

EINFLUSS VON PROTONENDONATOREN
AUF DIE POLAROGRAPHISCHE REDUKTION
VON AROMATISCHEN NITROVERBINDUNGEN
IN DIMETHYLSULFOXID, DIMETHYLFORMAMID,
ACETONITRIL UND DEREN GEMISCHEN MIT WASSER

v o n

D. JANNAKOUDAKIS, G. STALIDIS und G. KOKKINIDIS

EINFLUSS VON PROTONENDONATOREN
AUF DIE POLAROGRAPHISCHE REDUKTION
VON AROMATISCHEN NITROVERBINDUNGEN
IN DIMETHYLSULFOXID, DIMETHYLFORMAMID,
ACETONITRIL UND DEREN GEMISCHEN MIT WASSER*

v o n

D. JANNAKOUDAKIS, G. STALIDIS und G. KOKKINIDIS

(*Physikalisch - Chemisches Laboratorium, Universität Thessaloniki*)

Z u s a m m e n f a s s u n g: Das polarographische Verhalten von verschiedenen aromatischen Nitroverbindungen wird bei Anwesenheit von einigen Protonendonatoren in Dimethylsulfoxid-, Dimethylformamid- und Acetonitril-Lösungen, sowie auch in deren Gemischen mit Wasser untersucht. Es wurde festgestellt, daß bei Abwesenheit von Protonendonatoren die polarographische Reduktion der Nitrogruppe in zwei Stufen stattfindet. Die erste Stufe entspricht der Reduktion der Nitroverbindung bis zu einem anionischen Radikal (Aufnahme nur eines Elektrons) und die zweite der weiteren Reduktion des gebildeten Radikals bis zum entsprechenden Hydroxylamin (oder Amin). Bei Anwesenheit von Protonendonatoren erscheint jedoch bei positiveren Werten von Kathodenpotentialen eine dritte polarographische Stufe. Diese Vorstufe wird der Reduktion der Nitrogruppe eines Teiles nur des Depolarisators wiederum bis zum Hydroxylamin (oder Amin) zugeschrieben und ist auf die leichtere Reduktion durch die Protonisierung der Nitrogruppe zurückzuführen. Die Höhe dieser Vorstufe wird durch die stöchiometrische Mol-Beziehung zwischen Depolarisator und Protonendonator bestimmt. Es wurde auch der Einfluss des Wassers auf die erhaltenen Stromspannungskurven untersucht, und aus den beobachteten Veränderungen auf die Assoziation zwischen organischen Lösungsmitteln und Wasser in Vergleich geschlossen.

* Auszugsweise vorgetragen auf der 4. Griechischen Chemie - Tagung, Mai 1970, Athen, Griechenland.

Abstract: An account is given of the polarographic behaviour of various aromatic nitrocompounds in the presence of certain protondonors in solutions of dimethylsulfoxid, dimethylformamide, acetonitrile and aqueous mixtures of these. It is found that in the absence of protondonors the polarographic reduction of the nitrogroup is effected in two steps. The first corresponds to the reduction of the nitrocompound to the anionic radical (capture of one electron only) and the second to the further reduction of this to the corresponding hydroxylamine (or amine). With protondonors present, however, a third polarographic step appears at more positive values of cathode potential. This new step is attributed to the reduction of the nitrogroup of a portion only of the depolariser to give as before a hydroxylamine (or amine) group. This step is due to the easier reduction through the protonation of the nitrogroup and its height is determined by the depolariser/donor molecular ratio. The effect of water presence on the voltage - current curves obtained is also studied, and from the changes observed comparatively the extent of association of the organic solvents with water is deduced.

In früheren Arbeiten¹⁻⁴ ist der Einfluss der verschiedenen Protonendonatoren auf die polarographische Reduktion der Aromatischen Nitro-, Nitroso- und Azo-Verbindungen in reinen methanolischen Lösungen untersucht worden. Bei allen untersuchten Fällen wurde festgestellt, daß durch Zusatz eines Protonendonators in äquimolekularer Konzentration zu der des Depolarisators, eine Verlagerung eines Teiles der gesamten Reduktionswelle zu positiveren Potentialen stattfindet, wobei eine charakteristische Vorstufe auftritt. Die Verlagerung zu positiveren Werten dieser Vorstufe ist um so grösser, je stärker die zugesetzte Säure ist. Vorstufen dieser Art sind auch ohne Zusatz einer fremden Säure beobachtet worden, wenn im Molekül des Depolarisators selbst eine Gruppe vorhanden ist, welche als Protonendonator wirkt. Dies wurde beobachtet z. B. bei der polarographischen Reduktion von Nitrobenzoesäuren, Nitrophenolen, Nitronaphtholen und Nitrosnaphtholen in Methanol.

Die Höhe der Vorstufe, bei gleichmolekularer Konzentration von Säure und Depolarisator, ist ungefähr gleich $1/4$ oder $1/6$ der Höhe der gesamten Welle, je nach der Zahl der Reduktionselektronen des Depolarisators. Durch Verdoppelung der Säurekonzentration verdoppelt sich auch die Höhe der Vorstufe zu Lasten der Höhe der übrigen

Welle. Wird die Säurekonzentration auf 4- oder 6- fache derjenigen der Nitroverbindung erhöht, so wächst die Höhe der Vorstufe an die Höhe der gesamten Welle heran. Wir haben in diesem Falle eine Verlagerung der gesamten Reduktionswelle zu positiveren Werten. Diese Tatsache ist ein Zeichen, daß diese Vorstufe einer polyelektronischen Reduktionserleichterung (polyelektronische Welle) bis zum Endprodukt nur eines Teiles der an der Oberfläche der Hg-Tropfen-Elektrode jeweils befindlichen Molekülen des Depolarisators entspricht.

Bei der Reduktion von Nitroverbindungen in wasserfreien aprotischen Mitteln, wie Dimethylformamid und Acetonitril, tritt bei Abwesenheit eines Protonendonators eine doppelte Welle auf⁵⁻⁹. Die Höhe der ersten Stufe ist ungefähr gleich 1/4 oder 1/6 der gesamten Welle und ihre Lage hängt zum Teil von der Art des Lösungsmittels und zum Teil von der Natur des Grundelektrolyten ab. Diese Stufe darf nicht mit der beobachteten Vorstufe verwechselt werden, welche bei Anwesenheit eines Protonendonators auftritt. Diese entspricht der Aufnahme eines Elektrons (monoelektronische Welle) und führt zu der Bildung eines anionischen Radikals:



Die Bildung dieses anionischen Radikals ist in vielen Fällen beobachtet und auch durch die E.P.R.-Spektren untersucht worden^{10,11}.

In der vorliegenden Arbeit wird allgemein das polarographische Verhalten verschiedener aromatischer Nitroverbindungen bei Anwesenheit von Protonendonatoren in Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylformamid (DMF), Acetonitril (AN) und deren Gemischen mit Wasser untersucht.

Experimentelles. Die polarographischen Kurven wurden mit dem Polarographen «Polariter P04» der Firma Radiometer aufgenommen. Die benutzte Messzelle zur Aufnahme der Polarogramme war die von Holleck und Becher⁸ beschriebene, welche teilweise abgeändert wurde, wie in einer anderen Arbeit angegeben wird¹². Die polarographische Messzelle wie auch die Lösungen wurden bei $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ thermostatiert. Die jeweilige Depolarisator - Konzentration in der für die Aufnahme des Polarogramms benutzten Lösung war stets 10^{-3} Mol.lit⁻¹. Als Grundelektrolyt wurde $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ genommen, dessen Konzentration in der Lösung 0,1 M war. Zum Vergleich wurden in bestimmten Fällen auch die Salze $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$, NaJ und LiCl als Grundelektrolyten genommen. Die Entlüftung der zur Messung bestimmten Lösungen erfolgte durch Durchleiten von reinem Stickstoff. Um Konzentrationsänderun-

gen zu vermeiden, wurde der Stickstoff vorher durch zwei Waschflaschen geleitet, die jeweils mit der zur Messung bestimmten Lösung aufgefüllt waren.

Die Potentialangaben sind auf die wässrige gesättigte NaCl - Kalomel-Elektrode (G.K.E.) bezogen.

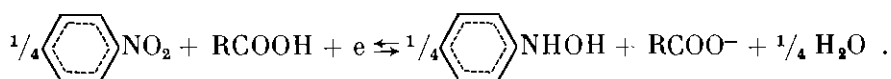
Die verwendeten Nitroverbindungen und die Lösungsmittel DMF und AN, sowie auch die p-Chlorbenzoesäure, Reinheitsgrad «puriss», wurden von der Firma Fluka A.G. bezogen und vor deren Benutzung aus wasser-alkoholischen Lösungen umkrystallisiert bzw. destilliert. Die Benzoesäure war von der Firma Merck, Reinheitsgrad «puriss p.a.». Das DMSO von der Firma Carlo Erba, Reinheitsgrad RP, wurde vor der Benutzung nach der von Sears, Lester und Dawson¹³ angegebenen Methode gereinigt. Die als Grundelektrolyten verwendeten Salze LiCl, Reinheitsgrad RP, und $(C_2H_5)_4NClO_4$, Reinheitsgrad RS «per Polarografia», waren von der Firma Carlo Erba, die Salze $(C_2H_5)_4NJ$, Reinheitsgrad «puriss für Polarographie», und NaJ, Reinheitsgrad «Puriss», von der Firma Fluka A.G.

Ergebnisse und Diskussion. Aus den erhaltenen Diagrammen geht hervor, daß die Reduktion der untersuchten Nitroverbindungen in reinen Lösungsmitteln bei Abwesenheit eines Protonendonators tatsächlich in zwei Stufen verläuft. Bei der ersten wird vom Molekül der Nitroverbindung ein Elektron aufgenommen, unter Bildung des entsprechenden anionischen Radikals (Gleichung 1). Die zweite Stufe verläuft bei weiterer Reduktion des anionischen Radikals bis zum Endprodukt (Abb. 1 A, 1 B und Abb. 6, Kurven 0).

Das Verhalten der Nitroverbindungen in DMSO und DMF ist das gleiche, sowohl hinsichtlich des Einflusses der Protonendonatoren wie auch des Wassers, während bei AN gewisse Abweichungen auftreten.

In Abb. 1 wird, als Beispiel, die Form und die Lage der Stromspannungskurven von Nitrobenzol in DMSO und DMF bei Abwesenheit eines Protonendonators wie auch bei Anwesenheit von Benzoesäure angegeben.

Der Zusatz eines Protonendonators, in äquimolarer Konzentration zu der des Depolarisators, bewirkt das Auftreten einer Vorstufe (polyelektronische), welche der Reduktion von etwa 1/4 der an der Elektrode jeweils befindlichen Menge von Nitrobenzol zum Phenylhydroxylamin entspricht (Abb. 1, Kurven 1, Stufe α):



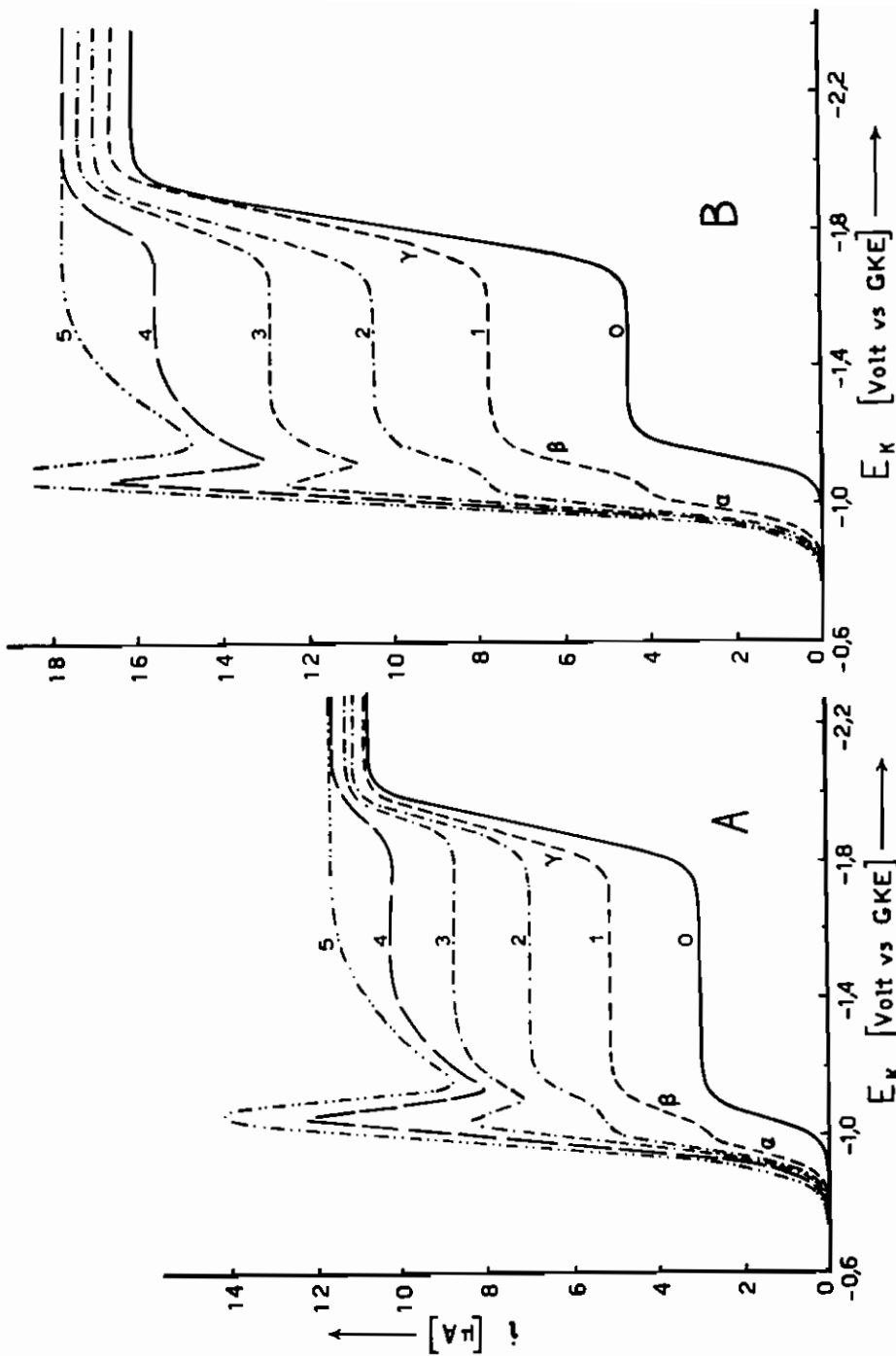


Abb. 1. Stromspannungskurven von Nitrobenzol (10^{-3} M) bei Anwesenheit von C_2H_5COOH A) in DMSO, B) in DMF: 0) ohne Säure, 1) Benzoesäure 10^{-3} M, 2) $2 \cdot 10^{-3}$ M, 3) $3 \cdot 10^{-3}$ M, 4) $4 \cdot 10^{-3}$ M, 5) $5 \cdot 10^{-3}$ M. Grundlektrolyt $(C_2H_5)_4NClO_4$ $0,1$ M.

Die zweite Stufe dieser polarographischen Kurve (Stufe β) entspricht der Reduktion der übrigen $3/4$ der Depolarisator - Konzentration zum anionischen Radikal. Bei negativeren Potentialwerten folgt abermals eine polyelektronische Reduktion (Stufe γ) des bereits gebildeten Radikals bis zum Reduktionsendprodukt. Das ganze Polarogramm erscheint somit als eine dreistufige polarographische Welle. Diese Ergebnisse stehen, hinsichtlich der Reduktionsreihe, zu den Beobachtungen von Cadle, Tice und Chambers im Einklang, welche die Reduktion von Nitroverbindungen in aprotischen Lösungsmitteln bei Anwesenheit von Protonendonatoren durch die cyclische Voltametrie und Chronopotentiometrie untersucht haben¹⁴.

Die polyelektronische Vorstufe steigt regelmässig bei Erhöhung der Protonendonator - Konzentration. Bei etwa 5 - facher Säuremenge wird eine Verlagerung der gesamten Welle der Polyelektronischen Reduktion zu positiveren Potentialen, etwa um 0,95 Volt im DMSO und 0,85 Volt im DMF beobachtet. Zum Entstehen der gesamten Welle genügt also in diesem Falle nicht die 4 - fache Säuremenge, die auf die Reduktion eines Teiles des Depolarisators, bei Anwesenheit einer Säure, zu einem Produkt zurückzuführen ist, welches der Aufnahme von mehr als 4 Elektronen entspricht (evtl. zum entsprechenden Amin).

Der Unterschied des Grenzstromes in den zwei Lösungsmitteln DMSO und DMF (Abb. 1, A und 1, B) ist durch den unterschiedlichen Wert des Viskositätskoeffizienten der beiden Lösungsmitteln zu erklären. Es gilt also in befriedigendem Masse das Verhältnis:

$$\frac{(i_d)_{\text{DMSO}}}{(i_d)_{\text{DMF}}} = \frac{\sqrt{\eta_{\text{DMF}}}}{\sqrt{\eta_{\text{DMSO}}}},$$

welches sich aus der Gleichung von Einstein-Stokes und der Gleichung von Ilkovic ergibt. Das Produkt $i_d\sqrt{\eta}$ ist in beiden Lösungsmitteln ungefähr gleich für jeden Depolarisator (Tab. 1).

T A B E L L E 1

Werte des Produktes $i_d\sqrt{\eta}$ von verschiedenen Depolarisatoren
in DMSO und DMF. Temperatur 25°C.

Depolarisator	DMSO ($\eta = 1,96[\text{cp}]$)	DMF ($\eta = 0,796[\text{cp}]$)
Nitrobenzol	14,9	14,4
p—Chlornitrobenzol	14,8	14,2
o—Nitrobenzoesäure	12,5	11,9
o—Nitrophenol	17,1	16,4
l—Nitro - 2 - Naphthol	16,9	16,3

Der Einfluss des Wassers bewirkt eine Verlagerung sowohl der mono- wie auch der poly-elektronischen Welle der säurefreien Reduktion, zu positiveren Werten. Die Verlagerung der polyelektronischen Welle ist in diesem Falle viel grösser als die der mono-elektronischen, mit dem Ergebnis, daß die zwei Wellen bei Erhöhung des Wassergehaltes identisch zu werden neigen. So findet bei Wassergehalt grösser als 60% v/v die ganze Reduktion in einer einzigen Stufe statt.

In Abb. 2 wird, als Beispiel, der Einfluss des Wassers auf die polarographische Reduktion von p-Chlornitrobenzol in DMSO und DMF angegeben.

Man sieht, daß schon bei einem Wassergehalt von 10% v/v eine Verlagerung der zweiten Stufe um ca. 0,43 Volt bei DMSO, und um ca. 0,53 Volt bei DMF, während die Verlagerung der ersten Stufe nur um 0,07 Volt und 0,11 Volt stattfindet. Aber auch Spuren von Wasser (bis 0,1%) bewirken eine Spaltung der polyelektronischen Welle, mit einem Maximum an der entsprechenden Stufe (Abb. 2, A und 2, B, Kurven 1). Ähnliche Resultate wurden bei Verwendung auch anderer einfacher aromatischer Nitroverbindungen als Depolarisatoren erzielt.

In allen Fällen war das Verhalten der Nitroverbindungen in den beiden Lösungsmitteln DMSO und DMF gleich.

Die beobachteten Unterschiede am Grenzstrom in den beiden Systemen sind wiederum auf die verschiedenen Werte des Viskositätskoeffizienten der jeweils benutzten gemischten Lösungssystemen zurückzuführen.

Bei mit Wasser gemischten Lösungsmitteln bewirkt der Zusatz eines Protonendonators von äquivalenter Konzentration die Verlagerung der polyelektronischen Vorstufe zu positiveren Potentialwerten, was auf die Erhöhung der Stärke des entsprechenden Protonendonators in den mit Wasser gemischten Systemen zurückzuführen ist. Die Erhöhung des Wassergehaltes hat eine grössere Verlagerung der zwei polyelektronischen Stufen zur Folge (α und γ , Abb. 3, Kurve 0), mit dem Ergebnis, daß die letzte Stufe dahinstrebt, mit der mono-elektronischen Welle identisch zu werden.

In Abb. 3 wird, als Beispiel, der Einfluss des Wassers auf die polarographischen Kurven von p-Chlornitrobenzol in DMSO bei Anwesenheit von p-Chlorbenzoesäure von äquimolekularer Konzentration angegeben.

Aus diesen polarographischen Kurven wird ersichtlich, daß bei einem Wassergehalt von 60% v/v die mono-elektronische Welle mit der polyelektronischen Stufe γ fast identisch wird.

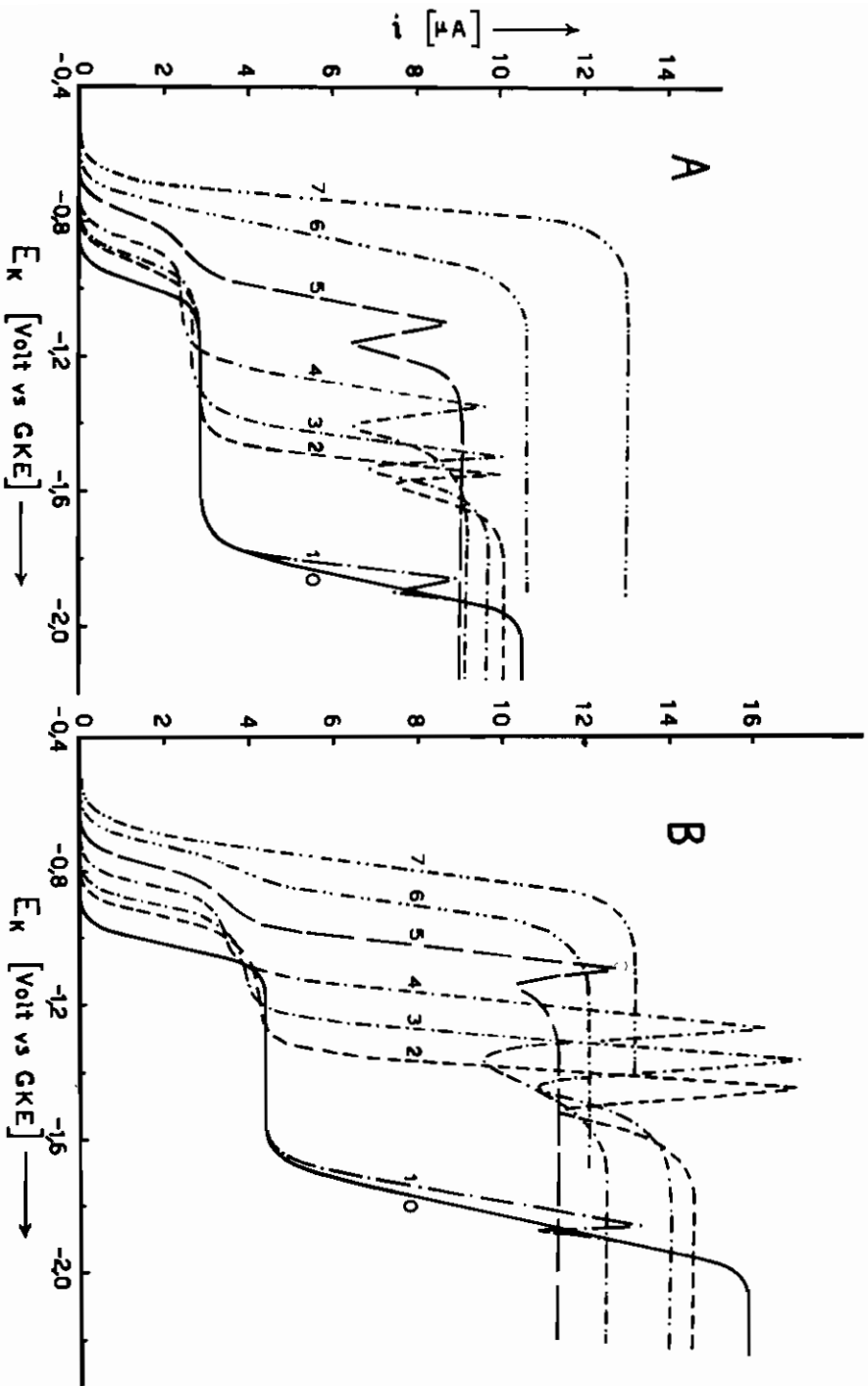


Abb. 2. Polarographische Kurven von *p*-Chlornitrobenzol (10^{-3}) A) in DMSO, B) in DMF und deren Gemischen mit Wasser:
 0) ohne Wasser, 1) Spuren von Wasser, 2) 5 %, 3) 10 %, 4) 20 %, 5) 40 %, 6) 60 %, 7) 80 % v/v H_2O . Grundelektrolyt ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NClO}_4$, 0,1 M.

Wenn im Molekül des Depolarisators ausser der Nitrogruppe auch noch eine andere Gruppe enthalten ist, welche als Protonendonator

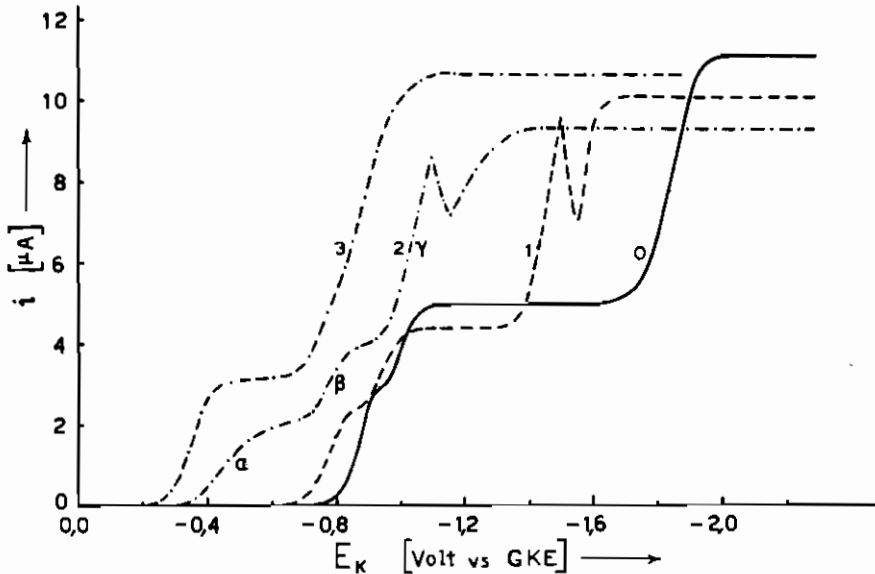


Abb. 3. Polarographische Kurven von *p*-Chlornitrobenzol (10^{-3} M) bei Anwesenheit von *p*-Chlorbenzoesäure (10^{-3} M) in DMSO und dessen Gemischen mit Wasser: 0) ohne Wasser, 1) 10 %, 2) 40 %, 3) 60 % v/v H_2O . Grundlektrolyt $(C_2H_5)_4NClO_4$ 0,1 M.

wirkt (z.B. $-COOH$, $-OH$), sind allgemein zwei Fälle festzustellen. Wenn die Gruppe, welche die Protonen liefert, verhältnismässig stark ist (z.B. $-COOH$ der Nitrobenzoesäure), werden Polarogramme mit einer dreistufigen Welle erhalten, wie dies bei den einfachen aromatischen Nitroverbindungen bei Anwesenheit eines Protonendonators von äquimolekularer Menge der Fall ist. Die erste Welle entspricht der polyelektronischen Vorstufe, die zweite der monoelektronischen Welle der konjugierten Base der Säure reduziert bis zum entsprechenden dianionischen Radikal und die dritte der polyelektronischen Reduktionswelle des gebildeten Radikals zum Reduktionsendprodukt (Abb. 4).

1. Stufe: $4 O_2NC_6H_4COOH + 4e \rightarrow HOHNC_6H_4COO^- + 3 O_2NC_6H_4COO^- + H_2O$
2. Stufe: $O_2NC_6H_4COO^- + e \rightarrow ^-\dot{O}_2NC_6H_4COO^-$
(Dianionisches Radikal)
3. Stufe: $^-\dot{O}_2NC_6H_4COO^- + 3e \xrightarrow{\text{Protonen vom Lösungsmittel}} HOHNC_6H_4COO^-$

Aus dem Vergleich der polarographischen Kurven der Abb. 4 mit denjenigen der Abb. 1 (Kurven A,1 und B,1) ergibt sich folgendes: Die Lage der Vorstufe (α) bei der *o*-Nitrobenzoesäure ist zu positiveren Potentialwerten verlagert, gegenüber der Lage der Vorstufe, die durch äquimolekulare Menge von Benzoesäure bei Nitrobenzol entsteht.

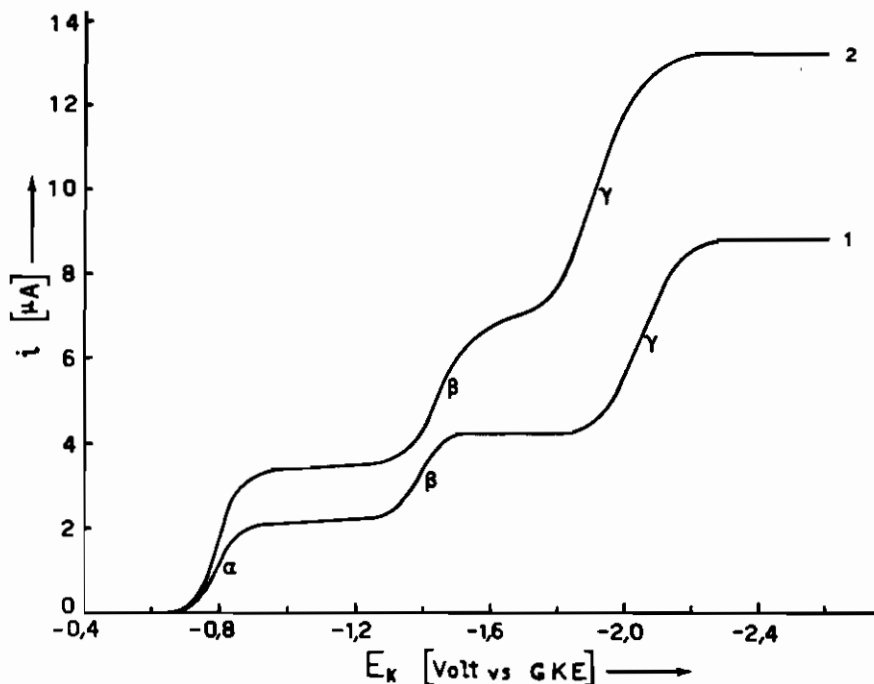


Abb. 4. Polarographische Kurven von Nitrobenzoesäure (10^{-3} M): 1) in DMSO, 2) in DMF. Grundelektrolyt $(C_2H_5)_4NClO_4$ 0,1 M.

Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß die stärkere *o*-Nitrobenzoesäure (gegenüber der Benzoesäure) eine stärkere Verlagerung der polyelektronischen Vorstufe zu positiveren Werten bewirkt. Umgekehrt, die Lage der monoelektronischen Welle (Stufe β) ist nach entgegengesetzter Richtung verlagert. Dies erklärt sich durch die Tatsache, daß es bei den gebildeten Anionen der *o*-Nitrobenzoesäure schwieriger ist, noch ein Elektron aufzunehmen, um ein dianionisches Radikal zu bilden. Aus diesem Grund findet die Aufnahme des Elektrons erst bei negativeren kathodischen Potentialwerten statt.

Wenn die im Molekül des Depolarisators enthaltene Gruppe, welche als Protonendonator wirkt, beträchtlich schwächer ist (wie z.B. bei den Nitrophenolen), dann ist keine Vorstufe der polyelektronischen

Welle, sondern das Auftreten von monoelektronischer und polyelektronischer Welle zu beobachten. Ähnliches Verhalten wurde auch bei den Nitronaphtholen in Dimethylformamidlösungen beobachtet⁶.

In Abb. 5 wird, als Beispiel, die polarographische Reduktion von *o*-Nitrophenol in DMF (Kurve 0) angegeben. Die Höhe der monoelektronischen Welle ist in diesem Falle offenbar kleiner als 1/4 der Höhe der gesamten Welle und kommt 1/6 derselben nahe. Das ist darauf zurückzuführen, daß das *o*-Nitrophenol im DMF hauptsächlich bis zum entsprechenden Amin reduziert wird.

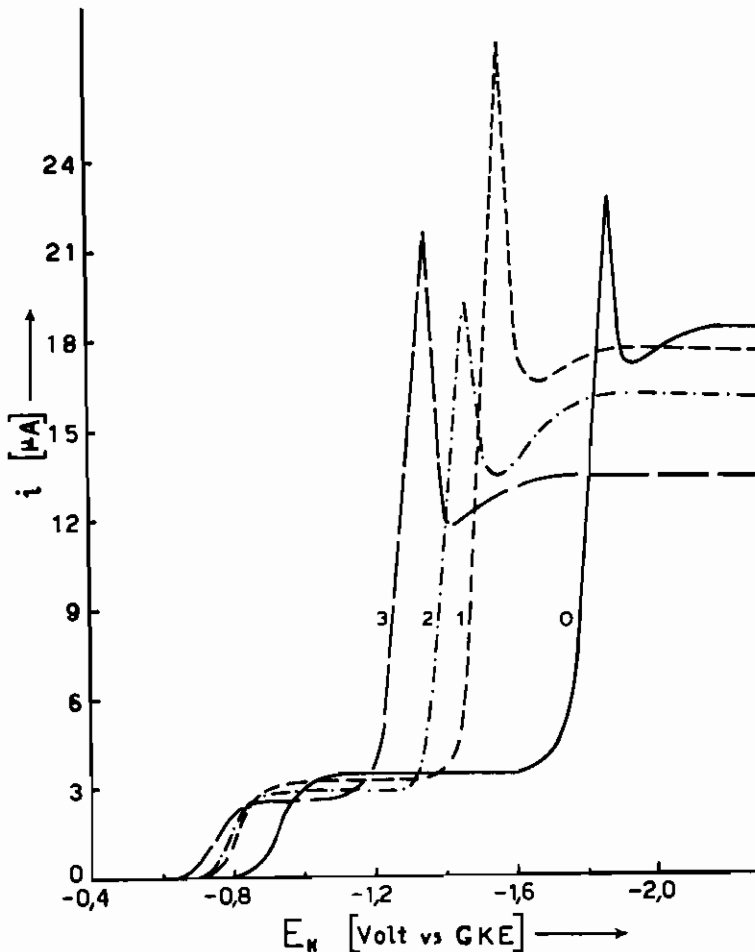


Abb. 5. Polarographische Kurven von *o*-Nitrophenol (10^{-3}) in DMF und dessen Gemischen mit Wasser: 0) ohne Wasser, 1) 5 %, 2) 10 %, 3) 20 % v/v H_2O . Grundelektrolyt 0,1 M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$.

Der Zusatz von verhältnismässig kleinen Wassermengen hat auch hier die grössere Verlagerung der zweiten Reduktionsstufe zu positiveren Potentialwerten zur Folge, während bei der monoelektronischen Welle eine kleinere Verlagerung stattfindet.

Bei Verwendung des Acetonitrils (AN) als Lösungsmittels wird, bei Abwesenheit von Protonendonatoren ähnliches Verhalten wie bei DMSO und DMF beobachtet, nämlich das Auftreten einer doppelten polarographischen Welle. Die erste Wellenstufe ist wiederum auf die Bildung des anionischen Radikals (monoelektronische Welle), während die zweite auf die weitere Reduktion des Radikals bis zum Endprodukt (polyelektronische Welle) zurückzuführen.

Bei Zusatz von äquimolekularer Menge einer organischen Säure tritt auch hier eine polyelektronische Vorstufe auf. Diese liegt etwas positiver als die polyelektronische Welle. Die Höhe der Vorstufe wächst durch Erhöhung der Säurekonzentration, und schon bei 4-facher Menge zeigt sie die Tendenz die Höhe einer tetraelektronischen Welle zu erreichen. Es erscheint somit eine tetraelektronische Welle, welche im

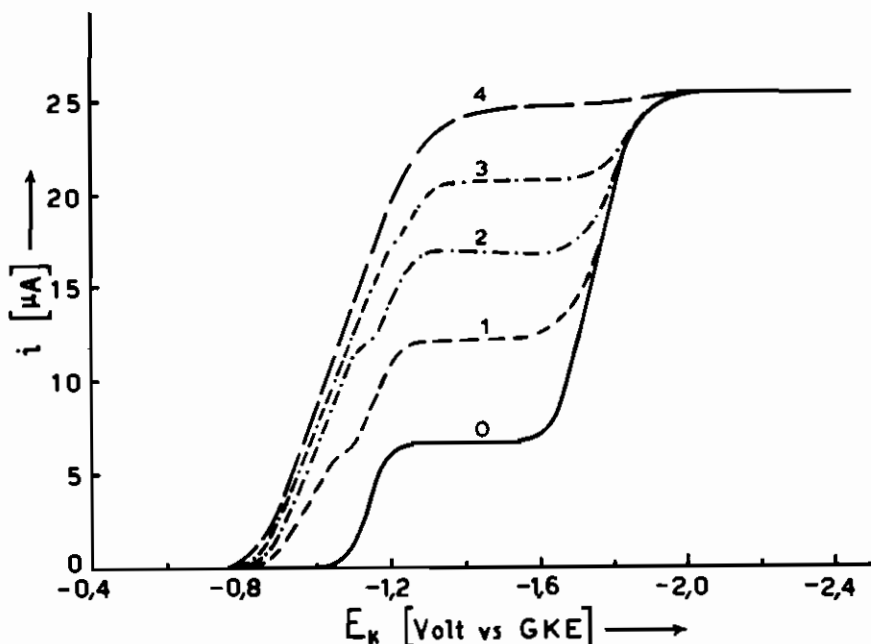


Abb. 6. Polarographische Reduktionskurven von Nitrobenzol (10^{-3}) in Acetonitril bei Anwesenheit von Benzoesäure: 0) ohne Säure, 1) $1 \cdot 10^{-3} M$, 2) $2 \cdot 10^{-3} M$, 3) $3 \cdot 10^{-3} M$, 4) $4 \cdot 10^{-3} M$ C_6H_5COOH . Grundelektrolyt $0,1 M (C_2H_5)_4NClO_4$.

Ganzen zu positiveren Werten verlagert ist.

In Abb. 6 werden, als Beispiel, die polarographischen Kurven von *o*-Nitrobenzol in AN bei An- und Abwesenheit von Benzoesäure von verschiedener Konzentration angegeben.

Man sieht, daß bei 4-facher Säurekonzentration tatsächlich eine Verlagerung der gesamten Welle zu positiveren Werten um etwa 0,65 Volt stattfindet. Es ist demnach anzunehmen, daß bei den Acetonitrillösungen die Reduktion der Nitroverbindung bei Anwesenheit einer Säure fast quantitativ zum entsprechenden Hydroxylamin führt.

Die festgestellte Verlagerung der gesamten Welle in den drei Lösungsmitteln, nach Zusatz der 4- oder 5-fachen Säuremenge, ist größer bei DMSO, etwas kleiner bei DMF und noch kleiner bei AN. Dies ist ein Zeichen, daß die Säurestärke in den drei Lösungsmitteln verschieden gross ist.

Der Zusatz von Wasser in die Acetonitrillösungen hat einen verschiedentlichen quantitativen Einfluss auf die polarographischen Kurven der aromatischen Nitroverbindungen als auf die selben Kurven

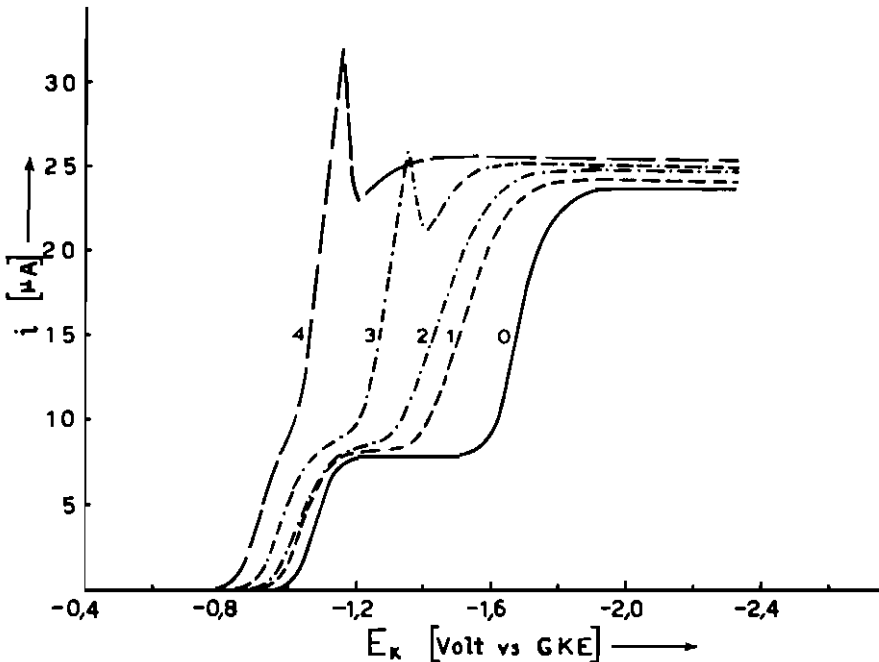


Abb. 7. Polarographische Kurven von *p*-Chlornitrobenzol (10^{-3} M) in mit Wasser gemischten Acetonitrillösungen: 0) ohne Wasser, 1) 0,5 %, 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 5 % v/v H_2O . Grundelektrolyt $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 0,1 M.

in den Dimethylsulfoxid- und Dimethylformamid- Lösungen. So bei Wasserzusatz von 1% v/v verschiebt sich die Kurve beträchtlich zu positiveren Werten. Die hervorgerufene Verlagerung der polyelektronischen Welle ist viel grösser als diejenige der monoelektronischen. Schon bei 5% v/v Wassergehalt strebt die polyelektronische Welle mit der monoelektronischen identisch zu werden.

In Abb. 7 wird, als Beispiel, der Einfluss von verhältnismässig kleinen Wassermengen auf die polarographischen Kurven von p-Chlor-

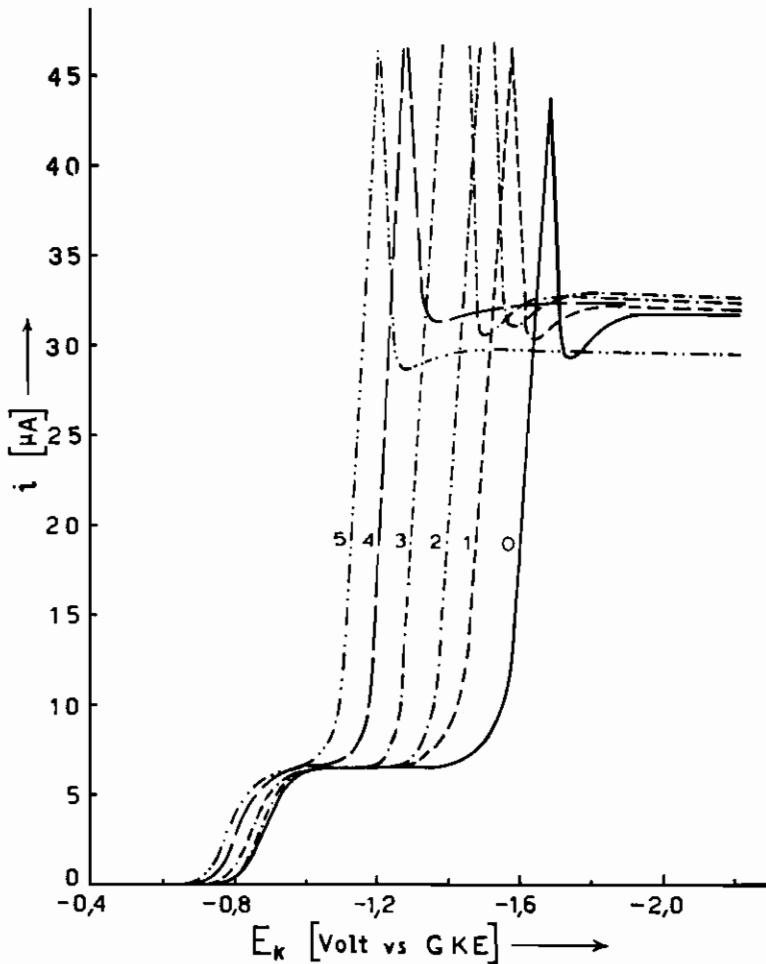


Abb. 8. Polarographische Kurven von *o*-Nitrophenol (10^{-3} M) in mit Wasser gemischten Acetonitrillösungen: 0) ohne Wasser, 1) 0,5 %, 2) 1 %, 3) 2 %, 4) 5 %, 5) 10 % v/v H_2O . Grundelektrolyt $(C_2H_5)_4NClO_4$ 0,1 M.

nitrobenzol in Acetonitrillösungen angegeben.

Wenn im Molekül des Depolarisators eine Gruppe vorhanden ist, welche als Protonendonator wirkt, so wird auch bei den Acetonitrillösungen ähnliches elektrochemisches Verhalten beobachtet, wie bei den zwei anderen benutzten Lösungsmitteln. Aber auch in diesem Falle ist der Einfluss des Wassers auf die polarographischen Kurven beträchtlich intensiver.

In Abb. 8 wird, als Beispiel, der Einfluss des Wassers auf die polarographischen Kurven von o-Nitrophenol in Acetonitrillösungen angegeben.

Der quantitativ verschiedentliche Einfluss des Wassers auf die polarographische Reduktion der aromatischen Nitroverbindungen bei Verwendung von DMSO und auch von AN als Lösungsmittel ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß ein grosser Teil des zugesetzten Wassers von den zwei erstgenannten Lösungsmitteln chemisch gebunden wird, während dies bei Acetonitril nicht der Fall ist, wenigstens nicht in demselben Ausmass.

ΕΠΙΔΡΑΣΙΣ ΔΟΤΩΝ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ ΕΠΙ ΤΗΣ ΠΟΛΑΡΟΓΡΑΦΙΚΗΣ
ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΝΙΤΡΟΕΝΩΣΕΩΝ
ΕΝΤΟΣ ΔΙΜΕΘΥΛΟΣΟΥΛΦΟΞΕΙΔΙΟΥ, ΔΙΜΕΘΥΛΟΦΟΡΜΑΜΙΔΙΟΥ,
ΑΚΕΤΟΝΙΤΡΙΛΙΟΥ ΚΑΙ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΑΥΤΩΝ ΜΕΘ' ΥΔΑΤΟΣ

‘Υ π δ

Δ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗ, Γ. ΣΤΑΛΙΔΗ και Γ. ΚΟΚΚΙΝΙΔΗ
(*Έργαστήριο Φυσικής Χημείας Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης*)

Μελετάται ή πολαρογραφική συμπεριφορά διαφόρων άρωματικών νιτροενώσεων παρουσία διαφόρων δοτών πρωτονίων έντός διμεθυλοσουφλοξειδίου, διμεθυλοφορμαμίδιου και άκετονιτριλίου, ώς και έντός μιγμάτων αυτών μεθ' ύδατος.

Διαπιστοϋται ότι, ένώ άπουσία δοτών πρωτονίων ή πολαρογραφική άναγωγή τής νιτροομάδος γίνεται εις δύο βαθμίδας, εκ των όποιων ή πρώτη άντιστοιχεί εις τήν άναγωγήν πρòς τήν άντίστοιχον άνιονικήν ρίζαν (πρόσληψις ένòς μόνον ήλεκτρονίου) και ή δευτέρα εις τήν περαιτέρω άναγωγήν πρòς τήν άντίστοιχον ύδροξυλαμίνην (ή άμίνην), παρουσία διαφόρων δοτών πρωτονίων έμφανίζεται χαρακτηριστικώς και μία άλλη πολαρογραφική βαθμίς, ή όποία εύρίσκεται εις θετικώτερας τιμάς δυναμικού (καθόδου).

‘Η νέα αυτή βαθμίς άποδίδεται εις τήν άναγωγήν τής νιτροομάδος και πάλιν μέχρι ύδροξυλαμινικής (ή άμινικής) μέρους όμως τοϋ άποπολωτοϋ. ‘Η βαθμίς αυτή όφείλεται εις τήν διευκόλυνσιν τής άναγωγής δια τής προσλήψεως πρωτονίων εκ τοϋ άντιστοίχου δότου. Τò ύψος αυτής καθορίζεται από τήν γραμμομοριακήν σχέσηιν άποπολωτοϋ — δότου πρωτονίων.

Μελετάται έπίσης ή επίδρασις τοϋ ύδατος έπί των λαμβανομένων καμπύλων έντάσεως — τάσεως και εκ τής άλλιοΰσεως αυτών έξάγονται συμπεράσματα σχετικά με τήν κατάστασιν των χρησιμοποιηθέντων μικτών διαλυτικών μέσων από άπόψεως συζεύξεως μεταξϋ των μορίων τοϋ ύδατος και των τοιούτων τοϋ όργανικού διαλυτικοϋ μέσου.

L I T E R A T U R E

1. D. JANNAKOUDAKIS, A. WILDENAU: Z. Naturforsch., 22b, 603 (1967).
2. D. JANNAKOUDAKIS, A. WILDENAU: Z. Naturforsch., 22b, 118 (1967).
3. D. JANNAKOUDAKIS, G. STALIDIS: Chimika Chronika, 32A, 79 (1967).
4. L. HOLLECK, D. JANNAKOUDAKIS, A. WILDENAU: Elektrochim. Acta, 12, 1523 (1967).
5. A. K. HOFFMANN, W. G. HODGSON, W. H. JURA: J. Am. Chem. Soc., 83, 4675 (1961).
6. D. JANNAKOUDAKIS, G. STALIDIS: Chimika Chronika, 29A, 248 (1964).
7. S. WAWZONEK: Talauta, 12, 1229 (1965).
8. L. HOLLECK, D. BECHER: J. Electroanal. Chem., 4, 321 (1962).
9. L. HOLLECK, B. KASTENING: Rev. Polarog. (Kyoto), 11, 129 (1963).
10. D. H. GESKE, A. H. MAKI: J. Am. Chem. Soc., 82, 2671 (1960); J. Chem. Phys., 30, 1356 (1959).
11. B. KASTENING: Coll. Czech. Chem. Comm., 30, 4033 (1965).
12. D. JANNAKOUDAKIS, I. MOUMTZIS, P. KARABINAS: Chimika Chronika, 33A, 128 (1968).
13. P. G. SEARS, G. R. LESTER, L. R. DAWSON: J. Phys. Chem., 60, 1433 (1956).
14. S. H. CADLE, P. R. TICE, J. Q. CHAMBERS: J. Phys. Chem., 71, 3517 (1967).