

Der Diffusionsverlauf des Kohlenstoffs ist nun nicht ohne weitere Annahme zu übersehen. Wie früher gezeigt wurde, stellt sich in einem binären System in der Grenzfläche die halbe Ausgangskonzentration ein. Diese können wir im vorliegenden Fall nicht mehr erwarten. Die Zusammenhänge gehen aus der schematischen Abb. 10 hervor. Auf der Kohlenstoffseite wird sich die Konzentration von M gegen O hin bewegen. Auf der Eisen-Nickel-Seite wird die Kohlenstoffkonzentration von N gegen O ansteigen. Wir machen nun die Voraussetzung, daß in diesem System der *Nernstsche* Verteilungssatz gilt, d. h., daß das Verhältnis der Kohlenstoffkonzentrationen, die in den beiden Räumen, also an der Grenzfläche miteinander im Gleichgewicht stehen, gleich dem Verhältnis der Löslichkeiten ist.

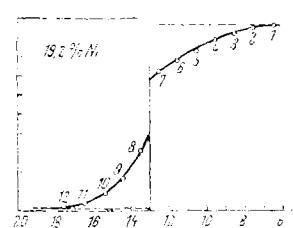


Abb. 11. Verteilung des Kohlenstoffs bei Nickel-Zusatz.

Wir müssen noch eine Aussage machen über das Verhältnis der Diffusionskonstanten. Selbst wenn in beiden Räumen der Kohlenstoff die gleiche Löslichkeit hätte, würde sich, wie sich aus dem *Fickschen* Gesetz ableiten läßt, in der Grenze nicht die halbe Ausgangskonzentration einstellen, wenn die Diffusionsgeschwindigkeit auf beiden Seiten die gleiche ist. Es gilt die Beziehung

$$C_L : (C_0 - C_R) = \sqrt{D_L} : \sqrt{D_R},$$

wo C_0 die Ausgangskonzentration darstellt

Damit sind die Konzentrationen in der Grenzfläche eindeutig festgelegt. Das Experiment hat unsere Voraussetzungen bestätigt. Für eine Legierung mit 10% Kobalt entnimmt man dem Zustandsdiagramm ein Verhältnis der Löslichkeiten von 1:0,94, während AB:AC auf Grund der Versuchsergebnisse zu 0,96 gefunden wird. Bei 20% Nickel ist das Verhältnis der Löslichkeit 1:0,61 und AB:AC = 0,65 (Abb. 11). Diese Voraussetzungen unserer Betrachtungen gelten zunächst nur für solche Legierungspartner, die kein Sondercarbid bilden.

Zum Schluß sei noch auf eine interessante Erscheinung hingewiesen. Metallkristalle sind aus Ionen aufgebaut,

die die Gitterplätze einnehmen, und Elektronen, die sich in diesem Gitter als Legierungselektronen frei bewegen können. Legt man eine Spannung an einen Metalldraht an, so gehen bekanntlich die Elektronen zum positiven Pol, während die Ionen nach dem negativen Pol gezogen werden, die sich infolge Starrheit des Gitters im allgemeinen jedoch nicht bewegen können. Haben wir einen Mischkristall vorliegen, wie im Fall des Eisen-Kohlenstoffs, so ist es wohl möglich, daß der in das Eisen eingelegte Kohlenstoff nach der Elektrode wandert, sofern er sich wie ein Metall verhält, d. h. Leitungselektronen abspalten. Der Versuch¹⁸⁾ hat ergeben, daß dies tatsächlich zutrifft. Stellt man sich einen Eisendraht her, der abwechselnd aus gekohlten und ungekohlten Zonen besteht, erhitzt diesen mit Gleichstrom auf 1000°, so kann man schon nach mehreren Stunden beobachten, daß sich diese Zonen nach dem negativen Pol zu ausbreiten. In Abb. 12



Abb. 12
Die Wanderung
des Kohlenstoffs
in Eisen unter
Einwirkung des
elektrischen
Stromes

sieht man einen Teil eines solchen Drahtes, der in der Mitte einer solchen gekohlten Zone auseinandergeschnitten ist und dessen beide Enden nebeneinandergelegt sind. Es ist deutlich zu sehen, daß in diesem Fall die Bewegung bevorzugt nach der Kathode hin geht. Eine Berechnung hat ergeben, daß die Beweglichkeit des Kohlenstoffs bei 1000° im Eisen den Wert von etwa $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ beträgt. Hieraus ergibt sich eine Überführungszahl von $1,6 \cdot 10^{-6}$. Ähnliche Werte konnten auch bei den Systemen Palladium—Gold, Kupfer—Gold von *Jost*¹⁹⁾ und bei Kohlenstoff—Stickstoff, Kohlenstoff—Bor und Gold—Blei²⁰⁾ von meinen Mitarbeitern und mir beobachtet werden.

Eingeg. 24. Juli 1942. [A. 33.]

¹⁸⁾ W. Seith u. O. Kubaschewski, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 551 [1935]. W. Jost u. R. Link, Z. physik. Chem. B **29**, 127 [1935]; G. Neher, W. Jost u. R. Link, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 150 [1936].

¹⁹⁾ W. Seith u. H. Etzold, ebenda **40**, 829 [1934]; **41**, 122 [1935]; W. Seith u. Th. Dörr, ebenda **44**, 258 [1938].

Die Polarographie als Hilfsmittel bei der Konstitutions-Aufklärung

Von Dr. GERHARD PROSKE, Deka Pneumatik GmbH, Fürstenwalde (Spree)

In einer Reihe bemerkenswerter Arbeiten hat *Shikata*¹⁾ Zusammenhänge zwischen dem polarographischen Verhalten organischer Verbindungen und ihrer Konstitution gefunden. Später haben *Winkel* u. *Proske*²⁾ eingehend die hier bestehenden Zusammenhänge untersucht, ferner auch *Semerano*³⁾. Abgesehen von ganz wenigen vereinzelten Arbeiten⁴⁾ ist jedoch kaum etwas in der Literatur zu finden, das darauf schließen läßt, daß man die Vorzüge dieser Methode allgemein erkannt hat. Es ist das Ziel dieser Abhandlung, zu zeigen, welche Konstitutions-Probleme auf polarographischem Wege mit Aussicht auf Erfolg bearbeitet werden können, welche Grenzen die Methode besitzt, und wie man nach dem heutigen Stand der Erkenntnisse bei derartigen Untersuchungen am besten vorgeht.

Grundlagen.

Zahlreiche organische Verbindungen beeinflussen in charakteristischer Weise das Strom-Spannungs-Diagramm, das man erhält, wenn man an eine Lösung dieser Substanz mit guter elektrischer Leitfähigkeit unter Verwendung von Quecksilber-Elektroden eine von 0 V an steigende Spannung anlegt. Diese Erscheinung beruht darauf, daß in der Nähe

der Kathode befindliche organische Moleküle elektrolytisch reduziert werden können. Dies ist z. B. bei Aldehyden, zahlreichen Ketonen und vielen ungesättigten Verbindungen der verschiedensten Art der Fall. Einzelheiten über den Mechanismus dieser Erscheinung sind noch nicht bekannt, eine Deutung ist von *Heyrousky*, dem Schöpfer der polarographischen Methode, versucht worden⁵⁾. Die besondere Bedeutung der Methode für die Konstitutions-Ermittlung besteht nun darin, daß die Spannung, bei der die Depolarisation einsetzt, bei der Strom durch die Lösung zu fließen beginnt und bei der die Aufnahme des Wasserstoffs durch das organische Molekül erfolgt, im starksten Maße von den Substituenten beeinflußt wird, die sich in unmittelbarer Umgebung des den Wasserstoff aufnehmenden Molekül-Teiles befinden. Im folgenden Abschnitt wird dies an einem besonders gut untersuchten Beispiel ausführlich besprochen werden. Diese als Depolarisationsspannung (im folgenden DS abgekürzt) bezeichnete Spannung ist die bei der Bearbeitung von Konstitutions-Fragen interessierende Meßgröße. Über ihre Bestimmung mittels der polarographischen Apparatur sollen an dieser Stelle keine Angaben gemacht werden, es sei auf das zahlreiche vorliegende Schrifttum verwiesen⁶⁾.

¹⁾ A polarographic study of the electrokinetic phenomena of adsorption, electroreduction and overpotential displayed at the dropping mercury cathode. Actualités scientifiques et industrielles No. 90. Hermann et Cie, Paris 1934.

²⁾ Siehe z. B. das ausgezeichnete Werk über Polarographie von *Heyrousky*, Wien 1941 (besprochen diese Ztschr. 55, 360 [1942]); ferner *Winkel* u. *Proske*, diese Ztschr. **50**, 18 [1937]; *Hohn*: Chemische Analysen mit dem Polarographen, Berlin 1937.

Das polarographische Verhalten von CO-Verbindungen.

Die einfachste CO-Verbindung, der Formaldehyd (I), ergibt eine DS von 1,38 V. Führt man in dieses Molekül eine Methyl-Gruppe ein (Acetaldehyd II), so steigt die DS auf 1,60 V, die Doppelbindung wird stabilisiert, das Molekül ist schwerer reduzierbar. Den gleichen Wert erhält man beim Propionaldehyd (III), weil die die CO-Gruppe unmittelbar umgebenden Substituenten die gleichen sind wie beim Acetaldehyd. Beim Aceton (IV) dagegen befinden sich zwei Methyl-Gruppen in unmittelbarer Nachbarschaft zur CO-Gruppe, was diese so stark stabilisiert, daß sie unter den polarographischen Bedingungen nicht mehr reduziert werden kann. Dies gilt allgemein für alle CO-Verbindungen der Zusammensetzung $C_nH_{2n+1}-CO-C_nH_{2n+1}$. Experimentell bestätigt wurde dies z. B. am Methylhexylketon (V), am Methylnonylketon (VI), ferner auch an cyclischen Verbindungen wie Cyclopentanon (VII) und Cyclohexanon (VIII).

Erwartungsgemäß kommt man zu ganz anderen polarographischen Ergebnissen in Systemen mit Doppelbindungen, wenn diese zur CO-Doppelbindung konjugiert sind, wie z. B. beim Benzaldehyd (IX), dessen DS bei 1,25 V liegt, also niedriger als beim Formaldehyd. Befindet sich die Phenyl-Gruppe nur um 1 C-Atom weiter von der CO-Gruppe entfernt, so hat sie keinerlei Einfluß mehr auf die CO-Gruppe. Methylbenzylketon (X) zeigt daher keine polarographische Wirksamkeit.

Auch die Zahl der konjugierten Doppelbindungen wirkt sich in der DS aus. Während Benzaldehyd 4 derartige Bindungen enthält, ist im Crotonaldehyd (XI) nur eine vorhanden. Seine DS liegt bei 1,35 V, höher als beim Benzaldehyd, aber immer noch niedriger als beim Formaldehyd. Demgegenüber liegt die DS des Benzophenons (XII) erwartungsgemäß niedriger als die des Benzaldehyds. Die auflöckernde Wirkung der 2. Phenyl-Gruppe kommt jedoch in der DS nicht voll zur Geltung wegen der schweren Löslichkeit des Benzophenons, auf deren Folgen für die DS an dieser Stelle nicht eingegangen werden kann. Die Bedeutung der konjugierten Doppelbindungen wurde schon von Heyrovsky⁷⁾ erkannt.

Da nun Methyl-Gruppen stabilisierend, Phenyl-Gruppen auflöckernd wirken, muß man erwarten, daß sich ihre Wirkung mehr oder weniger ausgleicht, wenn Substituenten beider Art gleichzeitig an die CO-Gruppe gebunden sind; dies ist auch tatsächlich der Fall. Acetophenon (XIII) liegt nur wenig höher als Formaldehyd, ist also etwas schwerer reduzierbar, woraus zu schließen ist, daß die Methyl-Gruppe ein wenig stärker wirksam ist als die Phenyl-Gruppe. Die Einführung einer weiteren Methyl-Gruppe in den Bettol-Kern des Acetophenons in p-Stellung zur CO-Gruppe genügt, um die DS noch etwas höher steigen zu lassen (p-Methyl-acetophenon XIV). Verstärkt man andererseits die auflöckernde Wirkung der Phenyl-Gruppe, indem man zu einem kondensierten Ring übergeht, so liegt die DS niedriger als beim Acetophenon wie zu erwarten war (Methyl- α -naphthyl-keton XV).

Gewisse Parallelen zum Acetophenon bezüglich der Atomanordnung um die CO-Gruppe besitzen die Sexualhormone Testosteron (XVI) und Progesteron (XVII). Da bei beiden nur eine konjugierte Doppelbindung vorhanden ist und da wegen der Löslichkeit die Untersuchung dieser Stoffe in Äthylalkohol, der sämtliche DS zu höheren Werten verschiebt, vorgenommen werden mußte, liegen die von Eisenbrand u. Picher⁸⁾ gefundenen DS mit 1,7 V im Rahmen des Erwarteten.

Das polarographische Verhalten von CO-Verbindungen wird weiter durch Hydroxyl-Gruppen stark beeinflußt. Sitzt das Hydroxyl unmittelbar an dem C-Atom der CO-Gruppe, so wirkt es außerordentlich stark stabilisierend. Weder Ameisensäure (XVIII) noch Essigsäure (XIX) noch Benzoësäure (XX) sind polarographisch wirksam, wenn man sie in annähernd neutraler Lösung untersucht, die man durch Abstumpfen mit Salzen der betreffenden Säuren erhält. Ohne diese Zusätze scheinen diese Säuren depolarisierend zu wirken, was aber nur von den durch Dissoziation gebildeten Wasserstoff-Ionen, die gleichfalls depolarisierend wirken, vorgetäuscht wird.

Völlig anders beeinflußt eine α -ständige Hydroxyl-Gruppe das polarographische Verhalten der CO-Gruppe: sie verschiebt die DS zu niedrigeren Werten. So sind Oxyaceton (XXI) und Ace toin (XXII) im Gegensatz zum Aceton reduzierbar. Dies ist in noch stärkerem Maße bei Glycerinaldehyd

(XXIII) mit seinen α - und β -ständigen Hydroxylen der Fall. Auch in aromatischen Verbindungen zeigt das α -ständige Hydroxyl das gleiche Verhalten, beim Benzoin (XXIV) ergab sich z. B. 1,22 V im Vergleich zu 1,44 V beim Acetophenon. Phenol-Hydroxyle nehmen eine besondere Stellung ein, was auch in ihrem chemischen Charakter entsprechend zum Ausdruck kommt⁹⁾.

Genau wie das direkt an der CO-Gruppe sitzende Hydroxyl wirkt die Amino-Gruppe in Säureamiden so stark verfestigend, daß derartige Verbindungen polarographisch nicht wirksam sind, wie am Formamid (XXV), Acetamid (XXVI) und Benzamid (XXVII) festgestellt wurde. In anderen CO-Verbindungen, die neben der Amino-Gruppe noch auflöckernde Substituenten enthalten, ist eine polarographische Erfassung möglich, z. B. bei dem von Pech¹⁰⁾ untersuchten Saccharin (XXVIII), dessen DS bei 1,80 V liegt.

Polarographisch sehr interessant sind die Halogen-Derivate von CO-Verbindungen. Halogene in α -Stellung zur CO-Gruppe wirken stark auflöckernd. In Abb. 1 ist die polarographische Kurve von 3 Halogen-Derivaten des Acetons abgebildet, die in einer Untersuchung nebeneinander gemessen worden sind.

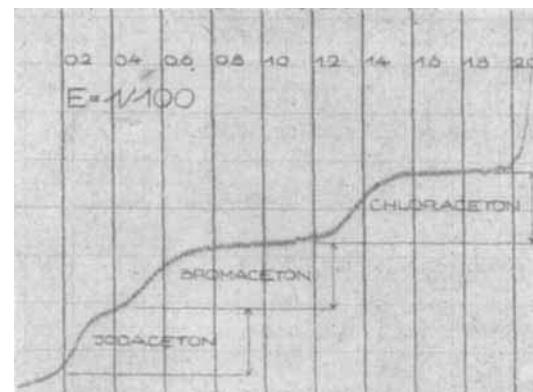


Abb. 1. Polarographische Kurve (Strom-Spannungs-Diagramm) von 3 Monohalogen-acetonen.

Die sich hieraus ergebenden DS sind: Jodaceton (XXIX) 0,14 V, Bromaceton (XXX) 0,30 V und Chloraceton (XXXI) 1,13 V. Die vom Jod zum Chlor steigende Reaktionsfähigkeit der Halogene hat größere Stabilität der entsprechenden Halogenacetone zur Folge, was in einem starken Anstieg der DS zum Ausdruck kommt^{10a)}. Bei Ringsystemen ist ebenfalls eine Beeinflussung der DS durch Halogen in o-, m- und p-Stellung zur CO-Gruppe festzustellen. So erhält man bei den Mono-chlor-benzaldehyden folgendes Ergebnis:

α -Chlor-benzaldehyd (XXXII)	1,07 V
m-Chlor-benzaldehyd (XXXIII)	1,12 V
p-Chlor-benzaldehyd (XXXIV)	1,18 V
Benzaldehyd (IX)	1,25 V

Unter Umständen sind die Unterschiede in den DS bei den einzelnen Stellungsisomeren so groß, daß man diese in einer Messung nebeneinander fassen kann, wie es in Abb. 2 am o- und p-Chlor-benzaldehyd gezeigt ist.

Aus der großen Zahl der gemessenen CO-Verbindungen sei nun noch der bemerkenswerte Fall herausgegriffen, daß in einem Molekül zwei CO-Gruppen in verschiedenem Abstand voneinander und mit verschiedenen Substituenten enthalten sind. Der einfachste Fall ist im Glyoxal (XXXV) gegeben, das erwartungsgemäß eine niedrigere DS als Acetaldehyd hat. Auch hier führt Ersatz der Wasserstoff-Atome durch Methyl-Gruppen zu einer Stabilisierung: Diacc-

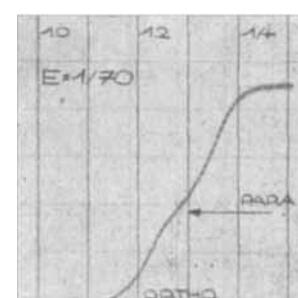


Abb. 2. Polarographische Aufnahme von o- und p-Chlor-benzaldehyd.

⁷⁾ Winkel u. Prosko, Ber. dtch. chem. Ges. **69**, 1924 [1936].

⁸⁾ Coll. Czech. Chem. Com. **6**, 126 [1934].

^{10a)} Es ist nicht ausgeschlossen, daß es sich im Falle der Halogenacetone nicht um Reduktion der CO-Gruppe handelt, sondern um eine Substitution des Halogens durch Wasserstoff, analog dem von R. Brücke (J. gen. Physiol. **19**, 899 [1936]) für Jodessigsäure angegebenen Reaktionsschema.

⁷⁾ Siehe z. B. Heyrovsky: Polarographie, S. 189.
⁸⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **260**, 83 [1939].

Depolarisationsspannungen organischer Verbindungen an der Quecksilber-Tropfelektrode.

Substanz	Konstitution	Zusatz-elektrolyt w. pH-Wel	DS
I Formaldehyd	$\text{H}-\text{C}=\text{H}$ O		1,38 V
II Acetaldehyd	$\text{OH}_2-\text{C}=\text{H}$ O		1,60 V
III Propionaldehyd	$\text{CH}_3-\text{OH}_2-\text{C}=\text{H}$ O		1,60 V
IV Aceton	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ O		nicht reduzierbar
V Methylhexylketon	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{n}/_{10} \text{ NH}_4\text{Cl}$	nicht reduzierbar
VI Methylnonylketon	$\text{CH}_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_8-\text{OH}_2$ O	$\text{n}/_{10} \text{ NH}_4\text{Cl}$	nicht reduzierbar
VII Cyclopentanon	$\text{O}=\text{O}\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$		nicht reduzierbar
VIII Cyclohexanon	$\text{O}=\text{O}\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$		nicht reduzierbar
IX Benzaldehyd	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{H}$ O		1,25 V
X Methylbenzylketon ...	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$		nicht reduzierbar
XI Crotonaldehyd	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{H}$ O	pH = 3,5	1,35 V
XII Benzophenon	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$		1,28 V
XIII Acetophenon	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$		1,44 V
XIV p-Methyl-acetophenon ..	$\text{OH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$	$\text{n}/_{10} \text{ NH}_4\text{OJ}$	1,48 V
XV Methyl- α -naphthyl-keto	$\text{OH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}_1\text{H}_7$		1,35 V
XVI Testosteron			1,7 V
XVII Progesteron		$\text{n}/_{10} \text{ Li-Salz}$	1,7 V
XVIII Ameisensäure	$\text{H}-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$		nicht reduzierbar
XIX Essigsäure	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$		nicht reduzierbar
XX Benzoësäure	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$		nicht reduzierbar
XXI Oxyaceton	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2\text{OH}$		1,75 V
XXII Acetoin	$\text{OH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CHOH}-\text{CH}_3$	$\text{n}/_{10} \text{ NH}_4\text{Cl}$	1,7 V
XXIII Glycerinaldehyd	CH_2OH CHOH		1,30 V
XXIV Benzoin	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$		1,22 V
XXV Formamid	$\text{H}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$		nicht reduzierbar
XXVI Acetamid	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$		nicht reduzierbar

tyl (XXXVI) 1,58 V, während die Einführung von Phenyl-Gruppen eine starke Auflockerung zur Folge hat: Benzil (XXXVII) 0,58 V. Im Acetyl-aceton (XXXVIII), bei dem die beiden CO-Gruppen weiter voneinander entfernt sind, ist ihre gegenseitige Beeinflussung entsprechend geringer. Die große Entfernung der CO-Gruppen im Acetonylaceton (XXXIX) macht eine auflockernde Wirkung und damit eine Reduktion unmöglich, diese Verbindung verhält sich genau wie Aceton.

Dicarbonyl-Verbindungen mit chinoider Struktur gehören zu den polarographisch wirksamsten Substanzen überhaupt in Übereinstimmung mit ihrer großen Reaktionsfähigkeit. p-Chinon (XL) hat eine DS, die nur sehr wenig über 0 V liegt.

Versucht man nun, an Hand der gegebenen Beispiele die einzelnen Gruppen nach ihrem Einfluß auf die DS einer CO-Gruppe zu ordnen, so kommt man zu der in Tabelle I gegebenen Zusammenstellung:

Tabelle I.
Beeinflussung der DS von CO-Verbindungen durch Substituenten.

Auflockernde Gruppen (Verschiebung d. DS zu niedrigeren Werten.)	Stabilisierende Gruppen (Verschiebung d. DS zu höheren Werten)
$-\text{CH}_2\text{J}$ $-\text{CH}_2\text{Br}$ $-\text{CH}_2\text{Cl}$ $-\text{C}_6\text{H}_5$, (k) $-\text{C}_6\text{H}_5$, (k) $-\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ $-\text{CH}_2\text{OH}$	$-\text{CH}_3$ $-\text{NH}_2$ $-\text{OH}$

Die Wirksamkeit der mit (k) bezeichneten Gruppen beruht allein auf den konjugierten Doppelbindungen, die durch Einführung dieser Gruppen in die CO-Verbindung entstehen. Mehrfache Einführung eines dieser Substituenten hat stärkere Beeinflussung der DS zur Folge. Zu ganz ähnlichen Erkenntnissen ist auch *Shikata* in einer neueren Arbeit gelangt¹¹⁾.

Die vorliegenden Betrachtungen bezogen sich ausschließlich auf die DS. Einen weiteren mitunter wichtigen Beitrag liefert die Stufenhöhe der polarographischen Stufe, auf deren Bedeutung jedoch hier nicht eingegangen werden kann.

Vergleich der polarographischen Meßergebnisse mit anderen Methoden.

Daß die polarographischen Meßergebnisse einen Einblick in die Konstitution von organischen Verbindungen zu geben vermögen, wird durch die Ergebnisse anderer physikalisch-chemischer Untersuchungs-Methoden bestätigt. Zunächst sei zum Vergleich das Absorptionspektrum herangezogen, bei dem man eine

Tabelle II.

Vergleich polarographischer Meßergebnisse mit den aus Absorptionspektronen erhaltenen.

Substanz	Wellenlänge der CO-Bande	Depolarisations- spannung der CO-Gruppe
Aceton	35 850 cm^{-1}	nicht reduzierbar
Cyclohexanon	34 530 cm^{-1}	nicht reduzierbar
Chloracetan	34 080 cm^{-1}	1,13 V
synnr. Dichlor-aceton ..	33 330 cm^{-1}	0,83 V
Bromacetan	32 230 cm^{-1}	0,30 V

¹¹⁾ *Shikata u. Tachi*, Coll. Czech. Chem. Comm. **10**, 368 [1938].

bestimmte Absorptionsbande der CO-Gruppe zuordnen kann. Nach Untersuchungen von Herold¹²⁾) wird die Reaktionsfähigkeit der CO-Gruppe durch bestimmte Substituenten stark erhöht, was sich in einer Verschiebung der Absorptionsbande der CO-Gruppe nach längeren Wellenlängen ausdrückt.

Anderer das Molekül stabilisierende Gruppen verschieben die CO-Bande nach kürzeren Wellenlängen. Hierzu gehören —OH und —NH₂ in der Konfiguration —COOH und —CONH₂. Die polarographischen Untersuchungen haben zum gleichen Ergebnis geführt.

Einen noch klareren Einblick in die konstitutive Beeinflussung, die durch Substituenten auf die Bindung der CO-Gruppe ausgeübt wird, gibt das Ultrarot-Spektrum, gemessen durch den Raman-Effekt. Für die CO-Gruppe bestimmte Kohlrausch¹³⁾ aus zahlreichen Spektren den Mittelwert 1722 cm⁻¹. Abweichungen von diesem Mittelwert bilden oft ein gutes Maß für die Beeinflussung durch Substituenten. Erhöhung der CO-Frequenz bedeutet Verfestigung der Bindung, Erniedrigung dementsprechend Auflockerung.

Aceton und seine Homologen ergaben nach Kohlrauschs Messungen sämtlich eine Frequenz von etwa 1710 cm⁻¹. Diese ist von der Länge der Seitenkette unabhängig. Ersetzt man im Aceton eine Methyl-Gruppe durch eine Phenyl-Gruppe, so sinkt die Frequenz auf 1679 cm⁻¹ (Acetophenon). Der Übergang zum Benzophenon (2 Phenyl-Gruppen) hat ein weiteres Absinken auf 1652 cm⁻¹ zur Folge. Dies entspricht völlig dem polarographischen Verhalten der Phenyl-Gruppe, deren Wirksamkeit auch Kohlrausch darauf zurückführt, daß eine Doppelbindung des Benzol-Kerns mit der Doppelbindung der CO-Gruppe konjugiert ist.

Eine weitere Parallele zwischen DS und Raman-Spektrum ergibt sich bei der abschirmenden Wirkung von Methyl-Gruppen, wenn diese zwischen CO-Gruppe und Substituent eingeschoben werden. So steigt die CO-Frequenz von 1679 cm⁻¹ auf 1797 cm⁻¹ (die Reaktionsfähigkeit nimmt also ab), wenn man vom Acetophenon zum Methylbenzylketon übergeht. Polarographisch wirkt sich dies so aus, daß Acetophenon eine verhältnismäßig niedrige DS hat, während Methylbenzylketon so stabil ist, daß es polarographisch unwirksam ist.

Polarographisch erfaßbare organische Gruppen.

Nachdem am Beispiel der CO-Gruppe aufgezeigt worden ist, daß die Polarographie mit Erfolg zur Klärung konstitutioneller Fragen herangezogen werden kann, sollen kurz die organischen Gruppen besprochen werden, von denen auf Grund experimenteller Untersuchungen erwiesen ist, daß sie einer polarographischen Untersuchung zugänglich sind. Neben der CO-Gruppe sind zunächst alle Nitro-Verbindungen zu nennen, die stark depolarisierend wirken. Nitrobenzol (XLII) hat eine DS von etwa 0,35 V, Dinitrobenzole und Dinitrophenole fast sämtlich noch niedriger. Enthält ein Molekül gleichzeitig eine Nitro- und eine CO-Gruppe, so erhält man u. U. zwei polarographische Stufen nebeneinander, für jede Gruppe eine. Dies ist z. B. beim Nitrobenzaldehyd der Fall.

Viele Verbindungen, die die Gruppe $\text{—N}=\text{C}$ enthalten, sind polarographisch erfaßbar, sofern auflockernde Gruppen in der Nähe sind wie z. B. beim Dimethylchinoxalin (XLII) und beim Lactoflavin (XLIII), die beide zwei derartige Gruppen enthalten, sowie beim Mercaptobenzothiazol (XLIV). Eine Verbindung dieses Typs, bei der auflockernde Gruppen fehlen und die daher polarographisch unwirksam ist, ist Diphenylguanidin (XLV).

¹²⁾ Z. physik. Chem., Abt. B 18, 265 [1932].

¹³⁾ Siehe z. B. den zusammenfassenden Aufsatz von Kohlrausch, Naturwiss. 22, 161 [1934].

Depolarisationsspannungen organischer Verbindungen an der Quecksilber-Tropfelektrode. (Fortsetzung)

Substanz	Konstitution	Zusatzelektrolyt bzw. pH-Wert	DS
XXVII Benzamid	<chem>Cc1ccccc1C(=O)N</chem>	n/10 NH ₄ Cl	nicht reduzierbar
XXVIII Saccharin	<chem>O=C1OC(O)=C(N)C1=O</chem>	bei pH = 7	1,80 V
XXIX Jodaceton	<chem>CCl(C)C(=O)I</chem>		0,14 V
XXX Bromaceton	<chem>CCBr(C)C(=O)Br</chem>		0,30 V
XXXI Chloraceton	<chem>CCCl(C)C(=O)Cl</chem>		1,13 V
XXXII o-Chlor-benzaldehyd ..	<chem>Oc1ccccc1C(=O)O</chem>		1,07 V
XXXIII m-Chlor-benzaldehyd ..	<chem>Oc1ccc(cc1)C(=O)O</chem>		1,12 V
XXXIV p-Chlor-benzaldehyd ..	<chem>Oc1ccccc1C(=O)c2ccccc2</chem>		1,18 V
XXXV Glyoxal	<chem>O=C=O</chem>	n/10 NH ₄ Cl	1,50 V
XXXVI Diacetyl	<chem>CC(=O)OC(=O)C</chem>		1,58 V
XXXVII Benzil	<chem>CC(=O)c1ccccc1C(=O)C</chem>		0,58 V
XXXVIII Acetylaceton	<chem>CC(=O)C(C)C(=O)C</chem>		1,69 V
XXXIX Acetonylacetone	<chem>CC(=O)C(C)C(=O)C(=O)C</chem>		nicht reduzierbar
XL p-Chinon	<chem>O=C=O</chem>		0,01 V
XLII Nitrobenzol	<chem>O=[N+]([O-])c1ccccc1</chem>	bei pH = 3,9	0,35 V
XLII Dimethylchinoxalin ...	<chem>c1nc2c(c1)nc3c(c2)sc1</chem>	n/10 NH ₄ Cl	0,70 V
XLIII Lactoflavin	<chem>CC1=C2C(C=C1)N=C3C(C=C2)NC(=O)C=C3</chem>	bei pH = 7,0	0,48 V
XLIV Mercaptobenzothiazol..	<chem>Sc1ccccc1C(=S)N</chem>		0,37 V
XLV Diphenylguanidin	<chem>N#Cc1ccccc1N#Cc2ccccc2</chem>	n/1 KCl	nicht reduzierbar
XLVI Azobenzol	<chem>N=Nc1ccccc1</chem>	bei pH = 3,9	0,2 V
XLVII Tetramethylthiuram-disulfid	<chem>SC(=S)N(C)C(C)N(C)C(=S)S</chem>	n/1 KCl	0,49 V

Ähnliches gilt für die $\text{—N}=\text{N}$ -Bindung. Als Beispiel sei Azobenzol (XLVI) genannt. Schließlich können auch schwefel-haltige Verbindungen reduziert werden, z. B. in der Konfiguration $>\text{N}=\text{C}=\text{S}<$, wie sie im Tetramethylthiuramdisulfid (XLVII) vorliegt.

Alle bisherigen polarographischen Untersuchungen an den verschiedensten Substanzen mit verschiedenen polarographisch wirksamen Gruppen zeigen, daß zwei Bedingungen erfüllt sein müssen, wenn diese Methode mit Erfolg verwendet werden soll:

1. Die Untersuchungssubstanz muß Doppelbindungen enthalten.
2. Der die Doppelbindung enthaltende Molekülteil muß Substituenten enthalten, die auflockernd auf die Doppelbindung wirken.

Zu 1. ist zu bemerken, daß sich die Doppelbindung zwischen C und O, C und N, N und N, N und O befinden kann. Wahrscheinlich kommen auch andere, noch nicht untersuchte Partner

in Frage, denn die Kraftfelder, die in verschiedenen Molekülen der Doppelbindung einmal zwischen O und C, ein andermal zwischen C und C oder C und N zukommen, sind einander sehr wesentlich verwandt^{14).}

Nach der Besprechung der polarographisch faßbaren Gruppen soll zum Schluß dieses Abschnittes ein praktisches Beispiel einer Konstitutions-Untersuchung gegeben werden. Winkel u. Sieber¹⁵⁾ haben die cis-trans-Isomerie von Azo-Verbindungen polarographisch untersucht: das Kaliumsalz der Azobenzoldisulfonsäure ergibt danach 2 etwa gleich hohe Stufen; bestrahlt man sie aber mit UV-Licht, so verschiebt sich das Verhältnis der Stufenhöhen zugunsten der 1. Stufe, wobei deren Summe konstant bleibt, bis schließlich nach längerer Bestrahlung die 2. Stufe vollständig verschwindet. Da bei der Bestrahlung die Umwandlung in die cis-Form stattfindet, wird die erste Stufe dem cis-, die zweite dem trans-Isomeren zugeordnet. Beim Azobenzol beträgt der Unterschied zwischen cis und trans in der DS 0,235 V, was einer Umwandlungsenergie von 10800 cal entspricht. Damit sind auch stereochemische Probleme einer polarographischen Untersuchung zugänglich geworden.

Hinweise zur Durchführung der polarographischen Messungen.

Vor der Besprechung einiger für die Messung der DS wichtiger Gesichtspunkte sei festgestellt, daß die gefundenen Potentialwerte nur relative Bedeutung besitzen. Für Konstitutions-Untersuchungen kommt es lediglich auf die durch die Substituenten bewirkte Potentialverschiebung an. Quantitative Aussagen lassen sich hierüber nur mit begrenzter Gültigkeit machen, da in dem praktisch in Frage kommenden Potentialbereich von 0—2 V die Größe der Potentialverschiebung sich je nach der Höhe des ursprünglichen Potentials ändert. Nur auf dem Wege der Vergleichsmessung an Modellsubstanzen bekannter Konstitution unter genau gleichen Bedingungen kommt man zu brauchbaren Ergebnissen. Vermutet man z. B. in einer komplizierten heterocyclischen Verbindung einen Sechsring mit einem doppelt gebundenen N-Atom darin, so würde ein Vergleich mit den polarographisch wirksamen Verbindungen Chinolin und Pyridin erkennen lassen, ob eine derartige Bindung vorliegt. Ebenfalls durch Vergleich mit bekannten Verbindungen kann man z. B. bei Monosacchariden zwischen einer Aldose und einer Ketose unterscheiden. Von der Fructose und anderen Ketosen ist nämlich bekannt, daß sie polarographisch reduzierbar sind, sie besitzen erwartungsgemäß eine DS ähnlich wie Oxyaceton. Demgegenüber sind Aldosen wie z. B. Glucose, unwirksam, was erkennen läßt, daß bei diesen Substanzen in wässriger Lösung keine freie Aldehyd-Gruppe vorhanden sein kann.

Nun zur Potentialmessung selbst. Die DS ist im wesentlichen von der Zusammensetzung des Lösungsmittels und von dem p_{H} -Wert der Untersuchungslösung abhängig. Zusatzelektrolyt und Meßtemperatur haben nur einen geringen Einfluß. Die Zusammensetzung des Lösungsmittels wird durch die Löslichkeit der Untersuchungssubstanz bestimmt. In erstaunlich zahlreichen Fällen kann man mit wässrigen Lösungen arbeiten, da die Untersuchungssubstanz nur in $1/1000$ molarer Lösung vorzuliegen braucht. Trotzdem empfiehlt es sich, in allen Fällen Zusätze von organischen Lösungsmitteln zu verwenden, da bei Vergleichsuntersuchungen dann doch Substanzen vorkommen, die nicht in Wasser löslich sind. Am besten arbeitet man mit Zusätzen von Methyl- oder Äthylalkohol. Auch Aceton kommt in Frage. Nicht mit Wasser mischbare Lösungsmittel wie Chloroform kann man ebenfalls verwenden, z. B. in folgender bewährter Arbeitsweise: Man löst die Untersuchungssubstanz in wenig Chloroform, das man danach mit Methylalkohol verdünnt. 10 Teilen dieser Lösung setzt man dann z. B. folgenden Elektrolyten zu:

5 Teile n-KCl-Lösung
5 Teile Tylose-Lösung
30 Teile Methylalkohol.

Die Tylose-Lösung hat hierbei die Aufgabe, die Erzielung gut auswertbarer polarographischer Kurven zu gewährleisten. Ohne diesen Zusatz treten nämlich auf der Strom-Spannungs-Kurve leicht Maxima auf, durch die der Potentialwert etwas verschoben wird.

¹⁴⁾ Siehe hierzu Mark: Allg. Grundlagen der hochpolymeren Chemie, Leipzig 1940.
¹⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 670 [1941].

Die DS ist in stärkstem Maße von dem p_{H} -Wert der Untersuchungslösung abhängig, wie in Abb. 3 am Benzophenon als Beispiel gezeigt ist.

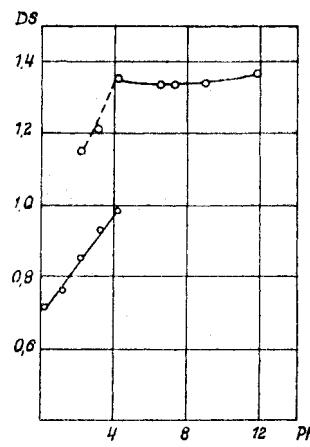


Abb. 3.
Abhängigkeit der Depolarisationsspannung einer $m/1000$ Benzophenon-Lösung vom p_{H} -Wert.

Man ersieht weiter hieraus, daß in einem bestimmten p_{H} -Gebiet, das um $p_{\text{H}} 4$ liegt, zwei Spannungswerte angegeben sind, die zu zwei voneinander unabhängigen Stufen gehören. In diesem Gebiet treten bei allen bisher untersuchten Substanzen zwei Stufen nebeneinander auf¹⁶⁾. Abb. 4 zeigt dies am Beispiel des Benzaldehyds.

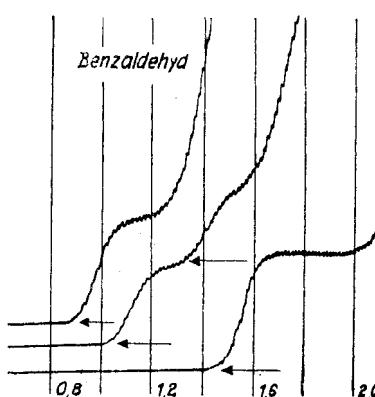


Abb. 4.
Polarogramm einer $m/1000$ Benzaldehyd-Lösung in Abhängigkeit vom p_{H} -Wert.

Da sich in neutraler und alkalischer Lösung die Potentialwerte nur wenig verschieben, arbeitet man am besten in diesem Gebiet. Natürlich darf nicht außer acht gelassen werden, daß z. B. in stark alkalischer Lösung manche Verbindungen chemischen Änderungen unterliegen, wodurch die polarographische Untersuchung hinfällig wird. Wenn man ganz sicher gehen will, mißt man die DS in verschiedenen Potentialbereichen, was z. B. bei Verwendung folgender Zusatzelektrolyte, die sich praktisch bewährt haben¹⁷⁾, der Fall ist:

1.	2.	3.
10 Teile n-Salzsäure	10 Teile n-KCl-Lösung	10 Teile n-Natronlauge
10 Teile Gelatine-Lösung	10 Teile Tylose-Lösung	10 Teile Tylose-Lösung
20 Teile Methylalkohol	20 Teile Methylalkohol	20 Teile Methylalkohol

Nur verhältnismäßig wenig wird die DS von der Temperatur und durch die Konzentration des Zusatzelektrolyten sowie der Untersuchungssubstanz selbst beeinflußt. Man arbeitet i. allg. bei etwa 20° mit $m/1000$ -Lösung der Untersuchungssubstanz und $n/10$ -Lösung des Zusatzelektrolyten.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß auf der angegebenen Basis die polarographische Methode mit gutem Erfolg für die Konstitutions-Ermittlung herangezogen werden kann. Es wäre zu wünschen, daß dies in Zukunft in steigendem Maße der Fall sein wird.

Eingeg. 31. August 1942. [A. 42.]

¹⁶⁾ Diese merkwürdige Erscheinung wird nach O. H. Müller (J. Amer. chem. Soc. **62**, 243 [1939]) dadurch verursacht, daß sich während der Reduktion der organischen Verbindung, für die Wasserstoff-Ionen benötigt werden, die Wasserstoffionenkonzentration in der Phasengrenzschicht kontinuierlich zu kleineren Werten verschiebt.

¹⁷⁾ Proske, Kautschuk **16**, 1 [1940].