

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

Zofia ZYCHIEWICZ-ZAJDEL

**Woltamperometria cykliczna chinonów w ciekłym amoniakacie
azotanu litu**

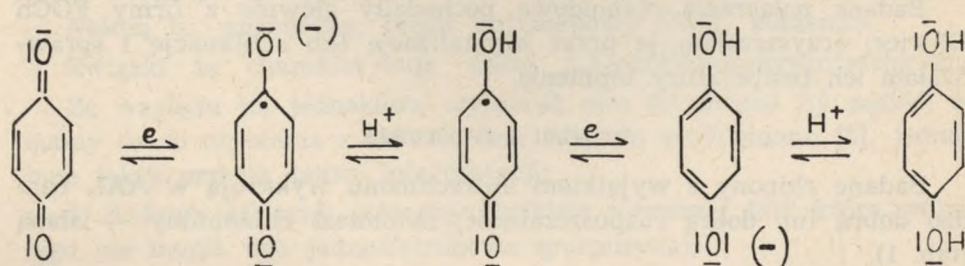
Циклическая вольтамперометрия хинонов в жидком аммиакате лития.

Zyklische Voltamperometrie von Chinonen im flüssigen $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$

Na temat zachowania się chinonów w roztworach wodnych jest wiele studiów polarograficznych. Stwierdzono [1], że układ chinon-hydrochinon jest dokładnie odwracalny na kroplowej elektrodzie rtęciowej. Dla pochodnych antrachinonu zanotowano różne pochylenie fali i wpływ hamujący grupy α -sulfonowej [2].

Przyjmuje się, że podczas redukcji chinonów tworzą się zawsze semichinony zgodnie z teorią Michaelisa [3] i Brdičky [4]. W związku z tym występują dwie oddzielne fale jendoelektronowe, gdy tylko środowisko pozwala na stabilizację semichinonu [5]. Obecność semichinonów stwierdzono podczas redukcji antrachinonu w dwumetyloformamidzie, elektrolizując ten roztwór przy potencjale pierwszej fali. Produkt elektrolizy, poddany analizie spektrofotometrycznej dawał obraz typowy dla rezonansu elektronowego [6]. Najczęściej jednak polarogram chinonu posiada tylko jedną dwuelektronową falę.

Wszystkie dotychczasowe wyniki wskazują na to, że na katodach rtęciowych redukcja przebiega w wyniku bezpośredniej elektroniczacji [7]:



Podobnie interpretuje się układy chinomina — aminofenol oraz indofenolowe (potencjały półfali bardziej dodatnie niż odpowiednich chinonów). Badanie tych ostatnich systemów jest często niemożliwe z powodu ich nietrwałości (hydroliza do chinonu [8]).

Celem niniejszej pracy było stwierdzenie, czy istnieją różnice w przebiegu procesów polarograficznych układu chinoidowego w ciekłym amoniaku azotanu litu (skrót: AAL) w zależności od budowy poszczególnych związków, a zwłaszcza od rodzaju i położenia podstawników, a następnie określenie odwracalności tych procesów i wpływu na nie substancji powierzchniowo czynnych.

METODA I APARATURA

Badanie mechanizmów reakcji polarograficznych związków chinoidowych w AAL przeprowadziłam metodą woltamperometryczną bardzo zbliżoną do polarografii klasycznej. Szczególnie korzystnym jest fakt, że można ją stosować zarówno do procesów odwracalnych, jak i nieodwracalnych. Szczegółowy opis tej metody zamieściłam w poprzednich pracach [9, 10].

Woltamperogramy (krzywe zależności $i - V$ przy cyklicznej polaryzacji katody stacjonarnej rtęciowej) i polarogramy (katoda kroplowa rtęciowa — $t = 2,5$ sek., $m = 3,26$ mg Hg/sek. w temp. $+18^{\circ}\text{C}$ przy $h_{\text{Hg}} = 70$ cm w AAL) otrzymywałam przy pomocy polarografu Heyrovsky'ego typu V 301, stosując dla obu rodzajów krzywych jednakową szybkość zmian przykadanego napięcia ($0,32$ V/min.). Elektrode odniesienia stanowiła anoda wewnętrzna rtęciowa.

Na wszystkich cytowanych polarogramach i woltamperogramach krzywe rozpoczynają się od 0 V i stosowana jest polaryzacja katodowa. Przy pełnej czułości galwanometru 1 cm na wykresie odpowiada $0,036$ μA .

ODCZYNNIKI

Jako rozpuszczalnika i polarograficznego roztworu podstawowego używałam AAL. Opis jego interesujących własności jako niewodnego środowiska oraz preparatyki podaję w poprzednich pracach [10, 11].

Badane połączenia chinoidowe pochodziły głównie z firmy FOCh Gliwice; oczyszczałam je przez krystalizację lub sublimację i sprawdzałam ich temperatury topnienia.

WYNIKI I DYSKUSJA

Badane chinony z wyjątkiem antrachinonu wykazują w AAL bardzo dobrą lub dobrą rozpuszczalność, natomiast chinoiminy — słabą (tab. 1).

Ogólnie stwierdziłam nietrwałość roztworów obu grup związków: najczęściej już po krótkim czasie (w ciągu pierwszej godziny) następowała wyraźna zmiana barwy i obrazu polarograficznego. Inaczej zachowują się jedynie hydroksy-pochodne antrachinonu, które dają roztwory trwałe i powtarzalne polarogramy (tab. 1). Pozostałe związki chinoidowe są także czynne polarograficznie.

Redukcja polarograficzna wszystkich badanych związków przebiega w AAL odwracalnie (całkowicie lub częściowo), co stwierdziłam metodą woltamperometryczną. Poza tym jednak tak niektóre polarogramy, jak i woltamperogramy, wykazują istotne różnice, świadczące o niejednakowym mechanizmie redukcji badanych połączeń. Na podstawie owych różnic podzieliłam związki chinoidowe na trzy grupy.

Typ I

Do pierwszej grupy zaliczyłam związki, których polarogramy charakteryzuje jedna fala związana z układem chinoidowym, a woltamperogramy — para ostrych prawie dokładnie symetrycznych ekstremów, nie zmieniających się w kolejnych cyklach (ryc. 1).

Tu należą związki: alizaryna, chinalizaryna, czerwień alizarynowa S, oraz po uwzględnieniu efektów grupy nitrowej także oranż alizarynowy N.

Jak się okazuje, są to wszystko bardzo dobrze rozpuszczalne związki, trwałe w AAL, zawierające układ 1,2-dwuhydroksyantrachinonu. Redukcja zachodzi zapewne dwu-eletronowo do pochodnych hydroantrachinonu. Dodatek żelatyny powoduje u wszystkich czterech związków rozsuniecie maksimum i minimum, tzn. hamowanie reakcji zwłaszcza utleniania.

Typ II

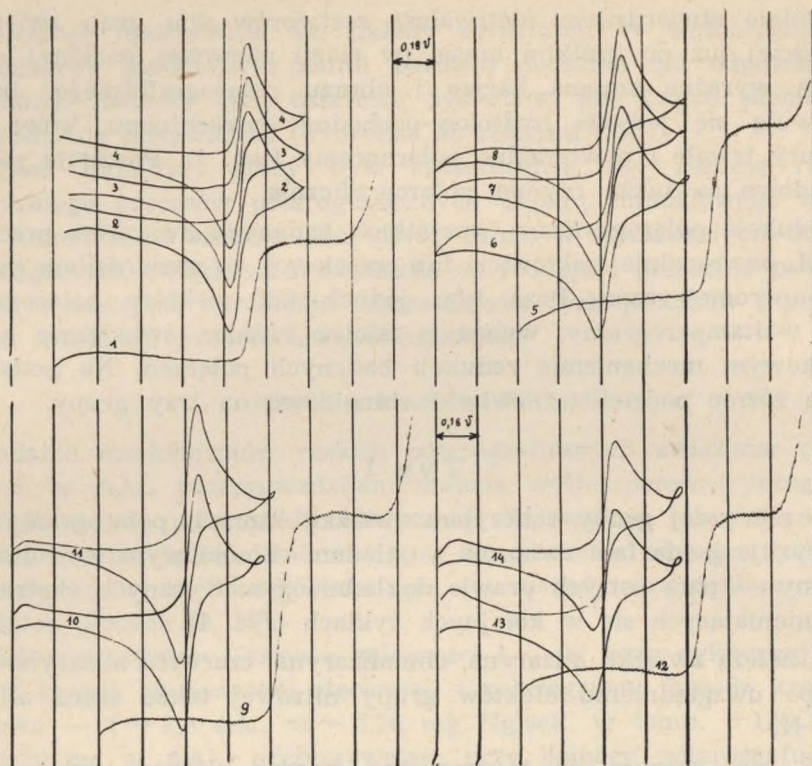
Do grupy drugiej należą połączenia, których układ chinoidowy daje dwie fale polarograficzne, a maksima i minima woltamperometryczne są tępe i wykazują odchylenie od odwracalności; obrazy począwszy od cyklu drugiego zawierają dodatkowe szczyty (reakcje wtórne) (ryc. 2).

Należą tu: purpuryna, błękit antracenyowy SWX, koszenila.

Związki te charakteryzuje układ 1,2,4-trójhdroksyantrachinonu.

Ze względu na jednakową wysokość obu fal można by sądzić, że mamy tu do czynienia z utrwaleniem stadium semichinonu [5], jednak inne fakty przeczą takiej interpretacji:

1) dodatek żelatyny powoduje rozbitcie pierwszej fali, która wobec tego nie mogła być jednoeletronowa (purpuryna),



Ryc. 1. Redukcja chinonów

Typ I

alizaryna

- 1) polarogram, $s = 1/20$
- 2) wolt., I cykl, $s = 1/30$
- 3) wolt., II cykl, $s = 1/30$
- 4) wolt., III cykl, $s = 1/30$

alizaryna + żelatyna

- 5) polarogram, $s = 1/30$
- 6) wolt., I cykl, $s = 1/50$
- 7) wolt., II cykl, $s = 1/50$
- 8) wolt., III cykl, $s = 1/50$

czerwień alizarynowa S

- 9) polarogram, $s = 1/30$
- 10) wolt., I cykl, $s = 1/50$
- 11) wolt., II cykl, $s = 1/50$

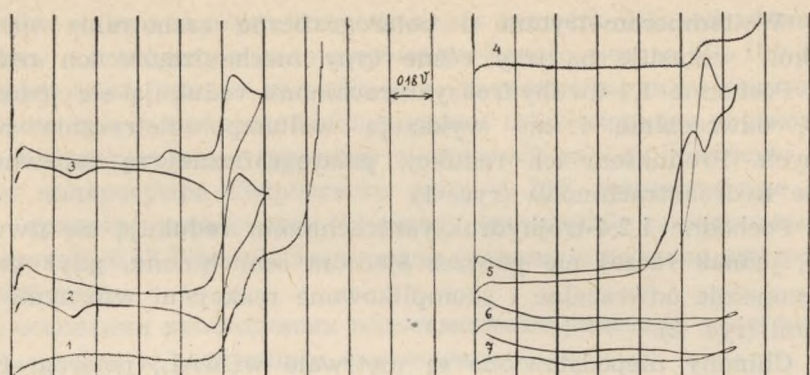
czerwień alizarynowa S +
żelatyna

- 12) polarogram, $s = 1/20$
- 13) wolt., I cykl, $s = 1/30$
- 14) wolt., II cykl, $s = 1/30$

2) pojawianie się wtórnego maksimum katodowego i minimum anodowego dowodzi bardziej złożonego procesu.

Typ III

Trzecią grupę stanowią związki nietrwałe w AAL, o zmiennym obrazie polarograficznym i woltamperometrycznym, których drugi



Ryc. 2. Redukcja chinonów

Typ II

Typ III

purpuryna

- 1) polarogram, $s = 1/30$
- 2) wolt., I cykl, $s = 1/30$
- 3) wolt., II cykl, $s = 1/30$

antrachinon ($c < 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$)

- 4) polarogram, $s = 1/20$
- 5) wolt., I cykl, $s = 1/20$
- 6) wolt., II cykl, $s = 1/20$
- 7) wolt., III cykl, $s = 1/20$

i następne cykle woltamperometryczne są uboższe w porównaniu z pierwszym cyklem, zawierającym parę odwracalnych ekstremów blisko punktu rozkładu elektrolitu podstawowego (ryc. 2). Są to chinony niepodstawione: benzochinon, naftochinon, antrachinon. Taki sam obraz woltamperometryczny daje też hydrochinon.

Mimo najprostszej budowy tych połączeń interpretacja ich procesów okazała się trudna, co w dużej mierze wynika z nietrwałości odpowiednich roztworów.

Prawdopodobnie mamy tu do czynienia z procesami typu I, a zupełne zanikanie maksimum i minimum woltamperometrycznego już w drugim cyklu powodowane jest przez blokowanie powierzchni elektrody. Ten gwałtowny spadek natężenia prądu elektrycznego, przy stosowaniu elektrody stacjonarnej (woltamperometria), w zestawieniu z brakiem widocznego obniżania się natężenia prądu, przy użyciu elektrody kroplowej (polarografia), wskazuje na to, że blokującą się elektrodą jest katoda.

WNIOSKI

Wyniki pomiarów i woltamperometrycznych pozwalają wyciągnąć następujące wnioski:

1. Redukcja polarograficzna wszystkich badanych chinonów przebiega w AAL odwracalnie (całkowicie lub częściowo).

2. Woltamperometryczne i polarograficzne zachowanie się tych związków wskazuje na trzy różne typy mechanizmów ich redukcji.

3. Pochodne 1,2-dwuhydroksyantrachinonu redukują się jednostopniowo, odwracalnie i nie wykazują woltamperometrycznie reakcji wtórnych. Produktem ich redukcji polarograficznej są zapewne pochodne hydroantrachinonu (ryc. 1).

4. Pochodne 1,2,4-trójhdroksyantrachinonu redukują się dwustopniowo, jednak raczej nie poprzez stadium semichinonu, gdyż procesy są niezupełnie odwracalne i skomplikowane reakcjami wtórnymi i pośrednimi (ryc. 2).

5. Chinony niepodstawione są nietrwałe w AAL; polarograficznie redukują się jednostopniowo, odwracalnie oraz silnie blokują katodę rtęciową (ryc. 2).

6. Żelatyna wpływa na mechanizm procesów elektrodowych chinonów, wzmagając ich nieodwracalność i hamując reakcje wtórne (ryc. 1).

PIŚMIENNICTWO

1. Smith L. I., Kolthoff I. M., Wawzonek S., Ruoff P. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1018 (1941).
2. Furman N. H., Stone K. G.: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3055 (1948).
3. Michaelis L., Schubert M. P.: *Chem. Revs.*, **22**, 437 (1938).
4. Brdička R.: *Z. Elektrochem.*, **47**, 314 (1941).
5. Wawzonek S.: *J. electrochem. Soc.*, **103**, 456 (1956).
6. Austen D. E. G., Given P. H., Ingram D. J. E., Peover M. E.: *Nature*, **182**, 1784 (1958).
7. Vetter K.: *Z. Elektrochem.*, **56**, 797 (1952)
8. Kolthoff I. M., Lingane J. J.: *Polarography*, II Ed., **2**, New York 1952, s. 706.
9. Zychiewicz - Zajdel Z.: *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sectio AA*, **XVII**, 5 (1962).
10. Zychiewicz-Zajdel Z.: *Dysertacja doktorska. Katedra Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS, Lublin 1962.*
11. Zychiewicz-Zajdel Z.: *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA*, **XIII**, 79 (1958).

РЕЗЮМЕ

Целью настоящей работы было выяснение существуют ли различия в ходе полярографических процессов хинойдной системы в аммиакате нитрата лития (AAL) [10, 11] в зависимости от состава и структуры отдельных соединений, в особенности от вида и положения радикалов. Исследовалась также обратимость этих процессов

и влияние на них поверхностноактивных веществ. Исследования проводились с помощью вольтамперометрического метода [9, 10]. Вольтамперограммы (кривые выражающие зависимость силы тока от напряжения при циклической поляризации стационарного ртутного катода), и полярограммы (ртутный капельный катод) получены с помощью полярографа Гейровского типа V 301, применяя для обеих видов кривых одинаковую скорость изменений прикладываемого напряжения (0,32 V/мин.). Электродом сравнения являлся внутренний ртутный анод.

На основании проведенных вольтамперометрических исследований можно прийти к следующим заключениям:

1) Полярографическое восстановление всех исследуемых хинонов в ААЛ протекает обратимо (полностью или частично).

2) Вольтамперометрическое и полярографическое поведение исследуемых хинонов указывает на существование трех различных механизмов восстановления этих соединений.

3) Производные 1,2—дигидроксиантрахинона восстанавливаются однофазно обратимо и с помощью вольтамперометрического метода не обнаруживаются вторичные реакции. Видимо продуктом полярографического восстановления являются производные гидроантрахинона (рис. 1).

4) Восстановление производных 1,2,4—тригидроксиантрахинона протекает в две фазы, но по всей вероятности оно не проходит через стадию семихинона т.к. процессы не полностью обратимы и усложнены вторичными и обратно направленными реакциями (рис. 2).

5) Простые хиноны в ААЛ неустойчивы, их полярографическое восстановление представляет собою однофазный и обратимый процесс, а также они сильно блокируют ртутный катод (рис. 2).

6) Желатин влияет на механизм электродных процессов хинонов, приводя к их необратимости и тормозя вторичные реакции (рис. 1).

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit hat zur Aufgabe festzustellen, ob im Verlauf der polarographischen Prozesse des Chinoidsystems im $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ (AAL) [10, 11] Unterschiede vorkommen, die vom Bau der einzelnen Verbindungen abhängig sind, und besonders von der Art und Lage der Substituenten; ferner die Bestimmung der Reversibilität dieser Prozesse und des Einflusses darauf von oberflächenaktiven Substanzen. Die Untersuchungen nahm ich mit der voltamperometrischen Methode vor [10, 11].

Die Voltamperogramme — (Kurven der Abhängigkeit $i-V$ bei zyklischer Polarisation der stationären Quecksilberelektrode) und die Polarogramme (tropfende Quecksilberelektrode) — erhielt ich mittels des Heyrovský—Polarographes V 301, indem ich für beide Arten der Kurven dieselbe Wechselgeschwindigkeit der angelegten Spannung (0,32 V/min) anwandte. Die Bezugslektrode bildete eine Quecksilberinnenanode.

Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse lässt sich schliessen:

1. Die polarometrische Reduktion aller untersuchten Chinone verläuft im AAL reversibel (vollständig oder teilweise).

2. Das voltamperometrische und polarographische Verhalten der zu untersuchten Chinone weist auf drei verschiedene Typen von Reduktionsmechanismen dieser Verbindungen hin.

3. Die 1,2-Dihydroxyanthrachinon-Derivate reduzieren sich einstufig, reversibel und zeigen voltamperometrisch keine sekundären Reaktionen auf. Das Produkt der polarographischen Reduktion sind sicherlich Hydroanthrachinon-Derivate (Abb. 1).

4. Die 1,24-Trihydroxyanthrachinon-Derivate reduzieren sich zweistufig, aber wahrscheinlich nicht über das Stadium des Semichinons, denn die Prozesse sind nicht ganz reversibel und werden durch sekundäre und mittelbare Reaktionen kompliziert (Abb. 2).

5. Die nicht substituierten Chinone sind im AAL unbeständig; polarographisch reduzieren sie sich einstufig und reversibel und blockieren stark die Quecksilberelektrode (Abb. 2).

6. Die Gelatine beeinflusst den Mechanismus der Elektrodenprozesse von Chinonen, indem sie ihre Irreversibilität erhöht und die sekundären Reaktionen hemmt (Abb. 1).

Tab. 1. Chinony

Grupa	Nazwa	Barwa nasyconego roztworu	Rozpuszcz.	Wzór chemiczny
Proste	benzochinon	zielona → brązowa	b. dobra	
	1,4-naftochinon	zielona → brązowa	b. dobra	
	antrachinon	bezb. → cielistą	b. słaba	
Pochodne hydroksy antrachinonu				
proste	alizaryna	fioletowo-czerwona	b. dobra	
	purpuryna	czerwona	b. dobra	
	chinalizaryna	fioletowa	b. dobra	
+ grupa SO ₃ H	czerwień alizarynowa S	malinowa	b. dobra	
	błękit antracenyowy SWX	j. niebieska	słaba	
+ grupy CH ₃ , COOH	koszenila	fioletowa żółknie od góry (2 godz.)	dość dobra	
+ grupa NO ₂	oranż alizarynowy N	pomarańczowo-różowa	dość dobra	
Fenole	hydrochinon	róż. → brąz.-czerwona	dobra	
	p-aminofenol	bezb. → fiol. → brązowa	dobra	
Chinoiminy	indofenol	nieb. → fiol. → bezbarwna	b. słaba	
	zieleń Bindschedlera	zielono-brązowa	b. słaba	
	żółcień indantrenowa R	żółto-zielona	b. słaba	

