Inhibitor von Elektrodenprozessen erkannt und benutzt wurde, erweist sich in diesem Falle als praktisch unwirksam, wie dies aus dem Vergleich der Azoreduktionsstufen der Abb. 1 und 2 hervorgeht.

Dieser Befund läßt zwar vorerst offen, ob TPO im Potentialbereich der Azogruppenreduktion gar nicht adsorbiert, d. h. durch den Depolarisator adsorptionsverdrängt ist, oder ob die Azoreduktion so rasch erfolgt, daß selbst eine Verringerung der Grenzflächenkonzentration des Depolarisators durch adsorbiertes TPO zu keinen polarographischen Inhibitionseffekten führt.

Diese Fragen gaben daher Anlaß zu den in Abschnitt II mitgeteilten wechselstrompolarographischen Untersuchungen.

⁶ G. Holleck, Diplomarbeit Universität Freiburg i. Br. 1963.

2. Experimentelle Befunde betreffend die Nitrogruppenreduktion

a) Wenn die Nitrogruppe zur Reduktion kommt, liegt die Azogruppe bereits reduziert vor, wir haben es daher mit der Reduktion von p-Nitrohydrazobenzol zu tun. Es zeigen sich demgemäß Reduktionspotentiale ähnlich jenen von p-Nitranilin. Die pH-Abhängigkeit des Halbstufenpotentials der Nitrogruppe (Potentialkurve N in Abb. 3) — läßt sich ebenfalls bis zu hohen pH-Werten linear verlaufend — darstellen:

$$\epsilon_{1/2} = -0,14 - 0,062 \cdot \text{pH Volt (GKE)}.$$

b) Die Stufenhöhe ändert sich mit dem pH-Wert, sie entspricht im Sauerem einem 8elektronigen, im Alkalischen einem 4elektronigen Prozeß (Stromstärkekurve N in Abb. 3). Das bedeutet, daß im Alkalischen die Reduktion der Nitrogruppe bis zum p-Hydroxylamino-hydrazobenzol läuft,

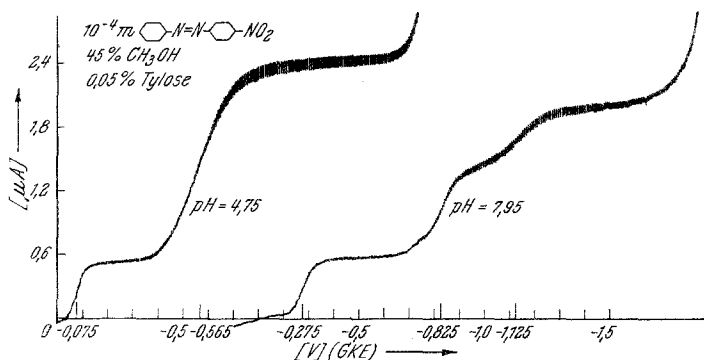


Abb. 5. Durch Tylose beeinflusster Kurvenverlauf von p-Nitro-azobenzol

während im Sauerem die Reduktion unter Spaltung der Molekel zu Anilin und p-Phenylendiamin führt.

c) Der Gelatinezusatz bewirkt gegenüber der zusatzfreien Lösung im saueren Bereich die Herabsetzung überhöhter und z. T. stark schwankender Grenzströme auf den 8e-Betrag (siehe z. B. Abb. 4), im Alkalischen auf den 4e-Grenzwert. Ein Zusatz von 0,01% Gelatine ergibt jedenfalls besser reproduzierbare störungsfreie Kurven.

d) Der Zusatz grenzflächenaktiver Stoffe, wie Methylcellulose (= Tylose) — Abb. 5 — oder TPO — Abb. 2 — wirkt sich im Alkalischen auf die Reduktion der Nitrogruppe zum entsprechenden Hydroxylamin in gleicher Weise aus, wie wir dies an Nitrobenzolen aufzeigten und auswerten⁷: Aufspaltung in zwei Stufen, wovon die erste im Grenzfall bis zum einelektronigen, reversiblen Primärprozeß abfällt (s. Stromstärkekurve N_I in Abb. 3) und die zweite (dem Stromstärkeunterschied zwischen der Gesamtstromstärke N_{I+II} und N_I in Abb. 3 entsprechend) der gehemmten, irreversiblen, Folgereaktion zukommt. Die Aufnahme eines Elektrons im Primärprozeß

⁷ L. Holleck und H. J. Exner, Proceed. I. Internat. Polarogr. Congress Prag 1951, Bd. I, 97; Z. Elektrochem. **56**, 46 (1952); L. Holleck, B. Kastening und R. D. Williams, Z. Elektrochem. **66**, 396 (1962); L. Holleck und B. Kastening, Rev. Polarography [Japan] **11**, 129 (1963) (Tachi-Festschrift).

zum Radikalanion RNO_2^- erfolgt im vorliegenden Falle der Hydrazoverbindung bei $-0,89\text{ V}$, für die Sekundärreduktion ergibt sich bei $0,1\%$ *TPO* ein Halbstufenpotential von $-1,2\text{ V}$ (*GKE*) (siehe Potentialkurven N_I und N_{II} in Abb. 3 für den inhibierten Prozeß).

Die Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale sowie die der Grenzstromstärken vom pH-Wert und nicht zuletzt die Inhibitionseffekte führen zur Erklärung des Reduktions-Chemismus (Abschnitt III dieser Arbeit).

II. Adsorptionsverhältnisse an der Tropfelektrode und Reversibilitätseffekte

Wechselstrompolarographische Untersuchungen mit der Methode nach *Breyer* wurden angestellt, um über folgende Fragen Auskunft zu erhalten:

1. das Reversibilitätsausmaß,
2. die Adsorptionsverhältnisse (Adsorptionsgrenzen von Depolarisator und Zusatzstoffen, damit auch die Adsorptionsverdrängung),
3. Inhibitionswirkungen (gegebenenfalls auch aktivierende Wirkungen) letztlich mit dem Ziel, die aus polarographischen Befunden gefolgerten Aussagen zu stützen und näheren Einblick in den Reduktionsmechanismus zu erhalten.

Als Beispiel für das wechselstrompolarographische Verhalten sei Abb. 6 für einen pH-Wert von 6,85 herangezogen. (Es handelt sich um Aufnahmen mit einem photographisch registrierenden Polarographen, wie er seinerzeit von der Fa. Hellige in Freiburg i. Br. hergestellt wurde, für den an unserem Institut die entsprechenden Zusatzeinrichtungen angefertigt wurden.)

In der Abbildung sind jeweils die konventionellen Polarogramme (rechts) den Wechselstrompolarogrammen (links) nebengestellt. Die Kurven betreffen: a) Grundlösung, b) Grundlösung mit Depolarisator ($10^{-4}m$), c) Grundlösung mit $0,1\%$ *TPO*, d) Grundlösung mit *TPO* und Depolarisator.

Zu 1. Was die Reversibilität der Azogruppenreduktion anbelangt, so ist die hohe Wechselstromspitze (hier bei 50 Hertz) am Halbstufenpotential in Einklang mit dem schon aus den konventionellen Polarogrammen abgeleiteten Befund hoher Reversibilität. Selbst bei Kurve c, also bei *TPO*-Gegenwart, ist diese Wechselstromspitze — wenn auch gegenüber b verkleinert — so hoch, wie dies bei keiner sonstigen Azogruppenreduktion ohne Inhibitor zu beobachten ist.

Zu 2. Das Nitroazobenzol erweist sich als sehr stark am Elektrodenquecksilber adsorbiert. Die Erniedrigung der Doppelschichtkapazität durch den Depolarisator ist vergleichbar jener durch *TPO* (die Erniedrigung der Wechselstromstärke zwischen $-0,1$ und $-0,4\text{ V}$ ist in den Kurven b und c gegenüber a etwa die gleiche).

TPO ist demnach — wie dies auch schon unter dem vorangehenden Punkt 1 aus der Erniedrigung der Stromspitze geschlossen — im Potentialbereich der Azogruppenreduktion an der Elektrode ebenfalls adsorbiert, was besagt, daß die Grenzflächenkonzentration des Depolarisators bei *TPO*-Gegenwart zwar vermindert, die Reduktionsgeschwindigkeit jedoch hinreichend groß ist, daß sich diese Verminderung in den Polarogrammen nicht auswirkt.

Beim Reduktionszwischenprodukt, dem Nitrohydrazobenzol, zeigt sich keine bemerkenswerte Adsorption an.

In den stärker saueren Lösungen, unterhalb pH 4, liegen die Halbstufenpotentiale um 0 V (*GKE*) und positiver, also im positiven Ast der Elektrokapillarkurve und gelangen in den Bereich der Quecksilberauflösung, wodurch ein Verfolgen der Depolarisatoradsorption auf Grund des Verlaufs der Wechselstrompolarogramme (im Potentialbereich vor der Azogruppenreduktion) problematisch wird.

Für pH 3,8 haben wir Wechselstrompolarogramme aufgenommen, die von positiven Tropfelektrodenpotentialen aus bis in den negativen Bereich reichen (Abb. 7). Die zusatzfreie Lösung des Nitroazobenzols (Kurve a 2 der Abb. 7), ebenso wie jene bei Gelatinezusatz (Kurve b 2), ergeben Doppelspitzen, wovon die positiver gelegene der Quecksilberauflösung/-abscheidung zukommt. Es ergibt sich dies aus dem Vergleich der Kurven a 2 und b 2 mit depolarisatorfreien Lösungen a 1 und b 1.

Zu 3. Der Zusatz von *TPO*, der sich polarographisch bei den Reduktionsstufen nicht auswirkt, erniedrigt jedoch die Wechselstromspitze bereits derart (Kurve c 2 gegenüber b 2), daß sie im Untergrund (c 1) praktisch verschwindet. Es wird hier stärker als bei Abb. 6 der Effekt

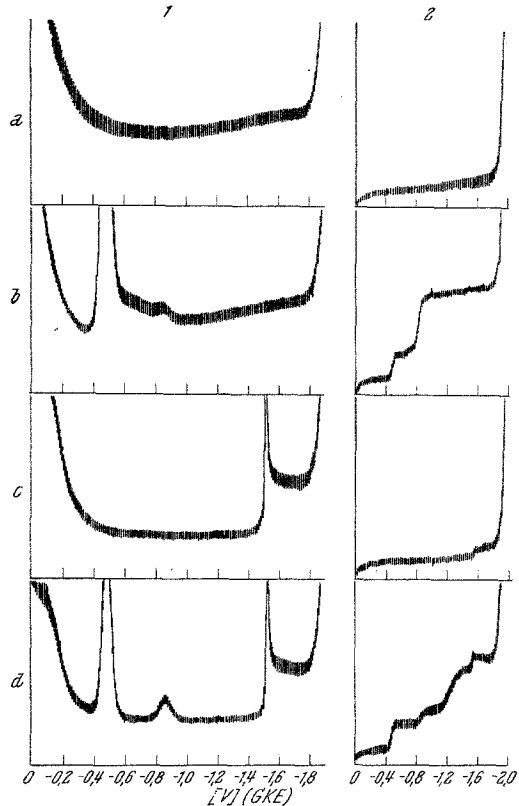


Abb. 6. Wechselstrompolarogramme und konventionelle Polarogramme von p-Nitro-azobenzol und der entsprechenden Leerlösungen ohne und mit *TPO*-Zusatz

der *TPO*-Wirkung, d. h. dessen Adsorption und die damit verbundene Verringerung der Reduktionsgeschwindigkeit, deutlich.

Die Gleichartigkeit der Inhibitionseffekte bei Nitrobenzol und Nitrohydrazobenzol in den konventionellen Polarogrammen ist auch bei den Wechselstrompolarogrammen festzustellen. Der 8- wie auch der 4elektronige Gesamtprozeß ist irreversibel und zeigt im saueren wie auch im alkalischen Bereich nur eine relativ geringe Erhöhung der Wechselstrom-

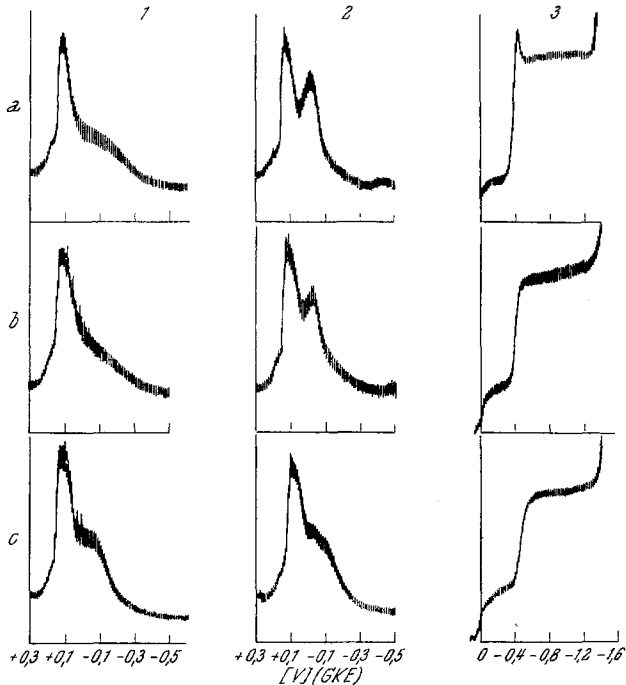


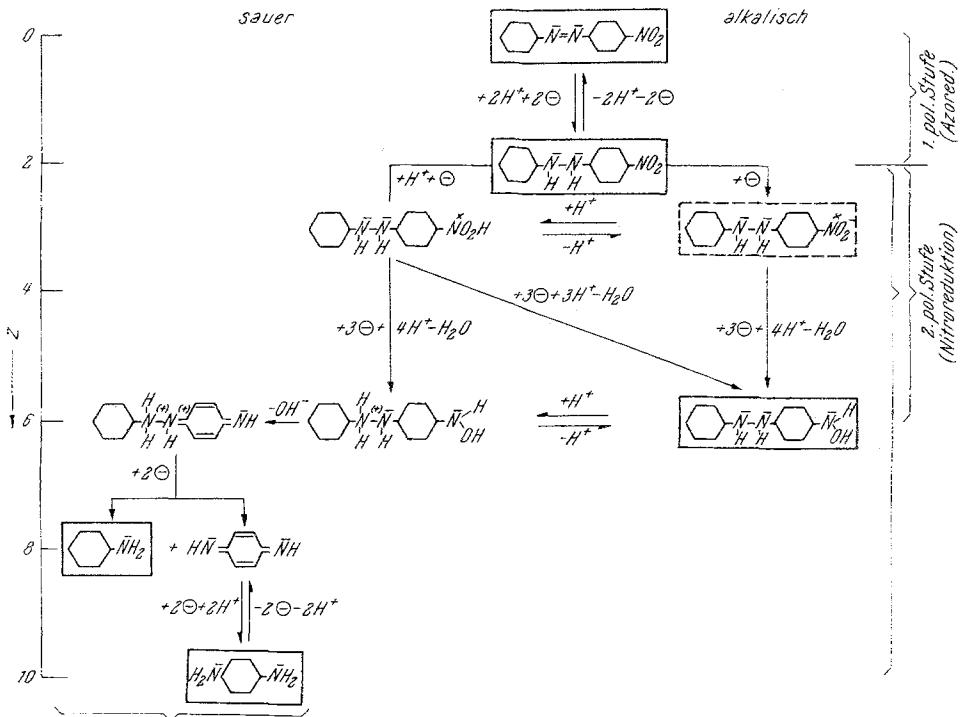
Abb. 7. Wechselstrompolarogramme im Bereich der Azogruppenreduktion von p-Nitro-azobenzol bei pH 3,4 a) ohne Zusatz, b) mit Gelatine, c) mit *TPO*, jeweils Leerlösung (1), Lösung mit Depolarisator (2) und konventionelle Polarogramme der betreffenden Nitro-azobenzollösung (3)

stärke im Stufenbereich (flache Spitze, siehe Kurve b 1 der Abb. 6), während sich der reversible Primärschritt der Nitrogruppenreduktion bei Inhibitorzusatz im Alkalischen durch die höhere Spitze dieses nur 1elektronigen Prozesses zu erkennen gibt (Kurve d 1). Die irreversiblen Folgereaktionen (im Polarogramm d 2 der Abb. 6 zwischen $-1,1$ und $-1,5$ V) treten dagegen nicht in Erscheinung.

III. Folgerungen betreffs des Reduktionsmechanismus

Daß die Reduktion der Azogruppe über den ganzen pH-Bereich ausschließlich 2elektronig zur Hydrazoverbindung erfolgt, läßt sich

auf die elektronensaugende Wirkung der p-ständigen Nitrogruppe zurückführen. Auch die praktisch die gleiche Elektronenakzeptorwirkung zeigende CN-Gruppe bewirkt ein analoges Verhalten, wenn auch die Reversibilitätsmerkmale weniger ausgeprägt sind, was sich bei letzterem Substituenten in einer gewissen Abweichung des Halbstufenpotentials von der theoretischen Geraden im Alkalischen äußert.



Reduktionsschema für p-Nitro-azobenzol an der Quecksilbertropfenelektrode

Die weitergehende Reduktion, die zu einer Spaltung der Molekel führt, läßt sich auf eine Protonisierung der Hydrazoverbindung zurückführen, welche durch den umgekehrten Substituenteneffekt — eine Donatorwirkung — begünstigt wird. Die Spaltung kann daher beim p-Nitroazobenzol erst eintreten, wenn aus der elektronensaugenden Nitrogruppe im Zuge der Reduktion eine elektronenspendende, die Protonisierung des Hydrazostickstoffs fördernde Hydroxylamingruppe entstanden ist. Dies bewirkt den Unterschied gegenüber der Reduktion etwa von p-Aminoazobenzol, wo die Reduktion im Sauerem gleich 4elektronig abläuft. Wenn nun aber die Molekelspaltung erfolgt, dann liegt als Spaltprodukt neben Anilin Chinondiimin vor, das mit p-Phenylendiamin ein Redox-

system mit sehr positiver Potentiallage bildet. Es wird daher sofort unter Aufnahme zweier Elektronen p-Phenylendiamin gebildet.

Unsere Ergebnisse und Folgerungen lassen sich in vorstehendem Reduktionsschema zusammenfassen.

In dem Schema soll zum Ausdruck kommen, daß die Reduktion der Nitrogruppe in dem 4elektronigen Schritt zur Hydroxylamingruppe in gleicher Weise erfolgt, wie etwa im Falle von Nitrobenzol⁷. Die Weiterreduktion des Radikals $R-NO_2H$, die hier summarisch als 3elektroniger Schritt dargestellt ist, verläuft wahrscheinlich nicht als Elektrodenreaktion, sondern durch Dismutation des Radikals⁸. Die Lage des Protonisierungsgleichgewichts des p-Hydroxylamino-hydrazobenzols und die Protonisierungsgeschwindigkeit bestimmen den steigenden Anteil der durchreduzierten Spaltprodukte mit sinkendem pH-Wert der Lösung.

Dem Bundesministerium für Wirtschaft danken wir für bereitgestellte Forschungsmittel.

⁸ B. Kastening, *Electrochim. Acta* **9**, 241 (1964).