

ÜBER DAS VERHALTEN VON TRIPHENYLPHOSPHINOXID, TRIOCTYLPHOSPHINOXID UND TRIPHENYLARSINOXID BEI DER POLAROGRAPHISCHEN REDUKTION DES NITROÄTHANS

Von

D. JANNAKOUDAKIS, P. G. MAVRIDIS und N. MISSAELIDIS

(Physikalisch - Chemisches Laboratorium der Universität Thessaloniki)

(Received 25.6.1973)

Zusammenfassung: Es wurde das vergleichende Verhalten des Triphenyl-phosphinoxids (TPO), des Tri-*n*-octylphosphinoxids (TOPO) und des Triphenylarsinoxids (TAsO) — unter kleinen Konzentrationen — bei der polarographischen Reduktion des Nitroäthans in sauren gepufferten Wasser - Methanol - Lösungen untersucht. Es wurde festgestellt, daß die inhibierende Wirkung des TOPO, deutlich stärker als diejenige des TPO ist. Schließlich wurde bewiesen, daß das TAsO ein eigenartiges polarographisches Verhalten zeigt. Unter kleinen Konzentrationen wirkt es als ein starker Inhibitor; es wird jedoch gleichzeitig an der Hg - Elektrode reduziert. Seine polarographische Reduktion ist bei Abwesenheit anderer Depolarisatoren und bei Anwesenheit von TPO diffusionsbedingt. Die Höhe der polarographischen Wellen ist der Konzentration des erwähnten Depolarisators proportional.

Abstract: The comparative behavior of Triphenylphosphinoxide (TPO), Tri-*n*-octylphosphinoxide (TOPO) and Triphenylarsinoxide (TAsO) at low concentrations during the polarographic reduction of nitroethane in mixed acid buffer water - methanol solutions is studied. It is certified that the action of TOPO is clearly stronger than that of TPO. It is proved that TAsO has a particular behavior. That acts, at low concentrations, as a strong inhibitor, but it is also reduced itself and this electroreduction in absence of any other depolarizer but in presence of TPO gives a current which obeys completely to the conditions of the diffusion. The height of the polarographic waves is proportional to the concentration of the depolarizer in question.

In einer früheren Arbeit¹ über die inhibierende Wirkung des Triphenylphosphinoxids (TPO) auf die polarographische Reduktion des Nitroäthans, des Nitrobenzols und des Nitronaphthalins in Wasser - Methanol - Lösungen, haben wir festgestellt, daß im Falle des Nitroäthans — in stark sauren Lösungen (pH 1 bis 2) und bei einem Inhibitor - Gehalt (TPO) von 0,1% — ein fast völliges Verschwinden der polarographischen Welle der Nitrogruppe - Reduktion des oben genannten Depolarisators zu beobachten war. Die Wasserstoffabscheidung überdeckt völlig die Reduktionsstufe der Nitrogruppe.

Es ist also möglich, daß diese TPO - Konzentration ($3,6 \cdot 10^{-3}$ M) unter einer Nitroäthan - Konzentration von $1 \cdot 10^{-3}$ M eine vollständige

Verdrängung des Nitroäthans aus der Adsorptionsschicht infolge des grösseren Adsorptionsbestrebens des TPO hervorruft.

Auf Grund dieser Beobachtung erschien uns sinnvoll, die Einwirkung des TPO auf das polarographische Verhalten des Nitroäthans — in sauren gepufferten Lösungen — unter kleineren TPO - Konzentrationen zu untersuchen und diese Einwirkung mit derjenigen des Tri-*n*-octylphosphinoxids (TOPO) — das eine stärkere inhibierende Wirkung als das TPO zeigt² — und des zum erstenmal untersuchten Triphenylarsinoxids (TAsO) zu vergleichen.

Zu diesen Untersuchungen bevorzugten wir die stark sauren Lösungen, weil in diesen Lösungen das Nitroäthan praktisch kein Umwandlungsbestreben zu der aci - Form zeigt. Das Nitroäthan befindet sich in solchen sauren Wasser - Methanol - Lösungen fast eindeutig unter der Nitro - Form³⁻⁶.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Der experimentelle Teil dieser Untersuchung wird in einer vorigen Arbeit ausführlich beschrieben¹. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt, während die Ionenstärke der verwendeten Lösungen 0,1 betrug.

In Abb. 1 werden die Gestalt und die Lage der polarographischen Kurven des Nitroäthans ($1 \cdot 10^{-3}$ M) bei einem pH - Wert 2(0,01 N HCl + 0,09 KCl) unter verschiedenen TPO - Konzentrationen und bei einem Methanol - Gehalt von 10% v/v angeführt.

Aus dieser Abbildung geht hervor, daß das TPO unter Konzentrationen, die kleiner als $2,5 \cdot 10^{-4}$ M sind, in stark sauren gepufferten Lösungen (pH=2) und einem Methanol - Gehalt von 10% v/v keine vollständige Verdrängung des Nitroäthans aus der Elektrodenoberfläche hervorruft. Konzentrationen dieses Inhibitors, die grösser als $2,5 \cdot 10^{-4}$ M (entsprechend einem Molekulargewichtsverhältnis zu Nitroäthan von 1:4) sind, rufen eine völlige Verdrängung des Nitroäthans hervor, was das Verschwinden seiner Reduktionswelle zur Folge hat.

Kleinere Konzentrationen dieses Inhibitors bewirken nur eine Verschiebung zu negativeren Potential - Werten unter dieser Bedingung. Je grösser die Inhibitor - Konzentration ist, desto grösser ist die Verschiebung der Reduktionswelle. Das wird auf den grösseren Bedeckungsgrad der Elektrode durch diesen Inhibitor zurückgeführt, was die Erniedrigung der Nitroäthan - Konzentration auf der Elektrodenoberfläche und die daraus resultierende Herabsetzung der Aufnahme-

geschwindigkeit von Elektronen zur Folge hat; die Geschwindigkeit des Depolarisationsvorgangs ist ja der Grenzflächen - Konzentration des Depolarisators direkt proportional.

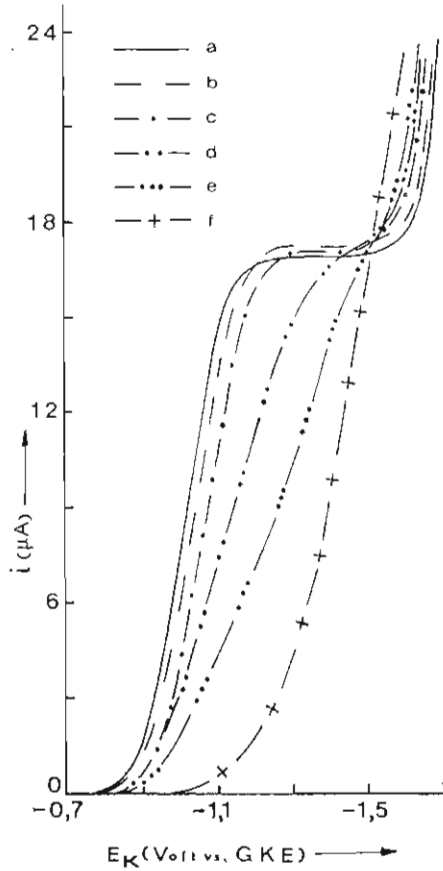


Abb. 1. Polarographische Kurven von Nitroäthan ($1.10^{-3}M$) bei pH 2 in Wasser - Methanol (10% v/v) - Lösungen unter verschiedenen TPO - Konzentrationen : a) ohne TPO b) mit $2,5.10^{-5}M$ c) $5.10^{-5}M$ b) $7,5.10^{-5}M$ e) $1.10^{-4}M$ f) $2,5.10^{-4}M$ TPO.

Das TOPO zeigt bei der Reduktion des Nitroäthans an der Hg - Tropf - Elektrode eine merklich stärkere inhibierende Wirkung. In Abb. 2 und 3 wird die Einwirkung des TPO im Vergleich mit derjenigen des TOPO in gepufferten Systemen (0,01 N HCl + 0,09 N KCl) unter verschiedenen Inhibitorkonzentrationen bei derselben Nitroäthan - Konzentration und beim gleichen Methanol - Gehalt angegeben.

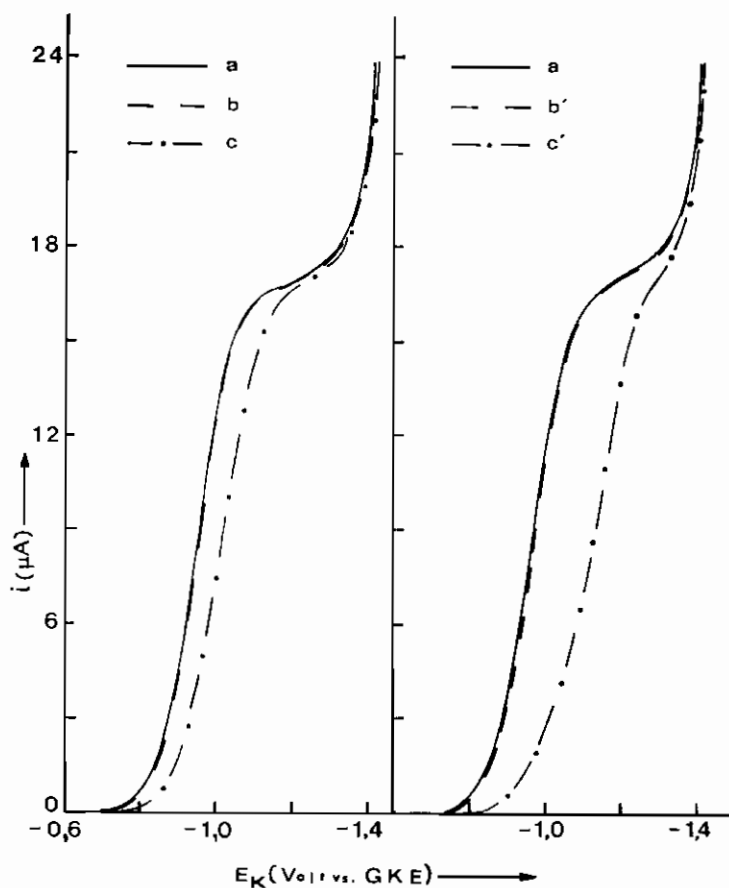


Abb. 2. Polarographische Kurven von Nitroäthan ($1 \cdot 10^{-3} M$) bei pH 2,2 in gepufferten Systemen ($0,01 N HCl + 0,09 N KCl$) unter verschiedenen TPO - bzw. TOPO - Konzentrationen : a) ohne Inhibitor b) mit $2,5 \cdot 10^{-5} M$ TPO c) mit $2,5 \cdot 10^{-5} M$ TOPO b') mit $5 \cdot 10^{-5} M$ TPO c') mit $5 \cdot 10^{-5} M$ TOPO. Methanol - Gehalt : 60% v/v.

In diesem Falle war wegen der sehr kleinen Löslichkeit des TPO ein grösserer Methanol - Gehalt (60% v/v) notwendig. Aus diesen Abbildungen ergibt sich, daß die Wirkung des TOPO tatsächlich grösser als diejenige des TPO ist, was mit dem grösseren Adsorptionsbestreben des TOPO auf der Elektrodenoberfläche erklärt wird.

Das Verhalten des TAsO bei der polarographischen Reduktion des Nitroäthans ist dagegen sehr eigenartig. Unter sehr kleinen Konzentrationen (Grössenordnung $10^{-5} M$) ruft das TAsO keine merkliche Ver-

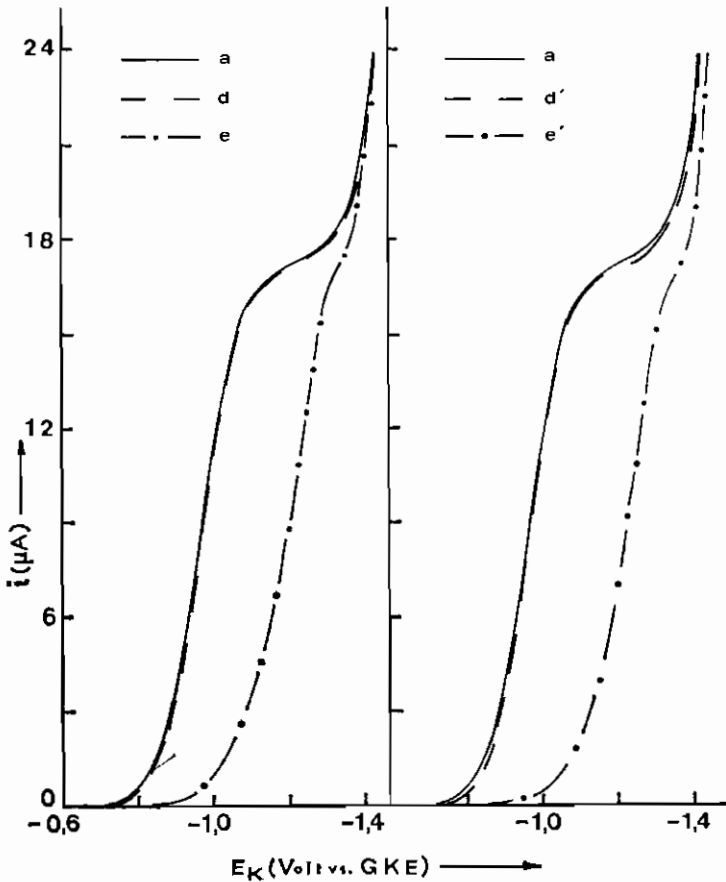


Abb. 3. Polarographische Kurven von Nitroäthan ($1.10^{-3}M$) bei pH 2,2 in gepufferten Systemen ($0,01 N HCl + 0,09 N KCl$) unter verschiedenen TPO - bzw. TOPO - Konzentrationen : a) ohne Inhibitor d) mit $7,5.10^{-5}M$ TPO e) mit $7,5.10^{-5}M$ TOPO d') mit $1.10^{-4}M$ TPO e') mit $1.10^{-4}M$ TOPO. Methanol - Gehalt : 60% v/v.

schiebung der Reduktionswelle des Nitroäthans ($10^{-3}M$) hervor. Unter grösseren TAsO Konzentrationen wird jedoch die Verschiebung eindeutig, während unter Konzentrationen, die grösser sind als $2,5.10^{-4}M$, eine charakteristische Vorstufe bei einem Potential - Wert von $-1,05$ Volt gebildet wird. Diese Vorstufe entspricht nicht der Reduktion des Nitroäthans, sondern derjenigen des TAsO. Das Nitroäthan wird wegen der stärkeren inhibierenden Wirkung des TAsO und seines

Elektroreduktionsprodukts bei negativeren Potential - Werten (-1,3 Volt) reduziert (Abb. 4).

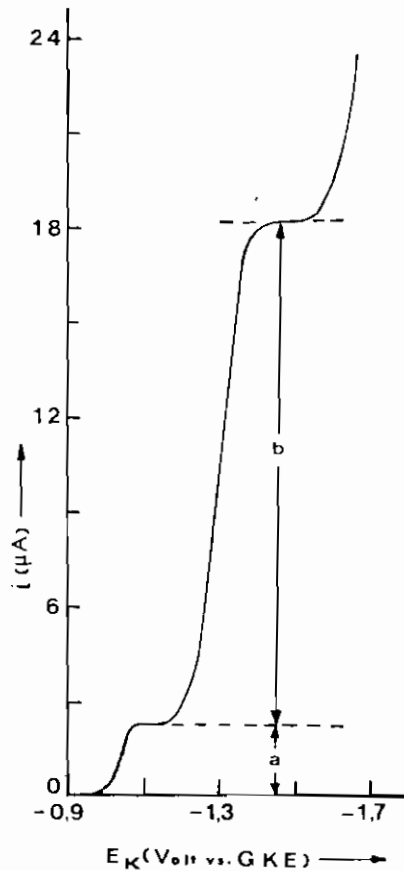
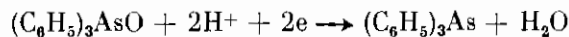


Abb. 4. Polarographische Kurven von Nitroäthans ($1 \cdot 10^{-3} M$) und von TAsO ($3 \cdot 10^{-4} M$) bei pH 2 in Wasser - Methanol (10% v/v) - Lösungen : a) Höhe der Stufe des TAsO b) Höhe der Stufe des Nitroäthans.

Es ist möglich, daß das TAsO in sauren gepufferten Lösungen zu dem entsprechenden Triphenylarsin nach dem allgemeinen Schema



reduziert wird.

Das ist beim TPO und TOPO nicht der Fall. Diese Substanzen

werden an der Hg - Tropfelektrode in Wasser - Methanol - Lösungen polarographisch nicht reduziert.

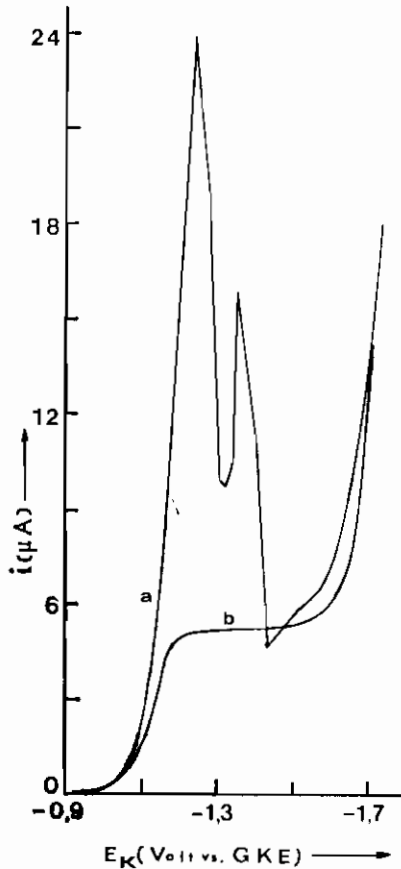


Abb. 5. Polarographische Kurven von TAsO ($1.10^{-3}M$) bei pH 2 in Wasser - Methanol (10% v/v) - Lösungen : a) ohne TPO b) mit $5.10^{-4}M$ TPO.

Daß die gebildete Vorstufe wirklich der Reduktion des TAsO entspricht, kann auch durch die Aufnahme seiner polarographischen Kurven bei Abwesenheit jedes anderen Depolarisators nachgewiesen werden. Bei den erhaltenen polarographischen Kurven treten aber in den Stufen grosse Maxima und Minima auf, die eine weitere polarographische Auswertung der Wellen unmöglich machen. In der Abb. 5 (Kurve a) wird, als Beispiel, eine solche polarographische Welle unter einer TAsO - Konzentration von $1.10^{-3}M$ bei einem pH - Wert 2 und einem Methanol -

Gehalt von 10% v/v angeführt. Bei der Zugabe von TPO ($5 \cdot 10^{-4} M$) gehen jedoch diese Wellen in eine normale Form über (Abb. 5, Kurve b). Unter kleinen TAsO - Konzentrationen verschwinden die Maxima und Minima vollständig, während unter TAsO - Konzentrationen grösser als $1,5 \cdot 10^{-3} M$ die Maxima nicht völlig unterdrückt werden. Es ist jedoch auch bei diesem Falle möglich, die Polarogramme auszuwerten und den Diffusionsgrenzstrom bei der Reduktion des TAsO zu bestimmen.

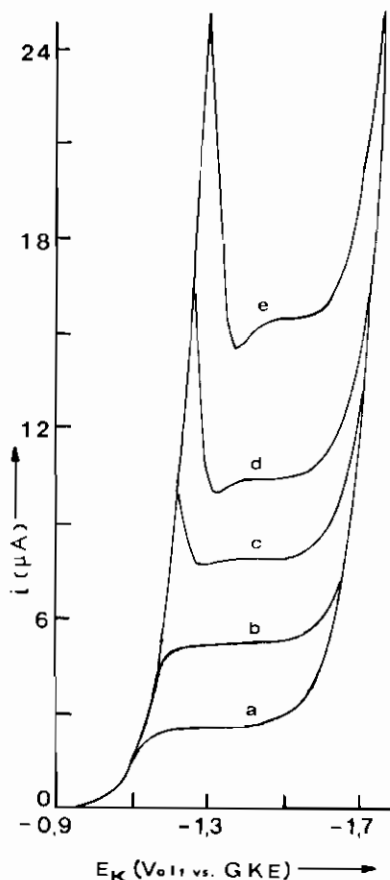


Abb. 6. Polarographische Kurven von TAsO unter verschiedenen Konzentrationen : a) $5 \cdot 10^{-4} M$, b) $1 \cdot 10^{-3} M$, c) $1,5 \cdot 10^{-3} M$, d) $2 \cdot 10^{-3} M$, e) $3 \cdot 10^{-3} M$, in Anwesenheit von $5 \cdot 10^{-4} M$ TPO in Wasser - Methanol (10% v/v) - Lösungen. $pH = 2,2$.

In Abb. 6 werden, als Beispiel, die polarographischen Wellen des TAsO unter Konzentrationen zwischen $5 \cdot 10^{-4}$ und $3 \cdot 10^{-2} M$ bei Anwesenheit

von TPO ($5 \cdot 10^{-4} \text{M}$) in gepufferten Systemen ($\text{pH} = 2$) und bei einem Methanol - Gehalt von 10% v/v angeführt.

Es wird festgestellt, daß die Reduktionswelle des TAsO bei Anwesenheit von TPO diffusionsbedingt ist und daß die Wellenhöhe der Konzentration des genannten Depolarisators tatsächlich direkt proportional ist.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß das Triphenylarsinoxid bei der Reduktion des Nitroäthans wegen seiner eigenen polarographischen Reduktion nicht als Inhibitor zu empfehlen ist, obwohl es stark auf die Hg - Oberfläche adsorbiert wird.

LITERATUR

1. D. JANNAKOUDAKIS, G. STALIDIS, E. C. PAPAGEORGIOU : Sci. Annals, Fac. Phys. & Mathem., Univ. Thessaloniki, **12**, 61 (1972).
2. D. JANNAKOUDAKIS, P. G. MAVRIDIS, G. STALIDIS : Chim. Chron. New Series **2** (1973).
3. D. JANNAKOUDAKIS, G. STALIDIS, P. G. MAVRIDIS : Chim. Chron., **31 A**, 11 (1966).
4. D. JANNAKOUDAKIS, P. G. MAVRIDIS : Chim. Chron., **33 A**, 107 (1968).
5. D. JANNAKOUDAKIS, P. G. MAVRIDIS : Z. Naturforsch., **22 b**, 206 (1969).
6. D. JANNAKOUDAKIS, G. STALIDIS, P. G. MAVRIDIS : Sci. Annals, Fac. Phys. & Mathem. Univ. Thessaloniki, **12**, 149 (1972).

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ϊ Σ

ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΤΡΙΦΑΙΝΥΛΟΦΩΣΦΙΝΟΞΕΙΔΙΟΥ, ΤΡΙΟΚΤΥΛΟΦΩΣΦΙΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΚΑΙ ΤΡΙΦΑΙΝΥΛΟΑΡΣΙΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΠΟΛΑΡΟΓΡΑΦΙΚΗΝ ΑΝΑΓΩΓΗΝ ΤΟΥ ΝΙΤΡΟΑΙΘΑΝΙΟΥ

Ἰ γ π ὀ

Δ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗ, Π. Γ. ΜΑΥΡΙΔΗ καὶ Ν. ΜΙΣΑΗΛΙΔΗ

(Ἐργαστήριον Φυσικῆς Χημείας Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης)

Μελετᾶται ἡ συγκριτικὴ συμπεριφορὰ τοῦ τριφαίνυλοφωσφινοξειδίου (ΤΡΟ), τοῦ τρι-κ-οκτυλοφωσφινοξειδίου (ΤΟΡΟ) καὶ τοῦ τριφαίνυλοαρσινοξειδίου (ΤΑΣΟ) διὰ μικρὰς συγκεντρώσεις ἐπὶ τῆς πολαρογραφικῆς ἀναγωγῆς τοῦ νιτροαιθανίου εἰς τὰ ὄξινα ρυθμιστικὰ ὕδατομεθανολικά διαλύματα. Διαπιστοῦται ὅτι ἡ δρᾶσις τοῦ ΤΟΡΟ εἶναι σαφῶς ἐντονωτέρα τῆς τοιαύτης τοῦ ΤΡΟ. Ἀποδεικνύεται ὅτι τὸ ΤΑΣΟ ἐμφανίζει ἰδιάζουσαν συμπεριφορὰν. Τοῦτο δρᾶ εἰς μικρὰς συγκεντρώσεις ὡς ἰσχυρὸς παρεμποδιστής, ἀλλὰ υφίσταται καὶ ἰδίαν ἠλεκτροαγωγὴν, ἡ ὁποία ἀπουσίᾳ ἐτέρου ἀποπολωτοῦ, παρουσίᾳ ὅμως ΤΡΟ, παρέχει ρεῦμα, τὸ ὁποῖον ὑπακούει πλήρως εἰς τὰς συνθήκας τῆς διαχύσεως τῶν μορίων τοῦ ΤΑΣΟ. Τὸ ὕψος τῶν λαμβανομένων πολαρογραφικῶν κυμάτων εἶναι ἀνάλογον τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἐν λόγῳ ἀποπολωτοῦ.