

Elektrochemisches Verhalten der Nitrophenole und ihrer Reduktionsprodukte an Graphitelektroden, II Mechanismus und Kinetik

Electrochemical Behavior of the Nitrophenols
and their Reduction Products at Graphite Electrodes, II
Mechanism and Kinetic

Elli Theodoridou*, Pantelis Karabinas und Dimitrios Jannakoudakis

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Aristoteles-Universität von Thessaloniki,
Griechenland

Z. Naturforsch. **37b**, 97–101 (1982); eingegangen am 14. September 1981

Cyclic Voltammetry, Graphite Electrodes, *o*-Nitrophenol, 1,2-Naphthoquinoneimine

The mechanism of the electrochemical reactions of 1-nitro-2-naphthol, *o*-nitrophenol and *p*-nitrophenol at carbon fibre electrodes is investigated in aqueous solutions with pH = 1–10. The above nitrophenols are reduced to the corresponding amines, which are reoxidized to quinone imines. As the quinone imines are partially hydrolysed to quinones, the kinetic of this hydrolysis reaction is also examined.

In the case of 1-nitro-2-naphthol the hydrolysis rate constant of 1,2-naphthoquinone imine is estimated as a function of pH by cyclic voltammetry.

In einer früheren Arbeit [1] haben wir über die elektrochemische Reduktion der isomeren Nitrophenole (*o*-, *m*- und *p*-Nitrophenol) an Graphitelektroden, in Zusammenhang mit der entsprechenden Oxidation ihrer Reduktionsprodukte, berichtet. Die Untersuchung obiger Reaktionen ist wegen der hohen Wasserstoff- und Sauerstoffüberspannungen an den als Elektroden verwendeten Graphitfasern über den ganzen pH-Bereich möglich [1].

In der vorliegenden Arbeit wird der Mechanismus der elektrochemischen Reaktionen von *o*-Nitrophenol (*o*-NPh) und *p*-Nitrophenol (*p*-NPh), sowie von 1-Nitro-2-naphthol (1N2N) an Graphitelektroden mit der cyclovoltammetrischen Methode ausführlich untersucht.

Weil das bei der Reduktion obiger Verbindungen sich bildende Amin zu dem entsprechenden Chinonimmin oxidiert wird, welches sich teilweise zum Chinon hydrolysiert [2, 3], wird auch die Kinetik dieser Hydrolyse untersucht.

Die Elektroden bestanden aus Bündeln hochorientierter, mechanisch stabiler Graphitfasern (Celion GY 70, Celanese Corp., USA) [4, 5]. Vor ihrem Gebrauch wurden die Fasern zur Entfernung von Oberflächenverbindungen, welche bei der Herstellung aufgebracht werden, auf 1000 °C in H₂-Atmosphäre erhitzt [5].

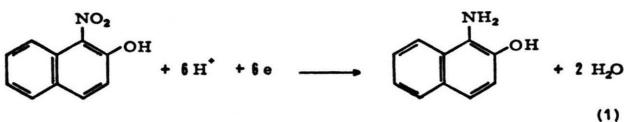
Für die Cyclovoltammetrie wurde ein konventioneller Versuchsaufbau verwendet; alle Potentialwerte beziehen sich auf die gesättigte Kalomelektrode.

In Abb. 1 werden Cyclovoltammogramme von 1N2N in gepufferter Lösung mit pH = 4 und 20% v/v Methanolgehalt – wegen der geringen Löslichkeit von 1N2N im Wasser – bei verschiedenen Spannungsdurchlaufgeschwindigkeiten angegeben. Die Reduktionspeakhöhen sind proportional zur Quadratwurzel der Durchlaufgeschwindigkeit, wie es für diffusionsbedingte Reaktionen der Fall ist [6].

1N2N wird im ganzen untersuchten pH-Bereich (pH = 1–10) zu dem entsprechenden Amin reduziert. Die Anzahl der bei der Reduktion aufgenommenen Elektronen wird durch Elektrolyse beim konstanten Potential an großflächigen Faser-Elektroden bestimmt. Aus dem Ladungsumsatz und der polarographisch [7] bestimmten Differenz zwischen Anfangs- und Endkonzentration ergaben sich immer 6 Elektronen pro Molekül 1N2N.

Demnach finden bei pH = 4 (Abb. 1) folgende Reaktionen statt:

Peak a: Reduktion des Nitro- zu Aminonaphthol:



* Sonderdruckanforderungen an Dr. E. Theodoridou.
0340-5087/82/0100-097/\$ 01.00/0

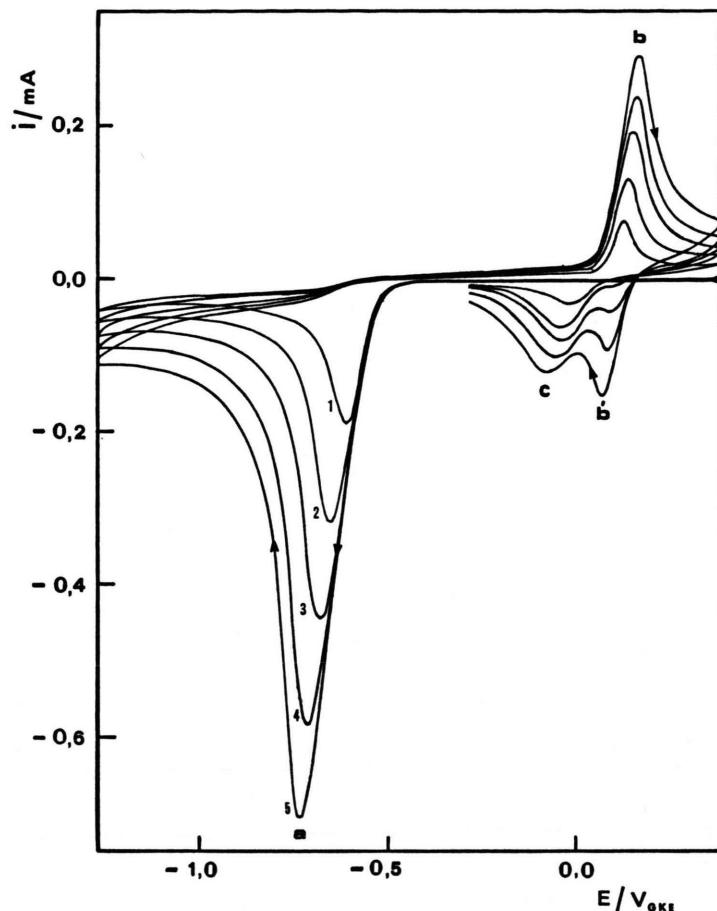
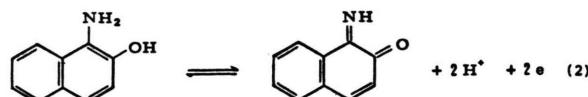
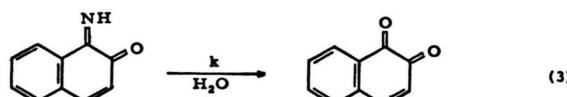


Abb. 1. Cyclovoltammogramme von $1\text{N}2\text{N}$ ($c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) an Graphitelektroden ($E_{\text{eff.}} \approx 0,5 \text{ cm}^2$) bei $\text{pH} = 4$, für folgende Spannungs durchlaufgeschwindigkeiten: 1) 36, 2) 100, 3) 196, 4) 324, 5) 484 mV s^{-1} . Ausgangspotential: + 0,4 V. T = 25 °C.

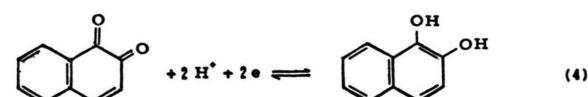
Peaks b und b': Reversible Redox-Reaktion,



nach dem allgemeinen Schema der Imino-Amino-Redoxreaktionen [8]. Das bei der Reaktion (2) sich bildende Chinonimin wird zu dem entsprechenden Chinon [2, 3] hydrolysiert:



Peak c: Reduktion des Chinons zu 1,2-Dihydroxy-naphthalin:



Bei $\text{pH} = 3$ wird die Reaktion (3) schneller, so daß der Peak b' nur bei großen Durchlaufgeschwindigkeiten zu beobachten ist, während in noch saureren Lösungen nur der Peak c vorkommt. Bei $\text{pH} = 5$ wird die Reaktion (3) langsamer, so daß der Peak c nur bei kleinen Durchlaufgeschwindigkeiten existiert, während bei höheren pH-Werten fast ausschließlich die reversible Reaktion (2) stattfindet.

Im Falle von *o*-NPh ist die Hydrolyse des entsprechenden *o*-Benzochinonimins zu *o*-Benzochinon sehr schnell; in sauren Lösungen erscheint bei den untersuchten Durchlaufgeschwindigkeiten ($v = 36$ bis 484 mV s^{-1}) nur der Peak c der Reduktion von *o*-Benzochinon. In Abb. 2 werden die Cyclovoltammogramme von *o*-NPh und von *o*-Aminophenol (*o*-APh) bei $\text{pH} = 4$ angegeben. Der Peak c' ist auf die Rückoxidation des im Peak c entstehenden Brenzkatechins zu *o*-Benzochinon zurückzuführen. Tatsächlich sind die Peaks c und c' mit denjenigen

eines Voltammogramms des Brenzkatechins beim gleichen pH-Wert identisch.

Erst in Lösungen von *o*-NPh mit pH > 7 erscheint auch der reversible Peak b' der Rückreduktion von *o*-Benzochinonimin zu *o*-Aminophenol.

Im Gegensatz zu *o*-Benzochinonimin ist die Kinetik der Hydrolyse von *p*-Benzochinonimin sehr langsam, wie es sich aus den Voltammogrammen von *p*-NPh und *p*-APh (Abb. 3) ergibt. Hier herrscht die reversible Reaktion *p*-Benzochinonimins-*p*-Aminophenols vor. Nur in stark sauren Lösungen (pH = 1) und bei kleinen Durchlaufgeschwindigkeiten tritt auch der Peak c der Reduktion von *p*-Benzochinon auf (Abb. 4).

Aus dem Cyclovoltammogramm von *p*-Benz-

chinon selbst bei pH = 1 ergibt sich, daß der Peak der Rückoxidation des entstehenden Hydrochinons mit dem Peak b der Abb. 4 identisch ist; aus diesem Grund erscheint hier kein separater Peak für die Rückoxidation des Hydrochinons, im Gegensatz zu *o*-NPh (Abb. 2).

Das Auftreten des Peaks c' in den Cyclovoltammogrammen von *o*-NPh und *o*-APh (Abb. 2) bestätigt die Annahme, daß die Produkte der Hydrolyse der Chinonimine Chinone und nicht Hydroxylaminophenole sind, wie dies von einigen Forschern angenommen wurde [9].

Die Erscheinung der zwei Reduktionspeaks (b' und c) im Falle von 1N2N (Abb. 1) ermöglicht die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der

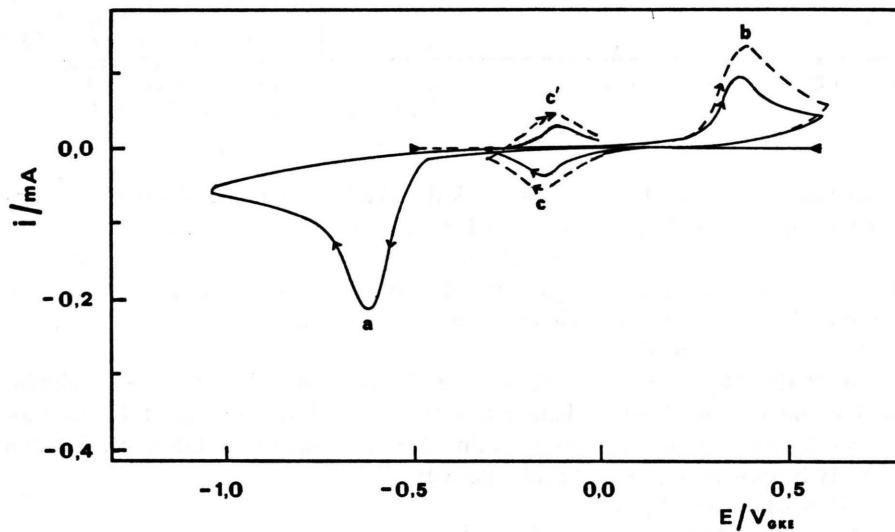


Abb. 2. Cyclovoltammogramme ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$) von *o*-NPh und *o*-APh (gestrichelte Linie), $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, an Graphitelektroden ($E_{\text{eff.}} \approx 0,5 \text{ cm}^2$) bei pH = 4. T = 25 °C.

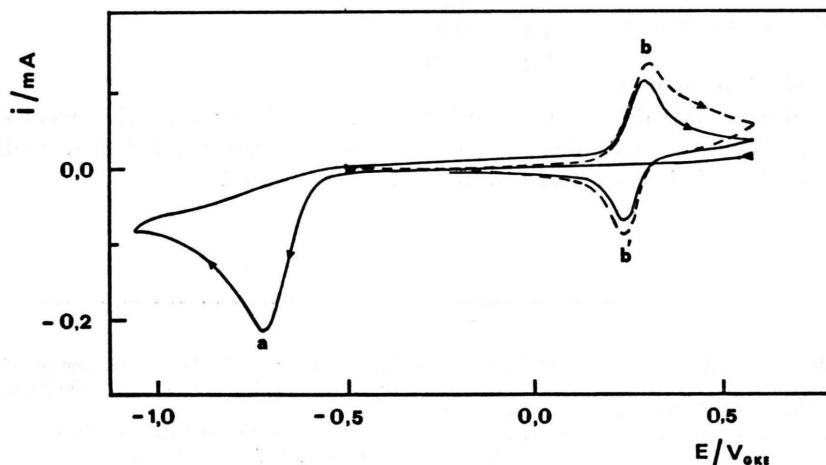


Abb. 3. Cyclovoltammogramme ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$) von *p*-NPh und *p*-APh (gestrichelte Linie), $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, an Graphitelektroden ($E_{\text{eff.}} \approx 0,5 \text{ cm}^2$) bei pH = 4. T = 25 °C.

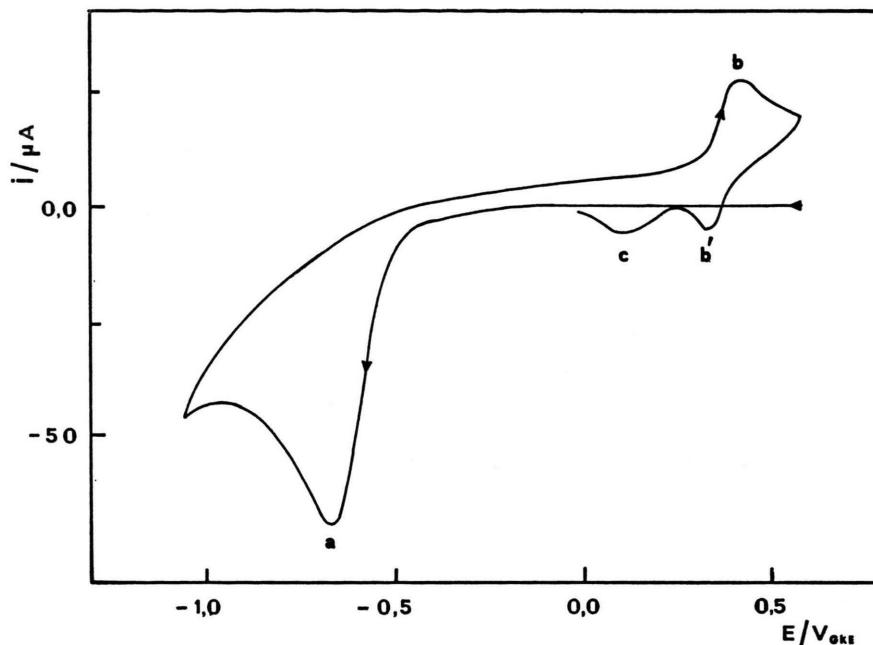


Abb. 4. Cyclovoltammogramm ($v = 40 \text{ mV s}^{-1}$) von *p*-NPh ($c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) an Graphitelektroden ($E_{\text{eff.}} \approx 0,5 \text{ cm}^2$) bei $\text{pH} = 1$. $T = 25^\circ\text{C}$.

Hydrolyse von 1,2-Naphthochinonimin zu 1,2-Naphthochinon (Reaktion (3)) mit der Methode der Cyclovoltammetrie.

Die entsprechende Reaktion im Falle von *p*-APh, d.h. die Hydrolyse von *p*-Benzochinonimin zu *p*-Benzochinon, ist als typische Reaktion für den Mechanismus von reversiblen Redox-Reaktionen mit nachgelagerter irreversibler chemischer Reaktion [6] untersucht worden [10–13]. Die Geschwindigkeitskonstante der obigen Hydrolyse ist nur in stark sauren Lösungen (0,1 N H_2SO_4) cyclovoltammetrisch bestimmt worden [12]. Dies stimmt mit unseren experimentellen Befunden überein, nach denen diese Hydrolyse nur in stark sauren Lösungen ($\text{pH} = 1$) stattfindet (Abb. 4).

Aus dem Verhältnis des kathodischen zu dem anodischen Peakstrom i_c/i_a [14] und dem Wert des Parameters $k\tau$ wird auf Grund der Methode von Nicholson und Shain [6] die Geschwindigkeits-

konstante k der Hydrolyse des 1,2-Naphthochinonimins zu 1,2-Naphthochinon (Reaktion (3)) berechnet. Dabei ist τ die erforderliche Zeit für den Spannungsdurchlauf vom Halbstufenpotential ($E_{1/2}$) bis zum Umkehrpotential (E_λ).

Es ergaben sich folgende Werte für die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse des 1,2-Naphthochinonimins bei den entsprechenden pH-Werten (Temp. 25 °C):

pH	$k_{\text{Hydr.}} (\text{s}^{-1})$
3,3	1,8
4,1	0,75
5,2	0,13

Obige Werte sind als Mittelwerte bei verschiedenen Spannungsdurchlaufgeschwindigkeiten und Konzentrationen ermittelt worden.

-
- [1] E. Theodoridou und D. Jannakoudakis, *Z. Naturforsch.* **36b**, 840 (1981).
 [2] A. Weissberger und B. W. Rossiter, *Physical Methods of Chemistry, Part II A*, S. 560, J. Wiley & Sons, New York 1975.
 [3] A. J. Bard, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Vol. XIII, S. 638, M. Dekker, New York 1980.
 [4] E. Theodoridou, J. O. Besenhard und H. P. Fritz, *J. Electroanal. Chem.* **122**, 67 (1981).

- [5] E. Theodoridou, J. O. Besenhard und H. P. Fritz, *J. Electroanal. Chem.* **124**, 87 (1981).
- [6] R. S. Nicholson und I. Shain, *Anal. Chem.* **36**, 706 (1964).
- [7] L. Holleck und D. Jannakoudakis, *Z. Naturforsch.* **18b**, 439 (1963).
- [8] R. Glicksman, *J. Electrochem. Soc.* **108**, 1 (1961).
- [9] G. S. Alberts und I. Shain, *Anal. Chem.* **35**, 1859 (1963).
- [10] A. C. Testa und W. H. Reinmuth, *Anal. Chem.* **32**, 1512 (1960).
- [11] C. R. Christensen und F. C. Anson, *Anal. Chem.* **36**, 495 (1964).
- [12] D. Hawley und R. N. Adams, *J. Electroanal. Chem.* **10**, 376 (1965).
- [13] P. A. Malachesky, K. B. Prater, G. Petrie und R. N. Adams, *J. Electroanal. Chem.* **16**, 41 (1968).
- [14] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* **38**, 1406 (1966).