

VOLTAMETRIE VON 1,4-AMINOPHENOL
UND SEINER HOMOLOGEN IN ACETONITRIL

P. KNOBLOCH

*Institut für chemische Technologie,
Technische Hochschule für Chemie, Prag 6*

Eingegangen am 4. März 1970

Acetonitril wurde bereits in der Polarographie bei der Untersuchung der Reduktion einiger organischer Verbindungen an der Quecksilbertropfelektrode angewendet, wobei als Trägerelektrolyte Tetraalkylammoniumperchlorat¹ und Natriumperchlorat dienten. Systematisch haben sich Kolthoff und Coetze mit der Polarographie in Acetonitril befaßt²⁻⁴. Ihre Ergebnisse zeigen, daß die meisten Kationen bei positiveren Potentialen als in Wasser reduziert werden, wahrscheinlich deshalb, weil sie weniger solvatisiert sind. Vlček⁵ fand, daß in Acetonitril die Wasserstoff-Überspannung geringer ist als in Wasser. Wawzonek⁶ beobachtete, daß Chinon in diesem Medium in zwei Stufen reduziert wird. Peover⁷ diente das Halbstufenpotential von Chinon in Acetonitril als Kriterium für die Elektronenaffinität im Molekül einiger Chinone. Dvořák^{8,9} benutzte die rotierende Platinenelektrode beim systematischen Studium der Oxydation organischer Aminoverbindungen.

Nach den Ergebnissen der zitierten Autoren ist Acetonitril ein weniger basisches Lösungsmittel als Wasser, das auch einen kleineren Solvationseffekt als Wasser aufweist.

In der vorliegenden Arbeit wurde die cyclische Voltammetrie mit stationärer Platinenelektrode zur elektrochemischen Untersuchung von 1,4-Aminophenol und seiner Derivate herangezogen. Die erhaltenen Resultate indizieren die bedeutsamen Eigenschaften dieses Lösungsmittels in der analytischen Chemie.

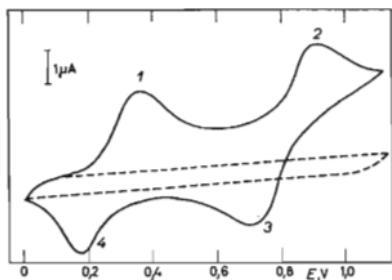


ABB. 1

Cyclisches Voltamogramm von $4,5 \cdot 10^{-4}$ M 1,4-Phenylenediamin in 0,03M-KClO₄-Lösung in Acetonitril

$v = 4$ V/min, 22°C.

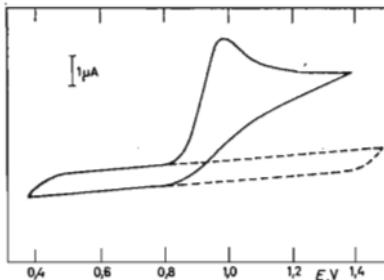


ABB. 2

Cyclisches Voltamogramm von $4,5 \cdot 10^{-4}$ M Hydrochinon in 0,03M-KClO₄-Lösung in Acetonitril

$v = 4$ V/min, 22°C.

EXPERIMENTELLER TEIL

Geräte und Chemikalien

Bei der cyclischen Voltametrie wurde das Gerät PO 4 der Fa. Radiometer mit modifiziertem Übertragungsteil angewendet (Polarisationsgeschwindigkeit $v = 0,2\text{--}4 \text{ V/min}$). Die Polarographie erfolgte unter Anwendung des Polarographen LP 55 mit einer Quecksilbertropfelektrode; dickwandige Kapillare aus Jenaer Glas der Konstanten $m = 2,64 \text{ mg/s}$, $t = 2,1 \text{ s}$ in Acetonitril, Behälterhöhe $h = 60 \text{ cm}$. Die Messung erfolgte in einem Gefäß nach Dvořák^{8,9}. Es wurde eine stationäre Scheibenplatinenelektrode der Fläche $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ angewendet, die vor jeder Messung mit einem feinen Schmirgel (1 F) gegläzt wurde. Als Bezugselektrode diente eine gesättigte Kalomelektrode von 30 cm^2 Oberfläche. Der Zwischenraum und der Arbeitsraum wurden mit gesättigter $0,03\text{M}$ Kaliumperchloratlösung in Acetonitril gefüllt. Der Widerstand betrug $2,5\text{--}3,5 \text{ k}\Omega$.

Da die analysenreinen Acetonitrilpräparate verschiedener Firmen nach ihren Verunreinigungen, insbesondere an Essigsäure und Wasser, unseren Anforderungen nicht entsprachen, wurde das Präparat vorerst destilliert, dann mit bei 400°C aktiviertem Aluminiumoxid geschüttelt und dreimal über Phosphorpentoxid fraktioniert destilliert. Aufgefangen wurde die Fraktion vom Sdp. $81\text{--}82^\circ\text{C}$. Der Wassergehalt des so gewonnenen Acetonitrils betrug ca. $5 \cdot 10^{-3}\%$.

Kaliumperchlorat war das umkristallisierte und bei 150°C getrocknete analysenreine Präparat der Fa. Merck. 1,4-Aminophenol und seine Derivate waren analysenreine Präparate der Fa. Leight.

Arbeitsgang. Nach Einstellen des Nullwertes des Registriergeräts wurde die Kurve des Trägerelektrolyten registriert (Abb. 1-5 strichlierte Kurven). Dann wurde der Elektrolyt aus dem Arbeitsraum des Gefäßes abgelassen und die Lösung der untersuchten Substanz einpipettiert. Nun wurden an die Elektrode Dreieck-Potentialimpulse angelegt und die Stromspannungskurven gemessen.

Kaliumperchlorat erwies sich als der geeignete Trägerelektrolyt. Tetraalkylammoniumperchlorate sind ungeeignet, da sie sich bei positiveren Potentialen oxydieren. Einige Autoren

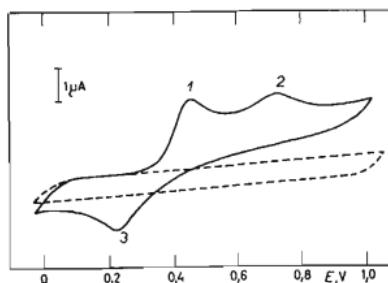


ABB. 3

Cyclisches Voltamogramm von $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ 1,4-Aminophenol in $0,03\text{M}$ - KClO_4 -Lösung in Acetonitril

$v = 4 \text{ V/min}, 22^\circ\text{C}$.

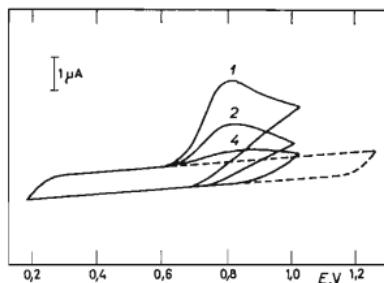


ABB. 4

Cyclisches Voltamogramm von $6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ 1,2-Aminophenol in $0,03\text{M}$ - KClO_4 -Lösung in Acetonitril

$v = 4 \text{ V/min}, 22^\circ\text{C}$. 1., 2. und 4. Cyclus.

empfehlen wegen seiner größeren Löslichkeit Natriumperchlorat, das sich aber nur schwer von Verunreinigungen befreien lässt. Bei der Registrierung der Stromspannungskurve des Träger-elektrolyten steigt der Strom linear an, was die Ablesung der Strompeaks behindert.

ERGEBNISSE

Um die cyclischen Voltamogramme der Aminophenole deuten zu können, war die Ermittlung des Unterschieds im Oxydationsmechanismus der Amino- und Hydroxygruppen notwendig. Als Modellsubstanzen dienten 1,4-Phenyldiamin (Abb. 1) und Hydrochinon (Abb. 2).

Wie bekannt¹⁰, gibt 1,4-Phenyldiamin in Acetonitril bei der Polarographie an der rotierenden Platinelektrode zwei einelektronige reversible Wellen ($E_{1/2} = 0,24$ und $0,85$ V). Ähnlich ist auch das cyclische Voltamogramm (Abb. 1) das Bild eines reversiblen Elektrodenvorganges. Als Kriterium für die Reversibilität gilt¹¹, daß das Verhältnis der Stromstärke beliebiger zweier Peaks in einer Aufzeichnung (Abb. 1) gleich Eins sein muß. Experimentell wurden folgende Werte festgestellt: $i_{p1}/i_{p2} = 1,07 \pm 0,04$; $i_{p2}/i_{p3} = 1,00 \pm 0,04$; $i_{p1}/i_{p3} = 1,07 \pm 0,04$; $i_{p1}/i_{p4} = 1,38 \pm 0,05$.

Die Größe i_p/\sqrt{v} (v = Polarisationsgeschwindigkeit) war von der Polarisationsgeschwindigkeit unabhängig, was ein weiteres Kriterium für die Reversibilität ist. Beide Aminogruppen geben also ein Elektron ab (Peak 1 und 2) und nehmen getrennt und völlig reversibel ein Elektron auf (Peak 3 und 4). Die Halbpeakpotentiale betrugen 0,245 V und 0,805 V.

Demgegenüber ist die Elektrooxydation von Hydrochinon in der normalen Polarographie nur in einem speziell gepufferten Milieu reversibel¹². In Abb. 2 fehlt der kathodische Peak. Umgekehrt ist bei gleicher Konzentration der anodische Peak doppelt so hoch wie der einelektronige Peak des 1,4-Phenyldiamins. Die Elektrooxydation von Hydrochinon an der Platinelektrode in Acetonitril ist also ein irreversibler zweielektroniger Vorgang. Das Halbpeakpotential dieser Welle betrug 0,901 V.

Auf Grund dieses Vergleichs wurden die Stellungsisomeren des Aminophenols voltametrisch untersucht.

1,4-Aminophenol gibt zwei Oxydations- und einen Reduktionspeak (Abb. 3). Der Peak 1 und 3 entspricht dem reversiblen Verlust bzw. der Aufnahme von einem Elektron unter Bildung des Radikals $\text{H}\dot{\text{N}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$. Für diese Deutung spricht die Ähnlichkeit der ersten kathodi-

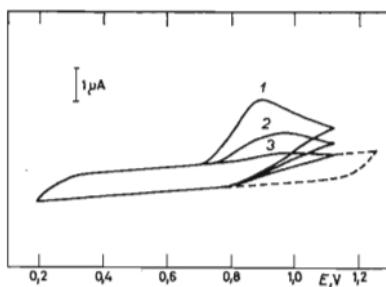
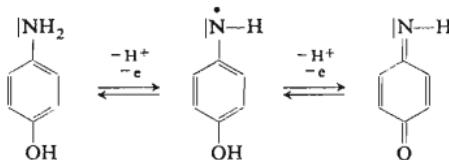


ABB. 5

Cyclisches Voltamogramm von $5 \cdot 10^{-4}$ M 1,3-Aminophenol in 0,03M-KClO₄ in Acetonitril $v = 4$ V/min, 22°C, 1., 2. und 3. Cyclus.

schen und anodischen Peaks mit den Peaks von 1,4-Phenyldiamin (Abb. 1), bei dem das Elektron nur von der Aminogruppe stammen kann. Der Peak 2 entspricht dem irreversiblen Verlust des zweiten Elektrons, wahrscheinlich unter primärer Bildung von Chinonimin^{14,15}:



Die Halbpeakpotentiale waren: $E_{p/2}^1 = 0,387 \text{ V}$; $E_{p/2}^2 = 0,65 \text{ V}$, $E_{p/2}^3 = 0,25 \text{ V}$. Wie sich aus der chemischen Struktur voraussetzen ließ, ist das Voltamogramm des 1,4-Aminophenols eine Kombination der Voltamogramme des 1,4-Phenyldiamins und Hydrochinons.

1,3-Aminophenol und sogar auch 1,2-Aminophenol (Abb. 5 und 6) geben einen Oxydationspeak von irreversibarem Charakter. Gut ausgebildet ist nur der Peak im ersten Cyclus, während in den weiteren Cycles die Peakhöhe der beiden Isomeren abnimmt. Diese Erscheinung lässt sich durch Bedeckung der Elektrode mit den Produkten der nachfolgenden schnellen chemischen Reaktion erklären, der das bei der Elektrooxydation gebildete Zwischenprodukt unterliegt:

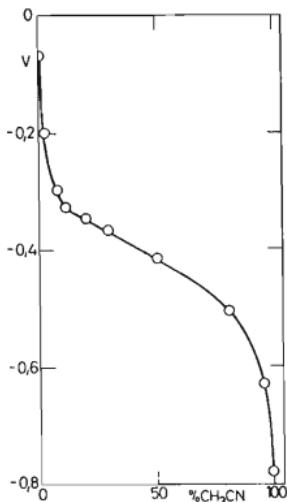


ABB. 6

$E_{1/2}$ -Abhängigkeit der ersten Sauerstoffstufe von der Acetonitrilkonzentration in wässriger Lösung bei 0,03M-KClO₄

Quecksilbertropfelektrode

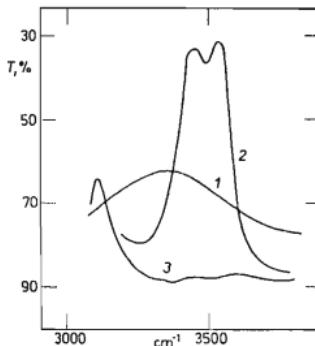
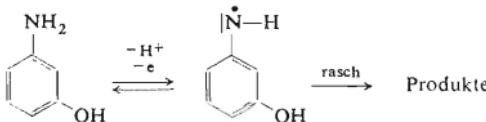


ABB. 7

Vergleich der IR-Spektren von Wasser und seiner Lösung in Acetonitril

1 Wasser; 2 Acetonitril mit 1% Wasser;
3 wasserfreies Acetonitril. AgCl-Küvette,
 $d = 0,06 \text{ mm}$; Unicam 200 G.



Das Halbpeakpotential der Oxydationswelle betrug bei 1,3-Aminophenol 0,75 V und bei 1,2-Aminophenol 0,70 V.

Das reversible Verhalten des Hydrochinons gegenüber dem irreversiblen Verhalten von Brenzcatechin und Resorcin in Wasser erklärt Adams¹³ anhand der ungleichen Stabilität des gebildeten Radikals. Den Nachweis für diese Vorstellung erbrachte er mittels der cyclischen Voltammetrie in Kombination mit der EPR-Spektrographie. Diese Deutung kann man auch für die Oxydation der isomeren Aminophenole in Acetonitril heranziehen.

Die Oxydation des 1,4-Aminophenols in die erste Stufe ist also an der stationären Platin-elektrode in Acetonitril von reversiblem Charakter, und die Oxydation in die zweite Stufe ist irreversibel. Die Oxydation von 1,2- und 1,3-Aminophenol ist vollständig irreversibel.

Einfluß von Luftsauerstoff. Aus den Voltamogrammen der isomeren Aminophenole in Acetonitrillösung war die Anwesenheit von Luftsauerstoff ohne ungünstigen Einfluß. In wäßrigen Lösungen werden die Aminophenole so schnell oxydiert, daß die Registrierung ihrer Kurven sehr schwierig ist. In Acetonitril ist Sauerstoff zwar löslicher als in Wasser⁴, aber seine Oxydationsaktivität wird in Acetonitril offenbar geschwächt, wie dies aus der Verschiebung des Reduktionspotentials der ersten polarographischen Sauerstoffstufe (an der Quecksilbertropf-elektrode) gegenüber wäßrigen Lösungen nach negativeren Potentialen hervorgeht. Die Abhängigkeit des Sauerstoff-Halbstufenpotentials von der Wasserkonzentration hat eine analoge Gestalt wie die Titrierkurve schwacher Säuren (Abb. 6).

Die beobachtete Erscheinung läßt sich in der Weise erklären, daß in Acetonitril die Wasserstruktur wahrscheinlich eine Änderung erfährt, vielleicht aus dem Grund, weil die OH-Gruppe des Wassers an Acetonitril komplex gebunden ist. Diese Ansicht wird durch die IR-Spektren der wäßrigen Acetonitrillösungen unterstützt (Abb. 7), die zeigen, daß bei niedriger Wasserkonzentration die charakteristische Bande der OH-Gruppe bei 3480 cm^{-1} verschwindet und an ihrer Stelle ein Dublett bei den Wellenzahlen 3550 und 3640 cm^{-1} auftritt.

Die Schutzwirkung von Acetonitril äußert sich also auch bei der Spektrophotometrie. Wie bekannt, ist die Registrierung des Spektrums von Hydrochinon, 1,4-Aminophenol und ähnlicher Verbindungen in Wasser bei Anwesenheit von Luft fast unmöglich. In Acetonitril lassen sich aber die Spektren bequem vermessen.

LITERATUR

- Heyrovský J., Kútá J.: *Základy polarografie*. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1962.
- Kolthoff I. M., Coetzee J. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 870 (1957).
- Kolthoff I. M., Coetzee J. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1852 (1957).
- Kolthoff I. M., Coetzee J. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 6110 (1957).
- Vlček A. A.: *Chem. listy* **48**, 1741 (1954).
- Wawzonek S., Berkey R., Bláha E. W.: *J. Electrochem. Soc.* **102**, 235 (1955).
- Peover M. E.: *J. Chem. Soc. (London)* **1962**, 4540.
- Dvořák V.: *Dissertation*. Karlsuniversität, Prag 1962.
- Dvořák V., Němec J., Zýka J.: *Microchem. J.* **12**, 99 (1967).
- Melichior M. T., Maki A. H.: *J. Chem. Phys.* **34**, 471 (1961).

11. Polcyn D. S., Shain I.: Anal. Chem. 39, 370 (1966).
12. Müller O. H.: *The Polarographic Method of Analysis*, S. 107. Chem. Ed. Publ. Co. Easton, 1951.
13. Adams R. N., Piete L. M., Ludwig P.: Anal. Chem. 24, 916 (1962).
14. Knebloch E.: diese Zeitschrift 14, 508 (1949).
15. Knobloch P.: *Dissertation*. Karlsuniversität, Prag 1968.

Übersetzt von M. Wichaová.