

Katalytische Wirkung von Azobenzol in sauren Medien auf die Wasserstoffentwicklung an der tropfenden Quecksilberelektrode

Von

Y. M. Temerk* und B. Nygård**

Chemistry Department, Faculty of Science, Assiut University,
Assiut, Egypt, ARE

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Dezember 1975;
in endgültiger Form am 28. April 1976)

Catalytic Effect of Azobenzene in Acidic Media on Hydrogen Evolution at the Dropping Mercury Electrode

Catalytic effect of azobenzene in acid media ($\text{pH} < 4.0$) on hydrogen evolution at the DME is studied with special reference to its dependence on the H^+ ion concentration in the solution. Comparison is made between the effect of strong and weak monobasic acids and polybasic acids on the catalytic current. The effect of surface active substances and the substituents is described.

Einleitung

Einige organische Stickstoffverbindungen weisen eine deutliche Fähigkeit zur Erzeugung katalytischer Wasserstoffwellen auf^{1, 2}. Von verschiedenen Seiten^{3, 4} wurde gefunden, daß Azo- und Azoxybenzol eine zweite Reduktionswelle für die Aufspaltung der N—N-Bindung durch die doppelt protonierte Form aufweisen, während das monoprotonierte Kation eine katalytische Wirkung auf die Wasserstoffentwicklung ausübt. In der vorliegenden Untersuchung wurde die katalytische Wirkung von Azobenzol in sauren Medien untersucht, um mehr Licht auf die Wirkung der Acidität und der Art der Säure auf die protonierte Form zu werfen.

* Gegenwärtige Adresse: Institute of Chemistry, Institute 4, Applied Physical Chemistry, Nuclear Research Center, D-5170 Jülich, (KFA), Bundesrepublik Deutschland.

** Gegenwärtige Adresse: Analytical Department, Uppsala University, Uppsala, Schweden.

Experimentelles

Die polarographischen Kurven wurden unter Verwendung eines PO 4-Polarographen und eines Gefäßes mit getrennter AgCl-Elektrode aufgenommen. Die verwendete Kapillare wies eine Ausflußgeschwindigkeit $m = 1,74 \text{ mg sec}^{-1}$ und eine Tropfzeit $t = 4,3 \text{ sec}$ bei einem Hg-Druck $h = 36 \text{ cm}$ (in $0,1M$ -KCl bei $0,0 \text{ V}$) auf. Alle Versuche wurden bei $22 \pm 0,10 \text{ }^\circ\text{C}$ und in Abwesenheit von Luft durchgeführt. Die für die polarographische Untersuchung verwendeten Lösungen von Azobenzol, $4\text{-CH}_3\text{-Azobenzol}$, 4-COOH-Azobenzol und Azoxybenzol wurden hergestellt, indem man $1,0 \text{ ml}$ der Vorratslösung ($1 \times 10^{-2}M$) zu $20,0 \text{ ml}$ des entlüfteten, 30% Äthylalkohol enthaltenden, Trägerelektrolyten hinzufügte, so daß man eine $5 \times 10^{-4}M$ -Lösung der Azoverbindung erhielt. Säuren und andere, zur Herstellung des Trägerelektrolyten verwendete Chemikalien waren von analytischer Reinheit. Die pH-Werte wurden unter Verwendung eines Radiometer pH-Meters, Modell 28, mit einer Genauigkeit von $\pm 0,05$ Einheiten eingehalten.

Ergebnisse und Diskussion

Wirkung des pH-Wertes

In sauren Lösungen ($\text{pH-Wert} < 4$) tritt in Gegenwart von Azobenzol in geringer Konzentration ($5 \times 10^{-4}M$) eine zweite Welle auf, jedoch entwickelt sich kein vollendetes Grenzstromplateau; bei einem bestimmten höheren Potential tritt ein Peak auf, bevor der abschließende Stromanstieg erreicht ist. Die Höhe des Peaks in Abhängigkeit von dem pH-Wert ergibt eine Kurve, die einem Teil einer Dissoziationskurve ähnlich ist (Abb. 1). Die Höhe des Peaks nimmt mit steigendem pH-Wert ab und ist von h_{Hg} unabhängig. Die mittels der untersuchten Verbindung berechneten Temperaturkoeffizienten betragen $1,9$ bzw. $5,2\%$ je Grad für die erste bzw. zweite Welle. Durch den hohen Temperaturkoeffizienten wird der Katalysenstrom deutlich bestätigt.

Wirkung der Acidität und Art der Säure

Es war nun von Interesse, die Wirkung der Azidität und der Art der Säure auf die Form der durch Auftragen der Höhe des Peaks gegen den pH-Wert erhaltenen Kurve und deren Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration zu untersuchen. Wurde die Konzentration einer starken einbasischen Säure, beispielsweise HClO_4 , von $0,05M$ - auf $0,7M$ - erhöht, so nahm die Höhe zu und die Welle wurde nach einem weniger negativen Potential verschoben. In Abb. 2 wird die Änderung des Stromes beim Peak und in seiner Umgebung als Funktion der HClO_4 -Konzentration bei drei konstanten Potentialen ($-0,9$, $-0,95$ und $-1,0 \text{ V}$) gezeigt. Der Strom nimmt zu bis zu einer HClO_4 -Konzentration von $0,4M$. Nun entsteht eine zusammengesetzte katalytische Welle. Danach ist der Überschuß an Perchlorsäure ausreichend groß und

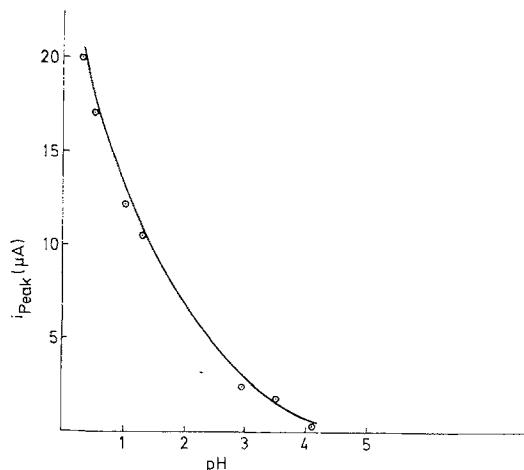


Abb. 1. Beziehung zwischen der Höhe des Peaks der zweiten Welle für $5 \times 10^{-4} M$ -Azobenzol und dem pH-Wert der 30 Vol% Äthylalkohol enthaltenden Lösung

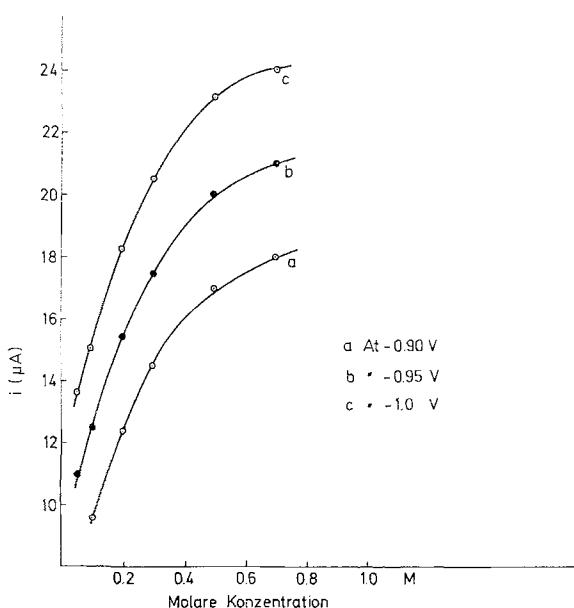


Abb. 2. Beziehung zwischen dem Strom bei dem Peak der zweiten Welle und der Konzentration von HClO_4 in einer 30 Vol% Äthylalkohol enthaltenden $5 \times 10^{-4} M$ -Lösung von Azobenzol

der Strom bleibt fast konstant. Diese Konstanz könnte die Folge zweier prädominierender Wirkungen sein, nämlich:

1. Der durch die Zersetzung in starker saurem Medium hervorgerufenen Konzentrationsabnahme des Azobenzols und
2. der Erschöpfung der der Elektrodenoberfläche benachbarten

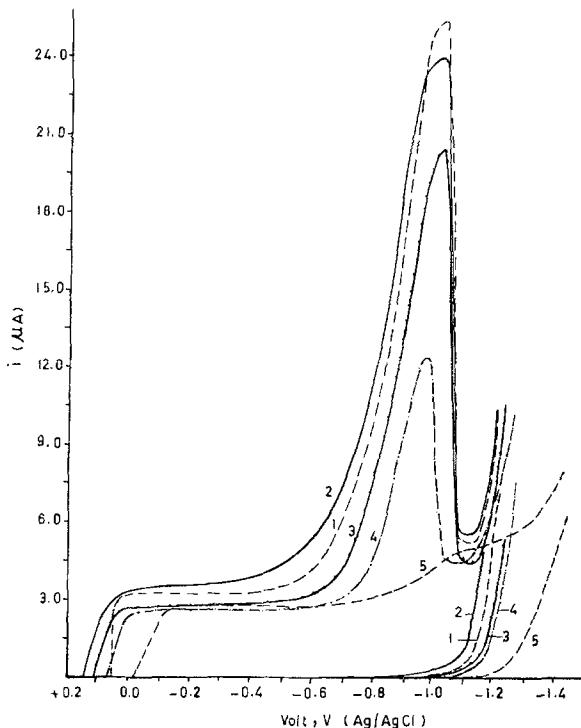


Abb. 3. Polarogramme von 30 Vol-% Äthylalkohol enthaltenden $5 \times 10^{-4} M$ -Lösungen von Azobenzol mit einem Gehalt an nachstehenden Säuren:
 1. $0,1M\text{-HCl}$; 2. $0,1M\text{-HClO}_4$; 3. $0,1M\text{-H}_2\text{SO}_4$; 4. $0,1M\text{-H}_3\text{PO}_4$; 5. $0,1M\text{-CH}_3\text{COOH}$; (1—4) Residualstrom

Lösung infolge der zunehmenden Umlagerungsgeschwindigkeit von Hydrazobenzol zu Benzidin in starker saurer Lösung⁵.

Ein dem oben beschriebenen gleichen Verhalten wurde auch aufgezeichnet, wenn HCl als starke einbasische Säure verwendet wurde.

Wie im Falle des Zusatzes starker einbasischer Säuren ändert sich die Höhe des Peaks auch deutlich, wenn schwache oder mehrbasische Säuren in der Lösung vorliegen. Jedoch wird nicht der gleiche Strom erzeugt, wenn äquimolare Mengen verschiedener Säuren zugesetzt werden, wie aus Abb. 3 hervorgeht. Dieser Unterschied im Verhalten ist

leicht zu verstehen, wenn man in Betracht zieht, daß diese Säuren nicht vollständig dissoziiert sind und daß sowohl die freien Protonen als auch die undissozierten Säuremoleküle zur Elektrodenoberfläche diffundieren und zur Entwicklung der Welle beitragen. Für eine schwache einbasische Säure, z. B. CH_3COOH , weist der Strom entlang der zweiten Reduktion einen sehr kleinen Peak auf und vor der schließlichen Wasserstoffentwicklung ist fast der Grenzstrom erreicht. Der Strom für diese Welle ist jedoch gegeben durch^{6(b)}

$$i_1 = KD_{\text{H}}^{\frac{1}{2}} \{[\text{H}] - [\text{H}]_0\} + KD_{\text{HA}}^{\frac{1}{2}} \{[\text{HA}] - [\text{HA}]_0\}, \quad (1)$$

worin $K = 607 \text{ m}^{2/3}\text{t}^{1/6}$,

$[\]$ = Konzentration in der Masse,

$[\]_0$ = Konzentration an der Zwischenschicht und

D = Diffusionskoeffizient ist.

Aus der Bedingung, daß

$$KD_{\text{HA}}^{\frac{1}{2}} \{[\text{HA}] - [\text{HA}]_0\} = KD_{\text{A}}^{\frac{1}{2}} \{[\text{A}]_0 - [\text{A}]\} \quad (2)$$

und der plausiblen Annahme, daß $D_{\text{HA}} = D_{\text{A}}$ sei, folgt, daß:

$$i_1 = KD_{\text{H}}^{\frac{1}{2}} \{[\text{H}] - [\text{H}]_0\} + KD_{\text{H}}^{\frac{1}{2}} CK_1 \left\{ \frac{[\text{H}] - [\text{H}]_0}{(K_1 + [\text{H}]) (K_1 + [\text{H}]_0)} \right\} \quad (3)$$

ist, worin C die Konzentration und K_1 die Dissoziationskonstante der Säure sind. Der Grenzstrom der zweiten Reduktionsstufe ist erreicht, wenn $[\text{H}]_0$ auf Null absinkt, d. h.

$$i_1 = KD_{\text{H}}^{\frac{1}{2}} [\text{H}] + KD_{\text{H}}^{\frac{1}{2}} C \{1 + (K_1/[\text{H}])^{-1}\} \quad (4)$$

Auf Grund von Gl. (4) berechneten wir den durch Zusatz von Essigsäure zur Azobenzollösung theoretisch zu erwartenden Grenzstrom. $[\text{H}]$ wurde aus den (mittels einer Glaselektrode gemessenen) pH-Werten der jeweiligen Säurelösungen bestimmt. Die Konzentration C der undissozierten Säure ist gleich der analytisch bestimmten Konzentration minus $[\text{H}]$. Der Wert von D_{H} wurde zu $6,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ bestimmt. Es wurde angenommen, daß die entsprechenden Werte von D_{HA} gleich denen der Anionen sind. Die letzteren wurden aus den Werten für die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung berechnet, nach⁷

$$D^0 = 2,67 \times 10^7 \lambda^0. \quad (5)$$

Für Essigsäure beträgt der so erhaltene D -Wert $1,09 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$, wobei die Dissoziationskonstante der Säure mit $1,8 \times 10^{-5}$ angenommen wurde. Der wie oben berechnete Wert des Grenzstromes lag um etwa 25% niedriger als der experimentell gemessene. Zur Erklärung dieser

Differenz können einige Gründe angeführt werden. Erstens wurden die Diffusionskoeffizienten der Essigsäure aus den Werten für die Äquivalentleitfähigkeit der entsprechenden Anionen bei unendlicher Verdünnung berechnet. Jedoch ist bekannt, daß diese Werte von den normalerweise unter den Bedingungen der Polarographie gefundenen verschieden sind⁷. Zweitens scheint ein Teil der Diskrepanz das Ergebnis der Anwendung der thermodynamischen Dissoziationskonstante der betreffenden Säure zu sein. In den betrachteten Lösungen ist jedoch die Dissoziationskonstante der Säure etwas von der Konzentration abhängig^{6(a)}. Dies wurde bewiesen durch Berechnung der scheinbaren Dissoziationskonstante K^- von Essigsäure bei verschiedenen Konzentrationen nach der einfachen Beziehung $K^- = [H]^2/(C - [H])$. Wurde für jede Zugabe von Säure der entsprechende K^- -Wert in Gl. (4) eingesetzt, so erhielt man eine bessere Übereinstimmung der experimentell gemessenen mit den theoretisch berechneten Werten für den Strom. Aber trotz dieser Korrektur waren die berechneten Werte für den Strom noch immer niedriger als die beobachteten. Dies legt die Annahme nahe, daß undissozierte Säuremoleküle spezifisch an der Elektrodenoberfläche adsorbiert werden und daß deren Konzentration an der Grenzfläche die berechnete übersteigt.

Bei Zusatz mehrbasischer Säuren, wie H_2SO_4 oder H_3PO_4 , verschiebt sich die katalytische Reduktionswelle nach positiven Potentialen und die Höhe des Peaks ist geringer, als bei äquimolaren Mengen HCl oder $HClO_4$. Setzt man $i_{\text{Peak}} \approx i_1$, so ist theoretisch die durch Zusatz von zwei- und dreibasischen Säuren erzeugte Höhe des Peaks gegeben durch^{6(a)}:

Für zweibasische Säuren

$$i_{\text{Peak}} = KD_H^{\frac{1}{2}}[H] + KD_{H_2A}^{\frac{1}{2}} C \left\{ \frac{2 + K_1[H]}{1 + K_1[H] + K_1 K_2/[H]^2} \right\} \quad (6)$$

Für dreibasische Säuren

$$i_{\text{Peak}} = KD_H^{\frac{1}{2}}[H] + KD_{H_3A}^{\frac{1}{2}} C \left\{ \frac{3 + 2K_1/[H] + K_1 K_2 [H]^2}{1 + K_1[H] + K_1 K_2/[H]^2 + K_1 K_2 K_3/[H]^3} \right\} \quad (7)$$

Hierin sind C = Konzentration der undissozierten Säure und K_1 , K_2 und K_3 = 1., 2. (und 3.) Ionisationskonstante der Polysäure.

Da zu erwarten ist, daß diese Werte sich auch mit der Konzentration der Säure ändern, wurde kein Versuch unternommen, die experimentell gefundenen Ergebnisse mit den nach Gl. (6) oder (7) berechneten zu vergleichen.

Wirkung einer oberflächenaktiven Substanz

In Abb. 4 sind die Strom—Spannungs-Kurven für $7,5 \times 10^{-4} M$ -Azobenzol in $0,1 M$ - $HClO_4$ in Gegenwart verschiedener Konzentrationen von Triton X-100 gezeigt. Hier treten zwei einander entgegenwirkende Effekte auf, nämlich ein das Überpotential für die Wasserstoffentwick-

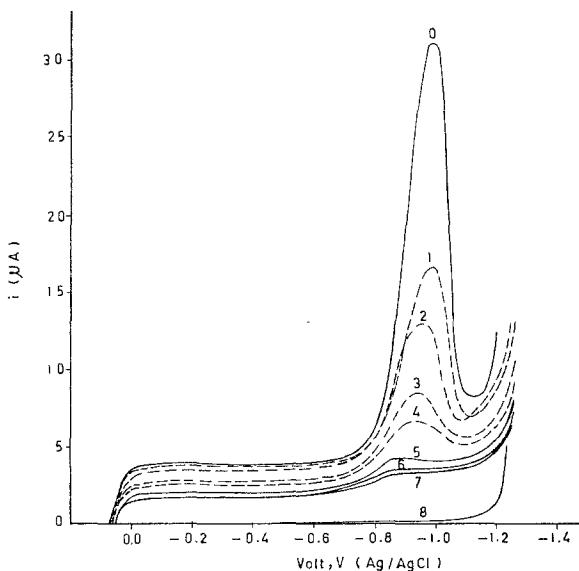


Abb. 4. Wirkung von Zusätzen von Triton X-100 auf die polarographische Reduktion von 30 Vol% Äthylalkohol und $0,1 M$ - $HClO_4$ enthaltenden $7,5 \times 10^{-4} M$ -Lösungen von Azobenzol. Zusätze an Triton X-100: 0. 0; 1. $1 \times 10^{-4} \%$; 2. $1,5 \times 10^{-2} \%$; 3. $2,0 \times 10^{-4} \%$; 4. $2,5 \times 10^{-4} \%$; 5. $3,5 \times 10^{-2} \%$; 6. $4,0 \times 10^{-2} \%$; 7. $5,0 \times 10^{-2} \%$; 8. Residualstrom

lung herabsetzender und ein entgegengesetzter, hemmender Effekt, der durch das Blockieren der Elektrodenoberfläche durch die aktive Substanz hervorgerufen wird. Die tatsächliche Lage der Welle hängt daher von der relativen Größe der beiden Faktoren ab und damit von der Konzentration von Triton X-100 in der Lösung. Jedoch nehmen mit der Zunahme der Konzentration der oberflächenaktiven Substanz die katalytischen Eigenschaften ab und die hemmende Wirkung der oberflächenaktiven Substanz überwiegt.

Wirkung von Substituenten

Abb. 5 zeigt die Polarogramme für 4-COOH-Azobenzol, 4-CH₃-Azobenzol, Azobenzol und Azoxybenzol. Die Welle der katalytischen

Wirkung war besser für 4-CH₃-Azobenzol und Azoxybenzol entwickelt als für Azobenzol selbst. Die Höhe der katalytischen Welle kann prinzipiell durch die Geschwindigkeit der Protonentransferreaktion beeinflußt werden und diese steht in Beziehung zur Substituentenwirkung. Die Geschwindigkeit der Protonentransferreaktion wird durch die Gegen-

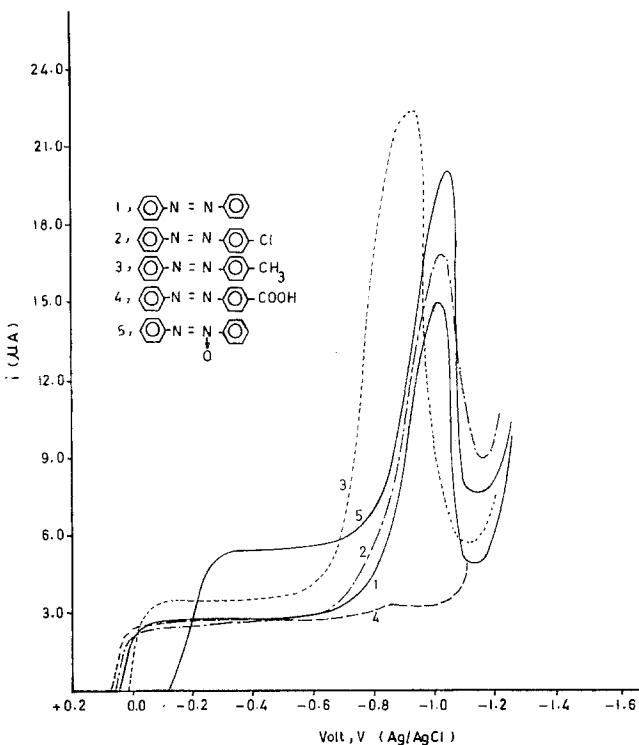


Abb. 5. Vergleich der Höhe des Peak der zweiten Welle einiger Azoverbindungen in 30 Vol% Äthylalkohol und 0,1M-HClO₄ enthaltenden Lösungen. 1. Azobenzol; 2. 4-Cl-Azobenzol; 3. 4-CH₃-Azobenzol; 4. 4-COOH-Azobenzol; 5. Azoxybenzol

wart der Donorgruppe, z. B. der CH₃-Gruppe in 4-Stellung, beeinflußt. Unter diesen Bedingungen weist die N=N-Gruppe stark basischen Charakter auf und kann die Protonierung des Stickstoffatoms und die Reduktion dieses Protons leicht erfolgen und so die Wasserstoffwelle bei weniger negativen als den normalen Potentialen auftreten. Das ist auch bei Azoxybenzol der Fall, da Azoxybenzol eine Umlagerung zu 4-Hydroxyazobenzol eingeht⁸. Haben die Verbindungen Substituenten, die Elektronenakzeptoren sind, wie z. B. COOH-Gruppen, so weist die

N=N-Gruppe schwach basische Eigenschaften auf und unter diesen Bedingungen besteht keine Neigung zur Protonierung; daher wird auch kein katalytisches Maximum beobachtet.

Analytische Anwendungen

Trägt man die Höhe des Peaks der katalytischen Welle in $0,1\text{M}\text{-HClO}_4$ gegen niedrige Konzentrationen ($2,5 - 15 \times 10^{-5}\text{M}$) der untersuchten Azoverbindungen auf, so erhält man befriedigend lineare Beziehungen, was darauf hinweist, daß die Höhe des Peaks recht empfindlich gegen Änderungen bei niedrigen Konzentrationen des depolarisierenden Mittels ist.

Literatur

- ¹ M. v. Stackelberg, W. Hans und W. Jensch, Z. Elektrochem. **62**, 839 (1959).
- ² M. v. Stackelberg und H. Faßbender, Z. Elektrochem. **62**, 834 (1958).
- ³ L. Holleck, S. Vavricka und M. Heyrovsky, Electrochim. Acta **15**, 645 (1970).
- ⁴ I. M. Issa, R. M. Issa und Y. M. Temerk, Electrochim. Acta **18**, 139 (1973).
- ⁵ W. M. Schwarz und Irving Chain, J. of Phys. Chem. **69**, No. 1, January (1965).
- ⁶ P. Ruetschi und G. Trümpler, Helv. Chim. Acta **35**, 1952 (a), 1486, (b) (1957).
- ⁷ I. M. Kolthoff und J. J. Lingane, Polarography, Vol. 1, S. 47. New York: Interscience. 1952.
- ⁸ B. Buncel und W. M. J. Strachan, Canad. J. Chem. **48**, 377 (1970).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. Y. M. Temerk
Chemistry Department
Faculty of Science
Assiut University
Assiut, Egypt