

Jerzy MATYSIK

**Oscylograficzne i polarograficzne badania w ciekłym amoniakacie  
azotanu amonowego**

**Осциллографические и полярографические исследования в жидком  
аммиакате азотнокислого аммония**

**Oszillographische und polarographische Untersuchungen  
im flüssigen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  — Ammoniakat (Teil I)**

W polarografii stosowano dotychczas z mniejszym lub większym powodzeniem cały szereg niewodnych roztworów podstawowych m. in. metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, glikol, glicerol, kwas mrówkowy, kwas octowy, bezwodnik octowy, formamid, acetamid, dwumetyloformamid, mocznik, etylenodwuaminę, anilinę, pirydynę, aceton, acetonitryl, dioksan, ciekły amoniak, ciekłe amoniakaty, hydrazynę, metylaminę, chlorek benzoilu, stopiowy mrówczan amonu, stężony kwas siarkowy, łatwo topliwe eutektyki lub mieszaniny stopionych soli, jak chlorki i azotany metali alkalicznych lub np. układ  $\text{AlBr}_3$  —  $\text{NaBr}$ . Dobre wyniki dawały często mieszaniny rozpuszczalników, np. klasyczne etanol — woda, metanol — benzen oraz chloroform — benzen, metanol — dioksan, metanol — glicerol, aceton — woda itp. Powyższa lista, bynajmniej niepełna, ilustruje jednak dobrze rozmiar zainteresowania i rozległość tematu, a w pewnym sensie i jego kierunek, zaś interesujące wyniki tych prac są najlepszym dowodem potrzeby i celowości ich prowadzenia.

Przy stosowaniu rozpuszczalników niewodnych wyłoniły się oczywiście pewne nowe komplikacje: trudności związane z odwodnieniem, usuwaniem tlenu, ochroną przed składnikami atmosfery, utrzymywaniem odpowiednio wysokiej lub niskiej temperatury, znalezieniem dobrych elektrod porównawczych i kluczy elektrolitycznych; pojawiły się problemy zwykle niskiego przewodnictwa, tłumienia maksimów, małych rozpuszczalności oraz problem umownego choćby określenia i utrzymywania „pH” itd.

Spośród przytoczonych rozpuszczalników najwięcej uwagi poświęcano od dawna ciekłemu amoniakowi. Organizowane nawet były systematycznie specjalne sympozja poświęcone pracom w tym rozpuszczalniku (1), a obszerne monografie Watta (2) zawierają setki odnośników. Zainteresowanie to jest całkowicie uzasadnione szczególnie cennymi właściwościami tego rozpuszczalnika.

Ciekły amoniak (3) ma stosunkowo dużą stałą dielektryczną, mniejszą jednak niż woda (22 w porównaniu z 81); moment dipolowy 1,47 (woda 1,85); stałą dysocjacji rzędu  $10^{-39}$  (woda  $10^{-14}$ ); lepkość wynosi 0,00265 w  $-33,5^\circ$ , podczas gdy dla wody odpowiednio 0,00959 w  $25^\circ$ . Wynikiem różnicy stałych dielektrycznych jest lepsza na ogół rozpuszczalność związków organicznych, a nieco gorsza elektrolitów, zaś porównanie stałych dysocjacji wody i ciekłego amoniaku wykazuje, że amonoliza zachodzi w słabszym stopniu niż hydroliza.

Pewne sole nieorganiczne wykazują w skroplonym amoniaku uderzająco wielką rozpuszczalność. I tak np. w 100 g ciekłego amoniaku rozpuszcza się 390 g azotanu amonu, 369 g jodku amonu, 312 g rodanku amonu, 253 g octanu amonu, 244 g azotanu litu, 238 g bromku amonu (4). Ogólnie stwierdzić można, że z reguły dobrze rozpuszczalne są jodki, bromki, cjanki, rodanki, nadchlorany, azotany, azotyny, zaś nierozpuszczalne węglany, szczawiany, siarczany, siarczyny, siarczki, fosforany, arseniany, tlenki, wodorotlenki. Spośród połączeń organicznych dobrą rozpuszczalnością wyróżniają się aminy, kwasy, amidy kwasowe, niższe alkohole, estry itd.

Interesujące z punktu widzenia teorii i praktyki elektrolitycznej jest zestawienie potencjałów rozkładu kilku soli w wodzie i w ciekłym amoniaku (5):

	NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>4</sub> Br	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	KBr	KJ	NaNO <sub>3</sub>
ciekły amoniak	1,07 V	0,92 V	1,32 V	2,43 V	2,87 V	2,52 V
woda	1,76 V	1,46 V	2,04 V	1,74 V	1,16 V	2,15 V

Zestawienie to wyznacza kierunek dla poszukiwań soli przewodzących, które umożliwiałyby stosowanie ujemnych potencjałów w roztworach ciekłego amoniaku.

W punkcie rozkładu elektrolitycznego, jak wynika to z pracy Diversa (6), potwierdzonych przez Hubickiego i Kowalczyka (7), na katodzie zachodzi reakcja:  $\text{NH}_4^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}$ .

Niektóre bezwodne substancje wykazują w pewnym przedziale temperatur zdolność tworzenia ciekłych solwatów z gazowym amoniakiem. Jako pierwszy opisany został w roku 1873 przez E. Diversa ciekły amoniakat azotanu amonowego. Zawierał on 1,5—3 moli NH<sub>3</sub>/mol NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, w zależności od temperatury, ciśnienia i czasu absorpcji. Później wykryto jeszcze szereg innych amoniakatów mogących występować w fazie ciekłej.

Lista ich pokrywa się na ogół z listą soli najłatwiej rozpuszczalnych w skroplonym amoniaku. Najlepiej zbadane, a także najdogodniejsze w pracach to amoniakaty rodanku amonu, jodku amonu, nadchloranu amonu, azotanu litu i azotanu amonu.

Ciekły amoniak azotanu amonu posiada liczne cechy uzasadniające jego wybór do badań polarograficznych i polaroskopowych: doskonałe przewodnictwo elektrolityczne (8) wynoszące  $160 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (KCl 1n-102, amoniak rodankowy —  $51 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , litowy —  $31 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Ciecz Diversa odznacza się niewielką wrażliwością na zmiany składu samego roztworu, zachodzące na skutek ulatniania się amoniaku, posiada dobre własności roztwórcze, nie wykazuje fali tlenowej ani silniejszych własności trujących i żrących; daje się łatwo otrzymać i przechowywać nieograniczenie długo (pod warunkiem szczelnego zamknięcia); odznacza się niepalnością, taniością, dostępnością surowców, stosunkowo wysoką temperaturą wrzenia. Roztwór jest klarowny, bezbarwny, nie brudzący, nie wymaga stosowania buforów, miesza się z wodą w każdym stosunku, wykazuje dobrą odtwarzalność wyników i jest mało wrażliwy na obecność szeregu domieszek, jak woda, węglowodory, alkohole, aminy itd. Polarogramy czystej cieczy Diversa są bardzo regularne, o minimalnym nachyleniu prądu szczytkowego. Trudności w operowaniu tym rozpuszczalnikiem leżą przede wszystkim w lotności amoniaku zawartego w cieczy oraz zawężonego do 1,2 V zakresu potencjałów, który z jednej strony określony jest anodowym rozpuszczaniem rtęci, a wspomnianą już redukcją jonu amonowego z drugiej.

Po raz pierwszy układ  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$  zastosowali w polarografii w roku 1953 niezależnie Vecchi (10) oraz Hubicki i Matysik (11); w dwa lata później ukazała się krótka publikacja Leonarda i Sellsorsa (12), omawiająca redukcję kilku kationów i związków organicznych w omawianym rozpuszczalniku oraz praca Hubickiego i Matysika (13), dotycząca redukcji jonu  $\text{JO}_3'$ . Wszystkie te opracowania były jednak fragmentaryczne, a szczegółowe badania nad ciekłymi amoniakami prowadzone są obecnie w Katedrze Chemii Nieorganicznej UMCS przez Hubickiego i współpracowników.

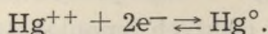
Polarograficzne prace w ciekłych amoniakach były poprzedzone badaniami w skroplonym amoniaku. Obszerne publikacje z tego zakresu, omawiające metodykę, teorię elektrod oraz redukcję szeregu jonów ogłosili Laitinen i współpracownicy (14—18). Są one szczególnie cenne, gdyż dostarczają interesującego materiału porównawczego dla prac w ciekłych amoniakach.

Elektroda kroplowa nie nastręczała żadnych trudności w polarografii ciekłych amoniaków (czas trwania kropli jest nieco mniejszy niż w wodzie). Nie występuje także zjawisko wysyłania elektronów do roztworu

przez katodę, gdyż w ciekłym amoniaku dzieje się to jedynie przy wysokich ujemnych potencjałach (około  $-2,5$  V) w nieobecności redukującego się elektrolitu. Znalezienie natomiast dobrej i niekłopotliwej w działaniu elektrody porównawczej dla polarografii w ciekłych amoniakatach było dosyć trudne ze względu na wysoką rozpuszczalność wielu soli rtęci, ich nietrwałość wobec amoniaku lub wysoki opór proponowanych urządzeń. Użycie elektrody Pleskova (19)  $\text{Pb-Pb(NO}_3)_2$  w ciekłym amoniaku lub jej amoniakatowej adaptacji Leonarda nie spełniałoby wszystkich stawianych jej wymagań, komplikując jednocześnie mocno technikę pracy, czego ze względu na aspekty praktyczne starano się unikać w samym założeniu tematu.

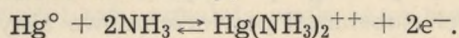
Uprzednio problem elektrody porównawczej rozwiązywany był w ciekłych amoniakatach w rozmaity sposób. Vecchi stosował rtęć na dnie naczynka polarograficznego jako anodę, podaje jednak potencjały półfalowe z dokładnością zaledwie do 100 mV oraz wyraża zastrzeżenie co do ich stałości. Hubicki i współpracow. (20—22) stosowali również elektrodę spoczynkową (kałużową) w różnych amoniakatach, nie dostrzegając znaczniejszych odchyłeń w jej pracy. Leonard stwierdził w  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  zależność potencjału elektrody kałużowej od czasu zetknięcia rtęci z roztworem, powolność ustalania się równowagi i, co za tym idzie, niepowtarzalność wyników. W przeciwieństwie do tego elektroda  $\text{Pb-Pb(NO}_3)_2$  dawała wyniki odtwarzalne do 8 mV, badania jednak można było prowadzić tylko do chwili, zanim wykrywalne ilości ołowiu przedyfundowały z elektrody do przestrzeni pomiarowej. Leonard podaje również, że wpływ wody na potencjał redukcji ołowiu jest bardzo nieznaczny i wynosi około 10 mV przy dodatku 5% wody. Curti i Locchi (9) w amoniakacie rodankowym stosowali elektrodę kałużową i podają potencjały półfalowe z dokładnością do 1 mV, nie wyrażając żadnych zastrzeżeń co do ich stałości.

Laitinen stwierdził, że anoda rtęciowa jest w ciekłym amoniaku o 0,318 V bardziej dodatnia niż układ  $\text{Pb} - 0,1\text{Pb(NO}_3)_2$ . Posługując się elektrodą denną stosował on przeponeę w postaci szklanego sączka. Okazało się, że w ciekłym amoniaku jest to elektroda odwracalna, pracująca według reakcji



Jon rtęci jednododatni w tych warunkach nie występuje. Potencjał rtęciowej elektrody dennej nie zależał od stężenia  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , a tylko od koncentracji jonu rtęciowego. Laitinen uważa, że w praktyce nie należy jednak dodawać soli rtęciowych, gdyż po kilku pomiarach potencjały  $E_{1/2}$  określane według elektrody spoczynkowej są stabilizowane na dalsze 10—15 pomiarów z dokładnością do około 10 mV. To spostrzeżenie podtrzymuje Gutmann (23), a Nyman i Johnson (24) w pracach nad oznaczaniem amoniaku i amin udowodnili, że rtęć rozpuszcza się

anodowo wobec tych substancji z wytworzeniem odpowiedniego kompleksu i udowadniają, że chodzi tu o reakcję



W świetle powyższych danych stosowanie rtęci metalicznej jako anody w ciekłym amoniaku azotanu aminowego wydaje się w pełni dopuszczalne i uzasadnione.

Ciekawe urządzenie pozwalające stosować w roztworach niewodnych zwykłą elektrodę kalomelową zaproponował Gutmann (25). Polega ono na oddzieleniu przestrzeni anodowej szklanym filtrem G4, uszczelnionym przez nasycenie szkłem wodnym, a następnie przepłukanie stężonym kwasem solnym. Opór takiej przepony jest nieznaczny, a zabezpieczenie przed dyfuzją niemal całkowite. Dokonane próby adaptacji urządzenia Gutmanna do amoniaków wykazały i tutaj możliwość jego stosowania zarówno w oscylografii jak polarografii. Użycie „nieuszczelnionego” spieku szklanego mija się z celem, gdyż elektroda kalomelowa szybko czernieje, a jej potencjał się zmienia. Okazało się także możliwe dokonywanie pomiarów przy zastosowaniu przepony Gutmanna stosując zamiast wodnej elektrody kalomelowej — elektrodę Hg — HgS — Na<sub>2</sub>S w cieczy Diversa.

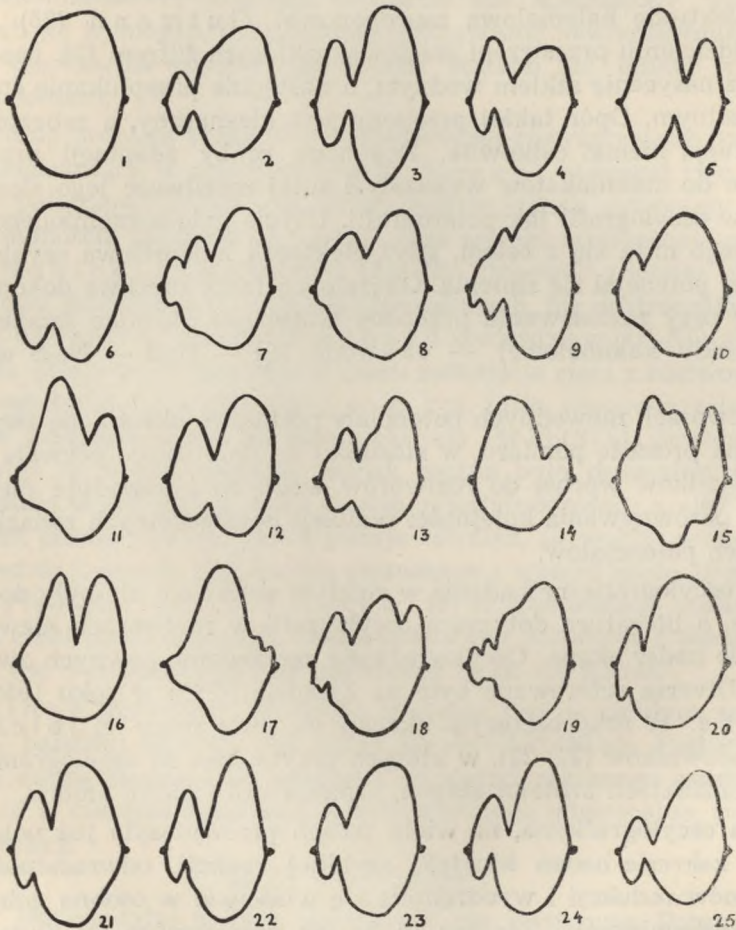
W roztworach niewodnych potencjały półfalowe określa się zwykle, ze względu na prostotę pomiaru, w stosunku do dna, co nie pozwala jednak odnosić wyników wprost do roztworów wodnych i powoduje raczej konieczność porównywania kolejności redukcji poszczególnych związków niż wartości ich potencjałów.

Żadne oscylograficzne badania w ciekłym amoniaku nie były dotąd publikowane, a literatura dotycząca oscylografii w roztworach niewodnych jest wogóle nader skąpa. Oscylograficzne zachowanie pewnych związków w cieczy Diversa referowane było na Zjeździe PTCh w roku 1959 przez Matysika. W roku bieżącym ukazały się dwie prace Hubickiego i współpracowników (21, 22), w których przytoczone są oscylogramy miedzi w amoniakatach azotanu amonu, azotanu litu i jodku amonu.

Metoda oscylograficzna, na wielu polach przewyższyła już polarografię, np. w zakresie badań kinetyki szybkiej reakcji, odwracalności czy mechanizmów redukcji i wyodrębniła się właściwie w osobną gałąź analizy elektrochemicznej. Zachęca to do jak najszerszego jej wyzyskania jako metody badawczej właśnie w mało znanych roztworach niewodnych.

Znamy kilka wariantów wyboru współrzędnych na ekranie oscylografu (26). W moich badaniach posłużyłem się funkcją  $\frac{dV}{dt} = f(V)$ . Oscylogram tego typu ma kształt zbliżony do elipsy (rys. 1), dwa jaśniejsze punkty wyznaczone są reakcją rozpuszczania rtęci (lewy) i rozkładem elektrolitu (prawy). Gałąź górna odpowiada formalnie polarogramowi,

dolna zaś, zwana anodową, ilustruje zjawiska zachodzące na elektrodzie przy zmniejszaniu się ujemnego potencjału. W obecności depolaryzatorów (a także pewnych substancji powierzchniowo aktywnych) na oscylogramie powstają charakterystyczne wcięcia informujące o potencjałach redukcji i utleniania oraz stężeniu depolaryzatora. Wcięcia anodowe, odzwierciedlające procesy utleniania produktów redukcji, które nie zdążyły



Rys. 1.

1 — Oscylogram czystej cieczy Diversa  $\frac{dV}{dt}$  — V, 2-Tl<sup>+</sup>, 3-Pb<sup>2+</sup>, 4-Pb<sup>2+</sup> z dodatkiem żelatyny, 5 — Cd<sup>2+</sup>, 6 — Zn<sup>2+</sup>, 7 — Cu<sup>2+</sup>, 8 — Sól miedziowa fenyloglicyny, 9 — Sn<sup>2+</sup>, 10 — Bi<sup>3+</sup>, 11 — JO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 12 — Siarka wolna, 13 — S<sup>0</sup>, 14 — MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 15 — TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 16 — Sb<sup>3+</sup>, 17 — As<sup>3+</sup>, 18 — Neosalwarsan, 19 — CN<sup>-</sup>, 20 — Azobenzen, 21 — p. Aminoazobenzen, 22 — Dwuaminoazobenzen, 23 — Czerwień metylowa, 24 — Oranż metylowy, 25 — Oranż  $\alpha$ .

oddalić się od katody, dostarczają z jednej strony dodatkowych danych jakościowych, z drugiej zaś pozwalają wnikać głębiej w sam mechanizm redukcji. Wzajemna symetria wcięć anodowych i katodowych stanowi dobre kryterium i miarę odwracalności procesu.

Istnieje oczywiście także cały szereg innych kryteriów odwracalności reakcji elektrodowych. Daje się ona często określić, np. z nachylenia prostej  $\log \frac{i}{i_d - i}$  wzgl. E (wynoszącego dla jednoelektronowej reakcji odwracalnej 0,059). Zwykle zresztą już na podstawie znajomości samej redukcji można przewidzieć czy będzie ona przebiegała odwracalnie, czy też nie. Wiadomo, że odwracalność rośnie z promieniem jonowym, jest większa wobec jonu jodkowego, przy niewielkiej ilości elektronów biorących udział w redukcji, gdy produkt i substrat nie różnią się w sposób zasadniczy w swojej geometrycznej strukturze (tj. gdy nie zostaną zerwane podstawowe wiązania); rośnie także ze zmniejszeniem się pH środowiska i zmniejszaniem tendencji solwolitycznych. Odwracalne są reakcje wiązań O—H, N—H, czy pojedyncze przeskoiki elektronów. Jako przykłady procesów odwracalnych mogą służyć układy chinon-hydrochinon, azobenzen-hydrazobenzen i szereg jonów nieorganicznych (Tl<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>). Jeśli reakcja przebiega w kilku stadiach, to, aby miała ona charakter odwracalny, wszystkie stadia muszą być oczywiście również odwracalne. Podkreślić należy, że w oscylograficznej interpretacji odwracalności szybkość procesów gra zasadniczą rolę, czynnik często nie uwzględniany w innych metodach.

Celem pracy było możliwie wszechstronne i krytyczne zbadanie cieczy Diversa jako roztworu podstawowego w metodach polarograficznych, rejestracja i próba interpretacji obserwowanych zjawisk, ze szczególnym uwzględnieniem mechanizmów redukcji i odwracalności procesów, a wreszcie podkreślenie ewentualnych aspektów praktycznych i konfrontacja wyników z teorią Franklina. Pewna zamierzona referatywność pracy wynika z konieczności stałego porównywania rezultatów z analogicznymi wynikami w roztworach wodnych i roztworach ciekłego amoniaku.

### Aparatura i odczynniki

Stosowano oscylograf RFT 1 KO 712, z autotransformatorem regulującym wielkość obrazu, oraz przystawką polaroskopową, zbudowaną według wskazówek dr Roberta Kalvody z Instytutu Polarograficznego ČSAV w Pradze. Anodę stanowiła rtęć na dnie naczynia pomiarowego, katodę kapilara standartowa o  $m = 2,31$  i  $t = 3,7$  ( $t$  w oscylopolarografii zależne było oczywiście wybitnie od wielkości prądu). Stacjonarną katodę dla polarografii otrzymywano przez elektrolityczne wytworzenie

kropki rtęci na mikroelektrodzie platynowej. W polarografii cyklicznej katoda była wąska, wygięta rurka szklana napełniona rtęcią (rys. 2, 9). Taki kształt zapewniał ograniczenie dyfuzji i mieszania cieczy w przestrzeni przyelektrodowej oraz eliminował ewentualny wpływ platyny. Szybkość zmian przykładanego napięcia wynosiła 5 mV/sek. Pomiarów polarograficznych wykonano głównie na przyrządach V-301 i LP-55. Pomiarów ilościowych prowadzono w naczynku specjalnym w 0°C, pozostałe pomiary można było wykonywać bez uszczerbku dla wyników z pominięciem chłodzenia i izolacji od powietrza, w naczynkach typu probówkowego. Amoniak otrzymywano przez nasycenie w 0°C bezwodnym gazowym amoniakiem produkcji Zakładów Azotowych w Tarnowie, starannie osuszonego azotanu amonowego p. a. Gliwice. Nasycanie przerywano po całkowitym upłynięciu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Krzywe oscylograficzne fotografowano na filmach Agfa Rapid, przy  $f = 2,9$  i  $1/25$  sek lub odrysowywano z ekranu ręcznie. Pomiarów spektrofotometrycznych wykonywano za pomocą przyrządu „Uvispek” f-my Hilger w naczynkach szklanych długości 2 cm, z doszlifowaną pokrywką.

#### WYNIKI I DYSKUSJA

##### Związki nieorganiczne

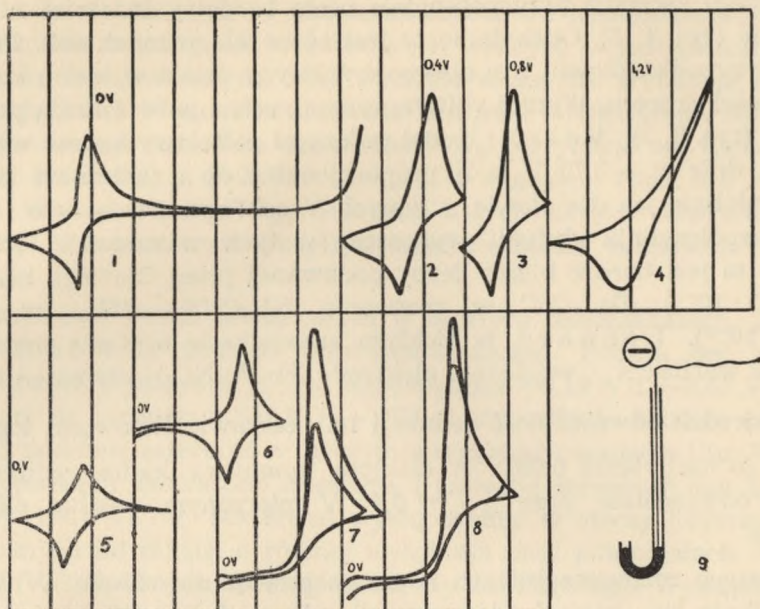
Spośród licznych badanych połączeń omówione tu zostanie kolejno kilka najbardziej charakterystycznych przypadków.

Tl<sup>+</sup> — daje krzywe o dobrze wykształconych wcięciach, których symetria wskazuje na pełną odwracalność procesu zarówno na elektrodzie kropłowej, stacjonarnej, jak i tryskającej (o odpowiednio długim strumieniu, rys. 1, 2). Cykliczne pomiary polarograficzne na nieruchomej elektrodzie rtęciowej są potwierdzeniem wyników polaroskopowych. Polarogram talu wykazuje jedną regularną falę o  $\pi_{1/2} = 0,24$  V. Tal, jak wiadomo, redukuje się odwracalnie również w wodzie, ciekłym amoniaku, etylenodwuaminie i in. Potencjał półfalowy talu mierzony według elektrody ołowianej Pleskova wynosi w ciekłym amoniaku +0,15 V (14) lub -0,16 V względem rtęci na dnie. Polarograficzne zachowanie się talu w roztworach różnych ciekłych amoniaków było tematem publikacji Hubickiego (27).

Pb<sup>2+</sup> — wykazuje również dwa symetryczne wcięcia świadczące o odwracalnej redukcji na elektrodzie stacjonarnej, kropłowej (rys. 1, 3), tryskającej i w polarografii cyklicznej (rys. 2, 1). Polarograficznie ołów daje dobrze wykształconą falę o potencjale - 0,35 V według elektrody kałużowej. Żelatyna powoduje odchylenie od odwracalności, zgodnie z ogólną regułą oddziaływania jej na jony wielowartościowe (rys. 1, 4).

Polarograficzne zachowanie ołowiu w ciekłym amoniaku azotanu amonowego badali Hubicki i Matysik i stwierdzili liniową





Rys. 2.

1 — Woltamperogram czystej cieczy Diversa (Abs. = 0,2 V), 2 —  $Pb^{2+}$ , 3 —  $Cd^{2+}$ , 4 —  $Zn^{2+}$ , 5 — Chinhydron, 6 — p-Aminoazobenzen, 7 — Nitrobenzen, 8 — o-Nitrofenol, 9 — Elektroda stosowana przy pomiarach woltamperometrycznych.

zależność  $i_d/c$ . Również Vecchi stwierdził liniową zależność prądu dyfuzyjnego od stężenia ( $4,64 \pm 0,04$ ), a potencjał półfali względem elektrody kaluzowej podał  $-0,30$  V, zastrzegając, że liczba ta ma charakter jedynie orientacyjny. Z danych Vecchiego można było na podstawie równania Ilkoviča wyliczyć współczynnik dyfuzji jonu ołowianego w układzie  $NH_4NO_3-NH_3$ ; jego wartość wynosiła  $0,39 \cdot 10^{-5}$  (w wodzie  $0,98 \cdot 10^{-5}$ ). W roku 1955 Leonard postulował odwracalność fali Pb na podstawie analizy zależności  $\log \frac{i}{i_d - i}$  wzg. E i określił  $\pi^{1/2}$  wzgl. elektrody Pb- $Pb(NO_3)_2$  na 0,19 V.

Laitinen zauważył, że świeżo przyrządzone roztwory  $Pb^{2+}$  w ciekłym amoniaku wykazują dodatkową fałę zanikającą stopniowo w ciągu około 30 minut. Zjawisko to tłumaczone jest istnieniem krótkotrwałych, niezupełnie zamonolizowanych form, redukujących się łatwiej niż jony w stanie równowagi. Podobne zjawisko dawało się w pewnych przypadkach zaobserwować również w cieczy Diversa w roztworach  $PbJ_2$ , jednak trudno było otrzymać wyniki odtwarzalne.

$Cd^{2+}$  — charakteryzuje się na oscylogramach parą wcięć wykazujących pewne nieznaczne odchylenie od odwracalności, tzn. rozpuszczanie

amalgamatu zachodzi przy potencjale nieco bardziej dodatnim niż redukcja jonu (rys. 1, 5). Odchylenie to jest różne dla różnych soli. Podobnie jak w przypadku ołowiu i tu obecność żelatyny działa w kierunku nieodwracalności procesu. Wyniki voltamperometryczne potwierdzają powyższe wnioski (rys. 2, 3). Vecchi podał potencjał półfalowy kadmu względem rtęci na dnie  $= -0,70$  V, a  $i_d$  proporcjonalne do  $c$  (zależność liczbowa 3,54). Podobnie jak dla ołowiu, z danych Vecchi'ego można było i tu wyliczyć współczynnik dyfuzji wynoszący w tych warunkach  $0,23 \cdot 10^{-5}$ . Wartość ta jest bardzo bliska liczby podawanej przez Curtiego i Locchiego ( $0,25 \cdot 10^{-5}$ ) dla  $\text{Cd}^{2+}$  w roztworze  $\text{NH}_4\text{CNS} - \text{NH}_3$  (w wodzie  $= 0,72 \cdot 10^{-5}$ ). Leonard w ciekłym amoniakacie azotanu amonowego otrzymał wartość  $\pi_{1/2}$  względem elektrody  $\text{Pb}-\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  równą  $-0,387$  V oraz stwierdził odwracalność redukcji na podstawie liniowości  $\log \frac{i}{i_d - i}$  wzgl.  $E$  (o nachyleniu 0,031). W ciekłym amoniaku kadm redukuje się również odwracalnie przy  $\pi_{1/2} = 0,45$  V mierzonym według elektrody Pleskova.

W innych rozpuszczalnikach kadm zachowuje się różnie: w hydrazynie redukuje się „niemal odwracalnie”, odwracalnie w etylendwuaminie przy większych stężeniach, zaś w acetonitrylu nieodwracalnie (23).

Zestawienie potencjałów półfalowych wskazuje, że w roztworze  $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_3$  w przeciwieństwie do szeregu wodnych roztworów podstawowych, kadm może być oznaczany polarograficznie wobec ołowiu, miedzi, cynku i talu.

$\text{Zn}^{2+}$  — W cieczy Diversa cynk nie daje żadnej fali polarograficznej, zaś na krzywej oscylopolarograficznej powoduje powstanie tylko jednego anodowego wcięcia (rys. 1, 6). Niewidoczne wcięcie katodowe pokrywa się z punktem rozkładu samej cieczy, czego dowodem jest fakt zaniku wspomnianego wcięcia anodowego już przy nieznacznym zmniejszeniu przykładanego ujemnego potencjału. Cynk wykazuje więc wyraźne odchylenie od odwracalności. Potwierdzają to pomiary polarograficzne cykliczne na nieruchomej elektrodzie. Podobnie dzieje się również w ciekłym amoniaku, gdzie według Laitinena nachylenie  $\log \frac{i}{i_d - i}$  wzgl.  $E$  wynosi średnio 0,036.

W roztworze hydrazyny cynk redukuje się niemal odwracalnie, w acetonitrylu odwracalnie, w etylendwuaminie odwracalnie przy większych stężeniach. W wodnych roztworach cynk przy pomiarach oscylograficznych daje wcięcie katodowe i anodowe, których różnica potencjału sięga 0,6 V. Zwiększenie częstości zmian prądu, dodatek żelatyny lub obniżenie temperatury zwiększa nieodwracalność, natomiast obecność jonów  $\text{J}'$  działa w kierunku odwrotnym.

$\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Cu}^+$  — Zależnie od obecności czynników kompleksujących oraz ich siły, miedź redukuje się w roztworach wodnych w jednym lub dwóch stopniach polarograficznych, albo wreszcie wcale nie wykazuje fali (np. wobec cyjanków). W ciekłym amoniaku dla jonu miedziowego, laminarnie zsolwatyzowanego czterema drobinami  $\text{NH}_3$ , otrzymuje się dwie równe fale przy potencjałach  $-0,15$  V i  $-0,52$  V względem rtęci, lub  $+0,16$  V i  $-0,21$  V wzgl.  $\text{Pb-Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Pierwsza z tych fal jest odwracalna, zaś druga nie. W acetonitrylu i etylenodwumianie miedź zachowuje się odwracalnie.

Badania nad jonem miedziowym w ciekłych amoniakatach przeprowadzał H u b i c k i wraz ze współpracownikami. Podają oni wartości  $\pi_{1/2}$  dla dwóch występujących fal odpowiednio  $-0,19$  V i  $-0,43$  V względem rtęci w roztworze  $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_3$  i stwierdzają liniową zależność  $i_d/c$  oraz podobną zależność w ciekłym amoniaku azotanu litu. W obydwu przypadkach zauważono nierówną i zmienną wysokość obu fal, podczas gdy L e o n a r d stwierdził występowanie w cieczy Diversa dwóch odwracalnych fal miedzi o równej wysokości przy potencjałach  $+0,19$  V i  $-0,03$  V, mierzonych według elektrody  $\text{Pb-Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Występujące na drugiej fali miedzi maksimum łatwo można było stłumić żelatyną. Współczynnik dyfuzji jonu miedziowego wynosi w  $\text{NH}_4\text{CNS} \cdot n\text{NH}_3$   $0,35 \cdot 10^{-5}$ , w wodzie  $0,72 \cdot 10^{-5}$ . Wartość współczynnika dyfuzji w ciekłym amoniaku rodanku amonu jest zapewne zbliżona do odpowiedniej wartości w cieczy Diversa.

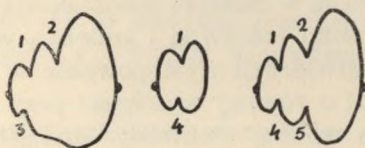
Na podkreślenie zasługuje fakt, że ekwimolarne roztwory  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Cu}^+$  w  $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_3$  mają równą sumaryczną wysokość fal, odpowiadającą w obu przypadkach redukcji dwuelektronowej, co udowodniono wykonując pomiary ilościowe wobec  $\text{Cd}^{2+}$  jako jonu pilotującego. Przeprowadzone dodatkowe pomiary spektrofotometryczne wykazały, że maksimum absorpcji światła w roztworach miedzi wynosi w zakresie widzialnym ok.  $635 \text{ m}\mu$  bez względu na to, czy rozpuszczano sól  $\text{Cu}^{2+}$  czy  $\text{Cu}^+$ . Sugeruje to również istnienie podobnego jonu miedzi w obydwu przypadkach. Roztwór metalu dwuwartościowego różni się jednak od powstałego z rozpuszczenia soli miedziowych, gdyż ten ostatni energicznie odbarwia świeży roztwór nadmanganianu potasu; należałoby więc założyć ewentualne istnienie jakiegoś trzeciego związku, powstającego skutkiem redukcji roztworu przez  $\text{Cu}^+$  i mogącego z kolei zredukować  $\text{KMnO}_4$  oraz zmieniającego potencjał anody o około  $0,2$  V prawdopodobnie wskutek usuwania jonów rtęciowych z przestrzeni przyelektrodowej.

Roztwór  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$  w amoniaku jest bezbarwny i nie wykazuje na oscylogramie charakterystycznych wcięć miedziowych. Dodatek KCN do roztworu  $\text{Cu}^{2+}$  powoduje jego odbarwienie, interpretacja oscylograficzna procesu napotyka jednak na trudności spowodowane oscylograficzną ak-

tywnością samego cjanu. Oscylogram miedzowej soli fenyloglicyny wykazuje tylko jedno wyraźne wcięcie katodowe, jednak na polarogramach widoczne są w dalszym ciągu dwie fale.

Nierówność fal na polarogramach soli miedzi (pierwsza niższa) można by tłumaczyć redukcją jonu miedziowego przez rtęć katody (21, 28) oraz w niewielkim stopniu zmianą warunków dyfuzji na skutek zaniku jonów miedzi w pobliżu katody i wyzwolania cząstek  $\text{NH}_3$  z rozkładu kompleksu. Należy dodać, że stosując anodę oddzieloną za pomocą szklanego spieku otrzymywano fale również niejednakowej wysokości, co neguje możliwość redukcji  $\text{Cu}^{2+}$  przez rtęć anody.

Oscylograficzny obraz redukcji miedzi na kropłowej elektrodzie rtęciowej w cieczy Diversa ilustrują poniższe schematy.



Prawdopodobnie mamy tu do czynienia z następującymi reakcjami katodowymi: 1)  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^1$ ; 2)  $\text{Cu}^1 \rightarrow \text{Cu}^0$  i częściowo (2')  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ ; oraz anodowymi: 3)  $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ ; 4)  $\text{Cu}^1 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ ; 5)  $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^1$ .

Na pierwszym oscylogramie nie dostrzegamy symetrii żadnej z fal katodowych, co wydaje się być wyraźnie sprzeczne z rezultatami prac poprzednich, ponieważ sugeruje nieodwracalność obydwu reakcji. Zagadnienie to wyjaśnia się przy szczegółowym analizowaniu pochodzenia poszczególnych wcięć. I tak reakcja 1 nie może mieć odpowiednika w postaci reakcji odwrotnej, gdyż jony  $\text{Cu}^1$  w ciągu następnych kilku milisekund podlegają procesowi 2: ostatecznie więc wynikiem sumy reakcji katodowych jest powstawanie wyłącznie  $\text{Cu}^0$  i reakcja 3 musi mieć punkt wyjścia w tym właśnie substracie. O tym, że produktem reakcji 3 musi być  $\text{Cu}^{2+}$ , świadczy fakt bardziej dodatniego położenia odpowiadającego jej wcięcia, niż wcięcia 4 — reakcja utleniania nie może więc zatrzymać się na stadium  $\text{Cu}^1$ . Ponadto, gdyby w reakcji 3 powstawała  $\text{Cu}^1$  a nie  $\text{Cu}^{2+}$ , to nastąpiłoby zmniejszanie się wcięcia 1, co w rzeczywistości nie ma miejsca.

Schemat 2 wskazuje, że jeśli nie przekroczymy potencjału redukcji  $\text{Cu}^1$ , to otrzymujemy w rezultacie parę odwracalnych wcięć. Wcięcie 4 powstaje i rośnie z równoczesnym zmniejszaniem się i zanikiem wcięć 2 i 3. Jest to łatwe do wytłumaczenia zważywszy, że produktem redukcji 1 mogą być tylko jony miedziawe i one tylko ulegać mogą odwrotnemu procesowi utlenienia. Fakt ścisłej symetrii omawianych wcięć potwierdza powyższe przypuszczenie. W świetle przytoczonych rozważań staje się

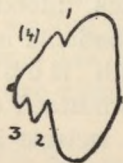
więc jasne dla czego układ  $\text{Cu}^2 - \text{Cu}^1$  polarograficznie wykazuje dobrą odwracalność choć dane oscylograficzne pozornie temu zaprzeczają.

Z położenia wcięcia 5 względem wcięć 2 oraz 4 możemy wnioskować, że odpowiadać mu może tylko reakcja  $\text{Cu}^0 - \text{Cu}^1$ . Wcięcie 3 oczywiście nie występuje na skutek wcześniejszego wyczerpania  $\text{Cu}^0$ . Ostatecznie więc stwierdzamy również odwracalność układu  $\text{Cu}^1 - \text{Cu}^0$ , nieodwracalny pozostaje jedynie układ  $\text{Cu}^2 - \text{Cu}^0$  (odpowiadający reakcjom i wcięciom 2—3), co jest zgodne z polarograficznymi wynikami Leonarda. Trudny do wytłumaczenia wydaje się jednak fakt wyraźnego występowania wcięcia 5 dopiero wobec KJ. Przymuszczalnie powstaje w tych warunkach kompleks jodkowy, utrwalający stopień  $\text{Cu}^1$ .

Również oscylograficzny obraz redukcji  $\text{Cu}^1$  nie jest zupełnie jasny. Chociaż roztwór niebieszczeje po kilkudziesięciu sekundach od chwili wprowadzenia soli miedziawej, to jednak już po kilku sekundach dają się zauważyć wcięcia 1, 2 i 4 z oscylogramu  $\text{Cu}^2$ . Tłumaczyć ten obraz można zapewne podobnie jak dla jonu miedziowego z tym tylko, że wcięcie 1 byłoby tu wtórne w stosunku do wcięcia 4. Jest zastanawiające, że nie były dotąd ogłaszane prace nad zachowaniem  $\text{Cu}^1$  ani w ciekłym amoniaku ani w amoniakatach.

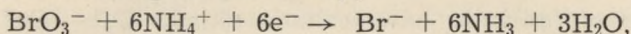
$\text{Sb}^{3+}$  — daje w cieczy Diversa jedno, nieodwracalne ostre wcięcie katodowe (rys. 1, 16). Dobre oscylogramy można otrzymać z jego winianu, natomiast inne sole, np. halogenki, rozkładają się z powstaniem osadu, a obraz ustawicznie się zmienia. Również nieodwracalnie redukuje się antymon w ciekłym amoniaku jodku amonowego (29).

$\text{Sn}^{2+}$  — daje ciekawy obraz oscylograficzny z jednym wcięciem katodowym i dwoma anodowymi (rys. 1, 9). Niewyraźne, drugie wcięcie katodowe występuje przy większych stężeniach na początku gałęzi. Odwracalne wcięcie 1 odpowiada redukcji  $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^0$ , wcięcie 2  $\text{Sn}^0 \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ , wcięcie 3  $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ . Dodatek jonu nadsiarczanowego zmniejsza wcięcie 1.



$\text{JO}_3^-$  — Jodany w cieczy Diversa powodują powstanie na oscylogramach jednego nieodwracalnego wcięcia katodowego (rys. 1, 11). Produktem redukcji jest prawdopodobnie jon jodkowy, gdyż oscylogram wykazuje w obszarze niższych potencjałów charakterystyczne dla obecności tego jonu wcięcie anodowe. Hubicki i Matysik stwierdzili polarograficzną nieodwracalność redukcji  $\text{JO}_3^-$  w ciekłym amoniaku azotanu

amoniaku, ustalili liniową zależność  $i_d/c$  oraz potencjał półfalowy  $\pi_{1/2} = -0,75$  V. Próby polarograficznych badań jodanów w amoniakacie roztworu amoniaku nie powiodły się na skutek niskiej ich rozpuszczalności i nietrwałości roztworów (19), natomiast ustalono, że polarograficzna redukcja  $\text{BrO}_3^-$  zachodzi zgodnie z reakcją



przy czym przejście ostatniego elektronu zachodzić może w osobnej fali. Reakcja ta jest zapewne analogiczna do redukcji jodanów w cieczy Diversa.

Zarówno polarograficzne jak i oscylograficzne zachowanie  $\text{JO}_4^-$  w roztworze  $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_3$  przypomina zachowanie jodanów.

CN<sup>-</sup> — Zależnie od warunków (stężenie, polaryzacja) otrzymujemy zwykle dwa wcięcia katodowe i jedno anodowe (rys. 1, 19). Cyjanki nie tłumią wcięć np. kadmu czy ołowiu, wyraźnie jednak kompleksują miedź i odbarwiają świeży roztwór  $\text{KMnO}_4$ . Roztwory cyjanków wydzielają silny zapach HCN, jednak kilkuminutowe przepuszczanie gazowego  $\text{NH}_3$  przez roztwór nie powoduje zaniku wcięć oscylograficznych.

S<sup>2-</sup> — Obraz jest tu wybitnie zależny od warunków pomiaru, jednak najgłębsze wcięcie ma charakter odwracalny, zwłaszcza przy większych stężeniach i na elektrodzie stacjonarnej (rys. 1, 13). Także wolna siarka wykazuje charakterystyczne wcięcia oscylograficzne (rys. 1, 12). W obu przypadkach anoda pokrywa się po pewnym czasie czarnym nalotem  $\text{HgS}$ . Kalvoda, badając oscylograficznie roztwory wolnej siarki w metanolu proponuje schemat redukcji (30):  $\text{S}^0 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ . W przypadku wolnej siarki wcięciem pierwotnym jest wcięcie katodowe, w przypadku siarczków — anodowe.

$\text{MnO}_4^-$  — Jon nadmanganianowy ulega samorzutnej przemianie w cieczy Diversa. Elektroliza polarograficzna w układzie  $i_d$ -czas (tj. przy zatrzymanym bębnie potencjometru) pozwala śledzić jej szybkość. W ciągu około 15 minut fala obniżała się dwukrotnie. Fioletowy w pierwszym okresie roztwór staje się po kilku dniach niebieski i daje w tej fazie dobrze wykształconą, długą, nieodwracalną falę polarograficzną przy  $\pi_{1/2}$  ok. 0,6 V. Szczegółowe badania nad niebieskim roztworem manganu w cieczy Diversa prowadzili Hubicki i Brzyska (31). Na oscylogramie  $\text{KMnO}_4$  po kilku minutach od momentu rozpuszczenia soli pojawia się jedno asymetryczne wcięcie katodowe (rys. 1, 14), wzrastające z zmianą barwy.

$\text{H}_2\text{O}_2$  — wykazuje na oscylogramie jedno nieodwracalne wcięcie katodowe, a na polarogramach jedną wydłużoną falę o potencjale ok.  $-0,85$  V, różniącym się dość wyraźnie od potencjału redukcji polaroskopowej. W ciekłym amoniaku Laitinen otrzymał dla tlenu dwie fale polarograficzne przy potencjałach  $-0,19$  i  $-0,79$  V względem elektrody wodnorodowej, z których pierwsza, odpowiadająca redukcji tlenu do  $\text{H}_2\text{O}_2$

miała charakter odwracalny, druga była nieodwracalna i obrazowała proces redukcji nadtlenu do jonów OH'. Zachowanie roztworów tlenu oscylograficznie badali m. in. B. Bohr i J. Chodkowski (32).

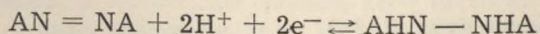
W ciekłym amoniaku rodanku amonu (który, jak już to wielokrotnie podkreślano, wykazuje znaczne podobieństwo do cieczy Diversa) nie dostrzeżono obecności rozpuszczonego O<sub>2</sub>. Również w amoniaku azotanu amonu nie zauważono obecności tlenu; dyfuzji tlenu z powietrza do cieczy przeciwstawia się ulatnianie amoniaku, zaś intensywny strumień NH<sub>3</sub>, płynący przez roztwór w czasie jego wytwarzania usuwałby obecny ewentualnie tlen.

### Związki organiczne

Procesy redukcji związków organicznych na elektrodzie kropłowej w cieczy Diversa wykazują szereg interesujących analogii z roztworami wodnymi. Unikano przy ich omawianiu zbyt szerokiego cytowania literatury, gdyż jest ona tak obszerna, że konsekwentne jej podawanie byłoby wręcz niemożliwe, a także niecelowe ze względu na istniejące, łatwo dostępne specjalne opracowanie zbiorcze. Złożoność procesu, wynikająca z połączenia skomplikowanej często redukcji związku z reaktywnością produktów sprawia, że zarówno w wodzie, jak i w amoniaku nie wszystkie mechanizmy reakcji zostały wyczerpująco wyjaśnione.

### Związki azowe

Wszystkie badane związki zawierające grupę azową dawały w cieczy Diversa wyraźne fale polarograficzne. Oscylogramy wykazywały zawsze jedno wcięcie katodowe i jedno anodowe, których wzajemne położenie dowodzi pewnego odchylenia od odwracalności (rys. 1, 20). Odchylenie to wydaje się być większe dla związków prostych i zależy wyraźnie od obecności żelatyny, rosnąc ze wzrostem jej stężenia. Powyższe obserwacje potwierdzone są wynikami polarograficznymi i woltamperometrycznymi (rys. 2, 6). Proces redukcji według wszelkiego prawdopodobieństwa zachodzi tutaj zupełnie analogicznie jak w roztworach wodnych, mamy zatem do czynienia z układem azo-hydrazo („A” symbolizuje rodnik aryłowy).



Układ ten był już wielokrotnie badany w wodzie i uznany jest za klasyczny przykład organicznej redukcji odwracalnej. Castor (33) podaje, że proces jest odwracalny w zakresie pH 2,8—12,5.

Związki azowe mające charakter wskaźników miały w cieczy Diversa zabarwienie odpowiadające wodnemu środowisku alkalicznemu.

Wykonano oscylogramy dla następujących związków:

- 1) azobenzen (rys. 1, 20),
- 2) p. aminoazobenzen (rys. 1, 21),
- 3) dwuaminoazobenzen (rys. 1, 22),
- 4) czerwień metylowa (rys. 1, 23),
- 5) oranż metylowy (rys. 1, 24),
- 6) oranż  $\alpha$  (rys. 1, 25),
- 7) tropeolina OO (rys. 3, 1),
- 8) czerwień Kongo (dwie grupy azowe, rys. 3, 2),
- 9) czerń erio (także grupa nitrowa, rys. 3, 3),
- 10) żółcień alizarynowa (także grupa nitrowa i karbonylowa rys. 3, 4).

Układ azo-hydrazo występuje być może jako system wtórny przy redukcji nitrozwiązków.

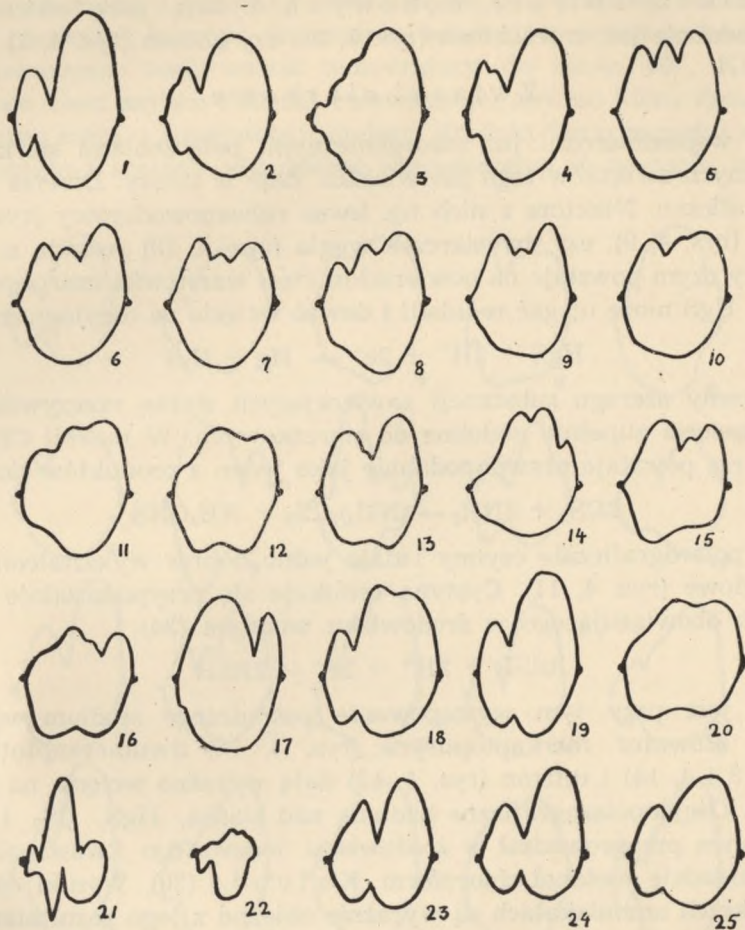
### Barwniki z klasy trójarylometanu, trójaryloaminy i metyny;

Podobnie jak związki azowe również i ta grupa barwników wykazuje w cieczy Diversa barwy odpowiadające roztworom zasadowym, niektóre z nich ulegają jednak powolnemu odbarwieniu. Barwniki trójfenylometanowe dają na oscylogramach dwa dosyć tępe wcięcia katodowe (rys. 3, 5). Pewne związki, np. błękit bromofenolowy i purpura bromofenolowa przy zmniejszeniu polaryzacji wykazują jedno ostre wcięcie na gałęzi anodowej. U fenoloftaleiny wcięcie pierwsze jest zaznaczone niewyraźnie i zlewa się z drugim głębokim; po pewnym czasie następuje odbarwienie roztworu i oba wcięcia zanikają.

Przebadano następujące barwniki:

- 1) czerwień fenolową (rys. 3, 5),
- 2) błękit tymolowy (rys. 3, 6),
- 3) błękit bromotymolowy (rys. 3, 7),
- 4) błękit bromofenolowy (rys. 3, 8),
- 5) purpurę bromokrezolową (rys. 3, 9; 3, 22),
- 6) czerwień krezolową (rys. 3, 10),
- 7) zielen bromokrezolową (rys. 3, 11),
- 8) kwas aurynotrójkarbonowy (rys. 3, 12),
- 9) fenoloftaleinę (rys. 3, 13),
- 10) czterojodoftaleinę (rys. 3, 14),
- 11) fluoresceinę (rys. 3, 15),
- 12) czterobromofluoresceinę (rys. 3, 16),
- 13) auraminę (rys. 3, 17),
- 14) safraninę (rys. 3, 18),
- 15) czerwień obojętną (rys. 3, 19),
- 16) błękit metylenowy (rys. 3, 20; 3, 31).





Rys. 3.

1 — Tropeolina 00, 2 — Czerwień Kongo, 3 — Czerń Erio, 4 — Żółcień alizarynowa, 5 — Czerwień fenolowa, 6 — Błękit tymolowy, 7 — Błękit bromotymolowy, 8 — Błękit bromofenolowy, 9 — Purpura bromokrezolowa, 10 — Czerwień krezolowa, 11 — Zieleń bromokrezolowa, 12 — Kwas aurynotrójkarbonowy, 13 — Fenoltaleina, 14 — Czterojodoftaleina, 15 — Fluoresceina, 16 — Czterobromofluoresceina, 17 — Auramina, 18 — Safranina, 19 — Czerwień obojętna, 20 — Błękit metylenowy, 21 — Błękit metylenowy — mała polaryzacja, 22 — Purpura bromokrezolowa — mała polaryzacja, 23 — Purpuryna, 24 — Alizaryna, 25 — Antrachinon.

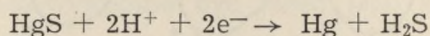
Obraz auraminy, należącej do barwników dwufenylometanowych wyraźnie odbiega od obrazów połączeń trójfenylometanowych. Błękit metylenowy przy pełnej polaryzacji nie wykazuje wyraźnych wcięć, przy mniejszej natomiast daje bardzo charakterystyczny obraz.

Purpuryna (rys. 3, 23) i alizaryna (rys. 3, 24) są przedstawicielami

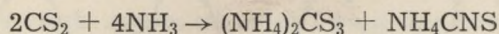
barwników antrachinonowych i dają parę odwracalnych wcięć podobnie jak antrachinon (rys. 3, 25) czy chinon (rys. 4, 1).

### Związki siarkowe

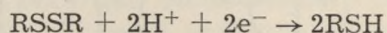
Poza wspomnianymi już nieorganicznymi połączeniami siarki szereg organicznych związków tego pierwiastka daje w cieczy Diversa wcięcia oscylograficzne. Niektóre z nich np. kwas rubeanowodorowy (rys. 4, 12), cystyna (rys. 4, 9), czy dwusiarczek węgla (rys. 4, 10) reagują z roztworem, przy czym powstaje na powierzchni rtęci warstewka czarnego siarczku. Sam HgS może ulegać redukcji i dawać wcięcia na oscylogramie:



Oscylogramy szeregu substancji zawierających siarkę rzeczywiście wykazują wcięcia zupełnie podobne do siarczkowych. W reakcji  $\text{CS}_2$  z cieczą Diversa powstaje prawdopodobnie jako jeden z produktów tiowęglan:



Jest on polarograficznie czynny i daje jedno dobrze wykształcone wcięcie katodowe (rys. 4, 11). Cystyna redukuje się przypuszczalnie według schematu obowiązującego w środowisku wodnym (34):



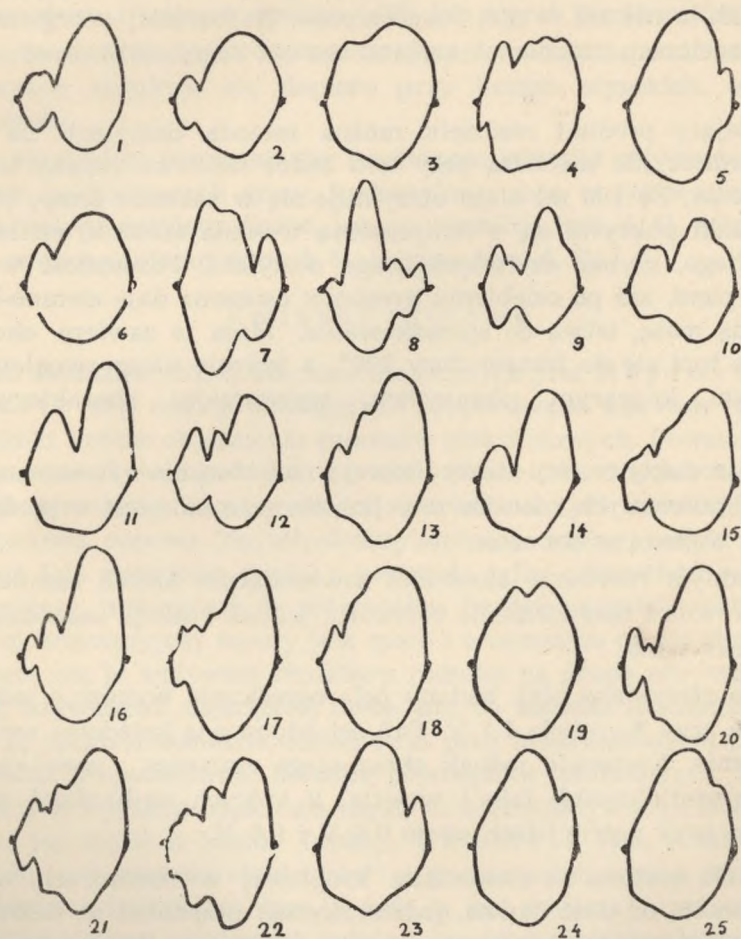
możliwe jest przy tym występowanie pośredniego stadium w postaci  $\text{Hg}(\text{SR})_2$ . Również merkaptopuryna (rys. 4, 16) dwumerkaptotiodiazol (rys. 4, 13 i 4, 14) i ditizon (rys. 4, 15) dają wyraźne wcięcia na oscylogramach. Oscylopolarograficzne badania nad siarką, HgS,  $\text{CS}_2$  i jonem siarczkowym przeprowadzał w środowisku lodowatego kwasu octowego oraz w układzie metanol-chloroform Kalvoda (30). Wyniki otrzymane w ciekłych amoniakatach są wyraźnie zbieżne z jego rezultatami.

### Grupa karbonylowa

Związki zawierające grupę karbonylową reagują w ciekawy sposób z cieczą Diversa. Jako przykłady mogą służyć aldehyd benzoesowy i aceton.

Produktem reakcji ciecz Diversa — benzaldehyd jest biaława masa o temperaturze topnienia około  $98^\circ\text{C}$ , rozpuszczalna w eterze oraz alkoholu, nierozpuszczalna w wodzie, paląca się z wydzieleniem dużej ilości sadzy. Własności te są bardzo zbliżone do podawanych dla hydrobenzamidu  $\text{ACH}(\text{N-CHA})_2$ , który powstaje w wodnych roztworach przy wielodniowym działaniu amoniaku na benzaldehyd. Być może jest to mieszanina związków zawierająca odpowiedni aldehydoamoniak. W każdym razie produkt reakcji jest depolaryzatorem, a na oscylogramie wykazuje parę wcięć o niezupełnej odwracalności (rys. 4, 7).

Reakcja acetonu z ciekłymi amoniakami ma przebieg bardziej złożony. W pierwszej fazie po zmieszaniu substratów powstaje bezbarwny olej, a towarzyszy temu wzrost temperatury do około  $60^{\circ}$ . Klarowna początkowo ciecz szybko żółknie, czerwienieje, aby po kilku dniach stać się brunatną masą o konsystencji melasy. Produkt ten o zapachu amoniaku, acetamidu i acetonu jest dobrze rozpuszczalny w acetonie, alkoholu



Rys. 4.

1 — Chinhydron, 2 — p-Aminofenol z dodatkiem  $S_2O_8^{2-}$ , 3 — Izatyna, 4 — Benzoina, 5 — p-Aminoacetofenon, 6 — Moryna, 7 — Aldehyd rubeanowodorowy, 8 — Aceton (3 dni), 9 — Cystyna, 10 —  $CS_2$ , 11 — Tiowęglan, 12 — Kwas rubeanowodorowy, 13 — Dwumerkaptobenzenotiodiazol, 14 — Dwumerkaptobenzanotiodiazol w końcowej fazie kropli, 15 — Ditizon, 16 — Merkaptopuryna, 17 — TNT, 18 — TNT po 60 min., 19 — TNT po 180 min., 20 — TNB, 21 — TNB po 60 min., 22 — TNB po 240 min., 23 — Nitroguanidyna, 24 — Nitroguanidyna po 60 min., 25 — Nitroguanidyna po 240 min.

oraz w wodzie i można go oczyścić przez rozpuszczenie, a następnie wysolenie z roztworu wodnego za pomocą NaCl. Proces gęstnienia polegający zapewne na kondensacji lub polimeryzacji przyśpieszany jest wyraźnie przez ogrzewanie, nadmiar acetonu lub obecność  $\text{CCl}_4$ . Pięć badanych amoniaków (amoniakaty:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{CNS}$ ,  $\text{NH}_4\text{J}$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{LiNO}_3$ ) wykazywało tak dalece idące analogie w przebiegu reakcji, że może to stanowić dobry dowód dla twierdzenia, że czynnikiem reagującym jest tu amoniak, a nie sól w nim rozpuszczona. Najbardziej energicznie reagował z acetonem amoniak azotanu amonowego, najwolniej azotanu litu.

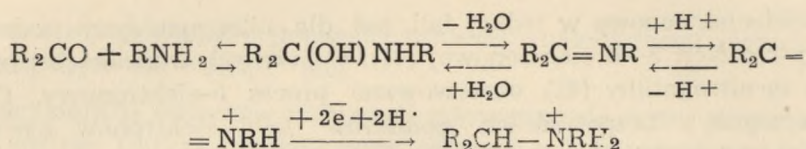
Powstający produkt rozdzielić można metodą destylacji na szereg frakcji, jednak nie zachodzą przy tym żadne skokowe zmiany temperatury wrzenia. Ze 100 ml oleju otrzymuje się w zakresie temp.  $57^\circ\text{--}82^\circ$  (dolny punkt pokrywa się z temperaturą wrzenia acetonu) około 40 ml blado żółtego, szybko czerwieniejącego destylatu. Pozostałość w kolbie silnie się pieni, zaś po oziębieniu krzepnie; osuszona daje ciemno-brunatną, twardą masę, łatwą do sproszkowania. Masa ta zawiera około 9% azotu, nie topi się do temperatury  $200^\circ$ , a jedynie ulega zwęgleniu, pali się jasnym, kopiącym płomieniem, wytwarzając charakterystyczny zapach.

Stałe produkty reakcji cieczy litowej i nadchloranowej z acetonem różnią się od pozostałych znacznie mniejszą rozpuszczalnością w wodzie i alkoholu, a większą w benzenie.

W wodnym roztworze amoniaku zawierającym azotan amonu obserwujemy również czerwienienie roztworu, jednak reakcja zachodzi powoli i mało efektywnie.

Świeżo otrzymany olej, badany polarograficznie wykazuje jedną wyraźną falę przy  $\pi_{1/2}$  około 1,1 V. Fali tej odpowiada katodowe wcięcie na oscylogramie. Następnie jednak obraz ulega zmianom, powstają nowe, trudne do zdefiniowania fale i wcięcia, z których najbardziej wyraźne występują przy potencjałach około 0,4 V i 0,8 V.

Redukcją acetonu na elektrodzie kroplowej w roztworach wodnych zajmowano się od dość dawna, jednak wyniki przydatne do celów analitycznych ogłoszone zostały dopiero w roku 1952 przez Z u m a n a i B ř e z i n ě (35). Stwierdzili oni, że aceton daje w obecności  $\text{NH}_3$  dobrze wykształconą falę polarograficzną, a substancją aktywną jest produkt reakcji jednej drobinę acetonu z jedną cząsteczką amoniaku, zawierający grupę  $> \text{C} = \text{N} -$  (azometynową, występującą w iminach, oksymach i hydrazonach). Grupa ta redukuje się znacznie łatwiej niż grupa karbonylowa. Autorzy proponują następującą reakcję dla powstania i redukcji związku acetonu z amoniakiem lub z aminą I-rzędową:



W cieczy Diversa powstanie takiego produktu jest prawdopodobne, musi mu jednak towarzyszyć szereg innych wysoko drobinowych związków, w rodzaju dwu- i trójacetonaminy (36) lub nawet kondensatów acetonu.

W roztworach wodnych nie zawierających amoniaku, amin ani hydrazyny, aceton redukuje się dopiero przy bardzo wysokich, ujemnych potencjałach.

Poza aldehydem benzoesowym i acetonem, również cały szereg innych związków, zawierających grupę karbonylową daje w roztworze Diversa wyraźne wcięcia oscylograficzne, jak np. benzoina (rys. 4, 4), moryna (rys. 4, 6), p. aminoacetofenon (rys. 4, 5), izatyna (rys. 4, 3).

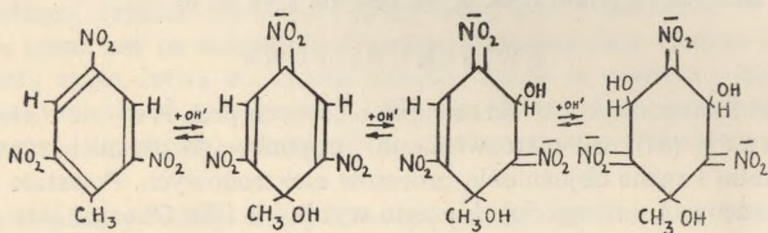
### Związki nitrowe

Od lat dwudziestych, tj. od czasu klasycznych prac He y r o v s k y e g o i S h i k a t y (37) nad nitrozwiązkami proponowano dla nich różne rozpuszczalniki i różne objaśnienia procesów elektrodowych. Powstało bardzo wiele opracowań o niezgodnych często wynikach (38). Obecnie jako ogólną regułę przyjmujemy, że przy niskich wartościach pH redukują się one dwustopniowo, poprzez fenylhydroksylaminę do aminy, zaś ze wzrostem pH druga fala stopniowo zanika i pozostaje tylko czteroelektronowy stopień pierwszy, przesunięty do potencjałów bardziej negatywnych. Odchylen od tej orientacyjnej zasady jest sporo i o złożonym często charakterze, a tłumaczy się je wpływem struktury rodnika na grupę nitrową. Pomocniczymi, używanymi najczęściej metodami do badania mechanizmów redukcji, są spektrofotometria, kulometria przy kontrolowanym potencjale i elektroliza preparatywna. Kwestię potencjałów półfalowych związków organicznych wyjaśnia częściowo reguła elektronegatywności Shikaty oraz ilościowe jej ujęcie w formie funkcji H a m m e t a (40). Uzależnia ona wartość  $E_{1/2}$  od „gęstości elektronów” w grupie redukowanej: im podstawnik elektropozytywniejszy, tym gęstość ta jest większa, przyłączenie elektronu trudniejsze, a potencjał redukcji bardziej ujemny. Grupy elektronobiorcze, szczególnie m- utrudniają redukcję, grupy elektronodawcze, szczególnie o- i p- ułatwiają ją. Często te same podstawniki mogą odgrywać różną rolę w poszczególnych izomerach, np. własności szeregu ortopoleczeń tłumaczymy powstawaniem mostka wodorowego, jak to ma miejsce np. dla o-nitrofenolu i kwasu o-nitrobenzoesowego.

Poza zwykłym typem redukcji, zachodzącej z użyciem czterech i następnie dwóch albo czterech elektronów, najczęściej spotykana jest reduk-

cja sześcieelektronowa w jednej fali, zaś dla nitroguanidyny podawany był typ redukcji 3—5 elektronowej (41); w pewnych warunkach przy redukcji m-nitroaniliny (42) obserwowano proces 5-elektronowy. Często otrzymywano z bezpośrednich pomiarów ilości elektronów biorących udział w redukcji liczby ułamkowe.

Roztwory pewnych wielonitrowiązków w zasadowych środowiskach wodnych charakteryzuje zmieniający się w czasie obraz polarograficzny i oscylograficzny oraz intensywnie czerwone zbarwienie. Np. 2, 4, 6 trójnitrotoluen (TNT), przy niższych wartościach pH (4,7—10,5), daje trzy fale 4-elektronowe, które jednak w 1 n NaOH po kilkunastu minutach zanikają (najpierw bardziej negatywne), zaś roztwór czerwienieje i powstaje nowa fala odpowiadająca redukcji formy chinoidowej (aciformy). Szybkość przemiany wzrasta ze stężeniem zasady. Holleck i Perret (43) oraz Błażek (44) proponują następujące etapy przekształceń:



Podobnie zachowują się także np. sym. trójnitrobenzen (TNB) i kwas trójnitrobenzoesowy.

Intensywnie czerwona barwa oraz zmienność obrazu oscylograficznego i polarograficznego w czasie charakteryzują również te same wielonitrowiązki w cieczy Diversa (rys. 4, 17—25) i uzasadnione wydaje się przyjęcie powyższego schematu dla wyjaśnienia zachodzących procesów także i w tym rozpuszczalniku.

Wpływ substancji powierzchniowo aktywnych na redukcję nitrowiązków w roztworach wodnych może być bardzo różny, często niezamierzony i nieoczekiwany: małe ich ilości powodują zanikanie maksimów, już jednak w stężeniach 0,05% mogą one rozbijać falę polarograficzną na dwie, których wzajemny stosunek zależy od pH (45). Sześcieelektronowa fala nitroaniliny rozdzielana bywa w stosunku 1:5, zaś nitrobenzenu, który redukuje się czterema elektronami, w stosunku 1:3. To właśnie spostrzeżenie, a także stromość fali odpowiadająca pozornie jednoelektronowemu procesowi odwracalnemu, skłoniło Hollecka do postulowania istnienia anionu  $\text{ANO}_2^-$ . Prawdopodobnie, twierdzi autor, grupa nitrowa redukuje się najpierw przez proste przyłączenie jednego elektronu i proces ten decyduje o potencjale i kształcie fali, a dopiero następnie przyłączany jest proton i zachodzi szybko dalsza redukcja. Dla 2,5-dwunitrotoluenu lub

m-dwunitrobenzenu przyjmowano, istnienie analogicznego dwuujemnego anionu  $\text{NO}_2 = \text{Ar} = \text{NO}_2^{--}$  (46).

Oscylografią związków nitrowych zajmowano się do tej pory stosunkowo niewiele. Obrazy redukcji tych połączeń w środowisku wodnym na elektrodzie stacjonarnej i kroplowej zależą wybitnie od pH i częstości zmian prądu, są skomplikowane i trudne do interpretacji na skutek występowania licznych wcięć wtórnych. Kemula i Kublik (47) w nader interesującej pracy podają na podstawie analizy krzywych oscylograficznych i woltamperometrycznych przypuszczalny schemat redukcji nitrobenzenu. I tak, przy pH ok. 2 otrzymujemy wcięcia odpowiadające redukcji nitrobenzenu oraz typowo odwracalną parę wcięć wtórnych, pochodzącą od układu nitrobenzen — fenylohydroksylamina. Po przejściu do środowiska alkalicznego te ostatnie związki tworzą azoksybenzen, którego wcięcie redukcji pokrywa się z wcięciem nitrobenzenu, jednak produkt tej redukcji utlenia się przy innym potencjale, tworząc nowe wcięcie anodowe. Autorzy potwierdzają również istnienie anionu  $\text{ANO}_2^-$  na podstawie danych oscylograficznych i woltamperometrycznych. Powyższy schemat redukcji przyjęto jako punkt wyjścia w rozważaniach nad redukcją nitrozwiązków w cieczy Diversa.

Dalszą cenną pozycją dotyczącą oscylografii połączeń nitrowych jest dysertacja kandydacka A. Błażka z Instytutu Polarograficznego Č.S.A.V. Zawiera ona około stu oscylogramów dwudziestu kilku związków nitrowych i mimo że pisana jest głównie pod kątem praktyki analitycznej, stanowi cenny materiał porównawczy dla pracy w roztworach niewodnych. Autor stosował elektrodę tryskającą, a nie kroplącą, co upraszczało wprawdzie otrzymywany przez niego obraz, ale dostarczało mniej informacji o samym procesie redukcji. Błażek znalazł dla o-, m- i p-nitrotoluenów jedno ostre wcięcie katodowe, które stawało się odwracalne przy wyższych stężeniach w 1 n NaOH monitrofenole dawały także jedno ostre wcięcie katodowe, dwa zaś tylko w obszarze pH ok. 10,8; m- i p-chloronitrobenzen wykazują w całym zakresie pH jedno ostre wcięcie katodowe i dwa łagodne anodowe; o-, m-, p-nitrobenzaldehydy, oprócz wcięcia grupy nitrowej występującego w całym zakresie pH, dają przy bardziej ujemnych potencjałach małe wcięcia, odpowiadające redukcji grupy — CHO; nitroaniliny w całym zakresie pH wykazują również jedno wcięcie katodowe, jednak w izomerze orto, w środowisku alkalicznym, występuje głębokie wcięcie anodowe; 2,4- i 3,5-dwunitrotuloeny oraz m-dwunitrobenzen dają dwa ostre wcięcia katodowe w całym zakresie pH; redukcja dwunitrofenoli, szczególnie 2,6 wykazuje wielką zmienność obrazu w zależności od pH; TNT w zakresie pH 3—11 daje trzy wcięcia katodowe, zanikające w środowisku alkalicznym.

Elektrolityczna redukcja nitrobenzenu i jego produktów była już badana także w ciekłym amoniaku (48). Wobec  $\text{NH}_4\text{Cl}$  otrzymywano nitrozobenzon, zaś wobec  $\text{NaCl}$  dwusodową pochodną hydroksylaminy (ostatnie połączenie powstaje również przy redukcji nitrobenzenu). Redukcja azoksybenzenu w tych warunkach prowadzi poprzez azobenzon do dwusodowej pochodnej hydrazobenzenu. Wobec salmiaku azoksybenzen zachowuje się podobnie, natomiast fenylohydroksylamina nie redukuje się. Nitroetan, nitropropan i nitrobutan występują w ciekłym amoniaku w postaci form nie redukujących się.

Obraz polarograficznej i oscylograficznej redukcji grupy nitrowej przedstawia się w cieczy Diversa prościej niż w roztworach wodnych. Wszystkie badane mononitropołączenia dawały dobrze wykształconą, zawsze jedną falę. Dyfuzyjny charakter tej fali stwierdzono na podstawie zależności jej wysokości od temperatury i od położenia zbiornika z rtęcią.

Nachylenie prostej  $\log \frac{i}{i_d - i}$  względem  $E$  jest na ogół bliskie wartości przewidzianej dla odwracalnego procesu jednoelektronowego, lub nieznacznie ją przewyższa (nitrotolueny, nitrofenole, nitroaniliny). Liczby wyraźnie wyższe otrzymano m. in. dla nitrometanu i soli litowej kwasu nitrobenzoowego. Jest oczywiście zupełnie nieprawdopodobne, żeby grupa nitrowa redukowała się odwracalnie (zachodzi zniszczenie jej struktury) i od razu całą ilością elektronów. Należy raczej przyjąć, że, podobnie jak w roztworze wodnym, w pierwszej fazie redukcji powstaje nietrwały anion  $\text{ANO}_2^-$ . Tak więc ze względu na złożoność redukcji zawodzi i tutaj kryterium określenia odwracalności z nachylenia fali. Potencjał półfali wyznaczony według elektrody dennej odpowiada formalnie analogicznemu potencjałowi w roztworach wodnych o pH 3—5, mierzonemu w stosunku do elektrody kalomelowej. Kolejność redukcji związków nitrowych jest podobna jak w wodzie, grają więc w jej określeniu zapewne te same względy konstytucyjne. Prostymi dowodami na aktualność reguły Shikaty w cieczy Diversa może być np. fakt znacznie bardziej ujemnych potencjałów półfalowych związków alifatycznych niż aromatycznych, lub wyraźnie łatwiejsza redukcja trójchloronitrometanu niż nitrometanu.

Nitropołączenia rozpuszczają się w cieczy Diversa z zabarwieniem od bladej żółtej poprzez pomarańczowe do czerwonych, podobnie jak w wodnych roztworach alkalicznych; intensywnie czerwoną barwę dają np. trójnitrobenzen i trójnitrotoluen, podczas gdy roztwory nitrobenzenu, p-nitrotoluenu, lub nitrometanu są prawie bezbarwne. Wykonano spektrofotometryczne pomiary absorpcji światła widzialnego dla kilku nitrozwiązków w  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ . Wartości maksimum absorpcji wynosiły w m $\mu$ :

p. nitrofenol — 402;

p. nitroanilina — 387;

o. nitrofenol — 418;

o. nitroanilina — 415;

dwupikrylamina — 434.



Trójnitrofenol,  $\alpha$  nitronaftalen, p-nitrotoluen posiadają maksimum absorpcji w zakresie pozafioletu ( $< 370 \text{ m}\mu$ ).

Wszystkie badane nitrozwiązki pozwalały otrzymać ich roztwory w cieczy Diversa o stężeniach wystarczających dla celów polarograficznych czy oscylograficznych, a niektóre rozpuszczały się nawet w znacznych ilościach (np. nitrometan miesza się z amoniakiem w każdym stosunku). Charakterystyczna jest powolność rozpuszczania się pewnych połączeń. Ogólnie stwierdzić można, że obecność grup aminowych, hydroksylowych i karbonylowych oraz niski ciężar drobinowy są czynnikami sprzyjającymi rozpuszczalności.

Otrzymane roztwory są na ogół trwałe, ale są i wyjątki. Wspomniano już o przemianach trójnitrotoluenu i trójnitrobenzenu, a ulegają im także np. nitroguanidyna (rys. 4, 23—25) czy nitrotiofen.

Celem zbadania przydatności cieczy Diversa do pomiarów ilościowych wykonano serię oznaczeń roztworów o-nitrofenolu o znanych stężeniach rzędu  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  i otrzymano w tym zakresie liniową zależność wysokości fali stężenia.

Fale większości nitrozwiązków leżą w dosyć wąskim zakresie potencjałów i stąd często napotyka się na trudności przy ich oznaczaniu obok siebie. Celem usunięcia tej przeszkody zastosowano metodę ekstrakcji. Najpierw za pomocą dwóch kolejnych pomiarów (przed i po ekstrakcji benzenem roztworu danego związku w amoniaku) ustalono jego współczynnik podziału między te dwie ciecze, następnie identyczną operację przeprowadzano dla drugiego związku, wreszcie znajdowano wielkość obniżenia wysokości fali ich mieszaniny przy ekstrakcji równą objętością benzenu. Wysokość fali jednego ze związków łatwo można wyprowadzić i wynosi ona

$$A = \frac{\alpha + 1}{\alpha - \beta} (\beta h_2 + h_2 - \beta h_1)$$

gdzie  $\alpha$  i  $\beta$  oznaczają odpowiednie współczynniki podziału;  $h_1$  i  $h_2$  wysokość fali przed i po ekstrakcji; A i B wysokości składowe fal komponentów przed ekstrakcją.

Przy znanych współczynnikach podziału wystarczy więc wykonanie polarogramu roztworu mieszaniny oraz polarogramu tego samego roztworu ekstrahowanego jednokrotnie równą objętością benzenu. Przy stosowaniu odpowiedniego naczynia nie zachodzi konieczność rozdzielania faz, a ekstrakcję można było prowadzić w samym naczyniu pomiarowym. Metoda ta przy dostatecznie różniących się współczynnikach podziału dawała dobre wyniki. Istnieje możliwość oznaczania na tej samej drodze również trzech związków o interferujących falach, przy użyciu dwóch ekstrahentów.

Problem określenia ilości elektronów biorących udział w redukcji grupy nitrowej w cieczy Diversa jest niemożliwy do rozwiązania metodami opartymi na analizie kształtu fali polarograficznej z powodu nieodwracalnego i złożonego charakteru redukcji. Oznaczenie liczby elektronów z wielkości prądu granicznego nie da się przeprowadzić bez znajomości wartości współczynników dyfuzji, nie były one jednak dotychczas publikowane dla związków organicznych w jakimkolwiek amoniaku. W tych warunkach podjęto próbę przybliżonego obliczenia ilości elektronów użytych do redukcji przez przyjęcie równych współczynników dyfuzji dla połączeń podobnych i porównanie wysokości fal. O rzeczywistym podobieństwie współczynników dializy (a więc i dyfuzji) świadczyć może następujące ich zestawienie (49):

o-nitroanilina 0,49;	o-nitrofenol 0,53;
m-nitroanilina 0,49;	m-nitrofenol 0,45;
p-nitroanilina 0,52;	p-nitrofenol 0,46.

Ponieważ prąd dyfuzyjny określany jest przez  $D^{1/2}$ , więc różnica wynika z błędu założenia jeszcze się zmniejszy. Wartości pierwiastków liczb skrajnych z powyższej tabelki różnią się o 7%. Jeden elektron w procesie redukcji nitrozwiązku stanowi przy redukcji sześcieelektronowej 17%, zaś w przypadku redukcji czteroelektronowej 25%, orientacyjne stosowanie metody wydaje się więc uzasadnione. Takie właśnie orientacyjne pomiary dla o-nitrofenolu i p-nitroaniliny dały wartości bliskie 6.

Przybliżone wartości współczynników dyfuzji pewnych substancji można także obliczyć znając te wartości dla wody oraz lepkość danego rozpuszczalnika.

Poniżej zamieszczono porównawczą tabelkę współczynników dyfuzji w wodzie i w ciekłych amoniakatach. Dane w niej zawarte zaczerpnięte są z pracy Curti'ego i Lochi'ego oraz wyliczone z danych Vecchi'ego. Ten ostatni podaje w swojej pracy o polarografii w ciekłym amoniaku azotanu amonowego zależność  $id/c$  dla ołowiu i kadmu oraz stałą kapilary. Zastosowawszy modyfikację wzoru Ilkoviča  $D = \left( \frac{id/c}{n607m^{2/3}t^{1/6}} \right)$

otrzymano liczbowe wartości współczynników dyfuzji tych dwóch kationów w cieczy Diversa.

Z tabelki wynika niecelowość stosowania metody porównawczej dla wyznaczenia ilości elektronów, jeśli jon pilotujący znacznie odbiega budową od substancji badanej.

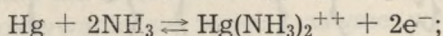
Na podstawie analizy powyższych danych okazuje się, że pewną i dokładną, a zarazem najprostszą metodą pozostaje bezpośredni pomiar ładunku zużytego do redukcji — metoda kulometryczna lub mikrokulometryczna. Obecnie tego rodzaju pomiary w cieczy Diversa są w toku i będą tematem oddzielnej publikacji. Wyniki wstępne zdają się potwierdzać dane

Wartości współczynników dyfuzji  $D \cdot 10^{-5}$ 

Rozpuszczalnik	Cd <sup>..</sup>	Cu <sup>..</sup>	Pb <sup>..</sup>	C10 <sub>2</sub> '	BrO <sub>3</sub> '
H <sub>2</sub> O	0,72	0,72	0,58	1,08	1,44
NH <sub>4</sub> CNS—NH <sub>3</sub>	0,25	0,35		0,63	0,82
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> —NH <sub>3</sub>	0,23		0,39		
D H <sub>2</sub> O/D NH <sub>4</sub> CNS—NH <sub>3</sub>	2,9	2,1		1,7	1,7
D H <sub>2</sub> O/D NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> —NH <sub>3</sub>	3,1		2,5		

polarograficzne, np. dla p- i o-nitrofenolu otrzymano wartości bliskie 6. Powstawanie przy zastosowaniu tej metody pewnych ilości produktów redukcji stwarza dalsze możliwości badania mechanizmu zachodzącej reakcji.

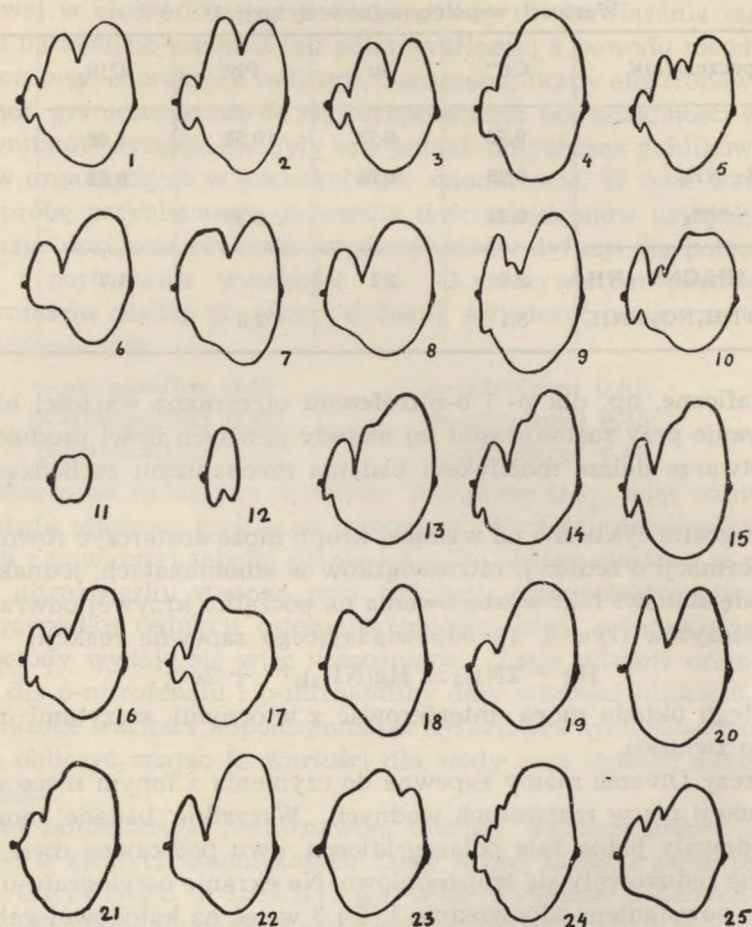
Polarografia cykliczna na wiszącej kropli może dostarczyć również cennych informacji o redukcji nitrozwiązków w amoniakatach, jednak pewną przeszkodę stanowi fakt występowania na początku krzywej odwracalnego układu szczytów (rys. 2, 1), odpowiadającego zapewne reakcji:



szczyty tego układu mogą interferować z wtórnymi szczytami redukcji badanego związku.

W cieczy Diversa mamy zapewne do czynienia z innym nieco schematem redukcji niż w roztworach wodnych. Wszystkie badane mononitrozwiązki dawały jedną falę polarograficzną, dwu podstawne dwie, a trójpodstawne redukowały się trójstopniowo. Na ekranie oscylografu uwidacznia się to powstaniem odpowiednio 1, 2 i 3 wcięć na katodowej gałęzi wykresu. W pewnych jednak przypadkach otrzymujemy ponadto odwracalny system, utworzony przez parę niewielkich wcięć przy potencjałach bliskich 0 V. System ten powtarza się często w szeregu związków jak o-nitrofenol (rys. 5, 1), p-nitrofenol (rys. 5, 2), p-nitroanilina (rys. 5, 3), nitrochinolina (rys. 5, 4), wielonitrozwiązki jak 2, 4-dwunitro-1-naftol (rys. 5, 5) itd. Ma on charakter wtórny w stosunku do wcięcia głównego, czego dowodem jest zanik obu wcięć przy ograniczeniu polaryzacji do potencjałów nie osiągających wartości redukcji nitrozwiązków (rys. 5, 11) oraz brak odpowiedniej fali na polarogramach. Pomiar oscylograficzny przy zastosowaniu elektrody strumieniowej (tryskającej) pozwolił na ustalenie kolejności powstawania wszystkich trzech wcięć. Pierwotne okazało się, jak przewidywano, drugie wcięcie katodowe (rys. 5, 6, 7). Podobne obrazy otrzymali także Kemula i Kublik (54).

Inny obraz redukcji reprezentuje np. nitrobenzen, p-nitrotoluen, sól litowa kwasu m-nitrobenzoesowego i szereg dalszych związków. W więk-



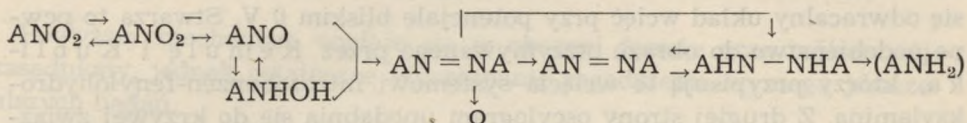
Rys. 5.

1 — o-nitrofenol, 2 — p-nitrofenol, 3 — p-nitroanilina, 4 — 6-nitrochinolina, 5 — 2,4-dwunitrołnaftol, 6 — o-nitrofenol — elektroda tryskająca, 7 — p-nitroanilina — elektroda tryskająca, 8 — nitrobenzen — roztwór rozcieńczony, 9 — nitrobenzen w końcowej fazie kropli, roztwór bardziej stężony, 10 — nitrobenzen — elektroda stacjonarna, 11 — p-nitrofenol — mała polaryzacja, 12 — nitrobenzen — mała polaryzacja, 13 — nitrozobenzen, 14 — fenylohydroksylamina, 15 — azobenzen + fenylohydroksylamina, 16 — nitrobenzen + fenylohydroksylamina, 17 — p-nitroanilina z dodatkiem żelatyny, 18 —  $\text{CCl}_4$ , 19 —  $\text{CHJ}_3$ , 20 — chloromycetyna, 21 —  $\alpha$  nitro- $\beta$  naftol, 22 — m-nitrotoluen, 23 — aldehyd p-dwumetyloaminobenzoesowy, 24 — sym. trójnitrofenol, 25 — m-dwunitrotoluen.

szych rozcieńczeniach dają one jedno ostre, nieodwracalne wcięcie katodowe przy potencjałach odpowiadających położeniu fali polarograficznej (rys. 5, 8). Stężone roztwory, zwłaszcza w końcowej fazie kropli, dają obraz inny (rys. 5, 9), podobny do krzywej otrzymywanej na elektrodzie stacjo-

narnej (rys. 5, 10). Przy ograniczeniu polaryzacji elektrody pojawia się również wcięcie anodowe (rys. 5, 12).

Ponieważ szereg własności roztworów nitrozwiązków sugeruje, że zachowują się one w cieczy Diversa podobnie jak w wodnym środowisku alkalicznym, jako punkt wyjścia dla rozważań nad mechanizmem redukcji przyjęto znany schemat alkalicznej redukcji grupy nitrowej:



W schemacie tym dla redukcji jednej grupy nitrowej do odpowiednich produktów potrzebne są formalnie następujące ilości ładunków:  $\text{ANO}_2^-$  — 1 elektron; nitrozobenzen — 2 elektrony; azoksybenzen — 3 elektrony; hydrazobenzen — 5 elektronów; azobenzen i fenylohydroksylamina — po 4 elektrony; (anilina — 6 elektronów).

Rozpatrując obrazy redukcji rozcieńczonych roztworów nitrozobenzenu (rys. 5, 13), azobenzenu (rys. 1,20) i fenylohydroksylaminy (rys. 5, 14) obserwujemy już na pierwszy rzut oka ich wielkie wzajemne podobieństwo. W celu stwierdzenia całkowitej identyczności wcięć tych substancji wykonano oscylogramy ich mieszanin: wynik okazał się pozytywny, tzn. zachodziło pełne pokrywanie się wcięć i zawsze występowało jedno ostre wcięcie katodowe i jedno anodowe. Obraz redukcji roztworu zawierającego nitrobenzen obok nitrozobenzenu, fenylohydroksylaminy, czy azobenzenu wykazuje dwa wcięcia katodowe i jedno anodowe (rys. 5, 15). Wcięcia anodowe i mniej ujemne wcięcia katodowe odpowiadają obecności formy niżej utlenionej, zaś wcięcia katodowe, występujące przy potencjałach bardziej ujemnych, pochodzi od nitrobenzenu.

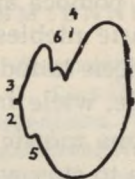
Przy większych stężeniach nitrobenzenu, nitrozobenzenu lub fenylohydroksylaminy, na elektrodzie stacjonarnej lub w końcowej fazie trwania kropli na elektrodzie kroplącej, pojawiają się na obrazach oscylograficznych tych substancji dodatkowe wcięcia, a powstała krzywa ma kształt podobny do oscylogramu mieszaniny nitrobenzenu z jednym z pozostałych połączeń (rys. 5, 16). Jedynie obraz azobenzenu nie wykazuje zmian, co oznacza, że redukcja zachodzi tu odwracalnie w zamkniętym układzie i że system azobenzen-hydrazobenzen jest prawdopodobnie ostatnim ogniwem w procesie redukcji nitrogrupy.

Obraz otrzymywany na elektrodzie stacjonarnej nasuwa przypuszczenie, że w tym przypadku produktem przejściowym redukcji nitrobenzenu mogą być omawiane wyżej połączenia. Fakt niewystępowania dodatkowych wcięć w roztworach rozcieńczonych lub na elektrodzie kroplowej w początkowej fazie trwania kropli, spowodowany jest zapewne wytworzeniem zbyt małej ilości związku, który mógłby zostać zarejestrowany na

krzywej (powstawanie wcięcia azobenzenu wymaga pięciu procesów poprzedzających, poza tym redukuje się on mniejszą ilością elektronów niż związek nitrowy, a wreszcie reakcja kondensacji nitrozobenzenu z fenylhydroksylaminą zachodzi zapewne z ograniczoną szybkością).

Jeżeli do roztworu nitrobenzenu w cieczy Diversa wprowadzać porcjami wodny roztwór KOH, to obok istniejącego wcięcia katodowego pojawia się odwracalny układ wcięć przy potencjale bliskim 0 V. Stwarza to pewne podobieństwo do obrazu otrzymywanego przez Kemulę i Kublika, którzy przypisują te wcięcia systemowi nitrozobenzen-fenylhydroksylamina. Z drugiej strony oscylogram upodabnia się do krzywej związków typu p-nitroaniliny i p-nitrofenolu w cieczy Diversa. W pomiarach woltamperometrycznych nie obserwowano w obszarze katodowym żadnego minimum utleniania (rys. 2; 7, 8).

Redukcja, którą odzwierciedla pierwotne wcięcie na oscylogramie nitrobenzenu w ciekłym amoniaku azotanu amonowego, nie prowadzi zapewne do powstania aniliny, gdyż nie może się ona utleniać i dawać wcięć wtórnych. Produktem omawianej reakcji nie jest również nitrozobenzen, gdyż redukuje się on przy potencjałach bardziej dodatnich niż nitrobenzen, redukcja zatem nie mogłaby się zatrzymać na jego stadium. Azoksybenzen, azobenzen i hydrazobenzen powstają dopiero w wyniku kondensacji fenylhydroksylaminy z nitrozobenzem i nie mogą być bezpośrednim produktem redukcji nitrobenzenu. Najbardziej prawdopodobnym produktem redukcji pozostaje więc fenylhydroksylamina (wcięcie 1), która również w wodnych roztworach otrzymywana jest w całym niemal zakresie pH. Po zmianie kierunku prądu fenylhydroksylamina może utleniać się odwracalnie do nitrozobenzenu (wcięcia 2, 3) (50). Brak odpowiedniego wcięcia na krzywej spowodowany być może pokrywaniem się jego z lewym punktem oscylogramu; do tego przypuszczenia skłaniać może fakt znacznego podwyższenia się wobec związków nitrowych szczytów woltamperometrycznych cieczy, występujących w pobliżu 0 V. Nitrobenzen i fenylhydroksylamina kondensując wytwarzają azoksybenzen, który dalej redukuje się do hydrazobenzenu (wcięcia 4), prawdopodobnie przy potencjale rozkładu nitrobenzenu (w roztworach wodnych azoksybenzen redukuje się nieodwracalnie do hydrazobenzenu w zakresie pH 2—12 (51) przy potencjałach zbliżonych do redukcji nitrobenzenu). Hydrazobenzen utlenia się odwracalnie do azobenzenu przy czym powstaje wcięcie anodowe (wcięcia 5), wreszcie azobenzen redukuje się do hydrazobenzenu w punkcie pierwszego wcięcia katodowego (wcięcia 6). Należało oczekiwać, że wcięcia układu azo-hydrazo będą rosnąć z czasem trwania poszczególnych kropli, a najwyraźniej będą występować na elektrodzie stacjonarnej. Przypuszczenie to potwierdza w rzeczywistości eksperyment.



Powyższy mechanizm wydaje się w obecnej formie prac najbardziej uzasadniony, jednak ostateczne wyczerpanie zagadnienia wymaga jeszcze dalszych badań.

Interesująco przedstawia się wpływ żelatyny na procesy redukcji w cieczy Diversa. W polarografii jest on niewielki i ogranicza się raczej do tłumienia występujących niekiedy maksimów, na obrazach oscylograficznych zachodzą natomiast wobec żelatyny poważniejsze zmiany. Gałąź katodowa obrazu czystego amoniaku w obecności większych ilości żelatyny zostaje silnie spłaszczona, wcięcia ulegają zwykle stępieniu i spłyceciu (rys. 5, 17), a towarzyszy temu wzrost nieodwracalności procesów wieloelektronowych, zarówno dla związków nieorganicznych jak i organicznych. Zanotowano także wpływ żelatyny na jakościowy przebieg redukcji, gdyż tak zapewne należy tłumaczyć powstawanie nowych wcięć na obrazach redukcji niektórych związków. Także wzrost stężenia wywiera, jak już wspomniano, znaczny wpływ na kształt oscylograficznych krzywych nitrozwiązków, zaś potencjały półfalowe przesuwają w kierunku bardziej ujemnych (kilkadziesiąt mV przy 10-krotnym wzroście stężenia). Oba powyższe zjawiska znane są również w roztworach wodnych.

Zastosowanie mikroelektrody platynowej zamiast kroplowej katody rtęciowej nie przyniosło bardziej interesujących rezultatów. Otrzymane wykresy były mniej czytelne na skutek gromadzenia się na powierzchni elektrody oscylograficznie lub powierzchniowo czynnych produktów redukcji.

Fale polarograficzne czy oscylograficzne wcięcia daje ponadto w ciekłym amoniaku azotan amonu szereg innych związków. Typowo odwracalnie redukuje się chinhydron (rys. 4; 1, 2; 5), na co wskazują wszystkie trzy zastosowane metody. Pewne związki znane w fotografii jako wywoływacze (np. p-aminofenol, pyrokatechina, hydrochinon, metol, fenylo-nodwuamina) wobec nadsiaczanu amonu ciemnieją i wykazują falę polarograficzną oraz odwracalne wcięcie oscylograficzne (rys. 4, 2). Eter daje regularną, długą falę, a ponieważ po starannym jego oczyszczeniu fala ta staje się ok.  $200\times$  niższa, należy ją zapewne przypisać obecności nadtlenu eteru. Tępe wcięcie oscylo-polarograficzne oraz szeroka fala polarograficzna charakteryzują  $\text{CCl}_4$  (rys. 5 18); zachodzi tu jednak prawdopodobnie wcześniejsza reakcja tego związku z amoniakiem, (powstawałaby aktywna grupa  $> \text{C} = \text{NH}$ ). Przypuszczenie to potwierdza pojawienie się w roz-

tworze jonów  $\text{Cl}^-$ , co ustalono za pomocą azotanu srebra. Fenol, początkowo bezbarwny, po dłuższym czasie niebieszczeje (indofenol), a następnie staje się czerwony i daje tępe wcięcie katodowe. Ciekawe obrazy dają seleniny, telluryny (rys. 1, 15) i wiele, wiele innych.

Jak już wspomniano, nie można mówić o stężeniu jonów wodorowych w roztworach niewodnych, mimo to stosowane są czasami w tych rozpuszczalnikach znane z roztworów wodnych mieszaniny buforujące, pojęcie pH ma jednak wtedy znaczenie czysto formalne (52).

Jeżeli przyjmijemy, że rzeczywista wartość  $E_{1/2}$  dla jonów  $\text{Ti}^+$  jest w cieczy Diversa podobna jak w wodzie (znana jest szczególnie mała zmienność tej wartości w zależności od rodzaju środowiska), to celem otrzymania rzeczywistych potencjałów półfalowych zredukowanych związków należałoby dodawać algebraicznie różnicę pomiędzy potencjałem redukcji talu mierzonym w amoniakacie a otrzymywanym w roztworach wodnych, wynoszącą — 0,11 V. Potencjały półfalowe nitrozwiązków obliczone tą drogą odpowiadają w przybliżeniu obojętnym roztworom wodnym.

Na zachowanie cieczy Diversa niezgodne z sugestiami teorii roztworów niewodnych Franklina (53), przewidującej dla tego rozpuszczalnika charakter wybitnie kwaśny, wskazują również pewne dalsze zjawiska: wszystkie badane wskaźniki stosowane w analizie alkacymetrycznej należące do grupy trójfenylometanu, azowe, antrachinonowe itd. wykazują barwy charakterystyczne dla środowiska zasadowego, zaś szereg soli nieorganicznych ulega amonolizie (sole  $\text{Bi}^{+++}$ ,  $\text{Sb}^{+++}$ ,  $\text{As}^{+++}$ ,  $\text{Sn}^{++}$ ). Celem stwierdzenia wpływu stężenia  $\text{NH}_4^+$  na potencjał redukcji nitrozwiązków, co mogłoby stanowić nawiązanie do powyższej teorii, przeprowadzono pomiary  $E_{1/2}$  w różnoprocentowych mieszaninach cieczy Diversa z ciekłym amoniakiem azotanu litu, a przy równych stężeniach badanego połączenia. Wynik okazał się negatywny, tzn. wpływ domieszek cieczy litowej okazał się nieznaczny. Nie można natomiast zaprzeczyć istnienia wyraźnego podobieństwa w rozpuszczaniu się pewnych metali w cieczy Diversa i w kwaśnych roztworach wodnych.

Powyższe rezultaty wskazują, że wyciąganie zbyt daleko idących konsekwencji praktycznych z teoretycznej analogii między amoniakatami soli amonowych, a kwasami oraz przypisywanie jonowi  $\text{NH}_4^+$  pełnej funkcyjnej roli przypadającej protonowi w roztworach wodnych, nie jest w pełni słuszne. Odstępstwa od kwasowego zachowania się amoniakatu spowodowane są zapewne protonofilnymi, zasadowymi własnościami samego  $\text{NH}_3$  oraz znaczną siłą jonową roztworu.

Niech mi wolno będzie złożyć serdeczne podziękowanie Profesorowi Dr Włodzimierzowi Hubickiemu i Dr Robertowi Kalvodzie za okazaną życzliwość, cenne wskazówki i pomoc przy realizacji tematu.



## PISMIENICTWO

1. Chem. Revs. **26**, 1—104 (1940) (Symposium).
2. Watt G. W., Cappel W. C., Leslie W. B.: J. Chem. Educ. 1934—1941.
3. Moeller T.: Chemia nieorganiczna, Warszawa 1959, s. 304.
4. Moeller T.: Chemia nieorganiczna, Warszawa 1959, s. 308.
5. Watt G. W., Leslie W. B.: J. Chem. Educ. **18**, 210 (1941).
6. Divers E.: Phil. Trans. **163**, 359 (1873).
7. Hubicki W., Kowalczyk J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA, XIII, (1958).
8. Hubicki W., Sztejn W.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA, XI, 29—37 (1956).
9. Curti R., Locchi S.: Anal. Chem. **29**, 534 (1957)
10. Vecchi E.: Rend. Accad. nazl. lincei **14**, 290 (1953).
11. Hubicki W., Matysik J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA, IX, 1 (1954).
12. Leonard G. W., Sellors D. E.: J. Electrochem. Soc. **102**, 95 (1955).
13. Hubicki W., Matysik J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA, XI, 40 (1956).
14. Laitinen H. A., Shoemaker C. E.: J. Am. Chem. Soc. **70**, 2241 (1948).
15. Laitinen H. A., Nyman C. J.: J. Am. Chem. Soc. **70**, 3002 (1948).
16. Laitinen H. A., Shoemaker C. E.: J. Am. Chem. Soc. **72**, 663 (1950).
17. Laitinen H. A., Shoemaker C. E.: J. Am. Chem. Soc. **72**, 4875 (1950).
18. Mc Elroy A. D., Laitinen H. A.: J. Phys. Chem. **57**, 564 (1953).
19. Pleskov V. A., Monosson A. M.: Acta physicochim. URSS **4**, 696 (1933).
20. Hubicki W., Zychiewicz Z.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA, IX, 71 (1954).
21. Hubicki W., Matysik J., Zychiewicz Z.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA, XII, 110 (1957).
22. Hubicki W., Jusiak S.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA, XII, 119 (1957).
23. Gutmann V., Schoeber G.: Ang. Chem. **70**, 98 (1958).
24. Nyman C. J., Johnson R. A.: Anal. Chem. **29**, 483 (1957).
25. Gutmann W., Schoeber C.: Monatsh. **88**, 206 (1957).
26. Heyrovsky J., Forejt J.: Oscilograficka polarografie, Praha 1953.
27. Hubicki W.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA, X, 43 (1955).
28. Cihalik J., Simek J., Ružicka J.: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **23**, 1037 (1958).
29. Hubicki W., Jusiak S.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA, XIII (1958).
30. Kalvoda R.: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **21**, 825 (1956).
31. Hubicki W., Brzyska W.: niepublikowane.
32. Behr B., Chodkowski J.: Roczniki Chem. **26**, 650 (1952).
33. Castor C. R., Saylor J. H.: J. Am. Chem. Soc. **75**, 1427 (1953).
34. Kolthoff I. M., Stricks W., Tanaka N.: J. Am. Chem. Soc. **77**, 4793 (1955).
35. Zuman P., Biezina M.: Chem. listy **46**, 599 (1952).
36. Heintz W.: Ann. **174**, 154, 166, **178**, 305, **183**, 276, **189**, 214, **203**, 336.
37. Shikata W.: Trans. Faraday Soc. **21**, 1378 (1925).

38. Seagers W. J., Elving P. J.: Sbornik I Mezin. Polarogr. Sjezdu s. 260—300.
39. Shikata M., Tachi I.: Collection Czechoslov. Chem. Communs **10**, 368 (1938).
40. Hammet I. P.: Physical Organic Chemistry N. Y. 1940.
40. Namba K., Suzuki K.: Ref. Žurn. 77747, **24**, (1956). Bull. Chem. Soc. Japan **28**, 620 (1955).
42. Runner M. E.: J. Am. Chem. Soc. **74**, 3567 (1952).
43. Holleck L., Perret G.: Z. Elektrochem. **59**, 114, (1955).
44. Blažek A.: Kand. dis. prace. Polarogr. Ustav. CSAV, Praha (1955).
45. Holleck L., Exner H. J.: Sbornik I Mezin. Polarogr. Sjezdu s. 97.
46. Holleck L., Schmidt M.: Z. Elektrochem. **59**, 52 (1955).
47. Kemula W., Kublik Z.: Roczniki Chem. **32**, 941 (1598).
48. Watt G. W., Cappel N. C.: J. Chem. Educ. **17**, 274 (1940).
49. Brinzinger H., Beier H. G.: Z. anorg. Chem. **244**, 325 (1935).
50. Smith J. W., Waller G. J.: Trans. Faraday Soc. **46**, 290 (1950).
51. Costa G.: Ann. triestini Univ. Trieste **2**, 2223, 115 (1953) Polarogr. Ber. **2**, 363 (1954).
52. Chodkowski J.: Wstęp do polarografii teoretycznej. Warszawa 1958, s. 158.
53. Franklin E. C.: The Nitrogen System of Compounds N. Y. (1953).
54. Kemula W., Kublik Z.: Nature **182**, 793 (1958).

### РЕЗЮМЕ

В статье приведены результаты полярографических, волтамперометрических и осциллографических исследований в жидком аммиаке  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  как основном растворе. Имеется ряд наблюдаемых явлений и попытка их объяснения с особым учетом механизма и обратимости процессов, на примерах ряда неорганических ионов ( $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{JO}_3^-$ ) и полярографически активных органических соединений (азо, нитро, кетонных, сернистых и органических красителей).

Применяемый растворитель с одной стороны напоминает жидкий аммиак с другой проявляет некоторое сходство со щелочными водными растворами. Кроме того приведен краткий обзор других неводных растворителей.

### ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden Ergebnisse polarographischer voltamperometrischer und oszillographischer Untersuchungen im flüssigen Ammoniumnitrat-Ammoniakat als Grundlösung angegeben. Die beobachteten Erscheinungen und ihre Deutungsversuche, mit besonderer Berücksichtigung des Mechanismus und der Reversibilität der Prozesse, untersucht am Beispiele einer Reihe

von anorganischen Ionen  $Tl^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $JO_3^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $MnO_4^-$  und typischen Gruppen der polarographisch aktiven organischen Verbindungen: Nitro-, Azo-, Karbonyl-, Farbstoffen- und Schwefelverbindungen sind ausführlich beschrieben. Das benutzte Lösungsmittel ähnelte seinem Verhalten nach einerseits dem flüssigen Ammoniak, andererseits zeigte es eine gewisse Ähnlichkeit mit wässrigen Alkalilösungen. Ferner werden in der Arbeit einige Vergleichsdaten angeführt, die den Veröffentlichungen über die Eigenschaften ähnlicher Lösungen, entnommen sind. Die Arbeit beginnt mit einer kurzen theoretischen Einleitung.

