

OSZILLOPOLAROGRAPHISCHE STUDIEN DER LÖSUNGEN VON ORGANISCHEN VERBINDUNGEN IM WASSERFREIEN $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$

JERZY MATYSIK

Institut für anorganische Chemie an der Maria Curie-Sklodowska-Universität in Lublin,
Polen

Bylo zkoumáno chování některých nitrosloučenin v prostředí $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$, které je vhodné též na sledování chinonů, ketonů, aldehydů, alkaloidů atd.

In der letzten Zeit beobachtet man in der chemischen Literatur ein steigendes Interesse für wasserfreie Lösungen; dagegen erschienen bis jetzt nur wenige Veröffentlichungen, die die Anwendung der oszillopolarographischen Methode zur Untersuchung in diesem Milieu behandeln. Diese Erscheinung ist seltsam, da eine schnellere und zugleich so einfache Methode mit solch einem Anwendungsbereich und der Gültigkeit der gelieferten Daten heute kaum zu finden ist.

In meiner Arbeit befasste ich mich mit flüssigem Ammoniumnitratammoniakat als Lösungsmittel und Grundlösung in der Oszillopolarographie [1, 2]. Diese Lösung erhält man durch Sättigung von trockenem Ammoniumnitrat mit gasförmigen Ammoniak bei ca 0 °C.

Im allgemeinen kann man feststellen, dass das flüssige Ammoniumnitratammoniakat als Grundlösung in der Oszillopolarographie alkalischen Wasserlösungen ähnelt. Für Nitrobenzol kann man Zwischenprodukte der Reduktion, in Form von Phenylhydroxylamin, Nitrosobenzol und Azoxybenzol unterscheiden (Abb. 1); das Endprodukt ist hier das reversible Azo-Hydrazobenzol-System. Das Fehlen von Einschnitten auf der Kurve, die dem Vorhandensein des Phenylhydroxylamin und Nitrosobenzol entsprechen, wird dadurch verursacht, dass sich diese Einschnitte mit dem linken Grenzpunkt des Bildes decken. Dies kann man leicht durch entsprechende Begrenzung des angelegten Potentials in der positiven Richtung beweisen: diese Begrenzung ruft sofort das Verschwinden der Einschnitte der sekundären Produkte im Verhältnis zum Phenylhydroxylamin-Nitrobenzol-System hervor, also des Azoxybenzols, Azobenzols und Hydrazobenzols. Die Einschnitte, ausser den Einschnitten des Phenylhydroxylamin und Nitrosobenzol, treten auf den Kurven sehr deutlich auf, und haben auch ähnliche Lage wie in wässrigen Lösungen.

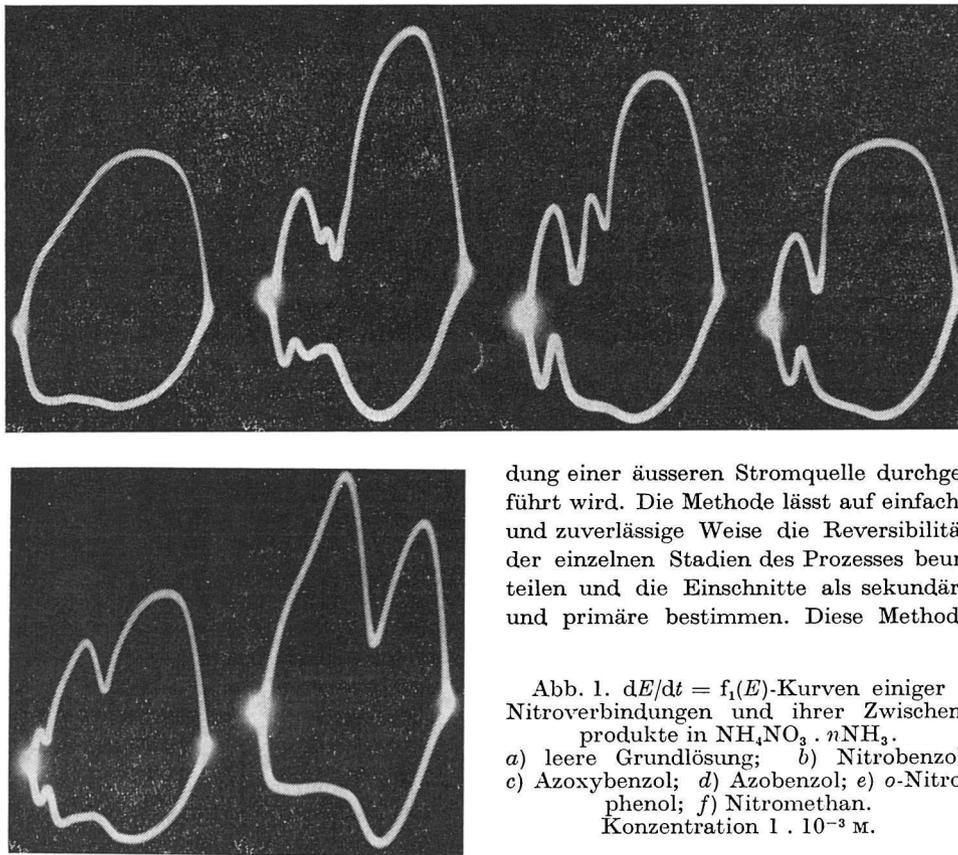
Im Unterschied zum Nitrobenzol zeigt das *p*-Nitroanilin auf dem Oszillogramm nur drei Einschnitte, von denen der mehr negative kathodische Einschnitt der primären Reduktion der gelösten Verbindung entspricht, dagegen hat das reversible Einschnitts-paar, das in der Nähe des linken Grenzpunktes der Kurve auftritt, sekundären Charakter und ist mit dem Entstehen des Chinoidsystems des *p*-Phenylendiamin verbunden (Abb. 1e).

Beweise für die oben angeführte Feststellung in Bezug auf den Reduktionsverlauf lieferten:

1. coulometrische Messung der verbrauchten Strommenge,
2. oszillopolarographische Untersuchung der hypothetischen Zwischenprodukte,
3. Untersuchung der bei der Elektrolyse entstandenen Produkte,
4. Beobachtungen des Bildes in verschiedenen Stadien des Tropfens bei verschiedener Konzentration des Depolarisators und in Gegenwart von oberflächenaktiven Substanzen,

5. Analogie der Bilder mit den Kurven der Wasserlösungen, sowie die Stätigkeit ihrer Veränderungen beim stufenweisen Übergehen von Ammoniakat zu Wasser.

Um mehr komplizierte Prozesse zu erklären, wandte ich meine eigene Technik an, die darauf beruht, dass man ununterbrochen oszillopolarographisch den Verlauf einer langsamen, zyklischen Elektrolyse beobachtet, die auf grossen Elektroden und bei Anwen-



dung einer äusseren Stromquelle durchgeführt wird. Die Methode lässt auf einfache und zuverlässige Weise die Reversibilität der einzelnen Stadien des Prozesses beurteilen und die Einschnitte als sekundäre und primäre bestimmen. Diese Methode

Abb. 1. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurven einiger Nitroverbindungen und ihrer Zwischenprodukte in $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$.
 a) leere Grundlösung; b) Nitrobenzol;
 c) Azoxybenzol; d) Azobenzol; e) *o*-Nitrophenol; f) Nitromethan.
 Konzentration $1 \cdot 10^{-3}$ M.

ermöglicht die Unterbrechung der Reaktion in der erwünschten Etappe und gibt Informationen über die Stabilität der Zwischenprodukte. Die zur Zeit mit dieser Methode geführten Arbeiten lassen feststellen, dass sie eine Anwendung in technologischen Prozessen, die auf präparativer Elektrolyse beruhen, und bei Untersuchungen von Reaktionsmechanismen finden wird.

Es hat sich herausgestellt, dass mit den zwei genannten Schemen ein bedeutend grosser Teil der aromatischen Nitroverbindungen zu umfassen ist, wobei über die Zugehörigkeit zu der gegebenen Gruppe die Art und Lage des Substituenten entscheidet: tritt die Amin-, Hydroxyl- oder Nitrogruppe in der *p*- oder *o*-Lage zur Nitrogruppe auf, so verläuft die Reduktion immer nach dem *p*-Nitroanilin-Typus (Abb. 1f). In anderen Fällen findet die Reduktion vom Typ des Nitrobenzols statt. Es gibt ausserdem spezielle Fälle, die in keinen der zwei genannten Typen passen (Nitromesitylen). Bei gewissen Verbindungen kommen sekundäre Einschnitte nur bei grosser Konzentration des Depolarisators

oder auf stationären Elektroden vor. Aliphatische Nitroverbindungen werden zu Hydroxylamin-Derivaten reduziert und auf der Kurve entsteht nur ein kathodischer Einschnitt (Abb. 1f). Die Reihe der Q -Werte der Nitroverbindungen ist ähnlich wie im Wasser. Azoxybenzol gibt eine ähnliche Kurve wie Nitrobenzol. Azoverbindungen bewirken immer die Entstehung eines Paares ein wenig gegenseitig verschobener Einschnitte des Systems Azo-Hydrazobenzol.

Aldehyde und Ketone reagieren mit dem Ammoniakat (oft sogar stürmisch) indem sie ein kompliziertes Verbindungsgemisch liefern. Die oszillopolarographische Kurve ändert sich mit der Zeit und erinnert in ihrer ersten Phase an die Kurven, die man in wässrigen Lösungen erhält.

Chinone äussern sich auf der Kurve durch ein Paar reversibler Einschnitte (Abb. 2); ihre Reduktionsformen erwiesen sich jedoch oszillopolarographisch inaktiv. Erst das Einführen von chemischen Oxydationsmitteln stellt das primäre Bild wieder her. Man könnte annehmen, dass solch ein interessantes Verhalten der Chinone durch die kleine Geschwindigkeit der chemischen Reaktion die bei dem Elektronenaustausch verläuft, verursacht ist.

Oszillopolarographisch aktiv sind auch viele andere Verbindungen, wie z. B. eine Reihe von Triphenylmethan- und Phenazinfarbstoffen, Chlor-, Schwefel- und Cyanverbindungen u. s. w.

In vielen Fällen kann man auf den Oszillopolarogrammen organischer Verbindungen das Vorkommen von Kapazitätseinschnitten beobachten wie zum Beispiel in Gegenwart von einigen Alkoholen und Alkaloiden (Abb. 3a, b). Besonders starke Effekte dieser Art ruft auch z. B. Benzidin hervor (Abb. 4).



Abb. 2. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve des Chinhydrons in $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$.

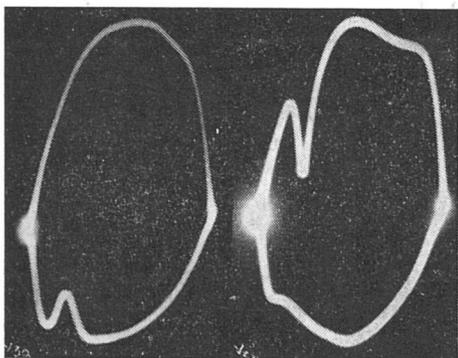


Abb. 3. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurven einiger Alkaloide in $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$.
a) Papaverin; b) Morphin.
Konzentration $2 \cdot 10^{-4}$ M.



Abb. 4. $dE/dt = f_1(E)$ -Kurve des Benzidins in $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$.

Von den anorganischen Ionen bieten besonders interessante Kurven die Verbindungen von Selen, Tellur, Mangan, Zinn, Arsen, Antimon und auch zahlreiche Komplexverbindungen; das Verhalten vieler anderen einfachen Metallkationen entspricht im allgemeinen dem Verhalten in wässrigen Lösungen.

Das flüssige Ammoniumnitratammoniakat gab sich als wirklich wertvolle Grundlösung zu erkennen. Für organische Verbindungen ist es im allgemeinen ein besseres Lösungsmittel als Wasser. Es besitzt eine vorzügliche elektrolytische Leitfähigkeit (höhere als 1 M-KCl), geringe Empfindlichkeit gegen Wasser und gegen Unterschiede in der Zusammensetzung der Flüssigkeit. Die Lösung zeigt keinen Sauerstoffgehalt, ist klar, farblos, nicht schmutzend und nicht ätzend, unbrennbar, harmlos und bequem im Gebrauch. Sie ist auch leicht herstellbar und ihre Komponenten sind sehr billig und leicht zugänglich. Die Messungen können bei einer Temperatur bis $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter normalen Druck durchgeführt werden. Die Oszillogramme haben eine normale Form, die Entfernung zwischen den Endpunkten der Kurve beträgt etwa 1,3 V. Die Bilder sind oft leichter zu identifizieren und zu interpretieren als im Falle von Wasserlösungen. Die Ergebnisse sind gut reproduzierbar.

Weitere, umfangreiche Untersuchungen über die Oszillographie in verschiedenen Ammoniakaten und in wasserfreien Lösungen, sowie in hoch konzentrierten Wasserlösungen sind im Gange.

Zusammenfassung

Es wurde das oszillographische Verhalten einiger Nitroverbindungen in wasserfreien $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ studiert. Diese Grundlösung ist auch zum Verfolgen von Chinoidsystemen, Ketonen, Aldehyden, Alkaloiden usw. geeignet.

ОСИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В БЕЗВОДНОМ $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$

ЙЕЖИ МАТЫСИК

Институт неорганической химии Университета им. М. Кюри-Склодовской
в Люблине

Изучалось осциллополярграфическое поведение некоторых нитросоединений в безводном $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$. Этот фон пригоден также для исследования хиноидных систем, кетонов, альдегидов, алкалоидов и т. д.

LITERATUR

1. Matysik J. T., Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA XIII, 6, 43 (1958). —
2. Matysik J. T., Diss. Doct., Katedra Chemii Nieorganicznej UMCS, Lublin 1961.

Dr. Jerzy Matysik, Lublin, Polen, Institut für anorganische Chemie an der Maria Curie-Skłodowska-Universität.

Diskussionsbeiträge

H. Berg bemerkt, dass bei den Chinonen nicht der anodische Einschnitt der der Oxydation entspricht, sichtbar ist.

P. Zuman ist der Meinung, dass es sich beim Chinon um eine Verbindung mit dem Ammoniak handelt. Die reduzierte Form reagiert wahrscheinlich nicht mit NH_3 .

G. Dušinský scheint der Einschnitt des Morphins bei zu positiven Potentialen zu liegen. Vielleicht handelt es sich um eine Verunreinigung?

J. Matysik antwortet, dass die Morphinpräparate nicht auf die Reinheit kontrolliert wurden, doch verschiedene Präparate zeigten dieselbe Kurve. Der Einschnitt ist stark von den Stromwerten abhängig.

P. Zuman meint, dass es sich hier um eine Reaktion des Morphins mit der Grundlösung handelt.