

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

Zofia ZYCHIEWICZ-ZAJDEL

**Polarografia związków organicznych w ciekłym amoniaku azotanu litu.
Część I**

**Полярография органических соединений в жидком аммиаке
азотнокислого лития. Часть I.**

**Polarographie organischer Verbindungen im flüssigen $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$.
Teil I**

Bezwodny LiNO_3 jako związek silnie amonoskopijny, energicznie chłonie gazowy NH_3 , tworząc ciekły $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$. Amoniakat ten nie jest związkiem o ściśle zdefiniowanym składzie. Otrzymał go po raz pierwszy Ephraim (1) i stwierdził, że w temperaturze pokojowej jest cieczą o składzie odpowiadającym $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. Amoniakat azotanu litu tworzy ciecz w zakresie temperatur od $+2$ do $+76^\circ\text{C}$. W temperaturze $+10^\circ\text{C}$ gęstość jego wynosi $d = 1,061$, a przewodnictwo właściwe $\chi = 0,02858 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Dane te (uzyskane przez Hubickiego i Szteyn (2), wraz z dosyć dużą zdolnością $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ rozpuszczania w sobie wielu elektrolitów i nieelektrolitów decydują o możliwości użycia tego amoniakatu jako roztworu podstawowego w polarografii. Potwierdziły to dotychczasowe badania polarograficzne związków nieorganicznych w tym roztworze, wykonane przez Hubickiego (ilościowe oznaczanie jonów talu i ołowiu, (3)) oraz przez Hubickiego i Zychiewicz (jakościowe wykrywanie kationów i anionów i ilościowe oznaczanie jonów kadmu (4), miedzi (5) oraz ołowiu, miedzi i kadmu obok siebie (6)).

Duża trwałość amoniakatu azotanu litu (pozwalająca pracować w temperaturze pokojowej) wyróżnia go spośród pokrewnych roztworów używanych w polarografii, jak: ciekły amoniak (7—11) (t.w. = $-33,4^\circ\text{C}$ przy

$p_{\text{NH}_3} = 760$ mm Hg), amoniak azotanowy (12—15) temp. rozkładu = ok. $+ 20^\circ\text{C}$ przy $p_{\text{NH}_3} = 760$ mm Hg), czy też amoniak jodkowy (16) (temp. rozkładu = $+ 17^\circ\text{C}$ przy $p_{\text{NH}_3} = 760$ mm Hg).

Wielką zaletą $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$, jako elektrolitu podstawowego jest fakt, że roztwory ten, stykając się z powietrzem, nie daje na polarogramie fal tlenowych. Polarogramy $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ są czyste, bez zaburzeń nawet przy najwyższej czułości galwanometru. Nachylenie prądu szczytkowego jest minimalne. Rozkład elektrolitu następuje przy około $-1,4$ V względem elektrody wewnętrznej Hg, przy czułości galwanometru 1/30.

Pozytywne rezultaty, uzyskane przy zastosowaniu amoniaku azotanowego jako rozpuszczalnika i cieczy podstawowej w polarografii nieorganicznej oraz zachęta prof. Hubickiego, skłoniły mnie do zajęcia się polarografią związków organicznych w tej cieczy. Należy dodać, że w literaturze nie znalazłam żadnej wzmianki na temat badań prowadzonych w tej dziedzinie.

Do pomiarów polarograficznych używałam polarografu Heyrovsky'ego typu V 301, kroplowej elektrody rtęciowej o czasie trwania kropli 60/27 sekund i wydajności 2,57 mg Hg/sek. Jako elektrodę odniesienia stosowałam anodę Hg: wewnętrzną w pomiarach jakościowych i zewnętrzną w pomiarach ilościowych.

Przy pracach wstępnych okazało się, że rozpuszczanie związków organicznych w amoniaku azotanowym przebiega bardzo różnorodne. Wiele związków roztwarza się dobrze (przy czym prędkości przechodzenia do roztworów są różnych rzędów), rozpuszczalność innych związków nawet po bardzo długim czasie, jest praktycznie równa zero. W tab. 1 podane są przykłady związków obu tych grup. Rozpuszczaniu się wielu połączeń organicznych w amoniaku azotanowym towarzyszy interesująca zmiana barwy (tab. 2).

Zasadniczym zagadnieniem było zbadanie, które ze związków rozpuszczalnych w amoniaku azotanowym redukują się w nim polarograficznie. Większość z kilkuset przebadanych połączeń nie daje fal polarograficznych, nadających się do interpretacji jakościowej czy ilościowej. Na ich polarogramach występują jedynie nieregularne deformacje, lub bardzo niskie fale, mogące pochodzić ze śladowych zanieczyszczeń. Pozytywne wyniki otrzymałam dla wszystkich badanych związków nitrowych i oksychinonów, niektórych połączeń nitrozowych, azowych, karbonylowych, siarkowych, halogenkowych i heterocyklicznych. Szereg związków daje maksima polarograficzne (tab. 3).

Następnym zagadnieniem rozpatrywanym w tej pracy było wykrycie wpływu zmiany czasu oddziaływania roztworu podstawowego na okre-

Tab. 1. Zestawienie związków bardzo łatwo i bardzo trudno rozpuszczalnych w $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$.

Związki	bardzo łatwo rozpuszczalne	bardzo trudno rozpuszczalne
nieczynne polarograficznie	kwasy aminokwasy cukry	niektóre kwasy (sukcynowy, śluzowy, sulfanilowy, fumarowy) aminy alkohole alkaloidy styreny
czynne polarograficznie	związki nitrowe (nitrobenzen, nitroaniliny, o-nitrotoluen, o-nitrochlorobenzen) niektóre połączenia azowe (chryzoidyna) połączenia halogenkowe (bromoetan, kwas trójklorooctowy) połączenia siarkowe (tiosemikarbazyd, rodanina, rubeanowodór) ketony (kolchicina, izatyna, p-aminoacetofenon) chinony (antrachinon, purpuryna, czerwień alizarynowa S)	niektóre związki nitrowe (p-nitrotoluen, dwunitronaftol) związki azowe (azobenzen, tropeolina OO) aldehydy (p-aminobenzaldehyd, dwuetylo-p-aminobenzaldehyd, dwumetylo-p-aminobenzaldehyd) flawony (moryna, kwercytyna) auryny (fuksyna, aluminon) alkaloidy

ślony związek, na obraz polarograficzny tegoż związku, oraz wyjaśnienie tego wpływu.

Wymienię przykładowo trzy grupy związków zmieniających swoje widmo polarograficzne w miarę upływu czasu, jaki przebywają w amoniaku azotanu litu: I fenole, II związki pokrewne z kwasem pikrołowym, III ftaleiny.

Fenole reagują szybko i w sposób widoczny: roztwór fenolu w pierwszej chwili nie daje fali polarograficznej, a następnie barwi się na intensywny kolor niebieski, fioletowy lub zielony — powstają związki, dające jedną lub parę fal, dobrze lub źle wyrażonych, jednak zawsze przy małych potencjałach ujemnych (przeważnie od $-0,2$ V do $-0,4$ V). Świadczy to powstawaniu związków łatwo redukujących się. Należy dodać, że w roztworach wodnych fenole dają fale anodowe przy zastosowaniu specjalnych elektrod (17). Najprostszy tłumaczeniem tego zjawiska byłoby nitrowanie, któremu na innych drogach tak łatwo ulegają fenole, jednak barwa powstałych roztworów i ich obraz oscylograficzny przeczą temu

Tab. 2. Przykłady związków ulegających widocznej reakcji chemicznej z roztworem $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$.

związek	roztwór
fenole	
fenol	bezbarwny → niebieski
p-aminofenol	lila → fioletowy
dwuaminofenol	lila → niebieski → brązowy
3-krezol	czerwony → zielony → niebieski
o-krezol	bezbarwny → seledynowy
pirokatechina	bezbarwny → zielony → brązowy
pirogallol	bezbarwny → zielony → brązowy
nitrowe	
nitrometan	bezbarwny → żółty + biały osad
dwupikrylamina	żółty → czerwony → pomarańczowy
kwas pikrolonowy	czerwony → brązowy
nitrofenylohydrazyna	zielony → czerwony
dwunitrofenylohydrazyna	seledynowy → brązowy
aldehydy	
benzoesowy	wytrącenie osadu
salicylowy	żółtawy → brązowy
wanilina	bezbarwny → brązowy
ftaleiny	
fenolftaleina	czerwony → bezbarwny
tymolftaleina	fioletowy → niebieski
błękit bromofenolowy	fioletowy → niebieski → bezbarwny
erytrozyna	różowy → zielony
zielen bromokrezolowa	niebieski → fioletowy
alkaloidy	
brucyna	bezbarwny → żółty

Tab. 3. Przykłady związków, których polarogramy wykonane w $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ wykazują maksima

Związki nitrowe (nitrobenzen, dwunitrochlorobenzen, o-nitrofenol, o-nitrotoluen, nitrotoluidyny, nitrochinolina, kwas pikrolonowy).

Związki azowe (p-aminoazobenzen, czerwien metylowa, chryzoidyna, czern eriochromowa).

Związki halogenkowe (1,3-czterobromoetan).

Związki siarki (rodanina, tiosemikarbazyd, kwas rubeanowodorowy).

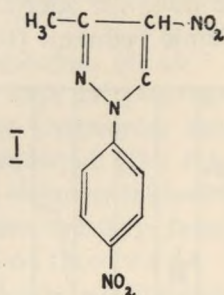
Związki karbonylowe (benzaloacetofenon, benzoina).

Chinony (antrachinon).

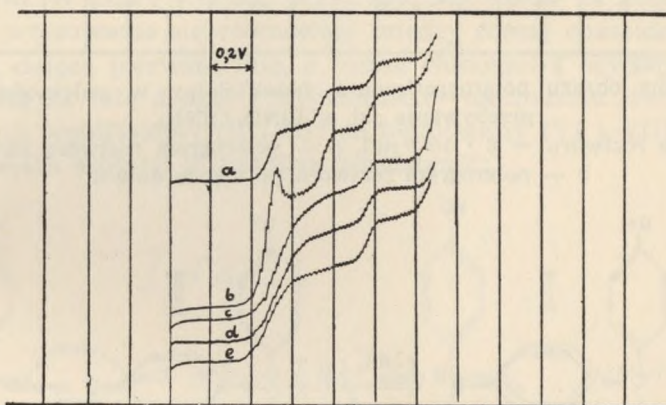
Ftaleiny (fenolftaleina, czerwien chlorofenolowa, czerwien krezolowa).

Alkaloidy (atropina, brucyna).

całkowicie, a raczej sugerują powstawanie indofenoli czy indamin (na skutek uprzedniej aminacji fenoli).



Kwas pikrolonowy (I) nie zmienia się w sposób tak szybki ani widoczny, jak fenole, ale daje kilka różnych obrazów polarograficznych (rys. 1 pol. a, b, c, d, e).

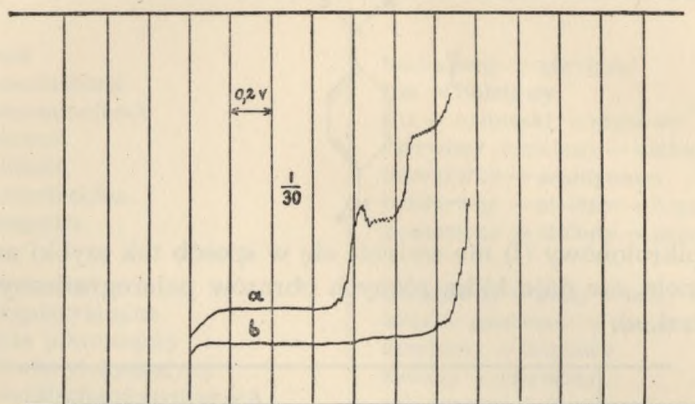


Rys. 1. Zmiany obrazów polarograficznych roztworu kwasu pikrolonowego w zależności od czasu przebywania jego w $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$.

- a — polarogram roztworu świeżego (małe stężenie), czułość 1/20
- b — polarogram roztworu świeżego (duże stężenie), czułość 1/70
- c — polarogram roztworu (b) po czterech dniach, czułość 1/70
- d — polarogram roztworu (b) po ośmiu dniach, czułość 1/70
- e — polarogram roztworu (b) po osiemnastu dniach, czułość 1/70

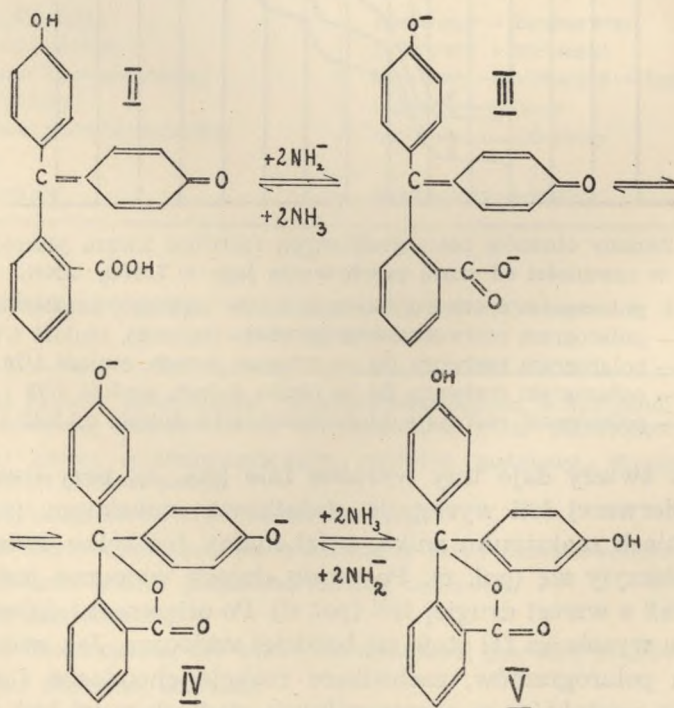
Roztwór świeży daje trzy wyraźne fale (pol. a); przy dużych stężeniach na pierwszej fali występuje dodatkowo maksimum (pol. b). Po czterech dniach maksimum znika, a fal mamy już tylko dwie: pierwsza i druga połączyły się (pol. c). Po ośmiu dniach widoczne jest obniżenie pierwszej fali a wzrost drugiej fali (pol. d). Po osiemnastu dniach ta zmiana stosunku wysokości fal staje się bardziej widoczna. Jak widać z przedstawionych polarogramów, zachodzące reakcje chemiczne i mechanizm redukcji ich produktów w poszczególnych stadiach musi być skompliko-

wany, co wobec złożonej budowy tego związku utrudnia próby wytłumaczenia przytoczonych zjawisk. W roztworach wodnych kwas pikrolonowy daje maksimum i tylko dwie źle zdefiniowane fale polarograficzne o nieudowodnionym mechanizmie redukcji (18).



Rys. 2. Zmiana obrazu polarograficznego fenolftaleiny w zależności od czasu przebywania jej w $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$.

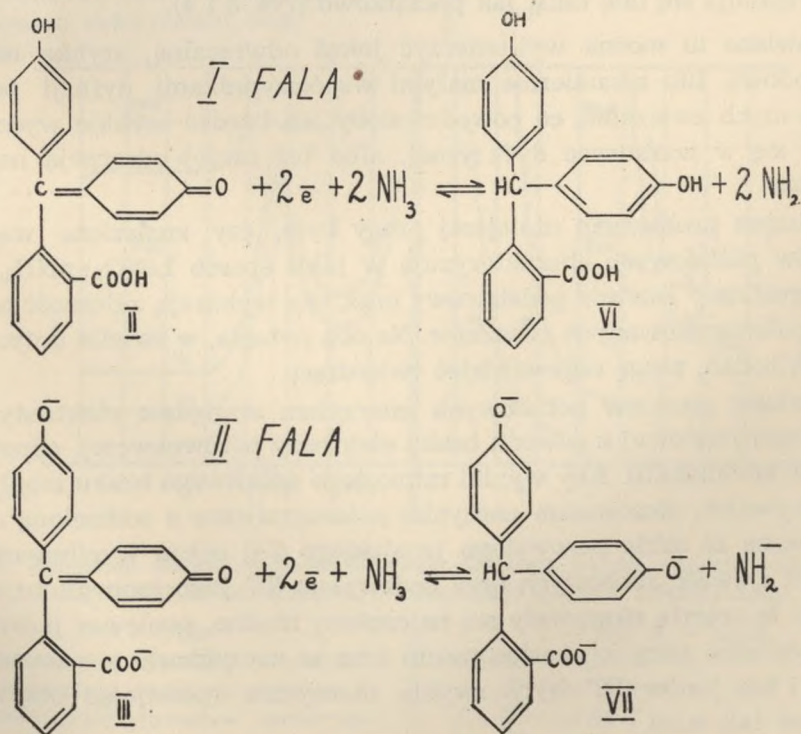
stężenie roztworu = $6 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$, a — polarogram roztworu świeżego
b — polarogram roztworu po dwóch dniach



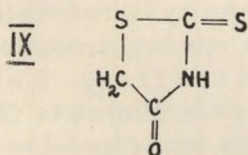
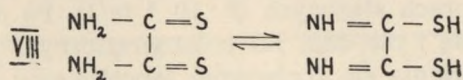
Fenoltaleina rozpuszcza się bardzo dobrze w amoniakacie azotanu litu z zabarwieniem czerwonym, dając dwie fale polarograficzne w roztworach rozcieńczonych ($4 \cdot 10^{-4}$ m/l) oraz dwie fale i maksimum na pierwszej fali w roztworach stężonych ($6 \cdot 10^{-3}$ m/l). Po dwóch dniach roztwory odbarwiają się i nie dają fal polarograficznych (rys. 2, pol. a, b).

Zjawisko odbarwania się roztworów fenoltaleiny można tłumaczyć przechodzeniem form chinoidowych (II i III), które redukują się na kropłowej elektrodzie rtęciowej w formy laktonowe (IV i V), które fali nie dają.

Wydaje się, że mechanizm redukcji fenoltaleiny w roztworach wodnych, podawany przez Kolthoffa i Lehmickego (19) oraz Nachtsheima z Uniwersytetu Minnesota (20) jako nieudowodniony, można przyjąć z takim samym prawdopodobieństwem i w roztworach amoniakatu azotanu litu. W roztworach wodnych fenoltaleina w zależności od pH daje albo jedną falę (przy pH od 0 do 8,5) albo dwie fale przy pH wyższym. W miarę wzrostu pH druga fala rośnie na koszt pierwszej z powodu przesuwania się równowagi między formą chinoidową niezdysojowaną, dającą pierwszą falę, a formą chinoidową zdysocjowaną, odpowiedzialną za falę drugą. Przypuszczalny mechanizm dwu-elektronowej redukcji fenoltaleiny (II i III) do fenoltaliny (VI i VII) w roztworze amoniakatu azotanu litu można przedstawić:



Innego typu zjawiskiem, które spostrzegłam podczas badania zmian obrazów polarograficznych poszczególnych związków, było zachowanie się kwasu rubeanowodorowego (VIII) i rodaniny (IX).

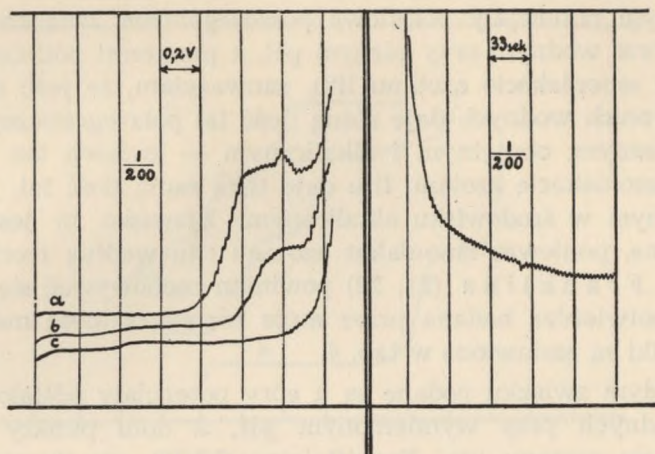


Mianowicie roztwory tych substancji dają fale powtarzalne jedynie po każdorazowym wymieszaniu płynu. Jeżeli pominie się tę czynność, otrzyma się falę mniejszą niż poprzednia, a nawet fala może zniknąć całkowicie, o ile tylko polaryzacja prądem o napięciu równym lub większym od potencjału, przy którym ustala się prąd dyfuzyjny będzie trwała powyżej 1 minuty. Po wymieszaniu roztworu i przepolarografowaniu znowu otrzymuje się falę taką, jak początkowo (rys. 3 i 4).

Zjawisko to można wytłumaczyć jakąś odwracalną, szybką reakcją elektrodową, lub niezmiernie małymi współczynnikami dyfuzji polarografowanych związków, co powodowałoby ich bardzo szybkie wyczerpywanie się w warstewce dyfuzyjnej, albo też raczej adsorpcją na granicy faz.

Dalszym problemem niniejszej pracy było, czy znalezione wartości punktów półfalowych charakteryzują w jakiś sposób $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$, jako polarograficzny roztwór podstawowy oraz, czy wykazują zależność od budowy polarografowanych związków. Na oba pytania, w świetle dotychczasowych badań, mogę odpowiedzieć twierdząco.

Wartości punktów półfalowych mierzyłam względem elektrody spoczynkowej rtęciowej z powodu braku elektrody porównawczej, odpowiedniej dla amoniaku. Aby wyniki mimo tego dotkliwego braku mogły być porównywalne, stosowałam naczynko polarograficzne z oddzieloną anodą (membrana ze szkła porowatego jenajskiego G4) celem wyeliminowania wpływu zjawisk anodowych oraz dodawałam Tl^+ jako jonu pilotującego. Zabiegi te zresztą okazywały się najczęściej zbędne, ponieważ polarogramy wykonane przy ich zastosowaniu oraz w naczynkach z wewnętrzną anodą i bez jonów Tl^+ były zwykle identyczne (pomijając oczywiście obecność fali talu).



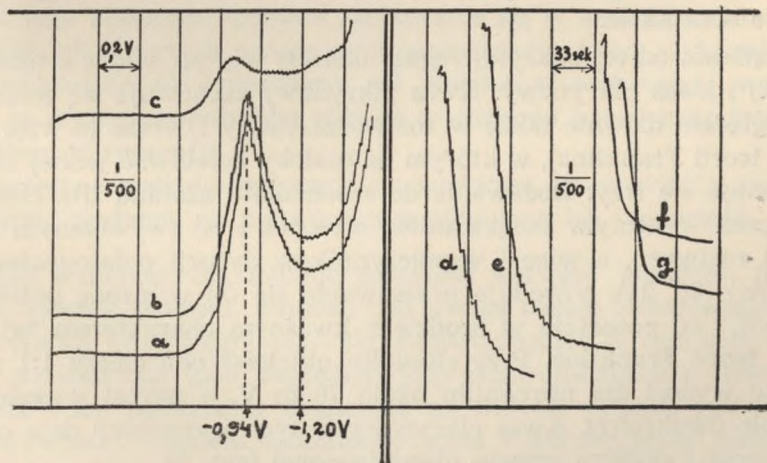
Rys. 3. Zależność obrazu polarograficznego rodaniny w $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ od czasu jego polaryzacji prądem elektrycznym

$$i = f(E)$$

- a — polarogram roztworu wymieszanego
b — polarogram roztworu polaryzowanego prądem elektrycznym krótko
c — polarogram roztworu polaryzowanego prądem elektrycznym długo

$$i = f(t); E = \text{const.}$$

d — $E = -1,2\text{V}$



Rys. 4. Zależność obrazu polarograficznego roztworu kwasu rubanowodorowego w $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ od czasu jego polaryzacji prądem elektrycznym.

$$i = f(E)$$

- a — polarogram roztworu wymiesz.
b — polarogram roztworu wymiesz.
c — polarogram roztworu spolaryzowanego prądem elektrycznym

$$i = f(t); E = \text{const.}$$

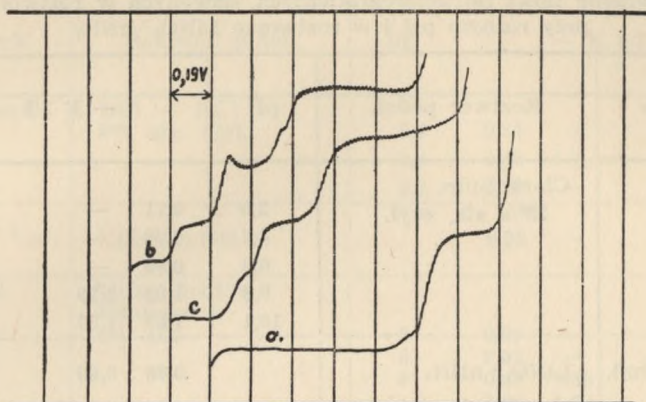
- d — $E = -0,94\text{ V}$
e — $E = -0,94\text{ V}$
f — $E = -1,20\text{ V}$
g — $E = -1,20\text{ V}$

Porównując potencjały półfalowe poszczególnych związków, mierzone w roztworze wodnym przy różnym pH, z punktami półfalowymi tych związków w amoniakacie azotanu litu, zauważyłam, że jeśli dany związek w roztworach wodnych daje różną ilość fal polarograficznych w środowisku kwaśnym, obojętnym i alkalicznym — związek ten polarografowany w amoniakacie azotanu litu daje taką samą ilość fal, jak w roztworze wodnym w środowisku alkalicznym. Zjawisko to jest zupełnie nieoczekiwane, ponieważ amoniakat azotanu litu według teorii rozpuszczalnikowej Franklina (21, 22) powinien zachowywać się obojętnie, co zresztą potwierdza badana przez mnie rozpuszczalność metali w tej cieczy. Wyniki są zestawione w tab. 4.

Przy każdym związku podane są u góry potencjały półfalowe w roztworach wodnych przy wymienionym pH, u dołu punkty półfalowe w amoniakacie azotanu litu. Fenoltaleina (19,20) czy fluoresceina (23, 24, 25) np. daje w środowisku kwaśnym i obojętnym jedną falę, a tylko w środowisku alkalicznym dwie fale. W amoniakacie azotanu litu dają one także właśnie dwie fale. Hydrastynina (26) przeciwnie — daje dwie fale w środowisku obojętnym i słabo alkalicznym, natomiast w silnie alkalicznym tylko jedną falę. W amoniakacie azotanu litu występuje także tylko jedna fala. Przy porównaniu (o) i (p) — nitrochlorobenzenu (27, 42) widać, że odmiana (p) jedynie w środowisku alkalicznym ma bardziej ujemny potencjał półfalowy niż odmiana (o) — tak samo też jest w badanym amoniakacie.

Wyjątkami od tej odkrytej reguły okazały się, jak widać z tabeli, izatyna (28) i kwas pikrynowy. Kwas pikrynowy zachowuje się zresztą pod tym względem dziwnie także w roztworze cieczy Diversa (a więc kwasu według teorii Franklina), w którym należałoby oczekiwać jednej fali (29), a otrzymuje się trzy. Dodawanie do amoniakatu azotanu litu cieczy Diversa, poza wybitnym zwiększaniem wysokości fal (wywołanym zmianą lepkości roztworu, a więc i współczynników dyfuzji polarografowanych związków) (30, 31), powoduje przesuwanie się fal w stronę potencjałów dodatnich, co pozostaje w zgodzie z kwaśnym charakterem tej cieczy według teorii Franklina. Przy stosunku objętości obu cieczy 1:1 przesunięcie to wynosi dla nitroanilin około 70 m V, a wzrost wysokości fal jest około dwukrotny. Kwas pikrynowy w tych warunkach daje cztery(!) fale (trzecia i czwarta prawie nierozdzielone) (rys. 5).

Omówione wyżej zjawisko występowania tej samej ilości fal polarograficznych zarówno w roztworze amoniakatu azotanu litu, jak i w alkalicznym roztworze wodnym, można wytłumaczyć śladami wody, obecnymi w amoniakacie, jednak sprawa jest napewno bardziej skomplikowana. W każdym razie stosowany przeze mnie roztwór podstawowy wykazuje w pewnym sensie własności alkaliczne. Twierdzenie to (sprzeczne



Rys. 5. Polarograficzne zachowanie się kwasu pikrynowego w zależności od roztworu podstawowego

- a — polarogram kwasu pikrynowego w LiNO_3 , czułość 1/70
- b — polarogram kwasu pikrynowego w $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ (1:1), czułość 1/500
- c — polarogram kwasu pikrynowego w $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$, czułość 1/1000, stężenie kwasu pikrynowego we wszystkich trzech roztworach wynosiło około $1 \cdot 10^{-3}$ m/l

z teorią Franklina, a więc nieprawdopodobne ze względu na bezsporny autorytet tego uczonego), popiera zachowanie się w amoniakacie azotanu litu wszystkich badanych przeze mnie wskaźników, które wykazują barwy odpowiadające pH większemu od siedmiu w roztworach wodnych (z tym, że występują subtelne różnice w odcieniu barw) oraz tworzenie się aci-form nitroparafin.

Te sprzeczne zjawiska wskazują na trudności przestawiania się pojęć z roztworów wodnych na roztwory niewodne i na ich umowność.

W celu wykrycia, czy istnieje zależność wartości punktów półfalowych od budowy związku, wzięłam pod uwagę regułę elektronegatywności Shikata — Tachi (31—35). Rozpatrywałam w tym celu wpływ rodzaju podstawnika (pod względem jego elektroujemności), ilości podstawników i ich położenia w cząsteczce na wartość punktu półfalowego, wpływ wywołany efektem tautometrycznym i indukcyjnym podstawników (36—39). Do sprawdzenia tej reguły wybrałam związki nitrowe. Sprawę komplikowała wykryta przez mnie zależność punktów półfalowych tych związków od stężenia (im większe stężenie, tym bardziej ujemny punkt półfalowy analogicznie do roztworów wodnych). Przy dziesięciokrotnym wzroście stężenia punkt półfalowy przesunął się o około 40 mV dla nitrobenzenu. Pomiary starałam się więc wykonywać przy identycznych stężeniach ($1 \cdot 10^{-3}$ m/l). Wyniki przedstawia tab. 5.

Tab. 4. Porównanie ilości fal polarograficznych, dawanych w roztworach wodnych przy różnym pH i w roztworze $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$

Związek	Roztwór podst.	pH	— E 1/2			literatura
fenoltaleina	Clark Lubs. 25% alk. etyl.	2,5	0,71	—		19
		4,7	0,79	—		
		6,9	0,90	—		
		9,6	1,02	1,39		
		10,1	1,05	1,37		
$C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$	$\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$		0,68	0,99		
fluoresceina	octan ftalan boran	2,0	0,48	—		23
		7,1	0,80	—		
		9,0	1,07	1,38		
		10,1	1,18	1,44		
$C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$	$\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$		0,84	0,93		
hydrastynina	niepodany	3	1,09			26
		6	1,20	—		
		7	1,12	1,29		
		9	0,99	1,31		
		10	—	1,32		
$C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$	$\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$		—	0,79		
purpuryna	octan, 1% alk. fosforan, 1% alk. boran, 1% alk.	7	0,46	0,70		40
		8	0,57	0,82		
		11	0,71	—		
$C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$	$\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$		0,87	—		
benzaloaceto- fenon	50% alk. propyl.	6,1	0,89	1,12	1,44	41
		7,5	0,93	1,12	1,60	
		9,6	1,10	1,63	—	
$C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$	$\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$		0,91	—	—	
p-nitrotoluen	HCl — KCl 8% alk. etyl.	0,5	0,14	+		42
		7,4	0,62	1,1		
		9,2	0,73	—		
$C = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m/l}$	$\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$		0,54	—		

Związek	Roztwór podst.	pH	— E 1/2				literatura
o-nitrotoluen	HCl — KCl 8% alk. etyl.	0,5	0,24	+			42
		7,4	0,66	1,1			
		9,2	0,79	—			
$C = 1 \cdot 10^{-3}$ m/l	$\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$		0,55	—			
p-nitrofenol	bufor Britton-Robinson 8% alk.	2	0,39	—			42
		6	0,68	—			
		8	0,86	1,28			
		11,9	1,00	1,69			
$C = 1 \cdot 10^{-3}$ m/l	$\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$		0,80	0,95	(nierozdzielone)		
2,4-dwunitrofenol	bufor Britton-Robinson 8% alk.	2	0,18	0,36	—		42
		6	0,46	0,73	—		
		8	0,63	0,95	—		
		11,9	0,87	1,03	1,67		
$C = 1 \cdot 10^{-3}$ m/l	$\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$		0,51	0,69	0,86		
nitrochloro-benzeny	50% alk. etyl.		„O”		„P”		27
		2,7	0,64	>	0,59		
		4,6	0,75	>	0,69		
		7,4	0,91	>	0,87		
		10,0	1,01	<	1,04		
		11,7	1,07	<	1,15		
$C = 1 \cdot 10^{-3}$ m/l	$\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$		0,45	<	0,48		
izatyna	Mc. Ilvaine	2,9	0,26	0,46	—	—	28
		4,3	0,34	0,53	0,77	—	
		7,1	0,43	0,69	1,11	1,39	
		9,7	—	—	—	1,47	
$C = 5 \cdot 10^{-3}$ m/l	$\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$		0,44	0,71	1,03	1,15	
kwas pikrynowy	niepodany	1,7	0,11	—	—	—	29
		6,2	0,38	—	—	—	
		11,7	0,4	0,6	1,0	—	
$C = 1 \cdot 10^{-3}$ m/l	$\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3 +$ $+ \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ (1:1)		0,90	—	—	—	
			0,27	0,40	0,68	—	
			0,19	maks.	0,65	0,73	

Tab. 5. Próby zastosowania reguły elektronegatywności Shikata — Tachi do roztworów w $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$

część I. Wpływ ilości i rodzaju podstawników na $E_{1/2}$ redukowanej grupy (stężenia badanych związków wynoszą $1 \cdot 10^{-3}$ m/l)

Roztwór $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$	— $E_{1/2}$ w V	Roztwory wodne
Nitrobenzen	0,51	związek podstawowy
o-dwunitrobenzen	I 0,22	związki zawierające podstawniki elektroujemne
p-dwunitrobenzen	I 0,15	
m-dwunitrobenzen	I 0,34	
kw. o-nitrobenzoesowy	0,45	
kw. p-nitrobenzoesowy	0,50	
kw. m-nitrobenzoesowy	0,51	
kw. 3,5-dwunitrobenzoesowy	I 0,32	
o-chloronitrobenzen	0,45	
p-chloronitrobenzen	0,48	
p-bromonitrobenzen	0,46	
2,4-dwunitrochlorobenzen	I 0,46	
o-nitrofenol	0,64	związki zawierające podstawniki elektrodo-datnie
p-nitrofenol	I (0,8)	
m-nitrofenol	0,61	
o-nitroanilina	0,61	
p-nitroanilina	0,67	
m-nitroanilina	0,56	
o-nitrotoluen	0,55	
p-nitrotoluen	0,54	
m-nitrotoluen	0,51	
3-nitro-o-toluidyna	0,60	
4-nitro-o-toluidyna	0,65	
5-nitro-o-toluidyna	0,57	
6-nitro-o-toluidyna	0,61	
kw. pikrynowy	0,90	związki zawierające różne podstawniki
2,4-dwunitrofenol	I 0,51	
2,4-dwunitrotoluen	I 0,37	

Tab. 5, część II. Wpływ pozycji podstawnika na $E_{1/2}$ redukowanej grupy (stężenia badanych związków wynoszą $1 \cdot 10^{-3}$ m/l)

	Roztwór $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$			Roztwory wodne
	— $E'_{1/2}$ w V			
nitrobenzen	0,51			związek podstawowy
	izomer o	izomer p	izomer m	
dwunitrobenzen	I 0,22	I 0,15	I 0,34	związki zawierające podstawniki elektro-ujemne
kwas nitrobenzoesowy	0,45	0,50	0,51	
nitrofenol	0,64	I (0,8)	0,61	związki zawierające podstawniki elektrododatnie
nitrotoluen	0,55	0,54	0,51	
nitroanilina	0,61	0,67	0,56	
	podstawnik w pozycji o silnym działaniu		podstawnik w pozycji o słabym działaniu	

Jako związek podstawowy wybrałam nitrobenzen. Jego punkt półfalowy w amoniakacie azotanu litu wynosi — 0,51 V przy stężeniu $1,0 \cdot 10^{-3}$ m/l. W tabeli 5 podałam kilka pochodnych nitrobenzenu, zawierających podstawniki elektroujemne, a więc ułatwiające redukcję w środowisku wodnym. Jak widać z ich punktów półfalowych — związki te redukują się łatwiej także w amoniakacie i to tym łatwiej, im więcej grup elektroujemnych posiada drobina. Dalej są pochodne nitrobenzenu, zawierające podstawniki elektrododatnie, a więc utrudniające redukcję w środowisku wodnym — ich punkty półfalowe mierzone w amoniakacie świadczą także o trudniejszej redukcji.

Dane zawarte w drugiej części tabeli 5 wskazują, że wpływ pozycji podstawnika na potencjał półfalowy redukowanej grupy jest także taki sam, jak w roztworach wodnych. Nitroaniliny, np., które zawierają grupę NH_2 (utrudniającą redukcję) w pozycjach (o) i (p) czyli w pozycjach o silniejszym działaniu niż pozycja (m) w roztworach wodnych — redukują się trudniej niż m-nitroanilina także w roztworach amoniakatu azotanu litu.

Jak widać z przytoczonych przykładów reguła elektronegatywności Shikata — Tachi może mieć zastosowanie w badanym amoniakacie.

Dalsze badania nad polarograficznym zachowaniem się związków organicznych w ciekłym amoniakacie LiNO_3 są w toku.

PIŚMIENNICTWO

1. Ephraim F.: Ber. 52, 236 (1919).
2. Hubicki W., Szteyn W.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA, **11**, 30 (1956).
3. Hubicki W.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA, **10**, 43 (1955).
4. Hubicki W., Zychiewicz Z.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA, **9**, 71 (1954).
5. Hubicki W., Matysik J., Zychiewicz Z.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA, **12**, 109 (1957).
6. Hubicki W., Zychiewicz Z.: (nieopublikowane) Polarograficzne oznaczanie jonów ołowiu, miedzi i kadmu obok siebie — komunikat na VI Jubil. Zjeździe P. T. Ch. Warszawa 1959.
7. Laitinen H. A., Nyman C. J.: J. Am. Chem. Soc. **70**, 2241 (1948).
8. Laitinen H. A., Nyman C. J.: J. Am. Chem. Soc. **70**, 3002 (1948).
9. Nyman C. J.: J. Am. Chem. Soc. **70**, 3914 (1949).
10. Laitinen H. A., Shoemaker C. E.: J. Am. Chem. Soc. **72**, 663 (1950).
11. Mc Elroy A. D., Laitinen H. A.: J. Phys. Chem. **57**, 564 (1953).
12. Divers E.: Trans. Phyl. Roy. Soc. **163**, 359 (1873).
13. Vecchi E.: Leybold Polarograph. Ber. **2**, 76 (1954).
14. Hubicki W., Matysik J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA, **9**, 1 (1954).
15. Hubicki W., Matysik J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA, **11**, 39 (1956).
16. Hubicki W., Jusiak S.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA, **12**, 119 (1957).
17. Hedenburg J. F., Freiser H.: Anal. Chem. **25**, 1355 (1953).
18. Cohn G., Kolthoff I. M.: J. Biol. Chem. **147**, 705 (1943).
19. Kolthoff I. M., Lehmicke D. J.: J. Am. Chem. Soc. **70**, 1879 (1948).
20. Kolthoff I. M., Lingane J. J.: Polarography, New York 1952, 724.
21. Franklin E. C.: Am. Chem. J. **47**, 287 (1912).
22. Franklin E. C.: The Nitrogen Systems of Compounds Reinhold Publishing Corp. New York 1935.
23. Delahay P.: Bull. Sec. Chem. Fr. **15**, 348 (1948).
24. Orndorff W. R., Gibbs R. C., Shapiro C. V.: J. Am. Chem. Soc. **50**, 819 (1928).
25. Hershberg E. B., Wolfe J. K., Fieser L. F.: J. Am. Chem. Soc. **62**, 3516 (1940).
26. Kirkpatrick H. F. W.: Quart. J. Pharm. Pharmacol. **19**, 8 (1946).
27. Dennis S. F., Powell A. S., Astle M. J.: J. Am. Chem. Soc. **71**, 1484 (1949).
28. Sumpter W. C.: Williams Y. L., Wilken P. H., Willoughby B. L.: J. Org. Chem. **14**, 713 (1949).
29. Neiman M. B., Kuznezow L. I., Rabinovitsch I. B., Rjabow A. W.: Zaw. Lab. **15**, 1280 (1949).
30. Radin N., De Vries T.: Anal. Chem. **24**, 971 (1952).
31. Schwabe K.: Prace Konfer. Polarogr. Warszawa 1956, 229.
32. Shikata M., Tachi I.: J. Chem. Soc. Japan **53**, 834 (1932).

33. Shikata M., Tachi I.: Collection Czechoslov. Chem. Communs. **10**, 368 (1938).
34. Tachi I.: Mem. Coll. Agr. Kyoto Imp. Univ. **42**, 1 (1938).
35. Hammett L. P.: Physical Organic Chemistry New York 1940, 186.
36. Zuman P.: Vliv konstituce na polarograficke chovani organickych latek, Praha 1954.
37. Zuman P.: Chem. Listy **48**, 94 (1954).
38. Grabowski Z. R.: Roczniki Chemii **28**, 513 (1954).
39. Bartel E. T., Grabowski Z. R.: Prace Konfer. Polarograf. Warszawa 1956, 323.
40. Furman N. H., Stone K. G.: J. Am. Chem. Soc. **70**, 3055 (1948).
41. Geissmann T. A., Friess S. L. J. Am. Chem. Soc. **71**, 3393 (1949).
42. Pearson J.: Trans. Faraday Soc. **44**, 683, 692 (1948).

РЕЗЮМЕ

Применяя жидкий $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$, как растворитель и основной раствор в полярографии, изучено поведение нескольких сот органических соединений. Оказалось, что многие из них выказывают большую разницу растворимости. В некоторых случаях замечено происхождение химической реакции исследуемых соединений с растворителем заметное в поведении полярограммов.

При полярографическом исследовании растворяемых соединений в $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$, получено положительные результаты для всех испытаемых оксихинонов и нитросоединений, некоторых нитрозо-, азо-, сернистых-, карбонильных, галоидных и гетероциклических соединений.

Замечено дуалистический характер $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ нейтральной жидкости согласно теории Франклина. Раствор вызывает с одной стороны нейтральный характер (поведение металлов), с другой стороны характер щелочного раствора (относительно индикаторов, а также количества и расположения получаемых полярографических волн некоторых органических соединений).

Применяя нитросоединения проведено с хорошим результатом проверку правила электроотрицательности Шиката-Тахи.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine beträchtliche Menge organischer Verbindungen wurde auf ihr Verhalten im flüssigen $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ als Lösungsmittel und polarographische Grundlösung hin untersucht. Es wurden grosse Unterschiede in der Löslichkeit vieler Verbindungen festgestellt. In manchen Fällen beo-

bachtete man chemische Reaktionen der zu untersuchenden Verbindungen mit dieser Lösung, was auf den polarographischen Bildern zum Ausdruck kam.

Beim polarographischen Untersuchen der im $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ löslichen Verbindungen erhielt man positive Ergebnisse für alle untersuchten Nitro- und Oxychinon-Verbindungen, manche Nitroso-, Azo-, Halogen-, Schwefel-, Karbonoxy-Verbindungen und Heterozyklen.

Es wurde beobachtet, dass $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ zweifachen Charakter trägt; nach der Lösungsmitteltheorie ist diese Lösung neutral. Einerseits verhält sie sich neutral (gegen Metalle), anderseits zeigt sie alkalische Eigenschaften (gegen Indikatoren, sowie nach Menge und Lage der erhaltenen polarographischen Stufen gewisser organischer Verbindungen im Vergleich zu wässrigen Lösungen).

An den Nitro-Verbindungen wurde mit positivem Ergebnis die Gültigkeit der Elektronegativitätsregel von Shikata — Tachi geprüft.