

OSZILLOPOLAROGRAPHISCHES VERHALTEN EINIGER EINFACHEN KETONE IN SAUREN LÖSUNGEN

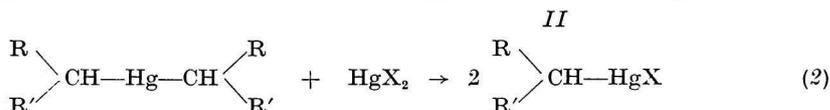
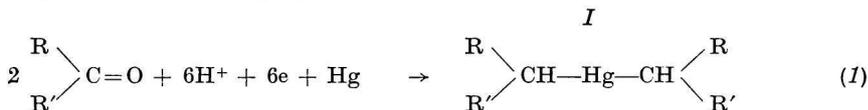
ROBERT KALVODA

Polarographisches Institut an der Tschechoslowakischen Akademie
der Wissenschaften in Praha

Za přítomnosti některých ketonů jako acetonu, cyklohexanonu apod. v 1 M-H₂SO₄ vzniká na oscilopolarografické křivce anodický zářez kolem 0,0 V, který je způsoben sloučeninou vznikající redukcí ketonu při negativních potenciálech.

Wie längst J. Heyrovský [1] festgestellt hat, übt das Aceton im Milieu von HCl eine erhebliche kapazitative Wirkung auf die oszillopolarographische Kurve $dE/dt = f_1(E)$ aus. Ähnlich beobachtete auch L. Molnár [2] einen anodischen Einschnitt bei der Anwesenheit von Aceton oder anderer Ketone in 1 M-H₂SO₄ vom Potential 0,0 V g. GKE. Beim Studium des klassischen polarographischen Verhaltens von Aceton wurden jedoch nur schlecht entwickelte Wellen bei äusserst negativen Potentialen (-2,5 V) festgestellt [3].

Mehr Aufmerksamkeit wurde der präparativen Elektrolyse der Ketone gewidmet. Das Elektrolysenprodukt des Acetons oder anderer Ketone ist vom Material der Elektrode, Stromdichte, Temperatur und Zusammensetzung der Lösung abhängig. Neben den Pinacolen, sec. Alkoholen und Kohlenwasserstoffen entstehen auch metallorganische Verbindungen. So z. B. entsteht an Bleikathoden *Isopropylblei* von der Formel Pb(C₃H₇)_n [4, 5]. Falls mit einer Quecksilberkathode gearbeitet wird [6], bildet sich bei der Reduktion von Aceton in 40 % H₂SO₄ bei 30 °C neben *Isopropylalkohol* auch *Isopropylquecksilber* Hg(C₃H₇)₂; bei der Reduktion von Methyläthylketon [7] entsteht di-(*sec*-Butyl)-Quecksilber Hg(C₄H₉)₂. T. Arai [8] hat festgestellt, dass bei der Elektrolyse mit konstantem Strom an der Quecksilberkathode die Verbindung *I* entsteht. Die Ausbeuten sind von der Konzentration der Schwefelsäure, die als Grundelektrolyt dient, Temperatur und Stromstärke abhängig. Die Verbindung *I* kann leicht in die mehrbeständige Verbindung *II* durch Behandlung mit HCl oder HgCl₂ überführt werden:



Die bei der Reduktion der Ketone entstandenen Radikale sollen entweder mit dem elektrolytisch erzeugten Wasserstoff unter Bildung des betreffenden

Kohlenwasserstoffes reagieren oder mit dem Metall der Elektrode organometallische Verbindungen bilden [9].

In dieser Arbeit soll die Ursache des anodischen Einschnittes durch den sich das Aceton und einige andere Ketone an der Kurve $dE/dt = f_1(E)$ äussern, studiert werden.

Experimenteller Teil

Apparatur

Die Kurven $dE/dt = f_1(E)$ wurden auf dem Polaroskop P 576 verfolgt. Die Einschnittpotentiale wurden nach der schon früher veröffentlichten Methode gegen GKE gemessen [10]. Polarographische Untersuchungen wurden mit dem Polarographen PO 4-Radiometer und Yanagimoto PA 101 durchgeführt. Als Kalousek-Umschalter diente die in der Arbeit [11] beschriebene Einrichtung. Bei einigen Versuchen wurde neben der tropfenden Quecksilberelektrode auch die „hängende“ Quecksilberelektrode nach J. Vogel [12] angewendet. Bei den Elektropreparationen wurde mit einer Quecksilberkathode und einer getrennten Pt-Anode gearbeitet.

Ergebnisse

Oszillographisches Verhalten

Die meisten Versuche wurden mit wässrigen Aceton- oder methanolischen Cyclohexanonlösungen durchgeführt; beide Verbindungen verhalten sich in dieser Hinsicht nämlich ähnlich.

Das Aceton bietet schon bei einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ M einen anodischen Einschnitt bei 0,0 V. (Der Einschnitt des Cyclohexanons ist um 25 mV positiver.) Beim Vergrössern der Konzentration zeigt sich bei den beiden Ketonen auch ein kathodischer Einschnitt bei gleichem Potential, sowie ein weiterer anodischer bei +0,15 V; dieser ist allerdings nur klein und schlecht entwickelt. Bei Konzentrationen über $5 \cdot 10^{-4}$ M entstehen zwei kathodische und anodische Kapazitätseinschnitte beim Potential -0,10 V und -1,15 V. Alle diese Einschnitte entstehen nur dann, wenn die Elektrode auf genügend negative Potentiale polarisiert wird. So z. B. ist es bei einer Acetonkonzentration von $2 \cdot 10^{-4}$ M notwendig die Elektrode mit Wechselstrom bis auf das Potential -1,35 V zu polarisieren um den anodischen Einschnitt bei 0,0 V zu bekommen. Beim Aufladen bis zu -1,40 V erscheinen auch die erwähnten Kapazitätseinschnitte; die letztgenannten Einschnitte erscheinen aber auch schon bei der Polarisierung bis zu -1,35 V, falls die Konzentration des Acetons erhöht wird (Abb. 1).

Bei der Polarisierung mit einzelnen Wechselstromperioden [13] sind die Kapazitätseinschnitte erst an dem anodischen Teil der „ersten“ Kurve sichtbar (an der auch der Einschnitt bei 0,0 V entsteht); an den weiteren Kurven sind die Kapazitätseinschnitte schon auch an dem kathodischen Teil der Kurve ausgebildet (Abb. 2).

Ähnlich verhielten sich von den erprobten Substanzen ausser Aceton und Cyclohexanon auch Methyläthylketon, Diäthylketon, Isopropylmethylketon, Cyclopentanon und Lävulin säure (bei dieser ist es aber notwendig um einen Einschnitt von der gleichen Tiefe wie bei $2 \cdot 10^{-4}$ M Cyclohexanon zu erhalten, ihre Konzentration auf $1 \cdot 10^{-2}$ M zu vergrössern). Der typische anodische Einschnitt ist auch bei Anwesenheit von Acetoin

in der Lösung sichtbar; Acetylaceton, Diacetonalkohol und Mesityloxyd bilden noch weitere Artefakte, die sich durch Einschnitte äussern.

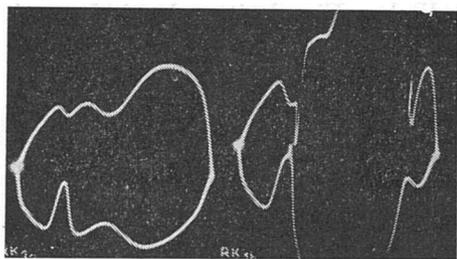


Abb. 1. Einfluss des Polarisationsbereiches auf die Einschnitte des Acetons an der $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve.

Konzentration
 $2 \cdot 10^{-2}$ M Aceton in 1 M- H_2SO_4 .
 Die Elektrode wurde auf
 a) $-1,30$ V; b) $-1,35$ V polarisiert.

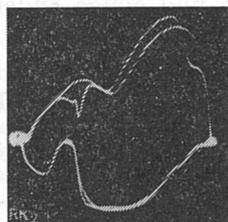


Abb. 2. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve des Acetons bei Polarisation mit einzelnen Wechselstromperioden.

Konzentration
 $2 \cdot 10^{-2}$ M Aceton in 1 M- H_2SO_4 .

Polarographisches Verhalten

Beim Einstellen der Hilfsspannung am Kalousek-Umschalter auf den Wert zwischen $-1,7$ V und $-2,0$ V wurde eine anodische Stufe vom Halbstufenpotential 0,0 V erhalten (Abb. 3). Es wurden auch Versuche mit dem hängenden Quecksilbertropfen durch-

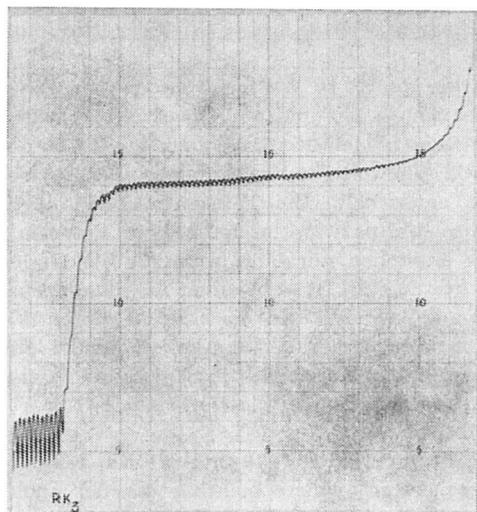


Abb. 3. Anodische Stufe des Acetons bei Anwendung des Kalousek-Umschalters. Eingestellte Spannung $-1,63$ V; registriert von $-0,1$ V; Bodenquecksilber; 100 mV/cm; $40 \mu A/cm$; $8 \cdot 10^{-1}$ M Aceton in 1 M- H_2SO_4 .

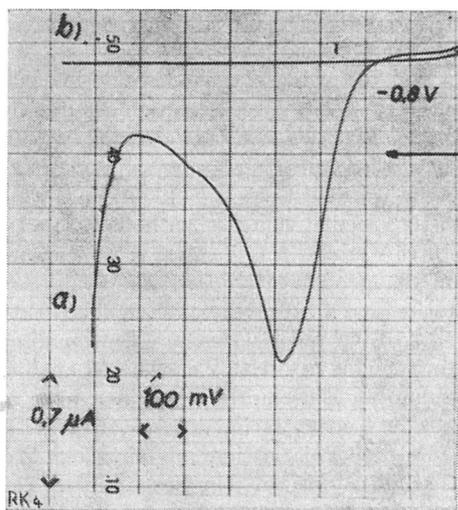


Abb. 4. Anodisches Maximum des Acetons nach vorangehender Reduktion an der hängenden Hg-Elektrode. Elektrolysiert bei $-1,8$ V; Elektrolyse-dauer 25 s; Bodenquecksilber; $3 \cdot 10^{-1}$ M Aceton in 1 M- H_2SO_4 . Oben dieselbe Lösung ohne vorangehende Elektrolyse.

geführt, indem an die Elektrode direkt vom Polarographen auf die Dauer einiger Sekunden eine Spannung von -2 V (bei der schon eine kräftige Wasserstoffabscheidung stattfindet) angelegt wurde. Nach Beendigung dieser Elektrolyse wurde sofort die polarographische Kurve aufgenommen: An der Kurve erscheint ein anodisches Maximum mit dem Gipfel beim Potential $0,0\text{ V}$ bis $-0,1\text{ V}$ (Abb. 4). Die Höhe des Maximums steigt mit der Konzentration des Acetons. Beim Verlängern der Elektrolysedauer erhöht sich auch dieses Maximum, doch man muss das Abdifundieren des Produktes in Betracht nehmen; Verluste gleicher Art entstehen auch durch zu intensive Bildung von Wasserstoff.

Einfluss von pH und der Grundlösung auf das oszillopolarographische Verhalten

Im Milieu von 1 M-HCl entsteht ein reversibler Einschnitt bei $-0,36\text{ V}$. Es sind auch Kapazitätseinschnitte bei $-0,25\text{ V}$ und $-1,25\text{ V}$ sichtbar. Wird in die $1\text{ M-H}_2\text{SO}_4$ -Lösung mit Aceton eine $0,1\text{ M-HCl}$ -Lösung langsam zugegeben, erscheinen neben dem ursprünglichen Einschnitt bei $0,0\text{ V}$ noch die neu erwähnten, deren Potential sich mit steigender Konzentration der Cl^- -Ionen zum negativen Potential verschiebt (Abb. 5). In $0,1\text{ M-HBr}$ entstehen diese reversiblen Einschnitte bei $-0,42\text{ V}$ und in $0,1\text{ M-HCl}$ mit $0,1\text{ M-KJ}$ bei $-0,64\text{ V}$.

Der anodische Einschnitt (bei $0,0\text{ V}$) erscheint nur in sauren Lösungen. Mit steigendem pH-Wert verkleinert er sich und verschwindet bei pH 3.

Versuche mit durch Elektrolyse hergestellten Produkten

Durch Elektrolyse mit konstantem Strom von Cyclohexanon an einer Quecksilber-elektrode wurden nach T. Arai [8] Dicyclohexylquecksilber (Öl) und Cyclohexylmercurichlorid (161°C) hergestellt. Ähnlich wurde Diisopropylquecksilber und Isopropylmercurichlorid hergestellt [6].

An der oszillopolarographischen Kurve bieten diese Verbindungen denselben Einschnitt bei $0,0\text{ V}$ wie Cyclohexanon oder Aceton (Abb. 6). Dieser Einschnitt ist aber

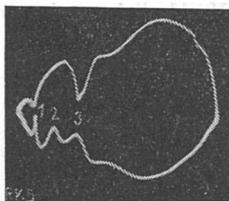


Abb. 5. Einfluss der Cl^- -Ionen auf die $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve des Dicyclohexylquecksilbers. Konzentration $5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ in $1\text{ M-H}_2\text{SO}_4$ mit $5 \cdot 10^{-4}\text{ M-HCl}$.

Einschnitte: 1. Cl^- -Ionen; 2. ursprünglicher Einschnitt des Dicyclohexylquecksilbers; 3. neu entstandene Einschnitte.

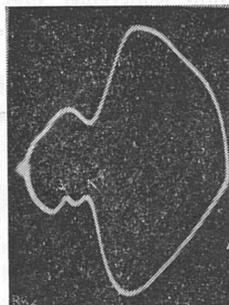


Abb. 6. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve des Cyclohexylmercurichlorides von der Konzentration $4 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ in $0,5\text{ M-H}_2\text{SO}_4$ mit 50% Methanol. (K — Kapazitätseinschnitt des Alkohols.)

jetzt sichtbar auch wenn die Elektrode nicht bis zu $-1,35$ V polarisiert wurde, wie es im Falle von Cyclohexanon war. Der Einschnitt ist sichtbar auch bei höheren pH-Werten als 3. An der Kurve des Cyclohexylmercurichlorids (bei grösseren Konzentrationen) wurden ausserdem Einschnitte, die den Chloriden gehören, sowie auch ein reversibler Einschnitt bei $-0,24$ V, der an die Wirkung der Cl^- -Ionen zurückzuführen ist, beobachtet. Beide Verbindungen bieten weiter ähnliche Kapazitätseinschnitte wie das Cyclohexanon; das Erscheinen dieser Einschnitte ist durch Opalisierung der Lösung begleitet.

An der polarographischen Kurve in 1 M- H_2SO_4 mit 50 %-igem Methanolgehalt bietet das Cyclohexylmercurichlorid neben einer kleinen Vorstufe eine kathodische Welle bei 0,0 V (Abb. 7). In 1 M-HCl entsteht neben einer kleinen, schlecht entwickelten Welle

bei $-0,1$ V, eine kathodische Stufe vom $E_{1/2}$ $-0,32$ V. Das Dicyclohexylquecksilber bietet in 1 M- H_2SO_4 keine Welle. Nur in 1 M-HCl wurde eine schlecht messbare, verzogene Welle von $E_{1/2}$ $-0,15$ V jedoch bei erheblich grösseren Konzentrationen als bei Cyclohexylmercurichlorid beobachtet.

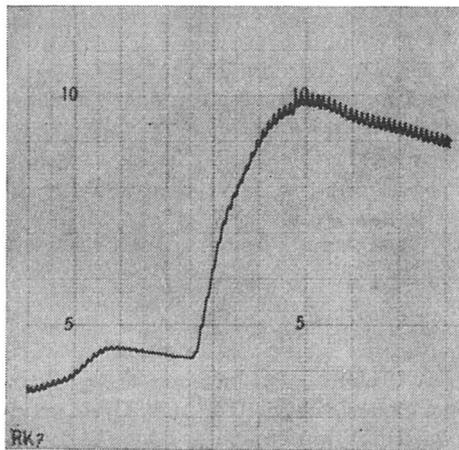


Abb. 7. Polarographische Kurve des Cyclohexylmercurichlorides von der Konzentration $8 \cdot 10^{-4}$ m in 0,5 M- H_2SO_4 mit 50 % Methanol; registriert von $+0,2$ V; Bodenquecksilber; 100 mV/cm; 0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}$.



Abb. 8. Nachweis des Acetons (0,02 %) in Isopropylalkohol. 1 M- H_2SO_4 mit 10 % Isopropylalkohol. (K — Kapazitätseinschnitt des Isopropylalkohols.)

Das Diisopropylquecksilber bietet in 1 M- H_2SO_4 eine gut entwickelte Stufe vom $E_{1/2}$ $-0,06$ V, in 1 M- H_2SO_4 mit 0,1 M-HCl vom $E_{1/2}$ $-0,25$ V. Ähnlicherweise verhielt sich das Isopropylmercurichlorid.

Anwendungsmöglichkeiten in der analytischen Chemie

Der anodische Einschnitt des Cyclohexanons kann zu Bestimmungen neben Cyclohexanol ausgenutzt werden. So z. B. im Cyclohexanol der üblichen Reinheit wurde 5–6 % Cyclohexanongehalt festgestellt. In Isopropylalkohol kann 0,1 % und in Methanol 0,01 % Aceton bewiesen werden (Abb. 8).

Diskussion

Aus allen oben beschriebenen Versuchen geht der elektrolytische Charakter des anodischen Einschnittes von Aceton bei 0,0 V hervor. Er wird durch die Anwesenheit einer Verbindung verursacht, die in sauren Lösungen beim Potential der Wasserstoffabschei-

dung gebildet wird. Die Kapazitätseinschnitte entstehen wahrscheinlich unter Einfluss derselben Verbindung, die den anodischen Einschnitt verursacht: Die Kapazitätseinschnitte des betreffenden Pinacols erscheinen nämlich bei unterschiedlichen Potentialen, und dasselbe gilt für den Kohlenwasserstoff, wie z. B. Propylen.

Vollkommen identische Einschnitte mit Aceton und Cyclohexanon wurden in Lösungen erhalten, in denen diese Verbindungen zuerst durch langdauernde Elektrolyse an ruhender Quecksilberelektrode reduziert werden: jetzt war es nicht mehr notwendig die Quecksilberelektrode durch Wechselstrom bis auf äusserst negative Potentiale zu polarisieren, um diesen Einschnitt zu bekommen. Nach vorangehender Elektrolyse an der Oberfläche der hängenden Quecksilberelektrode oder Anwendung des Kalousek-Umschalters wurden auch entsprechende Stufen oder Maxima an der klassischen polarographischen Kurve erhalten. Analoge oszillopolarographische Resultate wurden mit Dicyclohexylquecksilber, welches nach T. Arai [8] in H_2SO_4 an ruhender Quecksilberelektrode bei einer Stromdichte von $0,1 \text{ A cm}^{-2}$ hergestellt wurde (also bei einer Stromdichte, die mit der Stromdichte bei oszillopolarographischen Messungen vergleichbar ist). Ähnlicherweise verhielt sich das aus Dicyclohexylquecksilber erzeugte Cyclohexylmercurichlorid. Aus dieser Identität der Einschnitte kann auf die Identität der Produkte bei oszillopolarographischer sowie auch präparativer Elektrolyse geschlossen werden.

Bei der polarographischen Reduktion der Phenylmercuriverbindungen setzen einige Autoren die Bildung entweder des betreffenden Kohlenwasserstoffes oder des Diphenylquecksilbers voraus [14] indem bei der ersten Stufe dieser Reduktion sich das Radikal $C_6H_5Hg^{\cdot}$ bildet. Dagegen nimmt V. Vojíš [15] bei der ersten Stufe die Bildung einer Verbindung des einwertigen Quecksilbers $-C_6H_5Hg$ an, welche dimerisieren kann oder bei der oszillographischen Polarisation mit Wechselstrom während des anodischen Vorganges einer Oxydation unter Bildung $C_6H_5Hg_2^+$ unterliegen. Einwertige Quecksilberverbindungen sind aber äusserst unbeständig und übergehen rasch über das Dimer in eine Verbindung von Typus $RHgR$ [16]. Es ist also möglich, dass bei der Reduktion der Ketone an der Elektrode zuerst die Verbindung RHg entsteht, die sich in der Lösung in $RHgR$ umwandelt; diese Verbindung ist polarographisch nicht mehr aktiv. Bei der elektrolytischen Vorbereitung des Dicyclohexylquecksilbers entsteht am Anfang des Versuches eine graue Trübung der Lösung, die wahrscheinlich durch das zerstreute Quecksilber nach Reaktion (3) verursacht ist:



oder



Dadurch könnte auch der Widerspruch bei den polarographischen Experimenten erklärt werden, bei denen nach der vorangehenden Elektrolyse des Cyclohexanons am hängenden Quecksilbertropfen oder Anwendung des Kalousek-Umschalters eine anodische Stufe erhalten wurde. Das isolierte Dicyclohexylquecksilber bietet die Stufe nicht.

Der anodische Einschnitt der Ketone bei $0,0 \text{ V}$ kann also entweder der Oxydation der Verbindung RHg zu RHg_2^+ oder der Reaktion der Verbindung $RHgR$ mit den in Lösung übergehenden Quecksilberionen unter der Bildung $RHgX$ zugeschrieben werden. Diese letztgenannte Verbindung kann auch leicht chemisch durch die Reaktion des $HgCl_2$ auf $RHgR$, wenn $RHgCl$ entsteht, hergestellt werden. Binnen des folgenden kathodischen Vorganges unterliegt die Verbindung $RHgX$ einer Reduktion, deren Endprodukt wiederum das RHg oder $RHgR$ ist. Das Cyclohexylmercurichlorid reagiert oszillopolarographisch ähnlich. Aus der Abhängigkeit des Einschnittpotentials vom Anion des Grund-

elektrolyten kann angenommen werden, dass die Löslichkeit der beim anodischen Verlauf gebildeter Verbindung RHgX sich in der Reihe Cl^- , Br^- , J^- vermindert.

Durch die mit der Zeit sinkende Aktivität der Dicyclohexylquecksilberlösung kann die kleine Beständigkeit dieser Verbindung bewiesen werden.

Ausser den einfachen Ketonen wurden noch andere Verbindungen studiert, die zwar keine deutliche polarographische Reduktionsstufe bieten oder deren polarographisches Verhalten bisher nicht befriedigend geklärt wurde, doch bei denen oszillopolarographisch ein Reduktionsprodukt festgestellt werden konnte. So wurde z. B. beobachtet, dass das Reduktionsprodukt des Pyridins in sauren Lösungen einen anodischen Einschnitt an der oszillopolarographischen Kurve bietet oder eine anodische Stufe an der polarographischen Kurve bei Anwendung des Kalousek-Umschalters, an welchem eine Hilfsspannung, bei der es zur Wasserstoffabscheidung kommt, eingestellt wurde. Der Mechanismus dieser Reaktion wird noch ausführlicher studiert werden. Bei den bisherigen Versuchen um die Gewinnung des Produktes bei der Reduktion an grosser, ruhender Quecksilberelektrode entstand zuerst ein weisses, faseriges Produkt, welches nachher polymerisierte und wegen seiner Unlöslichkeit sich weiteren oszillopolarographischen Untersuchungen entzogen hat.

Ähnliche Artefakte wurden auch bei einigen aliphatischen Aminen beobachtet.

Für zahlreiche Anregungen und Hilfe bei den Präparationen danke ich Herrn Dr. O. Exner.

Zusammenfassung

In Anwesenheit einiger Ketone wie Aceton, Cyclohexanon u. a. in 1 M- H_2SO_4 entsteht an der oszillopolarographischen Kurve ein anodischer Einschnitt bei 0,0 V. Dieser ist durch eine Verbindung, die bei der Reduktion des Ketons bei äusserst negativen Potentialen entsteht, verursacht.

ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОСТЫХ КЕТОНОВ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

РОБЕРТ КАЛВОДА

Полярграфический институт Чехословацкой академии наук в Праге

В присутствии некоторых кетонов, как например ацетона, циклогексанона и под. в 1 M- H_2SO_4 на осциллополярграфической кривой образуется анодный зубец, вызванный соединением, образующимся при восстановлении кетона при отрицательных потенциалах.

LITERATUR

1. Heyrovský J., *Sborník I. celostátní konference analytických chemiků*, Praha 1952, 300. — 2. Molnár L., Molnárová K., Benická E., *Chem. zvesti* 14, 783 (1960). — 3. Stackelberg M. V., Stracke W., *Z. Elektrochem.* 53, 118 (1949). — 4. Fichter F., Stein I., *Helv. Chim. Acta* 14, 1206 (1931). — 5. Tafel J., *Ber.* 44, 327 (1911). — 6. Haggerty C. J., *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 56, 421 (1929). — 7. Tafel F., *Ber.* 39, 3628 (1906). — 8. Arai T., *Bull. Chem. Soc. Japan* 32, 184 (1959). — 9. Fichter F.,

Organische Elektrochemie, Dresden 1942, 227. — 10. Heyrovský J., Kalvoda R., *Oszillographische Polarographie*, Berlin 1960, 87.

11. Kalvoda R., Macků J., Mická K., *Z. phys. Chem. (Leipzig) Sonderheft* 66 (1958). — 12. Vogel J., bisher nicht veröffentlicht. — 13. Kalvoda R., Macků J., *Collection* 21, 493 (1956); *Chem. listy* 49, 1565 (1955). — 14. Benesch R., Benesch R. E., *J. Am. Chem. Soc.* 73, 3391 (1951). — 15. Vojíš V., *Collection* 16—17, 488 (1951—1952); *Chem. listy* 46, 129 (1952). — 16. Rice F. O., Evering B. L., *J. Am. Chem. Soc.* 56, 2105 (1934).

Dr. Robert Kalvoda, Praha 1, Vlašská 9, Polarografický ústav ČSAV.

Diskussionsbeiträge

J. Dévay fügt zu, dass man vielleicht durch die Erhöhung der Wechselstromfrequenz die Bildungsgeschwindigkeit des Artefaktes feststellen könnte.