

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

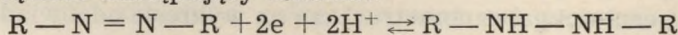
Zofia ZYCHIEWICZ-ZAJDEL

**Woltamperometria cykliczna związków azowych w ciekłym
amoniaku azotanu litu**

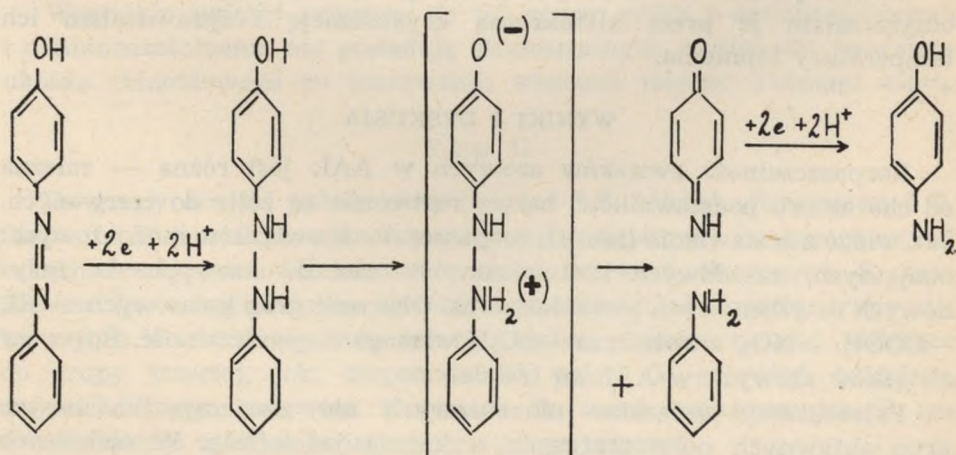
**Циклическая вольтамперометрия азосоединений
в жидком аммиаке нитрата лития**

**Zyklische Voltamperometrie der Azoverbindungen im flüssigen
LiNO₃ · nNH₃**

Ogólnie przyjmuje się, że związki azowe redukują się w roztworach wodnych ($2,8 < \text{pH} < 12,5$) typowo odwracalnie do połączeń hydrazowych (Castor [1]). Podręczniki i większość monografii polarograficznych podają wyłącznie następujący schemat:



Jak się jednak okazało, nie wszystkie związki azowe zachowują się w ten właśnie sposób. Polarograficzne i spektrofotometryczne badania Costy i Puxeddu [2] udowodniły, że np. *p*-hydroksy i *p*-amino-azobenzen ulegają redukcji nieodwracalnej, połączonej z całkowitym rozkładem drobiny:



Horn [7], przyjmuje odwracalną redukcję polarograficzną, ale poprzedzoną przekształceniem chinoidowym [8].

Celem niniejszej pracy było zbadanie, czy związki azowe, zawierające różne podstawniki w różnych pozycjach, wykazują w ciekłym amoniaku azotanu litu (dalej skrót AAL) jeden typ mechanizmu redukcji polarograficznej, właściwy dla azobenzenu, czy pierwotna redukcja jest zawsze odwracalna i jaki wpływ na mechanizm procesów wywiera żelatyna.

METODA I APARATURA

Mechanizm procesów polarograficznych związków azowych badałam cykliczną metodą woltamperometryczną, której szczegółowy opis podają w poprzednich pracach [3, 4]. Używałam polarografu Heyrovsky'ego typu V 301; jako elektrodę porównawczą stosowałam anodę wewnętrzną rtęciową [3, 4], jako katodę w polarografii — elektrodę kroplową rtęciową ($t = 2,5$ sek., $m = 3,26$ mg Hg/sek. w temp. $+18^{\circ}\text{C}$ przy $h_{\text{Hg}} = 70$ cm w AAL), a jako katodę w woltamperometrii — elektrodę rtęciową stacjonarną typu czeskiego [3, 4]. Szybkość zmian przykładanego napięcia była jednakowa w polarografii i w woltamperometrii i wynosiła $0,32$ V/min.

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

Rozpuszczalnikiem i polarograficznym roztworem podstawowym był AAL; jego preparatykę i własności podają w poprzednich pracach [4, 5].

Badane połączenia azowe pochodziły głównie z firmy FOCh Gliwice; oczyszczałam je przez kilkakrotną krystalizację i sprawdzałam ich temperatury topnienia.

WYNIKI I Dyskusja

Rozpuszczalność związków azowych w AAL jest różna — zależna od charakteru podstawników, barwy roztworów są żółte do czerwonych. Jak widać z zestawienia (tab. 1), rozpuszczalność związków monoazowych: obojętnych, zasadowych i tłuszczowych oraz dwuazowych: benzydynowych i stylbenowych jest minimalna. Obecność grup kwasowych —OH, —COOH, —NO₂, a zwłaszcza —SO₃H wzmacnia rozpuszczalność. Roztwory związków azowych w AAL są trwałe.

Polarogramy związków monoazowych nie zawierających innych grup aktywnych polarograficznie wykazują jedną falę. W niektórych

wypadkach (Sudan I i II) pod wpływem żelatyny obserwowałam rozdwojenie się fali, co świadczy o przebiegu redukcji co najmniej w dwóch stadiach [6].

Badane związki azowe dzielą się pod względem kształtu ich woltamperogramów na trzy grupy. Jeżeli zawierają one poza azową jeszcze inne grupy czynne polarograficznie otrzymuje się obrazy skomplikowane.

Typ I

Pierwszy typ mechanizmu redukcji wykazują np. związki:

azobenzen,	hydrazobenzen (od drugiego cyklu),
<i>p</i> -aminoazobenzen,	dwumetylo- <i>p</i> -aminoazobenzen,
<i>o</i> -aminoazotoluen,	czerwień metylowa,
<i>p</i> -metoksyazobenzen,	metyloranz.

Połączenia te dają obraz złożony z maksimum katodowego i wtórnego doń minimum anodowego, które tworzą układ odwracalny, choć niesymetryczny. Maksimum i minimum są prawie tej samej wielkości i kształtu (tępe) i nie zmieniają się w kolejnych cyklach (rys. 1).

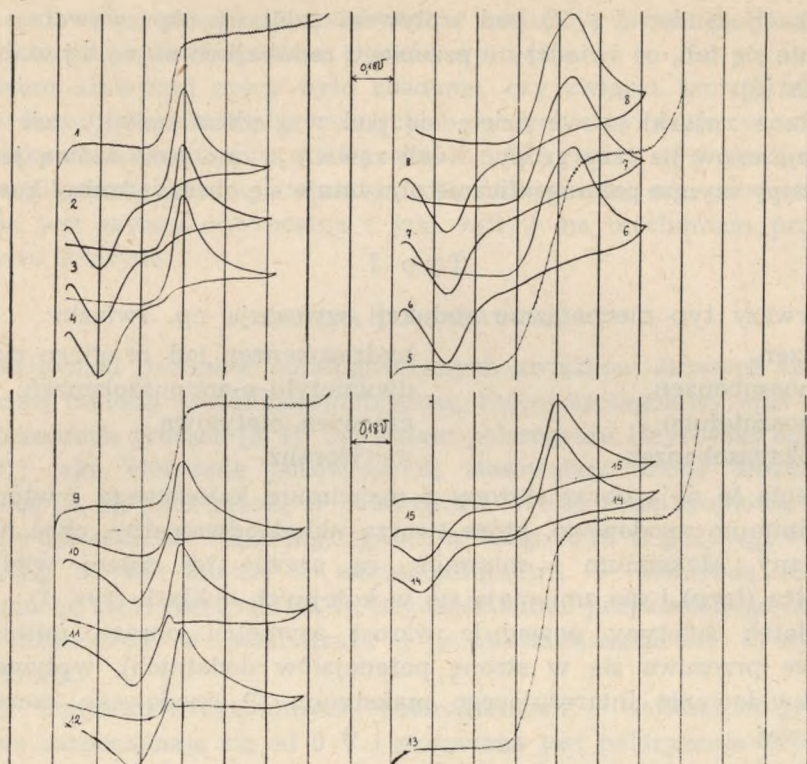
Dodatek żelatyny powoduje wzrost asymetrii obrazu (minimum anodowe przesuwa się w stronę potencjałów dodatnich), wpływa też na zlikwidowanie interesującego maksimum (!) anodowego czerwieni metylowej.

Redukcja tych związków polega zapewne na tworzeniu się układu hydrazowego zgodnie z obserwacjami w roztworach wodnych, co udowadnia woltamperogram hydrazobenzenu, który w pierwszym cyklu posiada tylko minimum anodowe, a w drugim cyklu jest identyczny z obrazem azobenzenu (związek ten bardzo szybko utleniał się i dawał po chwili obrazy charakterystyczne dla azobenzenu).

Wszystkie związki zaliczone do tej grupy, prócz *p*-aminoazobenzenu i *o*-aminoazotoluenu, nie posiadają strukturalnych możliwości tworzenia układu chinoidowego po rozerwaniu wiązania między atomami azotu.

Typ II

Do grupy drugiej należą związki: pons 2 R, żółcień alizarynowa 5 G, Sudan I i II (bez żelatyny), chryzoidyna (bez żelatyny), benzopurpuryna, czern krezotynowa, żółcień brylantowa, czerwień tłuszczowa S, azo-flawina (po uwzględnieniu zjawisk wywołanych obecnością grupy nitrowej), a wobec dużej ilości żelatyny także niektóre związki, należące do grupy trzeciej, jak: tropeolina 00, oranż G, czerwień właściwa, czerwień Kongo, czerwień tiazynowa R, czern eriochromowa T (po uwzględnieniu zjawisk związanych z grupą nitrową).



Ryc. 1. Redukcja związków azowych

Typ I

azobenzen, $s = 1/10$

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

p-aminoazobenzen

- 5) polarogram, $s = 1/10$
- 6) wolt., I cykl, $s = 1/20$
- 7) wolt., II cykl, $s = 1/20$
- 8) wolt., III cykl, $s = 1/20$

czerwień metylowa, $s = 1/20$

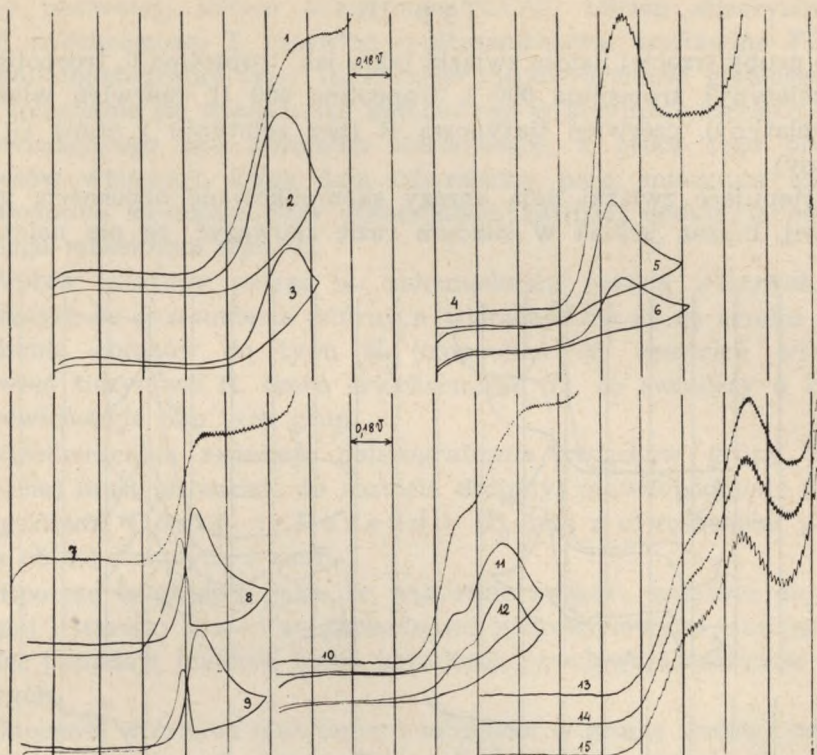
- 9) polarogram
- 10) wolt., I cykl
- 11) wolt., II cykl
- 12) wolt., III cykl

czerwień metylowa z żelatyną

- 13) polarogram, $s = 1/50$
- 14) wolt., I cykl, $s = 1/100$
- 15) wolt., II cykl, $s = 1/100$

Obrazy woltamperometryczne tych związków charakteryzują się całkowitą nieodwracalnością i brakiem jakichkolwiek reakcji wtórnych (ryc. 2).

Dla związków monoazowych otrzymuje się tylko jeden tępy wierzchołek katodowy, obniżający się w następnych cyklach, dla związków dwuazowych — odpowiednio dwa płaskie wierzchołki zlewające się i obniżające.



Ryc. 2. Redukcja związków azowych

Typ II

p ons 2 R

- 1) polarogram, $s = 1/30$
- 2) wolt., I cykl, $s = 1/40$
- 3) wolt., II cykl, $s = 1/40$

czerwień właściwa z żelatyną

- 4) polarogram, $s = 1/150$
- 5) wolt., I cykl, $s = 1/300$
- 6) wolt., II cykl, $s = 1/300$

Sudan II

bez żelatyny

rozc., $s = 1/20$

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

z żelatyną

- 10) pol., $s = 1/10$
- 11) wolt., I cykl, $s = 1/20$
- 12) wolt., II cykl, $s = 1/20$

bez żelatyny stęż., $s = 1/300$

- 13) pol., $h_{Hg} = 80$ cm
- 14) pol., $h_{Hg} = 60$ cm
- 15) pol., $h_{Hg} = 40$ cm

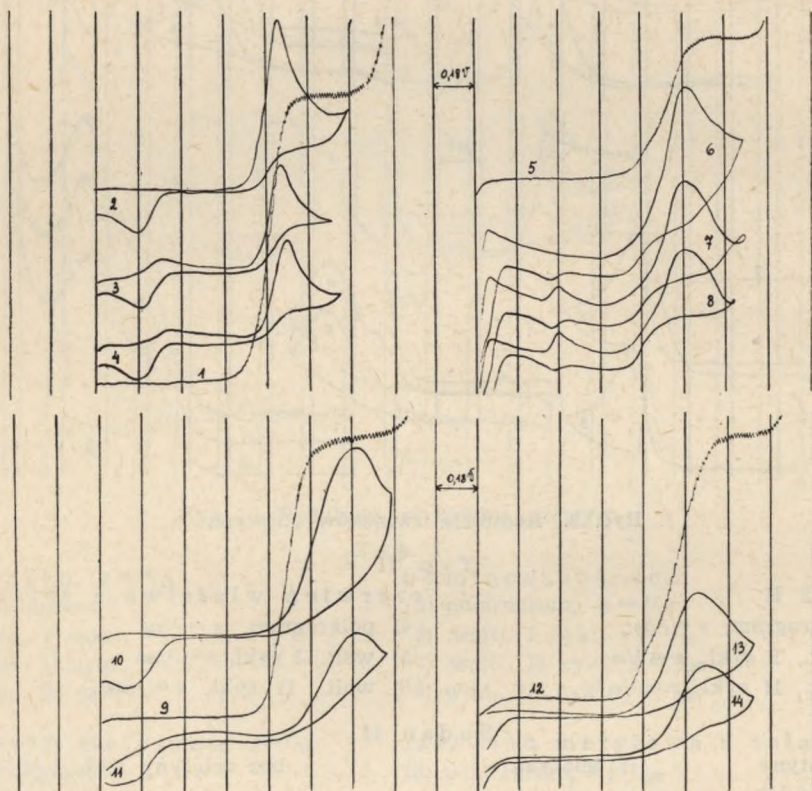
Gałąz anodowa jest pozbawiona minimów, natomiast wykazuje czasem interesujące maksima, związane zapewne z powierzchniowymi zjawiskami (Sudan I i II, chryzoidyna).

Obecność żelatyny wpływa na rozdwojenie wierzchołka katodowego oraz likwiduje wspomniane anodowe maksima.

Typ III

Do grupy trzeciej należą związki takie jak: tropeolina 0, tropeolina 00 (bez żelatyny), tropeolina 000 I, tropeolina 000 II, czerwień właściwa (bez żelatyny), czerwień tiazynowa R (bez żelatyny) i oranż G (bez żelatyny).

Następujące związki dają obrazy skomplikowane obecnością grupy nitrowej, można jednak w każdym razie zauważyć, że nie należą do



Ryc. 3. Redukcja związków azowych

Typ III

tropeolina 0 bez żelatyny

- 1) polarogram, $s = 1/50$
- 2) wolt., I cykl, $s = 1/70$
- 3) wolt., II cykl, $s = 1/70$
- 4) wolt., III cykl, $s = 1/70$

tropeolina 0 z żelatyną

- 9) polarogram, $s = 1/150$
- 10) wolt., I cykl, $s = 1/200$
- 11) wolt., II cykl, $s = 1/200$

tropeolina 00 bez żelatyny

- 5) polarogram, $s = 1/10$
- 6) wolt., I cykl, $s = 1/10$
- 7) wolt., II cykl, $s = 1/10$
- 8) wolt., III cykl, $s = 1/10$

tropeolina 00 z żelatyną

- 12) polarogram, $s = 1/50$
- 13) wolt., I cykl, $s = 1/100$
- 14) wolt., II cykl, $s = 1/100$

grupy pierwszej: żółcień alizarynowa GGW, żółcień alizarynowa R, czerń eriochromowa T, czerwień p-nitroanilinowa, azoflawina FFN.

Woltamperogramy typu III cechuje nieodwracalność głównego procesu (obniżanie się wierzchołka katodowego w kolejnych cyklach i brak odpowiadającego mu minimum anodowego), a prócz tego obecność procesów wtórnych, które dają odwracalną parę: minimum anodowe i maksimum katodowe przy potencjałach bardziej dodatnich od pierwotnego maksimum (ryc. 3).

Wpływ żelatyny polega na zahamowaniu reakcji wtórnych, prowadzącym do przesunięcia wtórnych wierzchołków aż do zaniku i upodobnienia obrazów do typu II (tropeolina 00, czerwień właściwa, czerwień tiazynowa R, czerń eriochromowa T), co świadczy o bliskim pokrewieństwie obu tych grup.

Nieodwracalna redukcja polarograficzna związków grupy drugiej i trzeciej musi prowadzić do rozbicia drobiny, prawdopodobnie zgodnie z sugestiami Costy i Puxeddu (2), tzn. z utworzeniem pochodnych chinoiminowych i amin.

Hipotezę tę popiera fakt, że wszystkie związki, należące do grupy drugiej i trzeciej są o- i p- pochodnymi hydroksylowymi i aminowymi, a więc posiadają budowę, która umożliwi powstawanie układów chinoidowych.

Obecność wtórnych maksimów i minimów w grupie trzeciej świadczy o wtórnych reakcjach, którymi mogą być właśnie procesy charakterystyczne dla tworów chinoidowych.

WNIOSKI

1. Polarograficzne i woltamperometryczne badania mechanizmów redukcji 34 związków azowych w AAL popierają tezę Costy i Puxeddu [2] o dwóch różnych schematach elektroredukcji paru związków azowych, a nawet ją rozszerzają.

2. Otrzymywane bowiem w tym środowisku woltamperogramy związków azowych można zaliczyć do trzech typów (nie licząc oczywiście odmiennych obrazów dla związków zawierających równocześnie inne aktywne polarograficznie grupy).

3. Spostrzeżenie Costy dotyczące p-hydroksy- i p-amino-azobenzenu sprawdziłam dla związków o różnych podstawnikach, posiadających grupę —OH lub —NH₂ w położeniu nie tylko p- ale i o-. Uzyskane wyniki świadczą, że zjawisko to można interpretować ogólnie, mianowicie: w sposób nieodwracalny, połączony z całkowitym zniszczeniem drobiny, redukują się w AAL związki azowe o budowie drobin umożliwiającej powstanie układu chinoidowego, a więc p- i o- pochodne hydro-

ksylowe i aminowe; odwracalnie — z utworzeniem pochodnych hydrazobenzenowych — redukują się tylko takie związki, u których ten proces jest niemożliwy.

Wyjątkami od tej reguły są *p*-aminoazobenzen i *o*-aminoazotoluen, które mimo możliwości strukturalnych tworzenia iminochinonów redukują się odwracalnie. Prawdopodobnie następuje tu przekształcenie chinoidowe, ale innego typu [7, 8].

4. Obecność żelatyny wpływa na:

a) wzrost nieodwracalności procesów (rozsunięcie maksimum katodowego i minimum anodowego dla związków grupy pierwszej);

b) zahamowanie reakcji wtórnych (przesunięcie wtórnego minimum i maksimum w stronę potencjałów dodatnich — (typ III → typ II);

c) zahamowanie poszczególnych stadiów pierwotnej redukcji (rozwojenie fali i maksimum pierwotnego — redukcja zachodzi nie w jednym stadium);

d) tłumienie zjawisk powierzchniowych (maksimów polarograficznych i anodowych maksimów woltamperometrycznych).

PIŚMIENNICTWO

1. Castor C. R., Seylor J. A.: J. Am. Chem. Soc., **75**, 1427 (1953).
2. Costa G., Puxddu A.: Ricerca Sci., **27**, Supl., 94 (1957).
3. Zychiewicz-Zajdel Z.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **XVII**, 5 (1962).
4. Zychiewicz-Zajdel Z.: Dysertacja doktorska. Katedra Chemii Nieorganicznej UMCS, Wyd. Mat.-Fiz.-Chem. UMCS, Lublin 1962.
5. Zychiewicz-Zajdel Z.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **XIII**, 79 (1958).
6. Hollečk L., Exner H. J.: Z. Elektrochem., **56**, 46 (1952).
7. Horn G.: Chem. Zvesti **XVI**, 348 (1962).
8. Neunhoffer C., Paul H.: J. prakt. Chem. **5**, 212 (1958)

РЕЗЮМЕ

Целью настоящей работы было выяснение вопроса — свойствен ли для азосоединений содержащих различные заместители в разных положениях, один тип полярографического восстановления в аммиакате нитрата лития [4, 5], характерный для азобензола. Исследовалась также обратимость первичного восстановления и влияние желатина на механизм этих процессов.

Опыты проводились с помощью вольтамперометрического метода [3, 4]. Употреблялся полярограф Гейровского тип V 301. Электродом

сравнения являлся внутренний ртутный анод, катодом в полярографии капельный ртутный электрод и катодом в вольтамперометрических исследованиях являлся ртутный стационарный электрод.

На основании проведенных исследований делаются заключения:

1) Полярографические и вольтамперометрические исследования механизмов восстановления 34 азосоединений в аммиакате нитрата лития поддерживают гипотезу Коста и Пукседду [2] о наличии двух разных схем электровосстановления нескольких азосоединений, и в то же время дополняют эту гипотезу.

2) Вольтамперограммы азосоединений, полученные в этой среде можно отнести к трем типам.

3) Исследования Коста над n -гидрокси- и n -аминоазобензолом, были проверены автором для соединений с разными заместителями, содержащих группу $-OH$ или $-NH_2$ не только в положении пара но также и орто. Полученные результаты свидетельствуют о том, что рассматриваемое явление имеет более общий характер а именно: необратимо и при полном разрушении молекулы протекает восстановление азосоединений в аммиакате нитрата лития, строение молекул которых делает возможным образование хинойдной системы, т.е. пара- и ортогидроксилные и аминовые производные. Обратимо с образованием гидразобензоловых производных восстанавливаются лишь те соединения, у которых упомянутый процесс невозможен. Исключением из этого правила является n -аминоазобензол и o -аминоазотолуол, которые несмотря на структурные возможности образования иминоквинонов, восстанавливаются обратимо.

4) Наличие желатина влияет на:

а) повышение степени необратимости процессов (перемещение катодного максимума и анодного минимума для соединений группы I — рис. 1);

б) подавление вторичных реакций (перемещение вторичного минимума и максимума в сторону положительных потенциалов тип III \rightarrow тип II, рис. 2 и 3);

в) подавление отдельных стадий первичного восстановления (раздвоение волны и первичного максимума — восстановление протекает в несколько стадий);

г) подавление поверхностных явлений полярографических максимумов и анодных вольтамперометрических максимумов).

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit bezweckt die Untersuchung, ob Azoverbindungen, die verschiedene Substituenten in verschiedenen Lagen enthalten, im $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ (AAL) [4, 5] einen dem Azobenzol eigenen Mechanismen-typus der polarographischen Reduktion aufweisen, ob die primäre Reduktion reversibel sei; ferner die Untersuchung des Einflusses von Gelatine auf den Mechanismus der Prozesse.

Die Untersuchungen führte ich mittels der zyklischen voltamperometrischen Methode durch [3, 4]. Ich benutzte den Heyrovský-Polarograph V 301; als Vergleichselektrode diente eine Quecksilberinnen-elektrode, als Kathode in der Polarographie — eine tropfende Quecksilberelektrode, und als Kathode in der Voltamperometrie — eine stationäre Quecksilberelektrode.

Die Messergebnisse lassen folgende Schlüsse ziehen:

1. Polarographische und voltamperometrische Untersuchungen der Reduktionsmechanismen von 34 Azoverbindungen im AAL sprechen für die These von Costa und Puxeddu [2] von zwei verschiedenen Elektroreduktionsschemen einiger Azoverbindungen, sie erweitern sie sogar.

2. Nämlich die in diesem Medium erhaltenen Voltamperogramme der Azoverbindungen sind in drei Typen zu teilen.

3. Die Beobachtung von Costa über *p*-Hydroxy- und *p*-Aminoazobenzol prüfte ich an Verbindungen von verschiedenen Substituenten, die eine —OH oder —NH₂ -Gruppe sowohl in der *p*- wie auch *o*-Lage besitzen. Die erhaltenen Ergebnisse zeugen davon, dass man diese Erscheinung allgemein interpretieren kann, nämlich: irreversibel, mit vollkommener Zerstörung des Moleküls reduzieren sich im AAL Azoverbindungen von einem Molekülbau, der die Entstehung des Chinoid-systems ermöglicht, also *p*- und *o*-Hydroxyl- und -Aminoderivate; reversibel — mit Bildung von Hydrazobenzolderivaten — reduzieren sich nur solche Verbindungen, in denen der erwähnte Prozess unmöglich ist. Die Ausnahme von dieser Regel bilden *p*-Aminoazobenzol und *o*-Aminoazotoluen, die sich trotz struktureller Möglichkeiten, Iminochinone zu bilden, reversibel reduzieren.

4. Das Vorhandensein von Gelatine beeinflusst:

a) das Steigen der Irreversibilität der Prozesse (das Auseinanderschieben des Kathodenmaximums und des Anodenminimums für Verbindungen der I. Gruppe — Abb. 1);

b) die Hemmung von sekundären Reaktionen (die Verschiebung des sekundären Minimums und Maximums in Richtung auf die positiven Potentiale: Typ III \rightarrow Typ II — Abb. 2 u. 3);

c) die Hemmung der einzelnen Stadien der primären Reduktion (die Spaltung der Welle und des primären Maximums — die Reduktion geht nicht in einem Stadium vor sich);

d) das Dämpfen der Oberflächenerscheinungen (der polarographischen Maximen und voltamperometrischen Anodenmaximen).

Tab. 1. Związki azowe

Grupa	Nazwa	Barwa nasyconego roztworu	Rozpuszcz.	Wzór chemiczny	Grupa	Nazwa	Barwa nasyconego roztworu	Rozpuszcz.	Wzór chemiczny
Monoazowe obojętne	azobenzen	j. żółta	słaba		kwasowe	Sudan I	j. pomarańczowa	słaba	
	p-metoksyazobenzen	j. żółta	słaba			Sudan II	j. pomarańczowa	słaba	
zasadowe	p-aminoazobenzen	j. żółta	słaba			tropeolina 000 I	malinowa	dobra	
	2 metylo-p-aminoazobenzen	j. żółta	słaba			tropeolina 000 II	c. pomarańczowa	dobra	
	chryzoidyna	pomarańczowa	dobra			oranż G	pomarańczowo-czerwona	dobra	
	o-aminoazotoluen	j. żółta	słaba			czerwień tiazynowa R	malinowa	dobra	
kwasowe	metyloranż	pomarańczowa	dobra			czerwień p-nitroanilinowa	c. malinowa	dobra	
	czerwień metylowa	pomarańczowa	dobra			pons 2R	c. pomarańczowa	dobra	
	tropeolina OO	c. pomarańczowa	dobra			czerwień właściwa AV	czerwona	dobra	
	czerń krezotynowa	fioletowa	dobra			czerń eriochromowa T	c. purpurowa	dobra	
	żółcień alizarynowa 5 G	żółta	dobra		tłuszczowe czerwień tłuszczowa S	j. różowa	słaba		
	tropeolina O	czerwona	dobra		czerwień tłuszczowa O	j. różowa	słaba		
	azoflawina FFN	pomarańczowo-czerwona	dobra		Dwuazowe				
	żółcień alizarynowa R	pomarańczowo-brązowa	słaba		benzydynamowe czerwień Kongo	czerwona	słaba		
	żółcień alizarynowa GGW	żółta	słaba		benzopurpuryna 4B	pomarańczowa	słaba		
	żółcień alizarynowa GG	żółta	słaba		stylbenowe żółcień brylantowa	c. pomarańczowa	słaba		

