

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS  
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

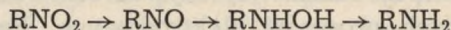
Zofia ZYCHIEWICZ-ZAJDEL

**Badanie mechanizmów redukcji polarograficznej związków nitrowych  
w ciekłym amoniaku azotanu litu cykliczną metodą  
voltamperometryczną**

**Исследование механизмов полярографического восстановления  
нитросоединений в жидком аммиаке нитрата лития циклическим  
вольтамперметрическим методом**

**Die Untersuchung von Mechanismen der polarographischen  
Reduktion von Nitroverbindungen im flüssigen  $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$   
mittels zyklischer voltamperometrischer Methode**

Redukcją związków nitrowych, zwłaszcza aromatycznych, zajmowano się dużo i od dawna. Klasyczny schemat elektroredukcji tych związków na dużych elektrodach podał Haber [1]:



Okazało się jednak, że mechanizmu polarograficznej redukcji związków nitrowych nie można tłumaczyć przy pomocy schematu Habera. Polarograficzny potencjał półfali redukcji związków nitrozowych jest bowiem zawsze bardziej dodatni niż odpowiednich związków nitrowych, redukcja więc nie może zatrzymać się na tym pośrednim stopniu. Shikata, który szeregiem prac [2] zapoczątkował badania nad redukcją związków nitrowych na kroplowej elektrodzie rtęciowej oraz wielu jego kontynuatorów proponują różne schematy redukcji, często niezgodne nawet dla tych samych związków. Rozbieżności w koncepcjach badaczy wypływają przede wszystkim z różnic w badanych konkretnie związkach oraz z różnic w stosowanych roztworach podstawowych, a zwłaszcza ich pH.

W literaturze spotykane są procesy polarograficznej redukcji grupy

nitrowej: cztero-, sześć-, trój- i pięcio-elektronowe (pomiar  $n$  daje często wartości ułamkowe), proste i rozgałęzione, zawierające stadia jedno- i kilkuelektronowe, odwracalne i nieodwracalne. Jako końcowy produkt reakcji polarograficznej jest przyjmowana najczęściej pochodna hydroksyloaminowa i aminowa lub hydrazowa, azowa czy azoksy, czasem iminochinon, a jako produkt pośredni: anion Hollečka i układ chinoidowy. Słuszność poszczególnych schematów redukcji jest udowodniania różnymi metodami: polarograficzną, kulometryczną, woltamperometryczną, oscylopolarograficzną, na drodze preparatywnej elektrolizy potencjostatycznej, metodami spektroskopowymi i kinetycznymi.

Wniknięcie w mechanizm redukcji polarograficznej związków organicznych jest trudne, gdyż reakcje elektrodowe przebiegają często wielostopniowo z wytwarzaniem przejściowych, nietrwałych związków, dysponujących różnymi możliwościami reakcyjnymi. Warunki doświadczeń wpływają w sposób decydujący na możliwość przebiegu reakcji wtórnych, dlatego rezultatów, otrzymanych po zastosowaniu wymienionych metod, nie można przenosić bez zastrzeżeń na teren polarografii. Do badania mechanizmu redukcji, a zwłaszcza odwracalności i ilości elektronów w polarografii organicznej nie można też stosować metod graficznych ze względu na zwykłą w tej dziedzinie nieodwracalność i wieloelektronowość procesów.

#### METODA PRACY I APARATURA

Do badania mechanizmów procesów polarograficznych związków nitrowych zastosowałam cykliczną metodę woltamperometryczną, ponieważ jest ona najbardziej zbliżona do polarografii klasycznej. Szczególnie korzystnym jest fakt, że można jej używać zarówno do odwracalnych, jak i nieodwracalnych procesów elektrodowych. Bardzo często wykorzystywałam też własności związków powierzchniowo-aktywnych.

Metoda woltamperometryczna polega na cyklicznym polaryzowaniu elektrody stacjonarnej (najczęściej rtęciowej) stopniowo wzrastającym, a następnie malejącym potencjałem ujemnym. Otrzymany wykres zależności natężenia prądu od potencjału, tzw. woltamperogram, ilustruje zjawiska zachodzące w warstewce roztworu przylegającej bezpośrednio do elektrody. Podczas wzrostu potencjału ujemnego następuje redukcja depolaryzatora, natężenie prądu rośnie, pojawia się maksimum katodowe (spadek prądu po maksimum jest wywołany wyczerpaniem się depolaryzatora w tej warstewce). Zmiana kierunku polaryzacji powoduje utlenianie wytworzonych produktów, aktywnych polarograficznie, które nie zdążyły oddalić się od elektrody czy zdezaktywować we wtórnych reakcjach — na woltamperogramie pojawia się minimum anodowe.

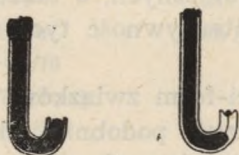
Wysokość ekstremów jest miarą stężenia substancji reagującej, a położenie ich na osi potencjału określa tę substancję jakościowo. Ilość, kształt, wzajemne położenie ekstremów, kolejność ich pojawiania się w poszczególnych cyklach, wpływ na nie substancji powierzchniowo-aktywnych rzucają światło na mechanizm reakcji polarograficznej, a zwłaszcza na jej odwracalność oraz istnienie reakcji wtórnych. Kryterium odwracalności reakcji stanowi w tej metodzie symetria maksimum i minimum oraz powtarzalność obrazu w kolejnych cyklach.

Aby bardziej wiarygodne było przenoszenie wyników z jednej metody na teren drugiej, stosowałam szybkość narastania przykładowego napięcia taką samą, jak w klasycznej polarografii, tzn. 0,32 V/min. Szybkość ta była poza tym dla mnie najwygodniejsza, gdyż umożliwiała używanie do pomiarów polarograficznych i woltamperometrycznych tego samego zwykłego polarografu ze wstecznym biegiem V 301, zamiast skomplikowanego generatora napięć trójkątnych i oscylografu, które dają na elektrodach kąpiących bardzo podobne do woltamperometrycznych wykresy zależności  $i$ - $V$  [3, 4, 5].

Charakter jakościowy potrzebnych pomiarów nie narzucał konieczności wyboru do ich wykonywania precyzyjnych elektrod Kemuli i Kublika [6] lub Kowalskiego [7] typu „wiszącej kropli”, dlatego ograniczyłam się do stosowania dwóch elektrod typu czeskiego:

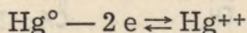
1) wolna powierzchnia rtęci w zgiętej cienkiej rurce,

2) kropelka rtęci spoczywa w zagłębieniu wąskiej wygiętej rurki; w zagłębieniu tym znajduje się koniec wtopionego drucika platynowego, zapewniającego kontakt elektryczny z rtęcią wypełniającą dłuższe ramię rurki; dla zachowania jednakowych wymiarów kropelek rtęci, otrzymywałam je z jednej kroplącej kapilary, tej samej, której używałam jako katody do pomiarów polarograficznych ( $t = 2,5$  sek.,  $m = 3,26$  mg Hg/sek. w temp.  $+18^{\circ}\text{C}$  przy  $h_{\text{Hg}} = 70$  cm w amoniakacie azotanu litu — dalej skrót: AAL).



Ryc. 1. Elektrody stacjonarne używane w woltamperometrii

W charakterze elektrody porównawczej stosowałam anodę wewnętrzną rtęciową. Jest ona w AAL elektrodą odwracalną i działa zgodnie z równaniem:



Sądzić o tym można z wyników otrzymanych po zastosowaniu jej w AAL przez autorkę [8—12], w ciekłym amoniaku przez Laitinen a [13], w ciekłych amoniakatach przez Hubickiego i współprac. [14], Vecchiego [15], Leonarda i Sellersa [16], Curtiego i Locchiego [17, 18] oraz w wodnych roztworach amoniakalnych przez Nymana i Johnsona [19].

Na wszystkich cytowanych polarogramach i woltamperogramach (o ile specjalnie nie zaznaczam) krzywe rozpoczynają się od 0 V i stosowana jest polaryzacja katodowa. Przy pełnej czułości galwanometru 1 cm na wykresie odpowiada 0,036  $\mu$ A.

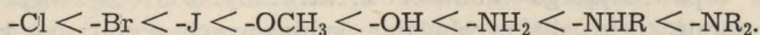
#### ODCZYNNIKI

Jako rozpuszczalnik i roztwór podstawowy w polarografii i woltamperometrii stosowałam AAL, którego preparatykę i własności opisałam w poprzednich pracach [8—12].

Badane związki nitrowe pochodziły z różnych źródeł. Oczyszczałam je przez krystalizację, sublimację lub destylację oraz sprawdzałam ich punkty topnienia czy wrzenia.

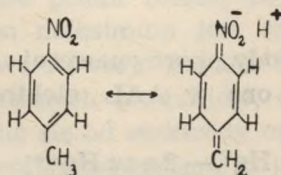
#### WYNIKI I Dyskusja

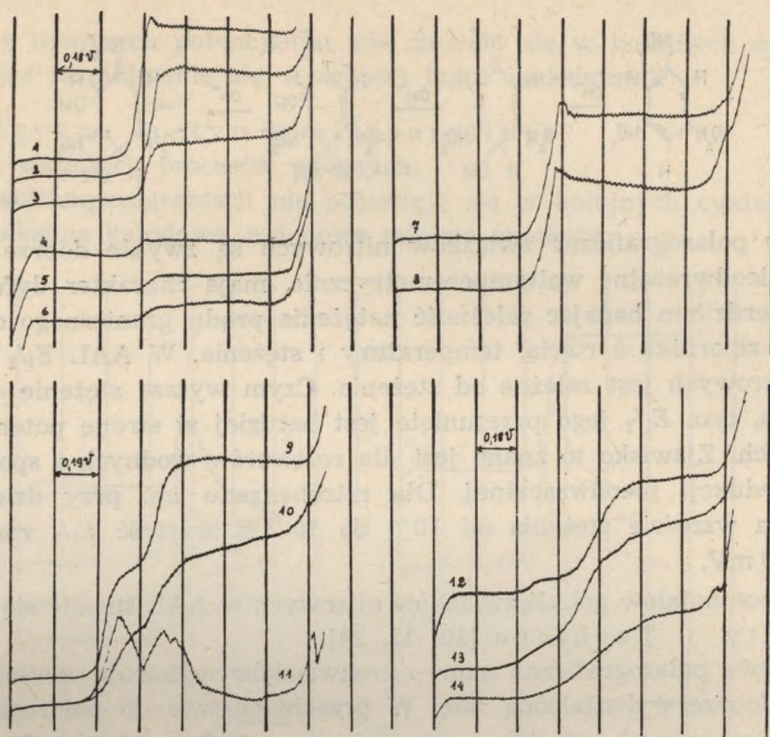
Większość związków nitrowych jest w AAL dobrze rozpuszczalna i trwała. Roztwory ich są bezbarwne, żółte lub pomarańczowe; pogłębienie barwy zależy od podstawnika i następuje w kierunku:



Niektóre związki nitrowe ulegają pod wpływem AAL przemianom, które można tłumaczyć tworzeniem form aci, analogicznie jak w alkalicznych roztworach wodnych [20—23]: mianowicie obserwuje się pojawianie i pogłębienie barwy żółtej do czerwonej oraz równoczesne zmniejszanie się prądów granicznych, a także zmiany w kształcie krzywych polarograficznych. Intensywność tych zmian rośnie wraz ze stężeniem i czasem.

Powstawanie w AAL aci-form związków aromatycznych, takich jak nitrotoluen, można tłumaczyć, podobnie jak dla związków alifatycznych w alkalicznych roztworach wodnych, odszczepianiem protonu:





Ryc. 2. Alkaliczna izomeria aromatycznych związków nitrowych

Nitrotolueny ( $c \leq 1.10^{-3}$  m)m— (1)  $s = 1/50$  (4)  $s = 1/50$ o— (2)  $s = 1/50$  (5)  $s = 1/50$ p— (3)  $s = 1/50$  (6)  $s = 1/20$ o-nitrotoluen, ( $c > 1.10^{-2}$  m)(7) od razu,  $s = 1/1000$ (8) po 2 h,  $s = 1/1000$ 

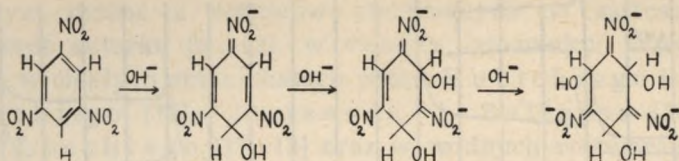
2,4-dwunitoluen

( $c < 5.10^{-3}$  m)(11) polarogram po 2 h  
roztwór żółty,  $s = 1/70$ (12) polarogram po 7 dobach  
roztwór brązowy,  $s = 1/70$ (13) krzywa pochodna, po 7 dobach  
roztwór brązowy,  $s = 1/5$ 

sym - trójnitrobenzen

( $c < 5.10^{-3}$  m)(14) od razu,  $s = 1/50$ (15) po 2 dobach,  $s = 1/30$ (16) po 7 dobach,  $s = 1/30$ 

Można też założyć przyłączenie grup  $\text{NH}_2^-$ , funkcjonalnych analogów  $\text{OH}^-$  z roztworów wodnych. Holleček i Perret [23] bowiem przyjmują dla symetrycznego trójnitrobenzenu, w którym stwierdzili istnienie aci-grup, przekształcenie polegające na przyłączeniu w roztworach wodnych grup  $\text{OH}^-$ :



Fale polarograficzne związków nitrowych są zwykle dobrze wyrażone, nieodwracalne woltamperometrycznie, mają charakter dyfuzyjny, co stwierdziłam badając zależność natężenia prądu granicznego od wysokości zbiornika z rtęcią, temperatury i stężenia. W AAL  $E_{1/2}$  związków nitrowych jest zależne od stężenia. Czym wyższe stężenie depolaryzatora, tym  $E_{1/2}$  jego przesunięte jest bardziej w stronę potencjałów ujemnych. Zjawisko to znane jest dla roztworów wodnych i spotykane przy redukcji nieodwracalnej. Dla nitrobenzenu np. przy dziesięciokrotnym wzroście stężenia od  $10^{-4}$  do  $10^{-3}$  m wartość  $E_{1/2}$  zmieniała się o 40 mV.

Do potencjałów półfali związków nitrowych w AAL stosuje się reguła Shikaty i Tachiego [10, 12, 24].

Krzywe polarograficzne mono-nitrozwiązków wykazują zawsze tylko jedną, dobrze wykształconą falę. W przeciwieństwie do polarogramów, woltamperogramy związków nitrowych w AAL wykazywały różne kształty w zależności od badanego związku, cyklu woltamperometrycznego i zakresu potencjałów oraz obecności związków powierzchniowo-aktywnych, co wpływało z różnorodności mechanizmów redukcji polarograficznej, zachodzącej w danych warunkach.

#### A) TYPY WOLTAMPEROGRAMÓW

Analizując kształt woltamperogramów związków nitrowych wyróżniłam na tej podstawie dwa główne typy redukcji polarograficznej związków nitrowych w AAL, z których każdy rozpada się na dwie podgrupy oraz trzeci typ — niejednolity, do którego należą związki o różnych mechanizmach redukcji w AAL.

Gałąź katodowa pierwszego cyklu, odpowiadająca formalnie polarogramowi, zawiera oczywiście zawsze tyle maksimum, ile fal posiada odpowiedni polarogram.

#### Typ I

Brak wtórnych procesów przy potencjałach bardziej ujemnych niż potencjał pierwotnej redukcji nitrozwiązków.

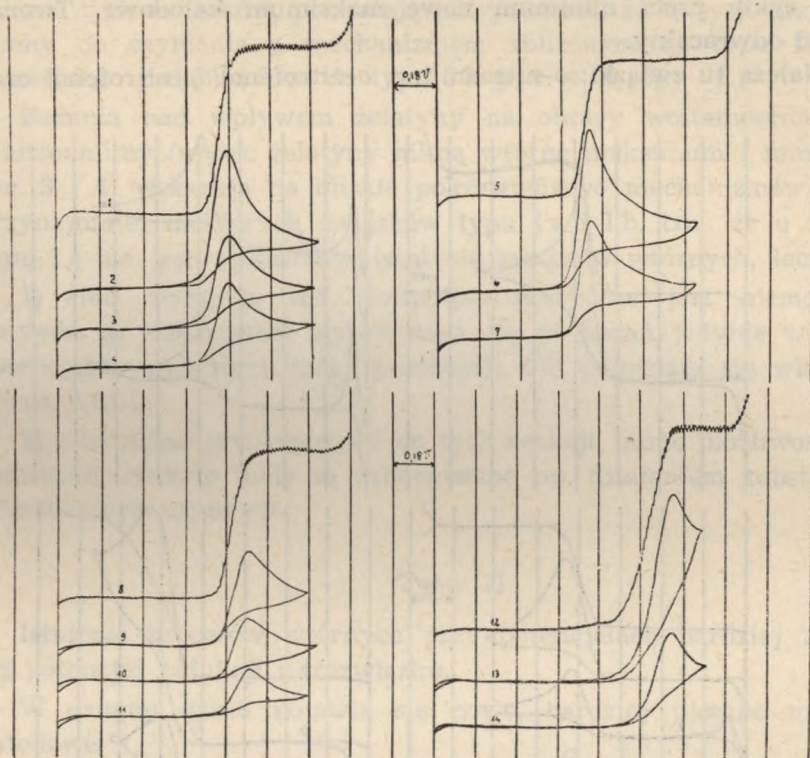
Obraz woltamperometryczny, poczynając od pierwotnego maksimum

w stronę ujemnych potencjałów, nie zmienia się w kolejnych cyklach (pomijając zmniejszanie się wysokości tegoż maksimum).

Podgrupa Ia (typ *p*-nitroaniliny)

Brak wszelkich procesów wtórnych.

Na woltamperogramach nie pojawiają się w kolejnych cyklach ani nowe maksima katodowe, ani nowe minima anodowe.



Ryc. 3. Przykłady związków nitrowych redukujących się wg typu Ia

*p*-nitroanilina

( $c = 1.10 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ )

- 1) pol.,  $s = 1/40$
- 2) wolt., I cykl,  $s = 1/40$
- 3) wolt., II cykl,  $s = 1/40$
- 4) wolt., III cykl,  $s = 1/40$

*o*-nitroanilina + żelatyna

( $c = 1.10 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ )

- 5) pol.,  $s = 1/40$
- 6) wolt., I cykl,  $s = 1/40$
- 7) wolt., II cykl,  $s = 1/40$

nitrometan

( $c = 5.10 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ )

- 8) pol.,  $s = 1/200$
- 9) wolt., I cykl,  $s = 1/500$
- 10) wolt., II cykl,  $s = 1/500$
- 11) wolt., III cykl,  $s = 1/500$

kwasy pikrynowy

( $c < 5.10 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ )

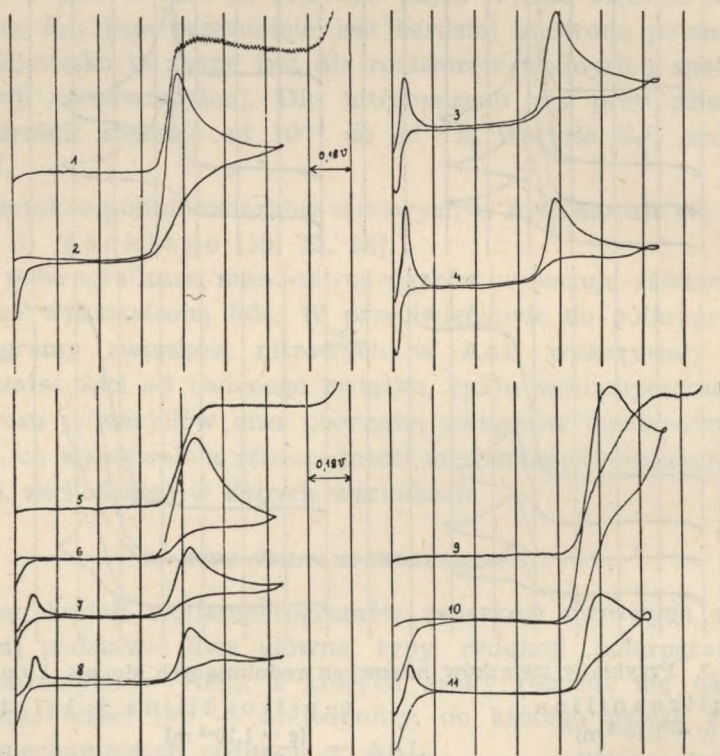
- 12) pol.,  $s = 1/150$
- 13) wolt., I cykl,  $s = 1/300$
- 14) wolt., II cykl,  $s = 1/300$

Należą tu związki: *p*-nitroanilina, kwas pikrynowy, nitrometan, nitropropan, *o*-nitroanilina + żelatyna, a w pewnych warunkach także *o*-dwunitrobenzen i 2,4-dwunitrofenol (ryc. 3).

#### Podgrupa Ib (typ *o*-nitroaniliny)

Istnienie procesów wtórnych w pobliżu 0 potencjałów. Na woltamperogramie pojawia się w pierwszym cyklu minimum anodowe, a w drugim cyklu prócz minimum nowe maksimum katodowe. Tworzą one układ odwracalny.

Należą tu związki: *o*-nitroanilina, *o*-nitrofenol, *p*-nitrofenol oraz for-



Ryc. 4. Przykłady związków nitrowych redukujących się wg typu Ib  
*o*-nitroanilina ( $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ )

1) pol.,  $s = 1/300$

2) wolt., I cykl,  $s = 1/300$

3) wolt., II cykl,  $s = 1/300$

4) wolt., III cykl,  $s = 1/300$

*o*-nitrofenol

5) pol.,  $s = 1/500$

6) wolt., I cykl,  $s = 1/500$

7) wolt., II cykl,  $s = 1/500$

8) wolt., III cykl,  $s = 1/500$

*p*-nitrofenol

9) pol.,  $s = 1/150$

10) wolt., I cykl,  $s = 1/200$

11) wolt., II cykl,  $s = 1/200$



malnie (zgodnie z podaną ogólną charakterystyką) także *m*-nitrofenol i niektóre związki należące do typu II w roztworach bardzo rozcieńczonych lub zawierających duże ilości żelatyny, jak np. *m*-nitroanilina, nitrobenzen. Wyniki szczegółowszych badań nad *m*-nitrofenolem i *m*-nitroaniliną (zmiana obrazów woltamperometrycznych po dodaniu żelatyny do roztworu, kształt i usytuowanie maksimum i minimum, wysokość fali izomerów *m* w porównaniu z *p* i *o*), a także budowa chemiczna tych związków, pozwalają przypuszczać, że w tych przypadkach mamy do czynienia z mechanizmem zbliżonym do typu IIa mimo formalnego podobieństwa do typu Ib (ryc. 4, 5, 6).

Badania nad wpływem żelatyny na obrazy woltamperometryczne *o*-nitroaniliny (wobec żelatyny nikną wtórne maksimum i minimum — ryc. 3 i 4) wskazują na bliskie pokrewieństwo mechanizmów redukcji przynajmniej niektórych związków typu Ia i Ib, tzn., że u związków typu Ia nie jest wykluczone istnienie procesów wtórnych, lecz:

1) albo wykrycie ich woltamperometryczne jest niemożliwe ze względu na konieczność ograniczenia się do badań jedynie w obszarze potencjałów ujemnych (przy potencjale 0 V pojawiają się własne ekstrema AAL),

2) albo mimo predyspozycji do tych reakcji, mimo możliwości strukturalnych, reakcje takie są zahamowane np. działaniem substancji powierzchniowo-czynnych.

## Typ II

Istnienie procesów wtórnych przy potencjałach bardziej ujemnych niż potencjał redukcji nitrozwiązku.

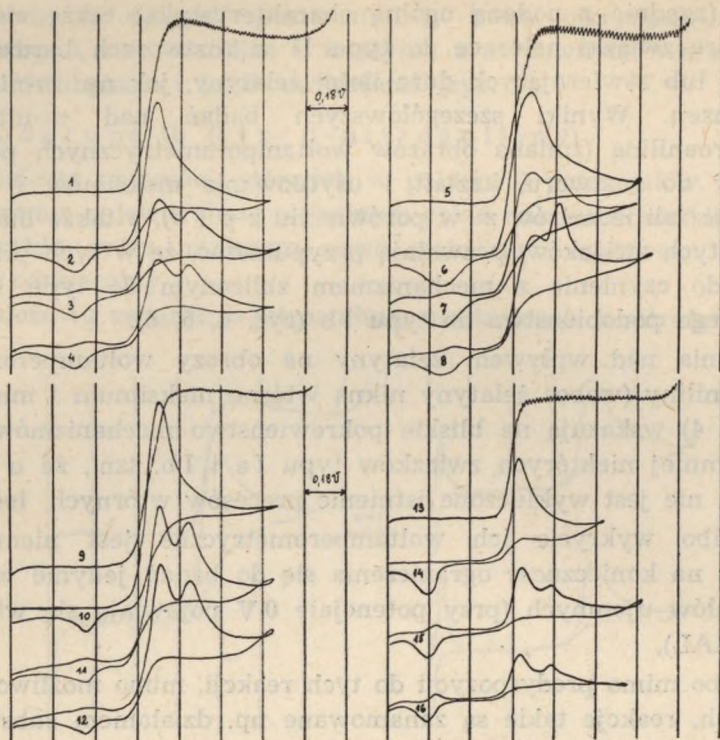
W drugim cyklu pojawia się nowe, bardziej ujemne maksimum katodowe.

### Podgrupa IIa (typ *m*-nitroaniliny)

Woltamperogram w pierwszym cyklu posiada jedno minimum anodowe, a w drugim wykazuje prócz niego wtórne doń, bardzo płaskie maksimum katodowe.

Należy tu większość związków nitrowych, np.: nitrobenzen, *m*-nitrobenzoesowy kwas, *m*-nitrotoluen, *o*-nitrotoluen, *p*-nitrotoluen, 5-nitrotoluidyna, *m*-nitroanilina, *p*-nitrobromobenzen, *o*-nitrodwumetyloanilina, *p*-nitroacetanilid.

Wydaje się, że według pierwszej części schematu redukcji tych związków redukują się także *m*-nitrofenol i związki tej grupy w roztworach albo rozcieńczonych, albo wobec dużej ilości żelatyny (ryc. 5, 6).



Ryc. 5. Przykłady związków nitrowych redukujących się wg typu IIa  
nitrobenzen,  $s = 1/200$   $m$ -nitrobenzoesowy kwas,

$s = 1/150$

- 1) pol.
- 2) wolt., I cykl
- 3) wolt., II cykl
- 4) wolt., III cykl

- 5) pol.
- 6) wolt., I cykl
- 7) wolt., II cykl
- 8) wolt., III cykl

$m$ -nitrotoluen,  $s = 1/100$

$m$ -nitroanilina,  $s = 1/200$

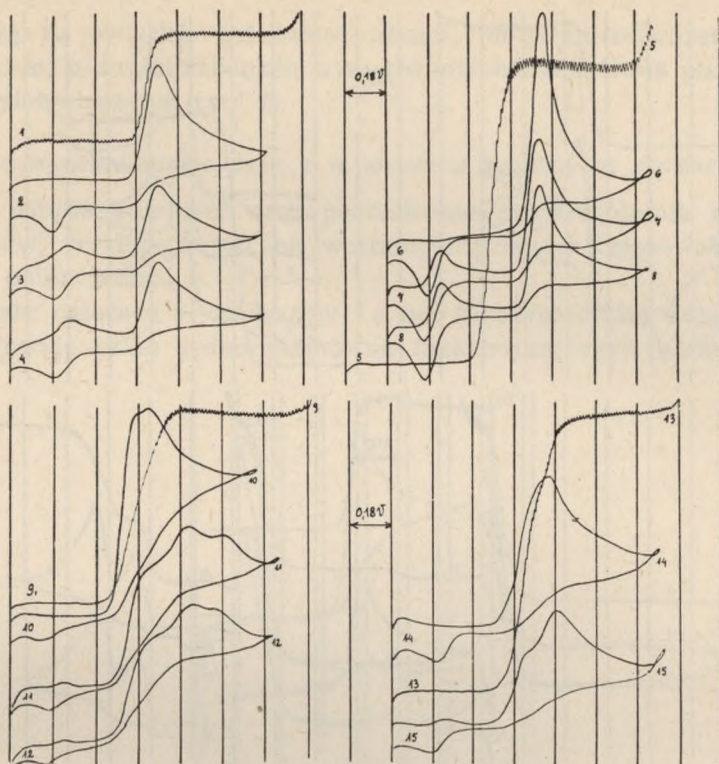
- 9) pol.
- 10) wolt., I cykl
- 11) wolt., II cykl
- 12) wolt., III cykl

- 13) pol.
- 14) wolt., I cykl
- 15) wolt., II cykl
- 16) wolt., III cykl

### Podgrupa II b

Poza wierzchołkami, charakteryzującymi typ II a, pojawiają się w drugim cyklu dodatkowe minima lub maksima, z tym że ilość ich i rozmieszczenie nie wykazują jednolitości.

Należą tu:  $o$ -nitrobenzoesowy kwas,  $p$ -nitrobenzoesowy kwas,  $p$ -nitrochlorobenzen,  $o$ -nitrochlorobenzen, 3-nitrotoluidyna, 2,4-dwunitrotoluen (ryc. 7).



Ryc. 6. Przykłady związków nitrowych redukujących się tylko częściowo według typu IIa

*m*-nitroanilina + żelatyna

( $c = 1 \cdot 10^{-3}$  m,  $s = 1/40$ )

- 1) pol.
- 2) wolt., I cykl
- 3) wolt., II cykl
- 4) wolt., III cykl

*m*-nitrofenol

- 5) pol.,  $s = 1/100$
- 6) wolt., I cykl,  $s = 1/150$
- 7) wolt., II cykl,  $s = 1/150$
- 8) wolt., III cykl,  $s = 1/150$

*p*-nitrobenzoesowy kwas

- 9) pol.,  $s = 1/150$
- 10) wolt., I cykl,  $s = 1/100$
- 11) wolt., II cykl,  $s = 1/100$
- 12) wolt., III cykl,  $s = 1/100$

*p*-nitroacetanilid

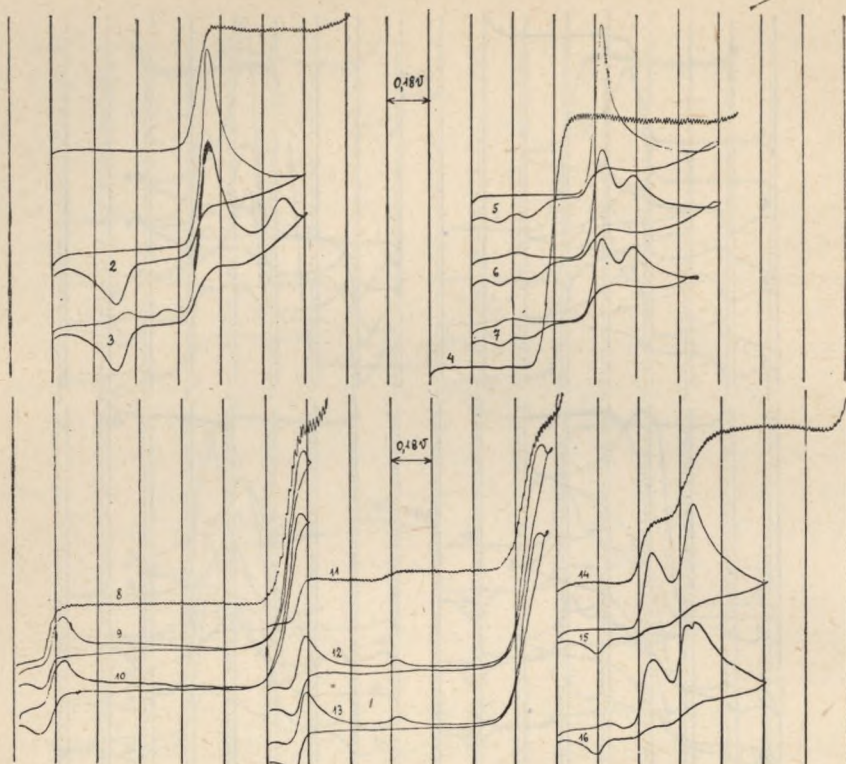
( $c = 1 \cdot 10^{-3}$  m,  $s = 1/50$ )

- 13) pol.
- 14) wolt., I cykl
- 15) wolt., II cykl

### Typ III

Różne mechanizmy.

Nie jest to określony typ mechanizmu redukcji. Należą tu związki, mające jako wspólną cechę jedynie zmienność obrazów polarograficznych i woltamperometrycznych w czasie, z tym że ta zmienność jest



Ryc. 7. Przykłady związków nitrowych redukujących się wg typu IIb

3-nitrotoluidyna

( $c \leq 5 \cdot 10^{-3}$  m)

- 1) pol.  $s = 1/200$
- 2) wolt., I cykl,  $s = 1/100$
- 3) wolt., II cykl,  $s = 1/100$

o-nitrobenzoowy kwas

- 4) pol.  $s = 1/200$
- 5) wolt., I cykl,  $s = 1/300$
- 6) wolt., II cykl,  $s = 1/300$
- 7) wolt., III cykl,  $s = 1/300$

Przykłady związków nitrowych redukujących się wg typu III

p-dwunitrobenzen

$s = 1/100$

- 8) pol.
- 9) wolt., I cykl
- 10) wolt., II cykl  
(po 1 dniu)

$s = 1/100$

- 11) pol.
- 12) wolt., I cykl
- 13) wolt., II cykl  
(po 3 dniach)

$s = 1/50$

- 14) pol.
- 15) wolt., I cykl
- 16) wolt., II cykl  
(po 3 miesiącach)

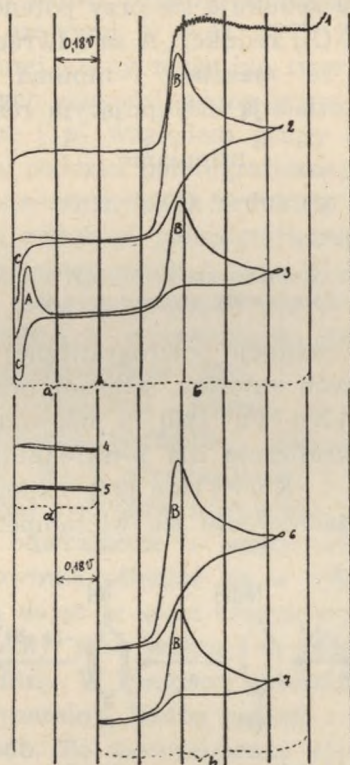
wynikiem zmian zachodzących w mechanizmie redukcji, gdyż nie ogranicza się jedynie np. do zmniejszania się wysokości maksimów i minimów, czy też zlewania się fal i maksimów oraz minimów, jak to w poprzednich grupach także występowało (np. dla nitrotoluenu), ale objawia się powstawaniem nowych fal czy ekstremów albo ich zanikiem oraz różnym usytuowaniem i kształtem.

Należą tu związki: 2,4-dwunitrofenol, *m*-dwunitrobenzen, *o*-dwunitrobenzen, *p*-dwunitrobenzen, sym-trójnitrobenzen, kwas pikrolonowy, nitrofenylohydrazyna (ryc. 7).

#### B) WOLTAMPEROGRAMY TYPU I W RÓŻNYCH ZAKRESACH POTENCJAŁÓW

Aby ustalić kolejność oraz pochodzenie poszczególnych maksimów i minimów, występujących na woltamperogramach, stosowałam różne zakresy potencjałów.

Związki należące do podgrupy Ia np. (*p*-nitroanilina) dają na woltamperogramie tylko jedno pierwotne maksimum, czyli wykazują cał-



Ryc. 8. Woltamperogramy typu Ib w różnych zakresach potencjału *o*-nitroanilina ( $c = 5.10^{-3} \text{ m}$ ,  $s = 1/300$ )

- |                      |  |
|----------------------|--|
| 1) polarogram        |  |
| 2) woltamp., I cykl  | od 0,00 V do $-1,26 \text{ V}$ (zakres ab)           |
| 3) woltamp., II cykl |  |
| 4) woltamp., I cykl  | od 0,00 V do $-0,36$ (zakres a)                      |
| 5) woltamp., II cykl |  |
| 6) woltamp., I cykl  | od $-0,36 \text{ V}$ do $-1,26 \text{ V}$ (zakres b) |
| 7) woltamp., II cykl |  |

kowitą nieodwracalność redukcji i brak wszelkich reakcji wtórnych, tak że wykonanie dla nich woltamperogramów w różnych zakresach potencjału nie miałyby oczywiście sensu.

Na woltamperogramach związków, należących do podgrupy I b, występują wtórne maksima i minima, a więc celowym było wykonanie pomiarów przy ograniczeniu potencjałów (ryc. 8).

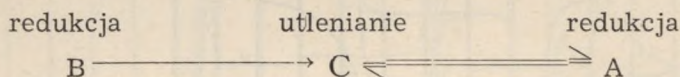
Pozwoliły one ustalić, że:

1) redukcja polarograficzna grupy nitrowej zachodzi jednostopniowo i nieodwracalnie przy potencjale maksimum B do związku, który woltamperometrycznie utlenia się przy potencjale minimum C;

2) produkt utlenienia redukuje się przy potencjale maksimum A;

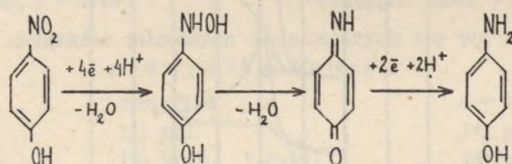
3) reakcje utlenienia C i redukcji A są odwracalne względem siebie.

Fakty te świadczą, że maksima i minima woltamperometryczne związków typu I b odpowiadają następującym reakcjom:



C) PROPONOWANY MECHANIZM REDUKCJI POLAROGRAFICZNEJ ZWIĄZKÓW TYPU I W AAL

Spośród schematów redukcji polarograficznej związków nitrowych, podawanych przez różnych autorów, schemat przytoczony dla czterech związków przez Kolthoffa [25], a udowodniony woltamperometrycznie i oscylopolarograficznie dla *p*-nitroaniliny w roztworze 0,1 n KOH przez Kemulę i Kublika [26], najlepiej odpowiada stwierdzonemu przeze mnie zachowaniu się woltamperometrycznemu związków typu I b:



Jest to schemat, zakładający tworzenie się przejściowo form chinoidowych, a więc możliwy do przyjęcia jedynie dla związków, których budowa chemiczna nie stawia po temu przeszkód sterycznych, czyli dla *o*- i *p*-izomerów aminowych i hydroksylowych. Jedynie takie właśnie związki należą według mojej klasyfikacji do tej grupy. Jest to ważny argument, przemawiający za przyjęciem tego schematu dla reakcji polarograficznych wymienionych związków w AAL.

Innym argumentem jest fakt niedawania przez zmetylowaną *o*-nitroanilinę obrazu charakterystycznego dla typu I b w przeciwieństwie do

samej *o*-nitroaniliny. Zmetylowanie *o*-nitroaniliny odbiera jej możliwość tworzenia chinoiminy.

Rozważania na temat produktu redukcji polarograficznej związków typu I prowadzą do wniosku, w dużej mierze popierających wysuniętą hipotezę. Można bowiem teoretycznie wykluczyć możliwość powstawania innych połączeń, a więc związków nitrozo-, azoksy-, azo-, hydrazo- czy anionu Hollečka.

W omawianym przypadku należy jeszcze dodać (jako argument przemawiający za wykluczeniem połączeń azowych jako produktów redukcji polarograficznej, a za przyjęciem występowania form chinoidowych) wyniki moich badań polarograficznych i woltamperometrycznych nad związkami azowymi w AAL [27]. Ze związków nitrowych należących do omawianej grupy mogą się tworzyć jedynie takie połączenia azowe, w których niepodstawione grupy  $-OH$  i  $-NH_2$  są umieszczone w położeniu *o*- i *p*- względem grupy azowej, a tego rodzaju związki azowe ulegają podczas polarograficznej redukcji w AAL rozpadowi na aminę i chinoiminę, które redukują się w końcu do aminy.

Sześćcio-elektronową redukcję polarograficzną typu I w przeciwieństwie do cztero-elektronowej redukcji typu II potwierdza fakt występowania wyższych fal polarograficznych dla *o*- i *p*-nitroaniliny w porównaniu z *m*-nitroaniliną o identycznych stężeniach, co zgadza się z uzyskanymi woltamperogramami [28].

Jeden fakt nie przemawia jednak za przyjęciem schematu Kolthoffa dla procesów redukcji i utleniania w AAL pierwszej grupy związków. Otóż, jeżeli przyjmujemy, że końcowym produktem redukcji polarograficznej związków nitrowych tego typu jest pochodna aminowa, powstająca odwracalnie z połączenia iminochinonowego, to odpowiednia amina powinna utleniać się w cyklu woltamperometrycznym do iminochinonu, dając te same charakterystyczne maksima i minima, które obserwujemy jako wtórne w drugim cyklu woltamperometrycznym *o*-nitroaniliny. W tym celu przebadalam *o*- i *p*-aminofenole oraz *o*- i *p*-fenylenodwuaminy. Żadna jednak z amin nie zachowała się w przewidywany sposób. To nieoczekiwane zjawisko można by starać się wytłumaczyć różnicą w formie, jaka widocznie zachodzi między dodawaną a tworzącą się aminą, dezaktywacją dodawanej aminy przez roztwór, rodzajem asocjacji, ewentualnie założyć istnienie dodatkowego pośredniego stadium, w którym występuje produkt, dający się szybko i odwracalnie utleniać.

Możliwość hamowania przez roztwór reakcji utleniania aminy do chinoiminy potwierdza fakt niewystępowania wtórnego maksimum i minimum w roztworze *o*-nitroaniliny, zawierającym żelatynę (ryc. 5 i 6). Tę samą możliwość potwierdza zupełna nieodwracalność procesu wolt-

amperometrycznego związków zaliczonych do grupy Ia (ryc. 5) — związków, które posiadają teoretycznie takie same skłonności do tworzenia form chinoidowych, a przede wszystkim *p*-nitroaniliny — związku podawanego przez różnych autorów jako typowy przykład połączenia redukującego się poprzez chinoiminę [25-a, 26, 29].

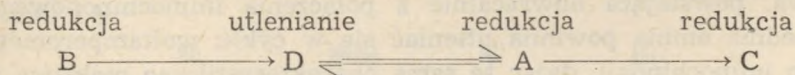
#### D) WOLTAMPEROGRAMY TYPU II W RÓŻNYCH ZAKRESACH POTENCJAŁU

Aby ustalić kolejność oraz pochodzenie poszczególnych maksimów i minimów, występujących na woltamperogramach typu IIa, wykonałam serię woltamperogramów nitrobenzenu w różnych zakresach potencjału oraz porównałam je z woltamperogramami przypuszczalnych produktów redukcji nitrobenzenu samych oraz w mieszaninie z nitrobenzenem.

Wyniki przytoczonych pomiarów woltamperometrycznych nitrobenzenu w AAL, wykonane w różnych zakresach potencjału (ryc. 9), pozwoliły ustalić, że:

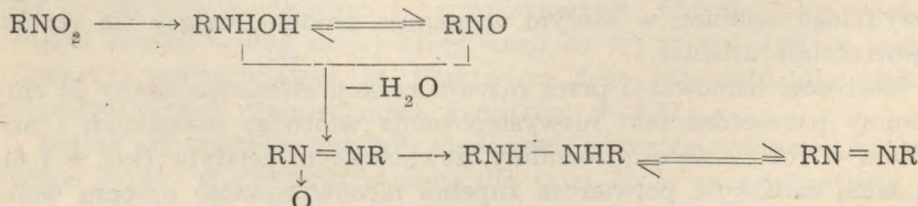
- 1) redukcja polarograficzna grupy nitrowej zachodzi nieodwracalnie i jednostopniowo przy potencjale maksimum B do związku, który może utleniać się przy potencjale minimum D;
- 2) powstały związek ulega chemicznej reakcji w roztworze, a ślady jego redukują się, dając bardzo płaskie maksimum A;
- 3) produkt tej chemicznej reakcji redukuje się, dając maksimum C;
- 4) utlenianie przy potencjale minimum D i redukcja przy potencjale maksimum A są odwracalne.

Wymienione fakty świadczą, że reakcje woltamperometryczne typu II przebiegają według schematu:

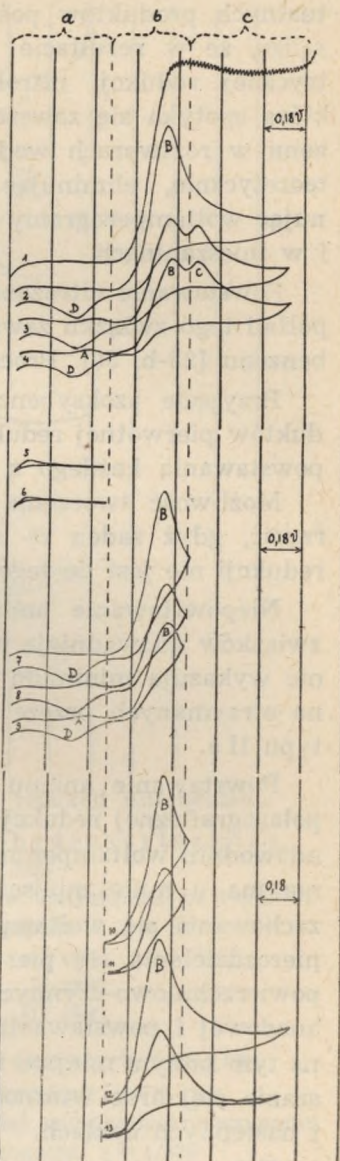


#### E) PROPONOWANY MECHANIZM REAKCJI WOLTAMPEROMETRYCZNYCH ZWIĄZKÓW TYPU II

Ze wszystkich spotkanych w literaturze schematów redukcji nitrobenzenu, jedynie najczęściej przyjmowany w roztworach wodnych schemat alkalicznej redukcji wydał mi się zgodny z przytoczonym woltamperometrycznym zachowaniem się nitrobenzenu w AAL:







Ryc. 9. Woltamperogramy typu IIa w różnych zakresach potencjału

nitrobenzen,  $s = 1/200$

- 1) polarogram
- 2) wolt., I cykl od 0,00 V do  $-1,26$  V (zakres abc)
- 3) wolt., II cykl
- 4) wolt., III cykl
- 5) wolt., I cykl od 0,00 V do  $-0,43$  V (zakres a)
- 6) wolt., II cykl
- 7) wolt., I cykl od 0,00 V do  $-0,77$  V (zakres ab)
- 8) wolt., II cykl
- 9) wolt., III cykl
- 10) wolt., I cykl od  $-0,43$  V do  $-0,77$  V (zakres b)
- 11) wolt., II cykl
- 12) wolt., I cykl od  $-0,43$  V do  $-1,26$  V (zakres bc)
- 13) wolt., II cykl

W dalszej części pracy starałam się sprawdzić słuszność tego schematu przez porównanie woltamperogramów nitrobenzenu z woltamperogramami przypuszczalnych produktów jego redukcji.

### Obecność fenylohydroksyloaminy

Najistotniejszą była kwestia ustalenia końcowego produktu polarograficznej redukcji nitrobenzenu, a następnie kwestia istnienia ewen-

tualnych produktów pośrednich. Na podstawie otrzymanych wyników sądzę, że w rezultacie polarograficznej i pierwotnej woltamperometrycznej redukcji nitrobenzenu w AAL powstaje hydroksyloamina, którą spotyka się zawsze podczas alkalicznej elektroredukcji nitrobenzenu w roztworach wodnych. Twierdzenie to starałam się udowodnić teoretycznie, eliminując inne możliwości oraz praktycznie, porównując woltamperogramy nitrobenzenu i fenylohydroksyloaminy samych i w mieszaninach.

Powstawanie nitrozobenzenu jest wykluczone ze względu na potencjał półfali tego związku zawsze bardziej dodatni niż potencjał półfali nitrobenzenu [25-b, 30]. Proces nie mógłby się zatrzymać na tym stadium.

Przyjęcie azoksybenzenu, azobenzenu i hydrazobenzenu jako produktów pierwotnej redukcji jest niemożliwe ze względu na konieczność powstawania każdego z tych związków z dwóch drobin nitrobenzenu.

Możliwość tworzenia się układów chinoidowych należy także odrzucić, gdyż żaden ze związków, wykazujących ten typ mechanizmu redukcji nie jest do tego zdolny ze względu na budowę chemiczną.

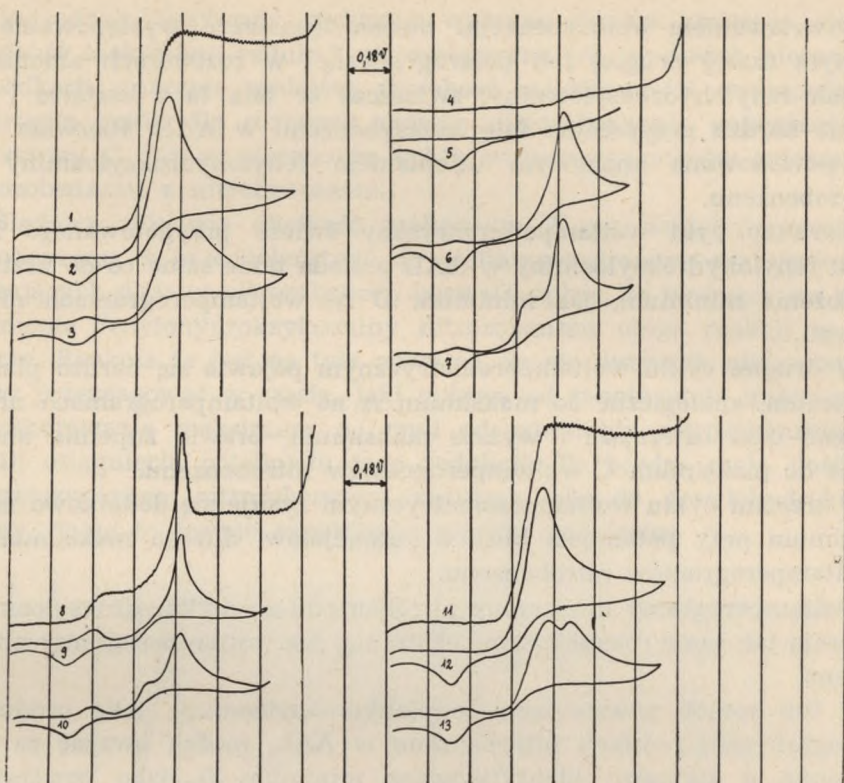
Niepowstawanie aminy w wyniku redukcji polarograficznej tych związków udowadniają woltamperogramy pochodnych aminowych, które nie wykazują minimum anodowego wtórnego utleniania występującego na otrzymanych przeze mnie woltamperogramach związków nitrowych typu II a.

Powstawanie anionu Hollečka [31], którego obecność w czasie polarograficznej redukcji nitrobenzenu w środowisku silnie alkalicznym udowodnili woltamperometrycznie Kemula i Kublik [32] — także nie ma u mnie miejsca z powodu innego niż w przytoczonej pracy zachowania się woltamperometrycznego nitrobenzenu w AAL, a więc nierozdzielania się pierwotnego wierzchołka pod wpływem związków powierzchniowo-czynnych, braku odpowiedniego minimum na gałęzi anodowej i powstawania pierwotnego maksimum w kolejnych cyklach na tym samym miejscu i o tym samym kształcie (pomijając jego zmniejszenie się) oraz wtórność względem niego minimum D w pierwszym i następnych cyklach.

Tak więc jedynym możliwym teoretycznie produktem polarograficznej redukcji nitrobenzenu w AAL jest fenylohydroksyloamina.

Woltamperogramy fenylohydroksyloaminy samej i w mieszaninie z nitrobenzenem w zestawieniu z woltamperogramami nitrobenzenu także potwierdzają to przypuszczenie (ryc. 10).

Polarogramy świeżo przygotowanego roztworu fenylohydroksyloaminy w AAL nie wykazują fali polarograficznej, dopiero po chwili rysują się dwie fale (druga z maksimum — ryc. 10). W roztworach



Ryc. 10. Obecność fenylhydroksyloaminy w toku redukcji nitrobenzenu

nitrobenzen,  
 $s = 1/200$

- 1) polarogram
- 2) wolt., I cykl
- 3) wolt., II cykl

fenylhydroksyloamina,  
 $s = 1/200$

- pomiar natychmiast po wsypaniu
- 4) polarogram
  - 5) wolt., I cykl
  - 6) wolt., II cykl
  - 7) wolt., III cykl

fenylhydroksyloamina,  
 pomiar po 3 godzinach

- 8) polarogram,  $s = 1/200$
- 9) wolt., I cykl,  $s = 1/500$
- 10) wolt., II cykl,  $s = 1/500$

nitrobenzen + fenyl-  
 hydroksyloamina

- pomiar natychmiast po wsypaniu
- 11) polarogram,  $s = 1/200$
  - 12) wolt., I cykl,  $s = 1/200$
  - 13) wolt., II cykl,  $s = 1/200$

wodnych fenylhydroksyloamina redukuje się tylko w środowisku kwaśnym dwuelektronowo do aniliny [33]. Przy  $pH > 6,3$  fenylhydroksyloamina nie daje fali katodowej tylko anodową ( $E_{1/2} = -0,02$  V). W środowisku silnie alkalicznym fenylhydroksyloamina przekształca się w azoksybenzen redukowalny polarograficznie [34].

Powstawaniem azoksybenzenu można tłumaczyć występowanie po pewnym czasie drugiej fali polarograficznej w roztworach amoniakowych fenylohydroksyloaminy, zwłaszcza że fala ta z kształtu i położenia bardzo przypomina falę azoksybenzenu w AAL. Pierwsza fala jest powodowana anodowym utlenianiem fenylohydroksyloaminy do nitrozobenzenu.

Pierwszy cykl woltamperometryczny świeżo przygotowanego roztworu fenylohydroksyloaminy w AAL posiada takie samo co do kształtu i położenia minimum, jak minimum D na woltamperogramach nitrobenzenu.

W drugim cyklu woltamperometrycznym pojawia się bardzo płaskie maksimum, analogiczne do maksimum A na woltamperogramach nitrobenzenu oraz ostrzejsze i wyższe maksimum, prawie zupełnie analogiczne do maksimum C woltamperogramów nitrobenzenu.

W trzecim cyklu woltamperometrycznym rysuje się dodatkowo małe maksimum przy potencjale bliskim potencjałowi dużego maksimum B z woltamperogramów nitrobenzenu.

Woltamperogramy mieszaniny nitrobenzenu z fenylohydroksyloaminą zawierają tak samo rozmieszczone ekstrema, jak woltamperogramy nitrobenzenu.

W ten sposób powstawanie fenylohydroksyloaminy, jako produktu polarograficznej redukcji nitrobenzenu w AAL, można uważać za doowiedzione, a zarazem zidentyfikowane minimum D, jako powstające w wyniku utleniania fenylohydroksyloaminy.

### Obecność nitrozobenzenu

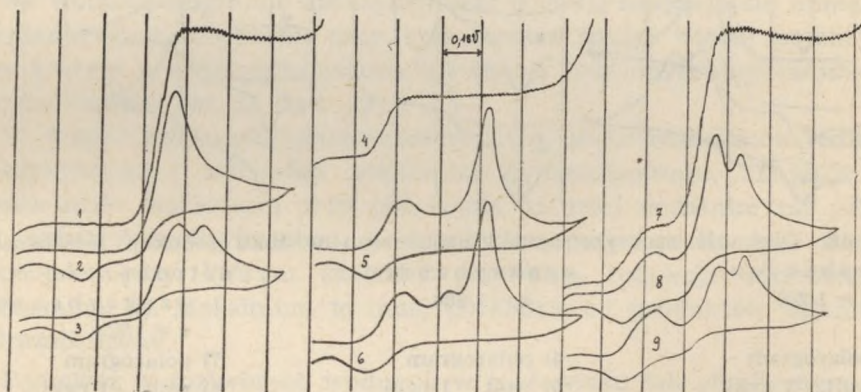
Fenylohydroksyloamina utlenia się do związku, który w drugim cyklu redukuje się przy tym samym prawie potencjale (dając płaskie maksimum A), czyli jest to para reakcji odwracalnych. Własności chemiczne fenylohydroksyloaminy oraz wyniki prac polarograficznych [32, 35, 36] narzucają od razu przypuszczenie, że związkiem tym jest nitrozobenzen. Położenie obserwowanego maksimum w pełni potwierdza to przypuszczenie (ryc. 11).

Polarogram nitrozobenzenu w AAL posiada jedną falę, występującą przy tym właśnie potencjale.

Woltamperogramy nitrozobenzenu samego i w mieszaninie z nitrobenzenem zawierają tak samo rozmieszczone maksima i minima, jak woltamperogramy nitrobenzenu (ryc. 11). Jest to dowód, że w cyklu woltamperometrycznym nitrobenzenu w AAL pojawia się nitrozobenzen, jako produkt utleniania fenylohydroksyloaminy, który redukuje się do niej z powrotem dając maksimum A. Te trzy woltamperometryczne serie

nie są jednak identyczne, wykazują wyraźne różnice: znacznie większą wysokość maksimum redukcji nitrozobenzenu (A) w dwóch pierwszych wypadkach, znacznie mniejszą wysokość maksimum B występującego w drugim cyklu dla roztworu samego nitrozobenzenu, pojawianie się maksimum C już w pierwszym cyklu woltamperogramów mieszaniny nitrozobenzenu z nitrobenzenem.

Śladowa zaledwie wielkość maksimum A na woltamperogramach nitrobenzeny w przeciwieństwie do woltamperogramów roztworów zawierających dodany nitrozobenzen pozwala sądzić, że tworzący się przez utlenienie fenylohydroksyloaminy nitrozobenzen ulega reakcji w roztworze. Reakcja ta jest na tyle powolna, że nie wszystkie nitrozobenzen zdąży przereagować w czasie, jaki upływa od zanotowania minimum D do zanotowania maksimum A, czyli od powstania nitrozobenzenu do chwili osiągnięcia potencjału jego redukcji. Ta bardzo mała ilość nie przereagowanego nitrozobenzenu redukuje się do fenylohydroksyloaminy, dając to ledwie zauważalne płaskie maksimum A.

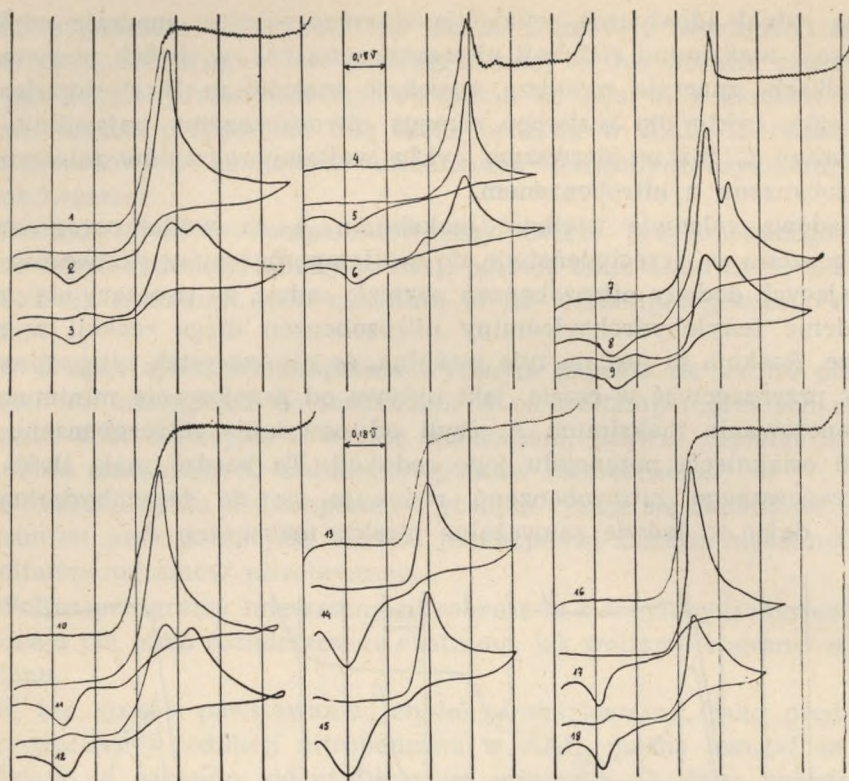


Ryc. 11. Obecność nitrozobenzenu w toku redukcji nitrobenzeny

nitrobenzen $s = 1/200$	nitrozobenzen $s = 1/200$	nitrobenzen + nitrozobenzen $s = 1/200$
1) polarogram	4) polarogram	7) polarogram
2) wolt., I cykl	5) wolt., I cykl	8) wolt., I cykl
3) wolt., II cykl	6) wolt., II cykl	9) wolt., II cykl

### Obecność azoksybenzeny

Reakcja, jakiej ulega tworzący się nitrozobenzen, jest zapewne kondensacją alkaliczną nitrozobenzenu z fenylohydroksyloaminą na azoksybenzen, co zgadza się z ogólnie przyjętym schematem alkalicznej redukcji polarograficznej nitrobenzeny w roztworach wodnych. Obrazy



Ryc. 12. Obecność azoksybenzenu i azobenzenu w toku redukcji nitrobenzenu

nitrobenzen

$s = 1/200$

- 1) polarogram
- 2) wolt., I cykl
- 3) wolt., II cykl

azoksybenzen

$s = 1/200$

- 4) polarogram
- 5) wolt., I cykl
- 6) wolt., II cykl

nitrobenzen +

azoksybenzen  
 $s = 1/200$

- 7) polarogram
- 8) wolt., I cykl
- 9) wolt., II cykl

nitrobenzen

$s = 1/200$

- 10) polarogram
- 11) wolt., I cykl
- 12) wolt., II cykl

azobenzen

$s = 1/10$

- 13) polarogram
- 14) wolt., I cykl
- 15) wolt., II cykl

nitrobenzen +

azobenzen  
 $s = 1/50$

- 16) polarogram
- 17) wolt., I cykl
- 18) wolt., II cykl

woltamperometryczne nitrobenzenu w KOH otrzymane przez Kemulę i Kublika [32], którzy stwierdzili obecność azoksybenzenu jako stadium pośredniego, są jednak odmienne od moich.

Aby udowodnić występowanie reakcji kondensacji, przebadalam polarograficznie i woltamperometrycznie azoksybenzen, co przekonało mnie o słuszności tego przypuszczenia.

Azoksybenzen daje bowiem w ALL fałę polarograficzną i maksimum woltamperometryczne prawie przy potencjale maksimum C. Woltamperogram roztworu, zawierającego nitrobenzen i azoksybenzen, powinien wykazywać maksimum C już w pierwszym cyklu. Tak też właśnie jest (ryc. 12).

### Obecność azo- i hydrazobenzenu

Istotne jest rozwiązanie zagadnienia, jakim reakcjom podczas cykli woltamperometrycznych ulega w AAL azoksybenzen. Z jego budowy i własności chemicznych wynika, że może on redukować się do azobenzenu lub hydrazobenzenu. Ponieważ azobenzen ma potencjał redukcji bardziej dodatni niż azoksybenzen, elektroredukcja nie mogłaby zatrzymać się na tym stadium, a zatem produktem redukcji polarograficznej azoksybenzeny może być jedynie hydrazobenzen (powstaje on w roztworach wodnych w zakresie  $pH$  od 2 do 12 podczas czteroelektronowej redukcji azoksybenzeny [25-c, 37, 38]).

Na woltamperogramie azoksybenzeny w AAL znajduje się minimum utleniania hydrazobenzenu przy tym samym mniej więcej potencjale, przy którym występuje minimum utleniania fenylohydroksyloaminy do nitrozobenzenu, tzn. D (ryc. 12).

W drugim cyklu woltamperometrycznym, prócz maksimum redukcji azoksybenzeny i minimum utleniania hydrazobenzenu, znajduje się jeszcze małe maksimum przy potencjale bardziej dodatnim niż potencjał redukcji azoksybenzeny, a mianowicie przy prawie tym samym potencjale, przy którym zachodzi pierwotna redukcja nitrobenzeny (maksimum B). Maksimum to musi pochodzić od produktów utleniania hydrazobenzenu.

Ponieważ w roztworach wodnych w środowisku tak alkalicznym, jak i kwaśnym azobenzen redukuje się na kroplowej elektrodzie dwuelektronowo odwracalnie do hydrazobenzenu [25-d, 39, 40], przypuszczam, że taka sama reakcja zachodzi też w AAL, a więc, że hydrazobenzen utlenia się przy potencjale minimum D do azobenzenu, a ten redukuje się przy potencjale maksimum B z powrotem do hydrazobenzenu.

Aby to udowodnić, przeprowadziłam porównawcze pomiary polarograficzne i woltamperometryczne azobenzenu. Okazało się, że istotnie daje on woltamperogramy zawierające tak właśnie rozmieszczone maksimum i minimum (ryc. 12).

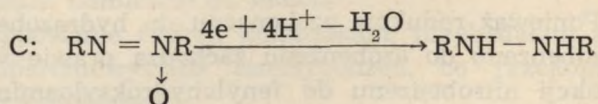
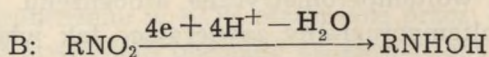
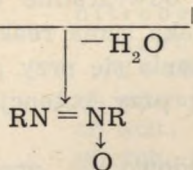
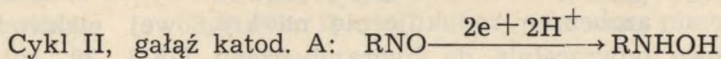
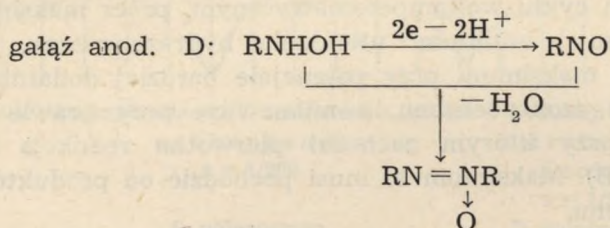
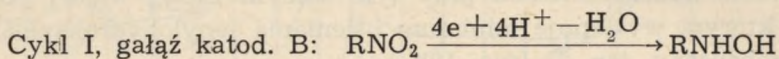
Ponieważ redukcja azobenzenu do hydrazobenzenu i utlenianie hydrazobenzenu do azobenzenu zachodzą prawie ściśle przy potencjałach redukcji nitrobenzeny do fenylohydroksyloaminy i utleniania fenylo-

hydroksyloaminy do nitrozobenzenu, więc wprowadzenie azobenzenu czy hydrazobenzenu do roztworu nitrobenzenu w AAL nie powoduje zmiany w obrazie woltamperometrycznym roztworu, zawierającego tylko nitrobenzen.

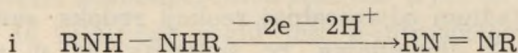
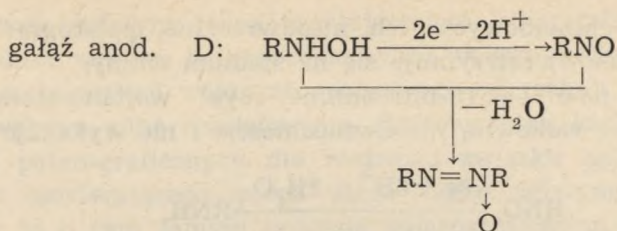
\* \* \*

Teraz można już wyjaśnić podobieństwa i różnice poszczególnych obrazów woltamperometrycznych, zdając sobie sprawę, jakimi reakcjami są wywołane określone maksima i minima woltamperometryczne.

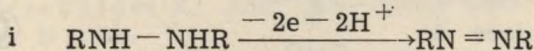
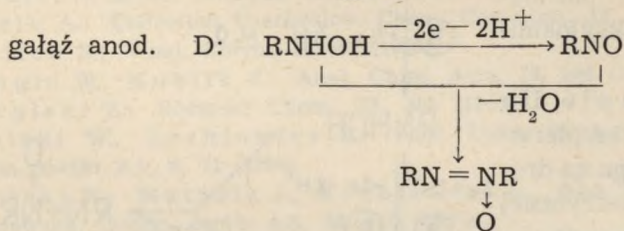
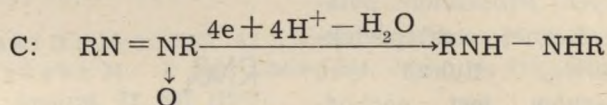
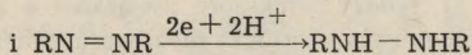
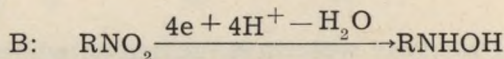
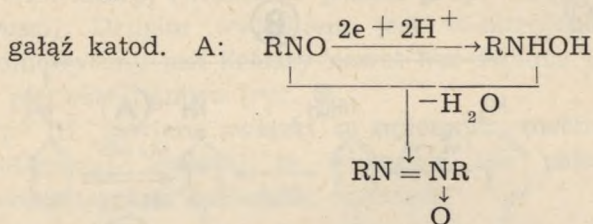
Nitrobenzen redukuje się w AAL nieodwracalnie do fenylhydroksyloaminy (B), która utlenia się odwracalnie do nitrozobenzenu (D). Wytworzony nitrozobenzen kondensuje natychmiast z fenylhydroksyloaminą na azoksybenzen. Ślady nitrozobenzenu, które nie zdążyły ulec tej reakcji, redukują się w drugim cyklu odwracalnie do fenylhydroksyloaminy (A). Powstały azoksybenzen redukuje się nieodwracalnie do hydrazobenzenu (C), który utlenia się odwracalnie do azobenzenu (D). W trzecim cyklu azobenzen redukuje się odwracalnie do hydrazobenzenu (B). Począwszy od trzeciego cyklu w następnych zachodzą te same reakcje.







Cykl III i następne



#### WNIOSKI

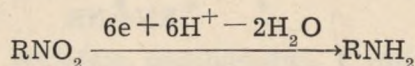
Reasumując przytoczone wyniki cyklicznych badań woltamperometrycznych, można, jak sądzę, stwierdzić, że:

1. Związki nitrowe wykazują w AAL kilka typów mechanizmów redukcji polarograficznej.

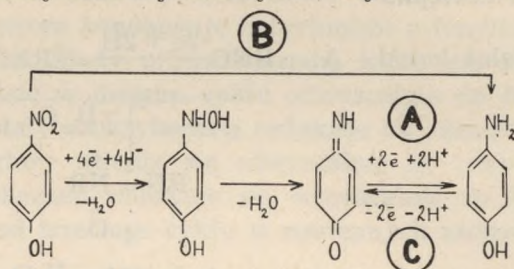
2. Do typu I należą związki, których budowa chemiczna umożliwia

tworzenie form chinoidowych. Ich nieodwracalna, polarograficzna redukcja (6 elektronów) zatrzymuje się na stadium aminy.

W podgrupie Ia (*p*-nitroanilina) cykl woltamperometryczny charakteryzuje się całkowitą nieodwracalnością i nie wykazuje żadnych stadiów pośrednich:



W podgrupie Ib (*o*-nitroanilina) w cyklu woltamperometrycznym występuje stadium odwracalnej reakcji redoks, zawierające prawdopodobnie związek chinoidowy, co świadczy, że w polarograficznej i woltamperometrycznej redukcji mamy do czynienia z następującym schematem reakcji:

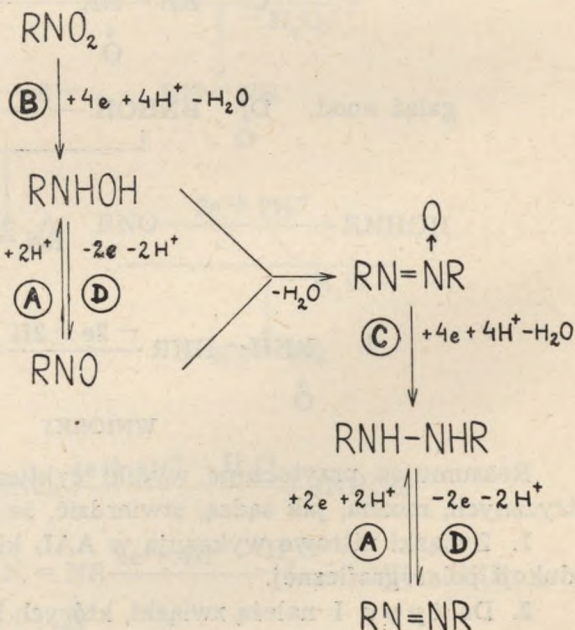


Obecność żelatyny wpływa hamująco na wtórną reakcję utlenienia C.

3. Do typu II należy większość związków z nitrobenzenem na czele. Ich budowa chemiczna wyklucza możliwość tworzenia form chinoidowych. Produktem polarograficznej, czteroelektronowej redukcji tych związków jest pochodna fenylohydroksyloaminowa.

W podgrupie IIa (*m*-nitroanilina) ten pierwszy produkt ulega na drodze woltamperometrycznej reakcjom wg schematu:

Związki, należące do podgrupy IIb (*p*-nitrobenzoesowy kwas), wykazują podczas woltamperometrycznych cykli, prócz podanych dla podgrupy IIa, jeszcze dodatkowe niezidentyfikowane reakcje wtórne.



Obecność żelatyny poza zmniejszeniem odwracalności poszczególnych stadiów wpływa na skrócenie cyklu woltamperometrycznego przez zahamowanie reakcji wtórnych, począwszy od reakcji kondensacji. Podobnie wpływa silne rozcieńczenie. Ponieważ tak kształt, jak i wysokość fal polarograficznych dla roztworu związku nitrowego oraz dla roztworu zawierającego prócz niego także żelatynę są jednakowe, świadczy to o tym samym procesie polarograficznym mimo znacznych różnic w procesach woltamperometrycznych (ryc. 6).

Wyjątkiem od podanych reguł jest *p*-nitroacetanilid, który należy do tej grupy związków, mimo możliwości teoretycznych tworzenia pochodnej chinoidowej (widocznie jednak grupa  $\text{CH}_3\text{CO}$ —przeciwdziała tej możliwości). Drugim wyjątkiem jest *m*-nitrofenol, którego cykl woltamperometryczny jest krótszy nawet bez dodania żelatyny: zawiera tylko trzy pierwsze ogniwa (ryc. 6).

4. Typ III zawiera związki o zmiennym mechanizmie redukcji (*p*-dwunitrobenzen). Związki te wykazują tak polarograficzną, jak i woltamperometryczną zmienność w czasie.

#### PIŚMIENICTWO

1. Haber F., Schmidt C.: Z. physik. Chem., **32**, 271 (1900).
2. Shikata M.: J. Agr. Chem. Soc. Japan, **1**, 533 (1925). Trans. Faraday Soc., **21**, 42, 1378 (1925)  
Shikata M., Hozaki N.: Mem. Coll. Agr. Kyoto Imp. Univ., **17**, 1, 21 (1931).  
Shikata M., Watanabe M.: J. Agr. Chem. Soc. Japan, **4**, 924 (1928).
3. Randles J. E. B.: Analyst, **72**, 301 (1947).
4. Ševčík A.: Collection Czechoslov. Chem. Commun., **13**, 349 (1948).
5. Görlich E.: Wiad. Chem., **10**, 65 (1956).
6. Kemula W., Kublik Z.: Anal. Chim. Acta, **18**, 104 (1958).
7. Kowalski Z.: Roczniki Chem., **35**, 365 (1961).
8. Hubicki W., Zychiewicz Z.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **9**, 71 (1954).
9. Hubicki W., Matysik J., Zychiewicz Z.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **12**, 110 (1957).
10. Zychiewicz-Zajdel Z.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **13**, 79 (1958).
11. Zychiewicz Z.: VI Jubileuszowy Zjazd PTCh, Warszawa 1959.
12. Zychiewicz-Zajdel Z.: Dysertacja doktorska. Katedra Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS, Lublin 1962.
13. Laitinen H. A., Shoemaker C. E.: J. Am. Chem. Soc. **72**, 663 (1950)
14. Hubicki W. i współprac.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **9**, 1 (1954); **10**, 43 (1955); **11**, 40 (1956); **12**, 119 (1957); **13**, 13, 21, 43, 97 (1958).
15. Vecchi E.: Rend. Accad. Nazl. Lincei, **14**, 290 (1953).
16. Leonard G. W., Sellers D. E.: J. Elektrochem. Soc., **102**, 95 (1955).

17. Curti R., Locchi S.: *Anal. Chem.*, **29**, 534 (1957).
18. Curti R., Locchi S.: *Acta de Congresso Lisbona, 1957 I*, Vol. III — 15, 1.
19. Nyman C. J., Johnson R. A.: *Anal. Chem.*, **29**, 483 (1957).
20. Petru F.: *Collection Czechoslov. Chem. Communs.*, **12**, 620 (1947).
21. Miller E. W., Arnold A. P., Astle M. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3971 (1948).
22. De Vries T., Ivett R. W.: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*: **13**, 339 (1941).
23. Hollečková L., Perret G.: *Z. Elektrochem.*, **59**, 114 (1955).
24. Shikata M., Tachi J.: *Collection Czechoslov. Chem. Communs.*, **10**, 363 (1938).
25. Kolthoff I. M., Lingane J. J.: *Polarography*, II Ed., New York 1952, 2, a) s. 748, b) s. 765, c) 766, d) s. 767.
26. Kemula W., Kublik Z.: *Nature*, **182**, 793 (1958).
27. Zychiewicz-Zajdel Z.: *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA*, **XVII**, 8 (1962).
28. Zychiewicz-Zajdel Z.: *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA*, **XVII**, 6 (1962).
29. Meites L. i T.: *Anal. Chem.*, **28**, 108 (1956).
30. Astle M. J., Mc. Connell W. V.: *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 35 (1943).
31. Hollečková L., Exner H. J.: *Sbornik I Mezin. Polarogr. Sjezdu Praha*, **1**, 97 (1951).
32. Kemula W., Kublik Z.: *Roczniki Chem.*, **32**, 941 (1958).
33. Stočesová D.: *Collection Czechoslov. Chem. Communs.*, **14**, 615 (1949).
34. Lester D., Greenberg L. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 496 (1944).
35. Volke J.: *Chem. Zvesti*, **14**, 807 (1960).
36. Vianello E., Mirri A. M., Favero P., Guzman R.: *Ricerca Sci*, **27**, Suppl., 124 (1957).
37. Costa G.: *Ann. Univ. Triest*, **2**, 2223, 115 (1953).
38. Brdička R., Wiesner K.: *Collection Czechoslov. Chem. Communs.*, **12**, 138 (1947).
39. Castor C. R., Seylor J. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1427 (1953).
40. Shikata M., Tachi I.: *Mem. Coll. Agr. Kyoto Imp. Univ.*, **17**, 45 (1931).  
Tachi I.: *Mem. Coll. Agr. Kyoto Imp. Univ.*, **40**, 1, 11 (1937); **42**, 1 (1938).

## РЕЗЮМЕ

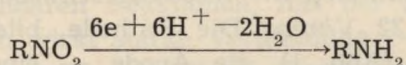
Полярографические процессы нескольких десятков нитросоединений исследовались с помощью вольтамперометрического метода (зависимость между силой тока и напряжением при циклической поляризации стационарного электрода). Скорость изменений прикладываемого напряжения равнялась 0,32 в/мин. Катодом являлся ртутный стационарный электрод (рис. 1), анодом — внутренний ртутный электрод. В качестве растворителя и фона употреблялся жидкий аммиакат нитрата лития [8—12]. Измерения проводились с помощью полярографа Гейровского типа V 301.

Анализ формы вольтамперограмм нитросоединений в различных диапазонах потенциала и их сравнение с вольтамперограммами предполагаемых продуктов восстановления этих соединений позволяет прийти к следующим заключениям:

1) Нитросоединения в аммиакате нитрата лития обнаруживают несколько различных типов механизмов полярографического восстановления.

2) К I-ому типу относятся соединения, которые благодаря своему химическому строению могут образовывать хинойдные формы. Необратимое полярографическое восстановление (6 электронов) останавливается на стадии аминов.

В подгруппе I-а (*n*-нитроанилин) вольтамперометрический цикл характеризуется полной необратимостью и не обнаруживает никаких промежуточных стадий:



В подгруппе I-б (*o*-нитроанилин) в вольтамперометрическом цикле имеется стадия обратимой окислительно-восстановительной реакции. В этой реакции, вероятно, образуется хинойдное соединение, которое предполагает, что полярографическое и вольтамперометрическое восстановление протекает по схеме (стр. 64). Желатин тормозит вторичную реакцию окисления „С” (рис. 4).

3) Ко II-ому типу относится большинство нитросоединений а в первую очередь нитробензол. Благодаря их химическому строению исключена возможность образования хинойдных форм. Продуктом полярографического четырехэлектронного восстановления этих соединений являются производные фенилгидроксиламина.

В подгруппе II-а (*m*-нитроанилин) этот первичный продукт подвергается реакциям вольтампериметрическим (рис. 5) по схеме (стр. 64).

Соединения принадлежащие к подгруппе II-б (*n*-нитробензойная кислота) во время вольтамперометрических циклов дают, кроме реакций характерных для подгруппы II-а, еще дополнительные неопределенные вторичные реакции (рис. 7).

Желатин, кроме уменьшения обратимости отдельных стадий, влияет на сокращение вольтамперометрического цикла путем торможения вторичных реакций, начиная с реакции конденсации. Подобным образом сильное разбавление.

Исключением является *n*-натроацетанилид, который принадлежит к этой группе соединений, несмотря на теоретические возможности образования хинойдного производного (видимо группа  $\text{CH}_3\text{CO}$  — этому противодействует). Вторым исключением является *m*-нитро-

фенол, вольтамперометрический цикл которого короче даже без прибавления желатина и разбавления, т.е. он содержит лишь три первые члены (рис. 6).

4) К III-му типу относятся соединения, характеризующиеся изменчивым механизмом восстановления (*n*-динитробензол). Эти соединения обнаруживают как полярографическую так и вольтамперометрическую изменчивость во времени (рис. 7).

## ZUSAMMENFASSUNG

Zur Untersuchung der Mechanismen von polarographischen Prozessen von Nitroverbindungen bediente ich mich der voltamperometrischen Methode (Abhängigkeit  $i-V$  beim zyklischen Polarisieren einer stationären Elektrode). Die Wechselgeschwindigkeit der angelegten Spannung betrug 0,32 V/min. Die Kathode bildete eine stationäre Quecksilberelektrode (Abb. 1), die Anode — eine Quecksilberinnen-elektrode. Als Lösungsmittel und polarographische Grundlösung gebrauchte ich flüssiges  $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$  (AAL) [8—12], und als Messgerät den Heyrovský—Polarograph V/301.

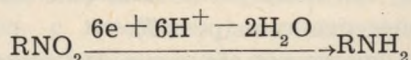
Die Voltamperogrammanalyse der Nitroverbindungen in verschiedenen Bereichen des Potentials und das Vergleichen derselben mit den Voltamperogrammen der angenommenen Reduktionsprodukte der gegebenen Verbindungen lassen feststellen:

1. Nitroverbindungen weisen im AAL mehrere verschiedene Mechanismen-typen der polarographischen Reduktion auf.

2. Zum Typ I gehören Verbindungen, deren chemische Struktur die Bildung von Chinoidformen ermöglicht. Ihre irreversible polarographische Reduktion (6 Elektrone) bleibt beim Aminstadium stehen.

In der Untergruppe Ia (*p*-Nitroanilin) charakterisiert sich der voltamperometrische Zyklus durch vollständige Irreversibilität und weist keine Mittelstadien auf:

(Abb. 3).



In der Untergruppe Ib (*o*-Nitroanilin) tritt im voltamperometrischen Zyklus das Stadium der reversiblen Redox-Reaktion auf, das wahrscheinlich eine Chinoidverbindung enthält. Das zeugt davon, dass wir in der polarographischen und voltamperometrischen Reduktion mit dem auf S. 64 angegebenen Reaktionsschema zu tun haben.

Die Anwesenheit von Gelatine wirkt hemmend auf die sekundäre „C“-Oxydationsreaktion (Abb. 4).

3. Zum Typ II zählt die Mehrheit der Nitroverbindungen, mit Nitrobenzol an der Spitze. Ihre chemische Struktur schliesst die Möglichkeit einer Bildung von Chinoidformen aus. Das Produkt der polarographischen 4-Elektronenreduktion dieser Verbindungen ist das Phenylhydroxylamin-Derivat.

In der Untergruppe II a (*m*-Nitroanilin) reagiert dieses Ausgangsprodukt voltamperometrisch nach dem auf S. 64 angegebenen Schema. (Abb. 5)

Die Verbindungen, die der Untergruppe II b (*p*-Nitrobenzoesäure) angehören, weisen während der voltamperometrischen Zyklen ausser den für die Untergruppe II a angegebenen noch zusätzliche, nicht identifizierte, sekundäre Reaktionen auf (Abb. 7).

Die Gegenwart von Gelatine verringert die Reversibilität der einzelnen Stadien und verkürzt den voltamperometrischen Zyklus durch Hemmen der sekundären Reaktionen, mit der Kondensationsreaktion angefangen. Ähnlich wirkt starke Verdünnung.

Die Ausnahme von den angeführten Regeln bildet *p*-Nitroazetanilid, das zu dieser Gruppe der Verbindungen gehört, trotz der theoretischen Möglichkeit der Bildung des Chinoidderivats (anscheinend wirkt doch die CH<sub>3</sub>CO—Gruppe dieser Möglichkeit entgegen). Eine andere Ausnahme bildet *m*-Nitrophenol, dessen voltamperometrischer Zyklus sogar ohne Gelatinezusatz und ohne Verdünnung kürzer ist: er enthält nur die drei ersten Glieder (Abb. 6).

4. Typ III enthält Verbindungen vom veränderlichen Reduktionsmechanismus (*p*-Dinitrobenzol). Diese Verbindungen weisen sowohl polarographischen wie auch voltamperometrischen Wechsel in der Zeit auf (Abb. 7).

