

Die katalytische Protonenstufe des Diisopropylamino-äthanthiol-Hydrochlorids in Gegenwart von Kobalt(II)

Von

R. S. Saxena und U. S. Chaturvedi

Aus dem Department of Chemistry des Malaviya Regional Engineering College, Jaipur, Indien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 29. September 1973,
in endgültiger Form am 4. April 1974)

Catalytic Hydrogen Wave of Diisopropylaminoethanethiol Hydrochloride in Presence of Cobalt(II)

Diisopropylaminoethanethiol hydrochloride (*DIAPAET* · HCl) in ammoniacal cobaltous chloride solution gives rise to a catalytic hydrogen wave. The effects of various factors such as concentration of *DIPAET* · HCl, concentration of Co(II), buffer capacity, pH, salts, surface active substances and height of Hg-column on the characteristics of the wave have been studied.

Einleitung

Organische Verbindungen mit Sulfhydrylgruppen weisen eine ausgeprägte Neigung zur Ausbildung katalytischer Protonenstufen auf. Ein charakteristisches Merkmal schwefelhaltiger Katalysatoren ist der scharfe Anstieg ihrer katalytischen Wirksamkeit bei Zusatz von Kobalt- oder Nickelsalzen zu ihren Lösungen. Dieses Phänomen wurde zuerst von *Brdička*¹ entdeckt und später von *Brdička* et al.², *Muller*³, *Mairanovskii*⁴ und *Calusaru*⁵ weiterverfolgt. Abgesehen von ihrer erheblichen theoretischen Bedeutung besitzen katalytische Protonenstufen auch praktisches Interesse und können die Basis für empfindliche analytische Bestimmungsmethoden darstellen. In der vorliegenden Arbeit soll über eine Untersuchung des polarographischen Verhaltens von Diisopropylaminoäthanthiol-Hydrochlorid (im folgenden als *DIPAET* · HCl bezeichnet) in ammoniakalischer Kobalt(II)chlorid-Lösung berichtet werden, deren Ziel es war, neue Informationen über die katalytische Wirkung von *DIPAET* · HCl zu erlangen.

Experimenteller Teil

DIPAET · HCl stammte von Evan's Chemetics Inc., New York. Alle anderen Reagentien waren von p. a.-Qualität.

In Anbetracht der Empfindlichkeit von *DIPAET* · HCl bzw. seiner Mischungen mit Kobalt(II) gegenüber Oxydation durch Luftsauerstoff, speziell bei höherem pH, wurde das folgende Verfahren zur Bereitung der Reaktionslösungen entwickelt: Eine luftfreie Lösung von *DIPAET* · HCl wurde zu einer bereits zuvor von Luft befreiten Pufferlösung gegeben und unter fortwährender N₂-Spülung eine luftfreie Lösung von CoCl₂ aus einer Mikrobürette hinzugefügt. Die Aufzeichnung der Strom—Spannungskurven erfolgte mittels eines Cambridge-Polarographen; die verwendete Kapillare besaß die charakteristischen Daten $m = 1,950 \text{ mg s}^{-1}$ (bei $h = 60 \text{ cm}$) und eine Tropfzeit von 3,22 s. Alle Experimente wurden bei $20 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Einfluß der Konzentrationen von DIPAET · HCl und Co(II):

In Abwesenheit von *DIPAET* · HCl (1,0 mMol CoCl₂ + 0,1M-Ammoniak—Ammoniumchlorid-Puffer) trat nur die der Reduktion von Co(II) entsprechende Stufe mit einem Maximum bei etwa $-1,10 \text{ V}$ (gegen eine gesätt. Kalomelektrode gemessen) auf (Abb. 1, Kurve 1). Polarogramme einer Lösung von $2,00 \times 10^{-4} \text{ M-Co(II)}$ in 0,1M-NH₃/NH₄Cl-Puffer in Gegenwart von *DIPAET* · HCl ($1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ bis $11 \times 10^{-4} \text{ M}$) zeigten eine katalytische Protonenstufe mit einem ausgeprägtem Maximum bei etwa $-1,58 \text{ V}$, das scharf auf einen Wert abfällt, der ungefähr dem Diffusionsgrenzstrom des Co(H₂O)₆²⁺-Ions entspricht (Abb. 1, Kurven 2—7). Die Höhe der katalytischen Stufe war dabei eine lineare Funktion der Konzentrationen von *DIPAET* · HCl und Co(II) bis hinauf zu Werten von $3,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ (Abb. 2).

Einfluß der Pufferkapazität und des pH-Werts

Die Höhe der katalytischen Stufe nimmt zunächst mit steigendem Puffergehalt der Lösung zu, durchläuft bei Puffergehalten zwischen 0,1M und 0,2M ein Maximum und nimmt bei höheren Pufferkonzentrationen wieder ab. Das Potential bei der Stromspitze blieb dabei konstant. Die Abnahme der Höhe der katalytischen Stufe bei Pufferkonzentrationen von über 0,2M ist vermutlich durch das Ammoniumion bedingt, das die Absorption des katalytisch aktiven Komplexes behindert.

Abb. 3 zeigt die bei verschiedenen pH-Werten erhaltenen Polarogramme für Lösungen, die $2,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ an Co(II) und $4,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ an *DIPAET* · HCl waren. Die Höhe der katalytischen Stufe nimmt mit steigendem pH-Wert ab. Diese Abnahme der katalytischen Stufe

bei höheren pH-Werten ist dem Zusammenwirken eines Sinkens der Protonierungsgeschwindigkeit (entsprechend der Abnahme der Acidität) und einer verminderten Bildung des katalytisch aktiven $\text{Co(II)}-\text{DIPAET} \cdot \text{HCl}$ -Komplexes. Die katalytische Protonenstufe läßt sich nur bei pH-Werten von der Größenordnung des pK -Werts der SH-

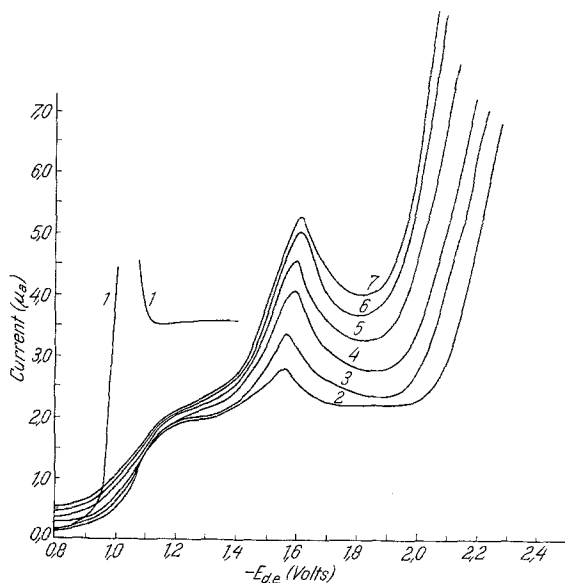


Abb. 1. Katalytische Protonenstufe von $\text{DIPAET} \cdot \text{HCl}$ in $0,1\text{M}-(\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl})$ -Puffer in Gegenwart von $2,0 \times 10^{-4}\text{M}-\text{CoCl}_2$ bei verschiedenen Konzentrationen an $\text{DIPAET} \cdot \text{HCl}$. (1) $0,0$, (2) $1,0 \times 10^{-4}$, (3) $3,0 \times 10^{-4}$, (4) $5,0 \times 10^{-4}$, (5) $7,0 \times 10^{-4}$, (6) $9,1 \times 10^{-4}$, (7) $11,11 \times 10^{-4}\text{M}-\text{DIPAET} \cdot \text{HCl}$. Kurve (1): $1,0 \times 10^{-3}\text{M}-\text{CoCl}_2 + 0,0\text{M}-\text{DIPAET} \cdot \text{HCl}$

Gruppe (der pK -Wert der SH-Gruppe liegt bei $10,8$)⁸ oder darunter beobachten, d. h. nur dann, wenn das gesamte Thiol oder zumindest ein Teil in undissoziierter Form vorliegt.

Einfluß von Salzen, oberflächenaktiven Substanzen, Einfluß der Höhe des Quecksilber-Niveaus

Es zeigt sich, daß die Anwesenheit von $0,1\text{M}-(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ die katalytische Protonenstufe eliminiert; KNO_3 und LiCl sind in dieser Hinsicht ohne Wirkung. Zusatz von Gelatine senkt die Stufenhöhe drastisch; andererseits ist die Anwesenheit von Triton B ohne Einfluß auf die Stufenhöhe. Bezüglich des hydrostatischen Quecksilberdrucks besteht keine Abhängigkeit der katalytischen Stufe.

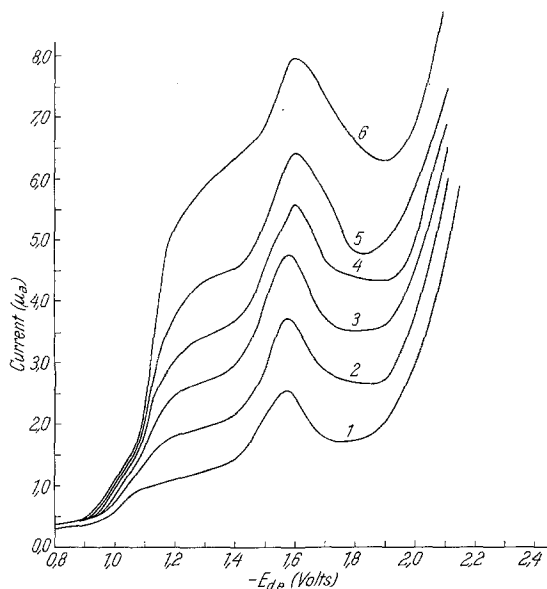


Abb. 2. Abhängigkeit der Höhe der katalytischen Stufe von der Konzentration an CoCl_2 in $0,1M$ - $(\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl})$ -Puffer in Gegenwart von $0,5 \times 10^{-3}M$ - $\text{DIPAET} \cdot \text{HCl}$. (1) $1,0 \times 10^{-4}$, (2) $2,0 \times 10^{-4}$, (3) $2,91 \times 10^{-4}$, (4) $3,65 \times 10^{-4}$, (5) $4,76 \times 10^{-4}$ und (6) $6,97 \times 10^{-4}M$ - CoCl_2

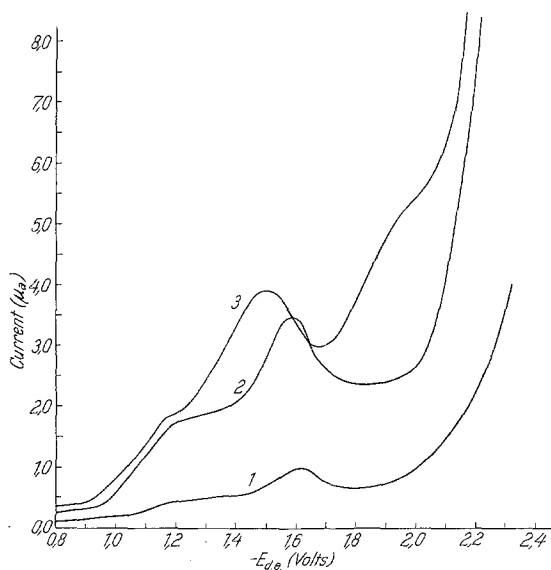


Abb. 3. Katalytische Protonenstufe von $2,0 \times 10^{-4}M$ - Co(II) + $4,0 \times 10^{-4}M$ - $\text{DIPAET} \cdot \text{HCl}$ bei verschiedenen pH-Werten. (1) pH 10,40; (2) pH 9,30; (3) pH 7,96

- ⁴ *S. G. Mairanovskii*, J. Electroanal. Chem. **6**, 77 (1963).
⁵ *A. Calusaru*, J. Electroanal. Chem. **15**, 269 (1967).
⁶ *M. Březina*, Collect. Czech. Chem. Commun. **24**, 4021 (1959).
⁷ *A. A. Vleck*, Z. Electrochem. **61**, 1014 (1957).
⁸ *R. S. Saxena* und *U. S. Chaturvedi*, Electrochim. Acta **18**, 327 (1973).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. R. S. Saxena
Department of Chemistry
Malaviya Regional Engineering College
Jaipur
India