

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

Zofia ZYCHIEWICZ-ZAJDEL

Zastosowanie równań Hammetta i Ilkoviča do badania mechanizmów redukcji polarograficznej związków nitrowych w ciekłym amoniakacie azotanu litu

Применение уравнений Гамметта и Илковича в исследованиях механизмов полярографического восстановления нитросоединений в жидком аммиакате нитрата лития

Die Anwendung der Gleichung von Hammett und Ilkovič zur Untersuchung von polarographischen Reduktionsmechanismen der Nitroverbindungen im flüssigen $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$

Mechanizm redukcji polarograficznej związków nitrowych jest skomplikowany, o czym świadczyć może choćby obszerna literatura dotycząca tego przedmiotu. Również w ciekłym amoniakacie azotanu litu procesy polarograficzne połączeń nitrowych nie przebiegają prosto. Badając różne związki nitrowe w tym niewodnym środowisku wykazałam uprzednio przy pomocy metody woltamperometrycznej istnienie kilku odrębnych schematów redukcji polarograficznej tych połączeń [1].

W pracy niniejszej starałam się wniknąć w mechanizm procesów polarograficznych związków nitrowych w ciekłym amoniakacie azotanu litu (dalej skrót: AAL). W tym celu oznaczałam ich stałą reakcji (ϱ) używając zmodyfikowanego równania Hammetta oraz oznaczałam ilość elektronów uczestniczących w procesie elektrodowym jednej drobinę związku (n) używając równania Ilkoviča, a następnie porównywałam otrzymane w ten sposób wyniki z wynikami woltamperometrycznymi [1].

METODA I APARATURA

Zagadnienie wpływu podstawników na reaktywność związków, które jest tematem olbrzymiej ilości prac doświadczalnych i teoretycznych,

ujmuje w sposób najbardziej ścisły i przejrzysty Hammett [2] przy pomocy tzw. równania Hammetta. Dla polarografii zostało empirycznie wyprowadzone [3] zmodyfikowane równanie Hammetta:

$$E_{1/2} = E^{\circ}_{1/2} + \rho \sigma$$

gdzie: $E_{1/2}$ — potencjał półfali związku podstawionego

$E^{\circ}_{1/2}$ — potencjał półfali związku niepodstawionego

ρ — stała reakcji (niezależna od podstawnika) z tablic Hammetta.

σ — stała podstawnika (niezależna od reakcji), z tablic Hammetta

Zgodnie z interpretacją Hammetta [2] wielkość σ jest miarą gęstości elektronów wywołanej przez podstawnik, wielkość ρ jest miarą wrażliwości reakcji na zmiany gęstości elektronów. σ przybiera wartości dodatnie, gdy podstawnik zmniejsza gęstość elektronów, σ przybiera wartości ujemne, gdy podstawnik zwiększa gęstość elektronów [2-a].

Zmodyfikowane równanie Hammetta spełniają zarówno odwracalne, jak i nieodwracalne procesy elektrodowe, a jedynym warunkiem jego stosowalności jest jednakowy mechanizm redukcji w obrębie danej serii związków, zgodny z mechanizmem redukcji związku niepodstawionego.

Obie te cechy zadecydowały o możliwości, a zarazem celowości posłużenia się zmodyfikowanym równaniem Hammetta w tej pracy.

Do wyznaczania ilości elektronów nie mogłam stosować klasycznej metody wyliczania n wprost z równania Ilkoviča [4]

$$i_d = 605 \cdot n \cdot c \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}$$

gdzie: i_d — natężenie prądu dyfuzyjnego średniego w μA

n — liczba elektronów uczestniczących w procesie elektrodowym jednej drobiny związku

c — stężenie badanego związku w mili m/l

m — wydajność kapilary w mg/sek.

D — współczynnik dyfuzji w cm/sek.

t — czas trwania kropli w sek.,

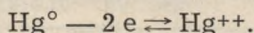
ze względu na brak znajomości współczynników dyfuzji w AAL. W wypadkach jednak bliskiego podobieństwa analizowanych związków, kiedy mamy prawo założyć równość ich współczynników dyfuzji w badanym roztworze na podstawie równości tych współczynników w innym roztworze, można korzystać z równania Ilkoviča i ze stosunku wielkości ich prądów granicznych i_d wnioskować o stosunku ilości elektronów n zużywanych do redukcji:

$$i_d' : i_d'' = n' : n''.$$

Metodę tę zastosowałam do izomerów nitroaniliny.

Do pomiarów używałam polarografu Heyrovsky'ego typu V 301. Katodę stanowiła elektroda rtęciowa kroplowa ($t = 2,5$ sek., $m = 3,26$ mg Hg/sek. w temp. $+18^{\circ}\text{C}$ przy $h_{\text{Hg}} = 70$ cm w AAL).

Jako elektrody porównawczej używałam anody wewnętrznej rtęciowej. Z wyników uzyskanych po zastosowaniu jej w AAL [5÷9], w innych ciekłych amoniakatach [10 ÷ 13], w ciekłym amoniaku [14] i w wodnych roztworach amoniakalnych [15] można uważać, że elektroda tego typu w AAL zachowuje się odwracalnie i działa zgodnie z równaniem:



$E_{1/2}$ wyznaczałam metodą kompensacyjną wobec ogniwa normalnego Westona, dla roztworów o stężeniu $1 \cdot 10^{-3}$ m/l ($E_{1/2}$ związków nitrowych w AAL zależy od stężenia [1]).

ODCZYNNIKI

Jako rozpuszczalnika i roztworu podstawowego w polarografii używałam AAL, którego preparatykę i własności podałam w poprzednich pracach [6÷9].

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

WYNIKI I Dyskusja

OZNACZANIE n PRZY POMOCY RÓWNIANIA ILKOVIČA I PORÓWNANIE WYNIKÓW Z WOLTAMPEROMETRYCZNYMI

Ponieważ badanie mechanizmów redukcji polarograficznej metodą woltamperometryczną [1] wskazało, że charakterystycznymi przedstawicielami trzech najwyraźniejszych typów redukcji związków nitrowych w AAL są izomery nitroaniliny, postanowiłam oznaczyć w przybliżeniu wartości n dla tych związków. W tym celu posłużyłam się równaniem Ilkoviča.

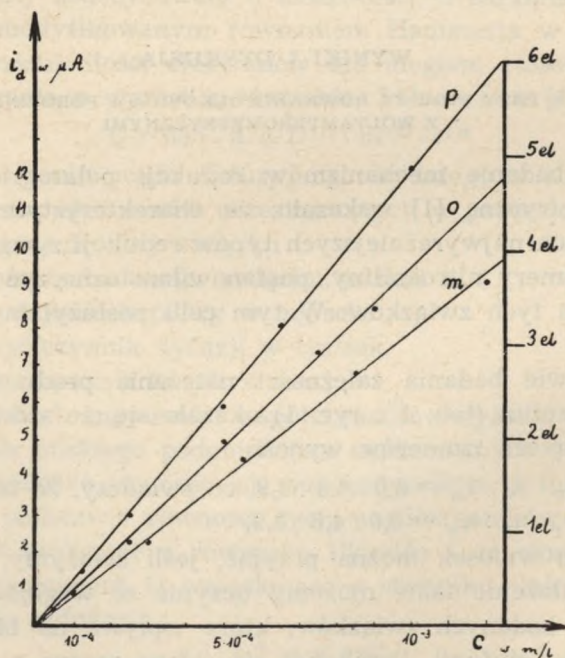
Na podstawie badania zależności natężenia prądu granicznego od stężenia nitroanilin (tab. 1 i ryc. 1) okazało się, że stosunek wysokości fal dla tych trzech izomerów wynosi:

$$i_p : i_o : i_m = 6,0 : 4,8 : 3,9, \text{ co świadczy, że także} \\ n_p : n_o : n_m = 6,0 : 4,8 : 3,9,$$

Ostatni ten wniosek można przyjąć, jeśli założymy, że $i_p : i_o : i_m = n_p : n_o : n_m$. Założenie takie możemy uczynić ze względu na podobieństwo budowy badanych związków, które wpływa na bliskość wartości współczynników dyfuzji. Przekonać się o tym można z pracy Brintzinger'a [16], gdzie podano współczynniki dializy (wielkości pro-

Tab. 1. Zależność i_d od c dla p -, o - i m -nitroaniliny

izomer	i_d w mm	s	i_d w μA	c w m/l
p-	48,5	1/70	12,222	$1,0 \cdot 10^{-3}$
	56	1/40	8,064	$6,5 \cdot 10^{-4}$
	41	1/40	5,904	$5,0 \cdot 10^{-4}$
	28	1/30	3,024	$2,5 \cdot 10^{-4}$
	42	1/10	1,512	$1,2 \cdot 10^{-4}$
o-	59	1/40	8,498	$0,9 \cdot 10^{-3}$
	51	1/40	7,344	$7,5 \cdot 10^{-4}$
	34,5	1/40	4,968	$5,0 \cdot 10^{-4}$
	32	1/20	2,304	$2,5 \cdot 10^{-4}$
	26	1/10	0,936	$1,0 \cdot 10^{-4}$
m-	51	1/50	9,180	$1,2 \cdot 10^{-3}$
	47	1/40	6,768	$8,5 \cdot 10^{-4}$
	31	1/40	4,464	$5,5 \cdot 10^{-4}$
	32	1/20	2,304	$3,0 \cdot 10^{-4}$
	18,5	1/7	0,466	$0,5 \cdot 10^{-4}$

Ryc. 1. Oznaczanie n przy użyciu równania Ilkoviča dla p -, o - i m -nitroaniliny

porcjonalne do współczynników dyfuzji) dla tych trzech izomerów w roztworze wodnym (tab. 2).

Tab. 2. Współczynniki dializy nitroanilin wg Brintzinger a [16]

Związek	δ Współczynnik dializy	$\delta^{1/2}$
<i>m</i> -nitroanilina	$0,488 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sek}^{-1}$	$2,209 \cdot 10^{-3} \text{ cm sek}^{-1/2}$
<i>o</i> -nitroanilina	$0,487 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sek}^{-1}$	$2,207 \cdot 10^{-3} \text{ cm sek}^{-1/2}$
<i>p</i> -nitroanilina	$0,516 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sek}^{-1}$	$2,271 \cdot 10^{-3} \text{ cm sek}^{-1/2}$

Ponieważ we wzorze Ilkoviča występuje $D^{1/2}$, więc interesujące są pierwiastki kwadratowe z wartości współczynników dializy. Różnią się one między sobą najwyżej o ok. 2,5%, co w porównaniu z 17% czy 25% różnicą w wysokości fali, którą otrzymuje się przy różnicy o 1 elektron w procesie sześć- czy czteroelektronowym, stanowi zaledwie około: $2,5 : 17 = 0,14$ i $2,5 : 25 = 0,10$, a więc mniej niż 0,2 jednostki elektronu.

Różnic w wielkości i_d dla równocząsteczkowych roztworów izomerów nitroaniliny, przekraczających znacznie wielkość 0,2 elektronu (przy przyjęciu wielkości $n = 6$ dla *p*-nitroaniliny), nie można więc tłumaczyć różnicami ich współczynników dyfuzji — muszą one wynikać z różnic w wartościach n .

Tak więc badanie nitroanilin w ALL przy pomocy równania Ilkoviča wykazało, że każdy z izomerów zużywa podczas redukcji polarograficznej inną ilość elektronów, co pozostaje w zgodzie z metodą woltamperometryczną [1]. I tak wielkość $n = 6$ dla *p*-nitroaniliny można śmiało przyjąć w oparciu o jednostopniową redukcję jej do aminy, nie wykazującą żadnych reakcji wtórnych, a wartości n dla *o*- i *m*-nitroaniliny bliskie 5 i 4 świadczą o procesach rozgałęzionych, które na pewno zachodzą na skutek istnienia procesów wtórnych, ujawnionych metodą woltamperometryczną.

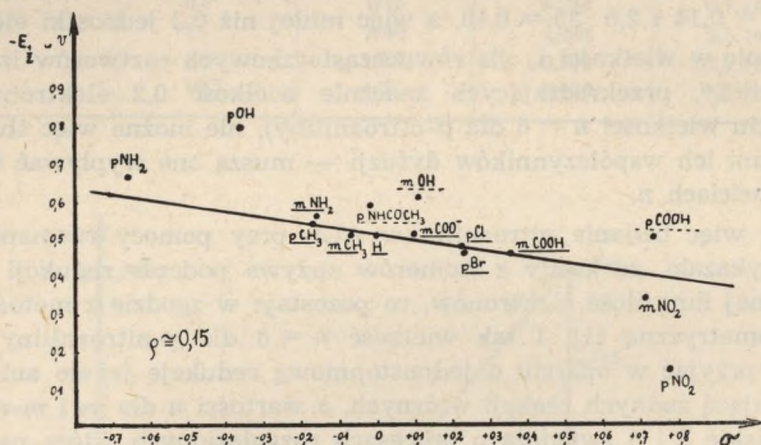
MECHANIZMY REDUKCJI POLAROGRAFICZNEJ W OPARCIU O RÓWNIANIE HAMMETTA I PORÓWNIANIE WYNIKÓW Z WOLTAMPEROMETRYCZNYMI

Stosując równanie Hammetta chciałam się przekonać, czy wszystkie badane przeze mnie związki nitrowe (oczywiście jedynie izomery *p*- i *m*-, ponieważ tylko ich dotyczy równanie Hammetta) redukują się polarograficznie według jednego schematu, właściwego dla nitrobenzenu. W takim wypadku wszystkie punkty zależności $E_{1/2}$ od σ układałyby się na jednej linii prostej, przechodzącej przez początek układu, tzn. punkt charakteryzujący nitrobenzen — ρ byłoby jednakowe dla wszystkich związków. Jeśli zaś tylko dla niektórych związków zależności $E_{1/2}$

od σ będą spełniały zmodyfikowane równanie Hammetta, a punkty charakteryzujące pozostałe związki będą odbiegały od linii prostej, wówczas ρ wyznaczone z wykresu odpowiadać będzie tylko redukcji polarograficznej, przebiegającej według mechanizmu typu nitrobenzenu.

Sądziłam na podstawie wyników woltamperometrycznych [1], że zajdzie ta druga ewentualność. Jak widać z tab. 3 i ryc. 2 przypuszczenia moje były słuszne.

Choć pomiar $E_{1/2}$ ze względu na brak elektrody porównawczej, oparty jedynie na założeniu stałości potencjału dna, nie mógł rościć pretensji do precyzji — jednak na wykresie zależności $E_{1/2}$ od σ uwidoczniły się dwie grupy związków. Pierwszą grupę stanowią związki, dla których charakterystyczne punkty gromadzą się w pobliżu linii prostej, przechodzącej przez początek układu (punkt odpowiadający nitrobenzenowi), drugą grupę stanowią związki, których punkty wyraźnie odbiegają od tej prostej.



Ryc. 2. Zmodyfikowane równanie Hammetta dla pochodnych nitrobenzenu ($c = 1.10^{-3}$ m w AAL)

Z ryc. 2 można wysnuć następujące wnioski:

- Większość związków nitrowych redukuje się polarograficznie według mechanizmu zgodnego z mechanizmem redukcji polarograficznej nitrobenzenu.
- Do grupy tej należą związki, których budowa wyklucza możliwość tworzenia układu chinoidowego.
- Pozostałe związki redukują się wg innych, różnych schematów.
- ρ redukcji polarograficznej związków nitrowych, przebiegającej wg mechanizmu redukcji nitrobenzenu, wynosi w przybliżeniu 0,15 jednostki Hammetta.

Tab. 3. Zależność $E_{1/2}$ od σ dla pochodnych nitrobenzenu w AAL
 $c = 1.10^{-3} \text{ m/l}$

Podstawnik	AAL	Roztwory wodne			
	$-E_{1/2}$ w V	σ	Ilość reakcji dla których sprawdzono σ	Błąd σ	źródło
<i>p</i> -NH ₂	0,67	-0,660	5	0,083	2-b, 17
<i>p</i> -OH	(0,8)	-0,357			17
<i>p</i> -CH ₃	0,54	-0,170	48	0,08	2-b, 17
<i>m</i> -NH ₂	0,56	-0,161	4	0,066	2-b, 18
<i>m</i> -CH ₃	0,51	-0,069	32	0,045	2-b, 17
<i>p</i> -NHCOCH ₃	0,59	-0,015			17
H	0,51	0,000	55	0,043	2-b,
<i>m</i> -OH	0,61	0,11			18
<i>m</i> -COO·	0,51	0,104			17
<i>p</i> -Cl	0,48	0,227	40	0,054	2-b, 17
<i>p</i> -Br	0,46	0,232	30	0,043	2-b, 17
<i>m</i> -COOH	0,46	0,353	2	0,009	2-b,
<i>m</i> -NO ₂	(I 0,34)	0,710	34	0,071	2-b,
<i>p</i> -COOH	0,50	0,728	2	0,038	2-b, 18
<i>p</i> -NO ₂	(I 0,15)	0,778	29	0,077	2-b, 18

($E_{1/2}$) oznacza $E_{1/2}$ zmienne w czasie

5. Piąty wniosek można sformułować po przeprowadzeniu porównania wyników otrzymanych omawianą metodą i metodą woltamperometryczną [1].

Trzy pierwsze wnioski, wypływające z badań przeprowadzonych na podstawie równania Hammetta, pokrywają się z wnioskami uzyskanymi na drodze woltamperometrycznej [1] (czwarty wniosek jest specyficzny dla metody Hammetta): tylko te związki, których obrazy woltamperometryczne są typu nitrobenzenu (typ II a) wykazują zależność prostoliniową $E_{1/2}$ od σ .

Najciekawsze było dla mnie jednak skonfrontowanie wyników tych obu zupełnie niezależnych metod badania mechanizmów redukcji polarograficznej w przypadku: *m*-nitrofenolu, *p*-nitrobenzoesowego kwasu i *p*-nitroacetanilidu. Ich procesy woltamperometryczne wykazywały z jednej strony wyraźne pokrewieństwo z typem nitrobenzenu (świadczące o analogicznych procesach polarograficznych), a z drugiej strony wykazywały równie wyraźne odstępstwa od tego typu (jeśli chodzi o procesy wtórne).

Woltamperometryczne zachowanie *m*-nitrofenolu odbiega od zachowania się wszystkich innych badanych związków nitrowych, z wy-

jątkiem niektórych związków, redukujących się normalnie według typu II a, a znajdujących się wobec bardzo dużej ilości żelatyny lub bardzo rozcieńczonych. Redukcja *m*-nitrofenolu zachodzi według pierwszej części schematu nitrobenzenu (II a). Cykl woltamperometryczny zawiera tylko trzy człony: pochodną nitrową, fenylohydroksyloaminową, nitrozową. Nie występuje kondensacja do azoksybenzenu i następne reakcje.

p-nitrobenzoesowy kwas wykazuje odstępstwa wręcz przeciwne: daje mianowicie w cyklach woltamperometrycznych kolejno wszystkie maksima i minima charakteryzujące typ nitrobenzenu, a prócz nich jeszcze dodatkowe.

p-nitroacetanilid, którego budowa dopuszcza formalnie tworzenie się układu chinoidowego, wykazuje mimo to obrazy woltamperometryczne zbliżone do typu nitrobenzenu.

We wszystkich trzech przypadkach stwierdziłam, stosując równanie Hammetta, odstępstwa od prostoliniowości między $E_{1/2}$ i σ (ryc. 2).

Wyniki te świadczą, że na $E_{1/2}$ fali polarograficznej wpływa nie tylko główny proces polarograficzny, ale i procesy przejściowe czy wtórne, dostępne cykliczną metodą woltamperometryczną. Jest to chyba najciekawszy wniosek, wpływający z badań mechanizmów redukcji polarograficznej przy pomocy zmodyfikowanego równania Hammetta i cykliczną metodą woltamperometryczną.

PIŚMIENICTWO

1. Zychiewicz - Zajdel Z.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **XVII**, 5 (1962).
2. Hammett L. P.: Physical Organic Chemistry, Mc Graw-Hill, New York 1940, a) s. 194, b) s. 188.
3. Brockman R. W., Pearson D. E.: J. Chem. Soc., **74**, 4128 (1952).
4. Ilkovič D.: Collection Czechoslov. Chem. Commun., **6**, 498 (1934).
5. Hubicki W.: Ann. Univ. Mariae Curie Skłodowska, Lublin, sectio AA, **X**, 43 (1955).
6. Hubicki W., Zychiewicz Z.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sectio AA, **IX**, 71 (1954).
7. Hubicki W., Matysik J., Zychiewicz Z.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sectio AA **XII**, 110 (1957).
8. Zychiewicz-Zajdel Z.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **XIII**, 79 (1958).
9. Zychiewicz-Zajdel Z.: Dysertacja doktorska. Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydz. Mat.-Fiz.-Chem. UMCS, Lublin 1962.
10. Hubicki W. i współprac.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **9**, 1 (1954); **11**, 40 (1956); **12**, 119 (1957); **13**, 13, 21, 43, 97 (1958).
11. Vecchi E.: Rend. Accad. Nazl. Lincei, **14**, 290 (1953).

12. Leonard G. W., Sellers D. E.: J. Elektrochem. Soc., **102**, 95 (1955).
13. Curti R., Locchi S.: Anal. Chem., **29**, 534 (1957); Acta de Congresso Lisboa 1957 I, vol. III, 15, 1.
14. Laitinen H. A., Shoemaker C. E.: J. Am. Chem. Soc., **72**, 663 (1950).
15. Nyman C. J., Johnson R. A.: Anal. Chem., **29**, 483 (1957).
16. Brintzinger H., Beier H. G.: Z. anorg. Chem., **224**, 325 (1935).
17. Jaffé H. H.: Chem. Revs., **53**, 191 (1953).
18. Zuman P.: Chem. Listy, **47**, 1234 (1953); Collection Czechoslov. Chem. Communs, **19**, 599 (1954).

РЕЗЮМЕ

Настоящая работа посвящена изучению механизмов полярографических процессов нитросоединений, протекающих в жидком аммиакате нитрата лития. Для этой цели определялась константа реакции (ρ) с помощью модифицированного уравнения Гамметта а также количество электронов, участвующих в электродном процессе одной молекулы соединения (n) с помощью уравнения Илковича. Полученные данные сравнивались с результатами вольтамперометрических исследований (1). Измерения проводились на полярографе Гейровского — тип V 301 с ртутным капельным катодом и внутренним ртутным анодом.

I. Исследование нитроанилинов с помощью уравнения Илковича показывает, что каждый изомер в ходе полярографического восстановления употребляет различное количество электронов (рис. 1). Этот факт согласуется с результатами вольтамперометрических исследований, которые приводят к заключению, что эти три соединения являются характерными представителями наиболее четких типов восстановления нитросоединений в аммиакате нитрата лития [1].

II. Применение модифицированного уравнения Гамметта к реакции восстановления нитросоединений в аммиакате нитрата лития (рис. 2) позволило сделать следующие заключения:

1. Большинство нитросоединений восстанавливается в аммиакате нитрата лития соответственно с механизмом полярографического восстановления нитробензола;

2. К этой группе принадлежат соединения, строение которых исключает возможность образования хинойдной системы;

3. Остальные соединения восстанавливаются по различным другим схемам;

4. Константа ρ полярографического восстановления нитросоединений, протекающего соответственно с механизмом восстановления нитробензола составляет приблизительно 0,15 единиц Гамметта.

После проведения сравнения полученных данных с результатами вольтамперометрических исследований оказывается, что три первых вывода сходны с результатами вольтамперометрических исследований (четвертый вывод специфичен): только соединения, которые в вольтамперометрическом отношении принадлежат к типу нитробензола, характеризуются прямолинейной зависимостью $E^{1/2}$ от i . Наиболее интересные результаты дает сопоставление результатов полученных с помощью этих совершенно независимых методов исследования механизмов полярографического восстановления в случае соединений, вольтамперометрические процессы которых обнаруживали с одной стороны отчетливое сходство с типом нитробензола (что свидетельствует о протекании аналогичных полярографических процессов) и с другой стороны эти же процессы указывали на расхождения с этим типом (имеются в виду вторичные процессы). Применяя в этих случаях уравнение Гамметта установлены отклонения от прямолинейной зависимости $E^{1/2}$ и i .

5. Эти данные говорят о том, что на величину $E^{1/2}$ полярографической волны влияет не только главный полярографический процесс, но также и переходные вторичные процессы, выявленные вольтамперометрическим методом.

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit versuchte ich den Mechanismus der polarographischen Prozesse von Nitroverbindungen im $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ (AAL) zu erforschen, indem ich ihre Reaktionskonstante (ρ) bei Anwendung der modifizierten Hammett—Gleichung bestimmte, wie auch die Menge der am Elektrodenprozess von einem Molekül der Verbindung teilnehmenden Elektronen (n) bei Anwendung der Ilkovič—Gleichung, und danach verglich ich die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse mit den voltamperometrischen [1].

Bei den Messungen gebrauchte ich den Heyrovský—Polarographen V 301, eine tropfende Quecksilberkathode und eine Quecksilberinnenanode.

I. Die Untersuchung von Nitroanilin mittels der Ilkovič—Gleichung wies auf, dass jedes von den Isomeren während der polarographischen Reduktion eine andere Menge Elektronen verbraucht, (Abb. 1) was mit den voltamperometrisch erhaltenen Ergebnissen übereinstimmt. Nach der voltamperometrischen Methode sind die drei Verbindungen charakteristische Vertreter der entschiedensten Reduktionstypen von Nitroverbindungen im ALL [1].

II. Die Anwendung der modifizierten Hammett—Gleichung für Nitroverbindungen im ALL (Abb. 2) führt zu folgenden Schlüssen:

1. Die Mehrzahl der Nitroverbindungen reduziert sich im ALL nach dem mit dem polarographischen Reduktionsmechanismus des Nitrobenzols übereinstimmenden Mechanismus.

2. Zu dieser Gruppe gehören Verbindungen, deren Struktur die Möglichkeit der Bildung eines Chinoidsystems ausschliesst.

3. Die übrigen Verbindungen reduzieren sich nach anderen, verschiedenen Schemen.

4. ρ der polarographischen Reduktion von Nitroverbindungen, die nach dem Reduktionsmechanismus von Nitrobenzol verläuft, beträgt zirka 0,15 Hammett—Einheiten. Der fünfte Schluss lässt sich nach dem Vergleichen der Ergebnisse mit den voltamperometrischen ziehen.

Es stellt sich heraus, dass die drei ersten Schlüsse mit den voltamperometrischen Schlüssen übereinstimmen (der vierte Schluss ist spezifisch): Nur die Verbindungen, deren Voltamperogramme dem Nitrobenzoltypus angehören, weisen eine lineare Abhängigkeit $E_{1/2}$ von σ auf. Am interessantesten ist das Resultat des Vergleichs von Ergebnissen dieser beiden ganz voneinander unabhängigen Untersuchungsmethoden der polarographischen Reduktionsmechanismen im Fall von Verbindungen, deren voltamperometrische Prozesse einerseits eine deutliche Verwandtschaft mit dem Nitrobenzoltypus zeigen (was von analogen polarographischen Prozessen zeugt), andererseits gleich deutlich Abweichungen von diesem Typ aufweisen (wenn es sich um sekundäre Prozesse handelt). In diesen Fällen stellte ich mittels der Hammett—Gleichung Abweichungen von der linearen Abhängigkeit $E_{1/2}$ von σ fest.

5. Die Ergebnisse zeugen davon, dass das Halbstufenpotential der polarographischen Welle nicht nur polarographische Hauptprozesse beeinflussen, sondern auch Übergangs- bzw. sekundäre Prozesse, die mit der voltamperometrischen Methode erreichbar sind.

