

OSZILLOPolarographisches Verhalten der Ketone in Alkalischen Lösungen

MICHAEL HEYROVSKÝ

Polarographisches Institut an der Tschechoslowakischen Akademie
der Wissenschaften in Praha

Ketony mající na α -uhlíku vodíkové atomy vykazují v roztocích alkalických louhů na křivce $dE/dt = f_1(E)$ katodický zářez o hodnotě Q 0,2.

Bei der Polarisation der Quecksilbertropfelektrode mittels Wechselstrom in Lösungen alkalischer Hydroxyde weisen die rein aliphatischen gesättigten Ketone in Konzentrationen der Ordnung 10^{-4} M, je nach ihrer Adsorptivität, nur Kapazitätseffekte auf. Der an die Ketogruppe gebundene aromatische Kern bringt in die oszillopolarographische Ableitungskurve zu den Kapazitätseinschnitten noch elektrolytische Einschnitte zu [1].

Falls die Konzentrationen der Ketone auf 10^{-3} M bis 10^{-1} M erhöht werden, entsteht auf der Ableitungskurve ein neuer Einschnitt. Dieser wurde von J. Heyrovský [2] bei Aceton beobachtet. Da dieses Verhalten für alle Ketoverbindungen, die in α -Stellung zur CO-Gruppe Wasserstoffatome enthalten, charakteristisch ist, wurde die Reaktion näher untersucht.

Experimenteller Teil

Oszillopolarographische Messungen wurden mit dem Polaroskop P 576 und mit einem universalen polarographischen Oszillographen P-4F durchgeführt. Als polarisierbare Elektrode wurde die tropfende und strömende Quecksilberelektrode und der hängende Quecksilbertropfen nach J. Vogel verwendet. Zur Verfolgung der polarographischen Kurven diente der Polarograph V 301 und der Polarograph Yanagimoto PA 101.

Als Grundelektrolyt wurden wässrige und wässrig-äthanolische Lösungen von KOH und NaOH der Reinheit p. a. benutzt. Die Ketoverbindungen wurden durch Destillation gereinigt; Aceton zweimal mit Kaliumpermanganat destilliert.

Ergebnisse und Diskussion

Aceton bildet auf der $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve einen irreversiblen kathodischen Einschnitt von Q -Wert etwa 0,2. Das Erscheinen dieses Einschnittes hängt von der Konzentration der Lauge folgendermassen ab: In einer 0,1 M Lauge ist der Einschnitt von der Konzentration des Acetons 0,2 M; in 1 M Lauge von $5 \cdot 10^{-2}$ M (Abb. 1) und in 5 M Lauge von $2 \cdot 10^{-2}$ M messbar. Mit Erhöhung der Konzentration des Acetons wird der Einschnitt tiefer; in 1 M Lauge und 0,25 M Aceton entsteht neben dem ersten ein positiverer kleiner Einschnitt von Q etwa 0,1. Dabei erscheinen auch Ausbuchtungen der Kurve wegen Veränderung der Differentialkapazität. Die beiden Einschnitte hängen stark von der Gleichstromkomponente des polarisierenden Stromes ab. Wenn das Potential der Elektrode den positiven Grenzwert, d. h. die elektrolytische Auflösung des Quecksilbers unter

der Bildung von Quecksilber(II)oxyd, nicht erreicht, verschwinden die Einschnitte (Abb. 2). Diese Wirkung ist nur in konzentrierteren alkalischen Lösungen zu beobachten; im neutralen oder sauren Milieu kommen diese positiven kathodischen Einschnitte nicht vor.

Völlig analog ist das Verhalten der höheren Acetonhomologe: es wurden Methyläthylketon, Diäthylketon, Methylisopropylketon, Methyl-*n*-hexylketon und Methyl-*n*-onylketon untersucht. Alle geben in alkoholischen Laugen positive kathodische Ein-

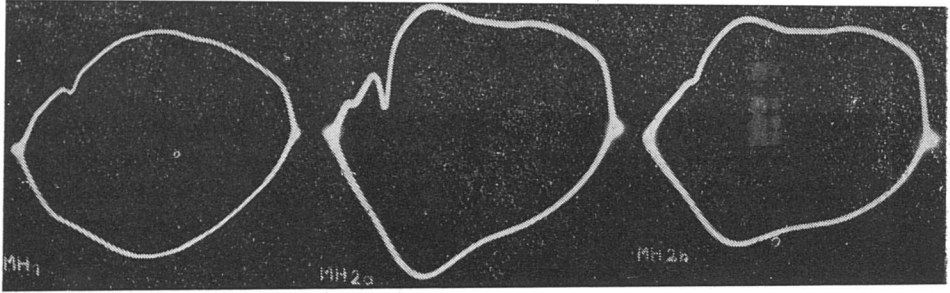


Abb. 1. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve von 0,1 M-Aceton in 1 M-KOH. — Abb. 2. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve von 0,25 M Aceton in 1 M-KOH. a) die Elektrode ist polarisiert im ganzen Potentialbereich; b) das Potential der Elektrode erreicht nicht völlig den positiven Grenzwert.

schnitte von Q 0,2 und 0,1, die mit dem positiven Grenzpotential verbunden sind; bei den grösseren Molekülen der Ketone ist hier die Kapazitätswirkung viel stärker als bei Aceton ausgeprägt.

Dieselben Einschnitte erscheinen auf der Kurve von Cyclopentanon und Cyclohexanon (Abb. 3), Diacetonalkohol (Abb. 4), Mesityloxyd und Phenylacetone in beinahe denselben Konzentrationsverhältnissen wie bei Aceton. In der Reihe Acetophenon (Abb. 5),

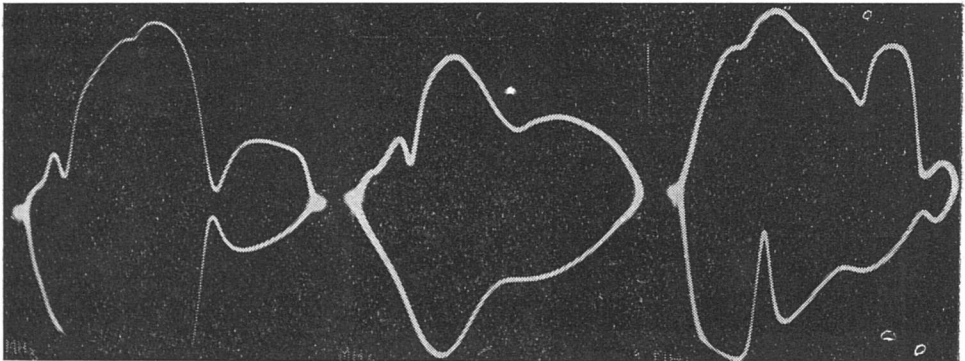


Abb. 3. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve von $5 \cdot 10^{-2}$ M Cyclohexanon in 1 M-KOH. — Abb. 4. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve von $5 \cdot 10^{-2}$ M Diacetonalkohol in 1 M-KOH. — Abb. 5. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve von $1 \cdot 10^{-3}$ M Acetophenon in 1 M-KOH.

Propiophenon, Butyrophenon sind in millinormalen Lösungen neben grossen elektrolitischen und Kapazitätseinschnitten auch die positiven kathodischen Einschnitte sichtbar, die mit dem positiven Grenzpotential zusammenhängen.

Auch verschiedene Ketosäuren, wie Brenztraubensäure (Abb. 6), Phenylbrenztraubensäure und Lävulinsäure geben neben anderen auch die für die Ketogruppe charakteristischen Einschnitte.

Acetylaceton als Diketon unterscheidet sich von den Monoketonen verschieden in dem Sinne, dass in einer Lösung schon in der Konzentration $5 \cdot 10^{-4}$ M in 1 M-KOH zwei gleiche gut messbare Einschnitte von Q -Werten 0,27 und 0,49 entstehen (Abb. 7). Das Vorkommen beider Einschnitte ist wieder durch das Erreichen des positiven Grenzpotentials bedingt.

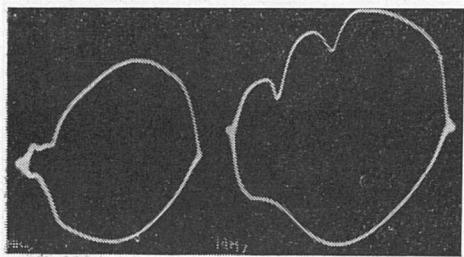


Abb. 6. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve von $5 \cdot 10^{-2}$ M Brenztraubensäure in 1 M-KOH. (Das negative Grenzpotential ist durch Reduktion der Brenztraubensäure gegeben.) —
Abb. 7. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve von $1 \cdot 10^{-3}$ M Acetylaceton in 1 M-KOH.

Mit Phenylisopropylketon, Benzaldehyd, Benzophenon, Phenylglyoxalsäure, Malonsäure und Äthylacetat konnten die typischen Einschnitte in keinem Konzentrationsverhältnis beobachtet werden.

Neben Ketonen bilden auch einige Amide (Harnstoff, Acetamid, Urethan) in der alkalischen Lösung auf der Ableitungskurve irreversible kathodische Einschnitte, die auch von dem positiven Grenzpotential abhängen. Dagegen weist Acetonitril auf der Ableitungskurve in Kalilauge keine Wirkung auf.

Auf den polarographischen Kurven aller dieser Verbindungen erscheinen in alkalischen Lösungen anodische Stufen bei etwa $-0,2$ V (GKE). Andere polarographische Messungen [3] erklären diese Stufen bei positiven Potentialen durch das Auflösen des Quecksilbers unter Bildung einer Organoquecksilberverbindung. Diese Hypothese wird dadurch gestützt, dass mit einer vibrierenden Platinelektrode die Ketoverbindungen in Alkalilauge weder polarographische noch oszillopolarographische Effekte zeigen.

Der Merkurierung unterliegen die Ketone in ihrer enolischen Form [4], die mit der Keto-Form in alkalischen Lösungen im Gleichgewicht steht. Die Gleichgewichtskonzentration der Enol-Form steigt mit steigendem pH der Grundlösung, liegt aber immer im Gebiete von Prozenten und Bruchteilen der Prozenten der analytischen Konzentration. Dadurch wird die scheinbare kleine Empfindlichkeit der polarographischen Reaktion erklärt.

Bei der Polarisation der Elektrode durch Wechselstrom ist auf der Ableitungskurve die anodische Bildung der Organoquecksilberverbindungen nicht zu beobachten, weil sie sich zu nahe dem positiven Grenzpotential abspielt, bei dem sich das Quecksilber auflöst. In der folgenden kathodischen Phase wird das Quecksilber aus den Produkten der anodischen Merkurierung wieder reduziert.

Versuche mit dem Kalousek-Umschalter und mit dem hängenden Tropfen zeigen, dass das bei den Potentialen der anodischen Stufe entstandene Produkt reversibel reduziert wird. Es handelt sich hier wahrscheinlich um einfache Quecksilberverbindungen

mit der Gruppe $[-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{Hg}]^+$. Falls man aber die Elektrode zu noch positiveren

Potentialen polarisiert, entstehen auf ihrer Oberfläche unter der Wirkung von Quecksilber (II)hydroxyd, bzw. -oxyd. Verbindungen, in denen das Quecksilber fester gehalten wird,

voraussichtlich in der Gruppe $\begin{array}{c} | \\ \text{—C—C—Hg—O—} \\ || \quad | \\ \text{O} \end{array}$. Die Reduktion dieser Bindungen

verläuft dann irreversibel, bei negativeren Potentialen. Diese Reduktion entspricht den Einschnitten auf den oszillpolarographischen Ableitungskurven. Die Einschnitte entstehen bei verschiedenen Substanzen bei demselben Potential, was auf Reduktion derselben funktionellen Gruppe hinweist.

Wegen geringer Empfindlichkeit ist die beschriebene oszillpolarographische Reaktion zur quantitativen Bestimmung (mit der Ausnahme der β -Diketone) nicht geeignet. Sie könnte aber vielleicht als konstitutioneller Beweis für die Ketogruppe mit Wasserstoffatomen am α -Kohlenstoffatom dienen, gleich wie es für die chemische Reaktion dieser organischen Substanzen mit der alkoholischen Lösung von Quecksilber(II)chlorid und Natriumethoxyd vorgeschlagen wurde [5].

Herrn Dr. O. Exner bin ich für die Darstellung zahlreicher Verbindungen und für wertvolle Diskussionen verbunden; Herrn Dr. P. Zuman gebührt mein Dank für die Überlassung einiger Ketoderivate.

Zusammenfassung

Ketoverbindungen, die am α -C-Atom Wasserstoffatome enthalten, bieten in alkalischen Lösungen einen kathodischen Einschnitt auf der $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve vom Q 0,2. Dieser Einschnitt hängt mit der Bildung einer Organoquecksilberverbindung zusammen.

ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КЕТОНОВ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

МИХАЕЛ ГЕЙРОВСКИ

Полярграфический институт Чехословацкой академии наук в Праге

Кетоны, имеющие на α -углероде водородные атомы, дают в растворах едких щелочей на кривой $dE/dt = f_1(E)$ катодный зубец со значением Q 0,2.

LITERATUR

1. Molnár L., *Dissertation*, Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Bratislava 1959. — 2. Heyrovský J., *Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom*, Abhandl. Deutsch. Akad. der Wiss. zu Berlin, Berlin 1959. — 3. Heyrovský M., bisher nicht veröffentlicht. — 4. Rochow E. G., Hurd D. T., Lewis R. N., *The Chemistry of Organometallic Compounds*, New York 1957, 112. — 5. Connor R., van Campen J. H., *J. Am. Chem. Soc.* 58, 1131 (1936).

Dr. Michael Heyrovský, Praha 1, Vlašská 9, Polarografický ústav ČSAV.

Diskussionsbeiträge

P. Zuman ist der Meinung, dass es sich wahrscheinlich bei der Reaktion der Amide mit dem Quecksilber um eine Bildung von Chelatverbindungen handelt.

M. Heyrovský ergänzt, dass beim Verfolgen des Mechanismus der oszillpolarographischen Elektroreduktionen bei extrem positiven oder negativen Potentialen immer noch eine andere polarographische Methode herangezogen werden muss.