

ÜBER DIE INHIBIERENDE WIRKUNG  
DES TRIPHENYLPHOSPHINOXIDS AUF DAS  
POLAROGRAPHISCHE VERHALTEN VON NITROÄTHAN,  
NITROBENZOL UND NITRONAPHTHALIN  
IN WASSER - METHANOL - LÖSUNGEN

von

D. JANNAKOUDAKIS, G. STALIDIS und E. C. PAPAGEORGIOU  
(*Physikalisch-Chemisches Laboratorium, Universität Thessaloniki*)

ÜBER DIE INHIBIERENDE WIRKUNG  
DES TRIPHENYLPHOSPHINOXIDS AUF DAS  
POLAROGRAPHISCHE VERHALTEN VON NITROÄTHAN,  
NITROBENZOL UND NITRONAPHTHALIN  
IN WASSER - METHANOL - LÖSUNGEN

von

D. JANNAKOUDAKIS, G. STALIDIS und E. C. PAPAGEORGIU

(*Physikalisch-Chemisches Laboratorium, Universität Thessaloniki*)

*Zusammenfassung: Die inhibierende Wirkung des Triphenylphosphinoxids (TPO) auf das polarographische Verhalten von Nitroäthan, Nitrobenzol und Nitronaphthalin wird in gepufferten bzw. ungepufferten Wasser - Methanol - Lösungen vergleichsweise untersucht. Der Zusatz von TPO verursacht in ungepufferten Lösungen des Nitroäthans ausser einer Verschiebung des Reduktionspotentials des Depolarisators nach negativeren Potentialwerten noch eine starke Unterdrückung der Reduktionswelle bis zum Desorptionspotential des Inhibitors. Im Falle der aromatischen Nitroverbindungen trennt sich die Reduktionswelle unter gleichen Bedingungen in zwei Stufen, von denen die erste der Aufnahme eines Elektrons entspricht. Ähnliche Ergebnisse werden auch in alkalischen gepufferten Lösungen erhalten.*

*In stark sauren gepufferten Lösungen läuft die polarographische Reduktion von Nitrobenzol und Nitronaphthalin in Anwesenheit von TPO bis zur Bildung des entsprechenden Hydroxylamins, während die weitere zweielektronige Reduktion, die in Abwesenheit von TPO stattfindet, vom Inhibitor verhindert wird. Wird aber das Nitroäthan als Depolarisator verwendet, so wird seine polarographische Reduktion so weit verschoben, dass die Wasserstoffabscheidung die Nitrogruppen - Reduktionswelle überdeckt.*

*In neutralen gepufferten Wasser - Methanol - Lösungen*

werden das Nitrobenzol und das Nitronaphthalin sowohl in Abwesenheit wie auch in Anwesenheit von TPO nur bis zu den entsprechenden Hydroxylaminen reduziert, während das Nitroäthan durch einen zweistufigen Vorgang bis zum Äthylamin reduziert wird. In diesem Falle liegt das Potential der zweiten Reduktionsstufe des Nitroäthans kurz in der Nähe vom Desorptionspotential des Inhibitors.

*Abstract:* The effect of the inhibitor triphenylphosphin oxide (TPO) on the polarographic behaviour of nitroethane, nitrobenzene and nitronaphthalene into buffered or unbuffered aqueous methanol solutions is studied. The addition of TPO in unbuffered solutions of nitroethane besides a shift of the depolariser reduction potential to more negative potential values suppresses also the reduction wave to a large proportion down to the desorption potential of the inhibitor. In the case of aromatic nitrocompounds under similar conditions the reduction wave is separated in two steps, the first of which corresponds to the capture of one electron. Similar results are also obtained in alkaline buffered solutions.

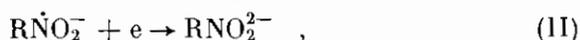
In strong acidic buffered solutions the polarographic reduction of nitrobenzene and nitronaphthalene extends, in the presence of TPO, to the formation of the corresponding hydroxylamines, while the further two-electrons reduction, which takes place in the absence of TPO, is prevented from the inhibitor. However, when nitroethane is used as a depolariser its polarographic reduction is shifted to that extent that the hydrogen deposition covers the reduction wave of the nitro group.

In neutral buffered aqueous methanol solutions nitrobenzene and nitronaphthalene are reduced to the corresponding hydroxylamines only, regardless of the presence or absence of TPO, while nitroethane is reduced through a two-step process to ethylamine. In this case the potential of the second reduction step of nitroethane lies very close to the desorption potential of the inhibitor.

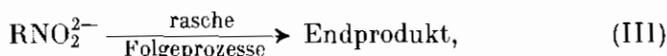
Bei der Untersuchung der inhibierenden Wirkung grenzflächenaktiver Stoffe auf die Nitrogruppen-Reduktion aromatischer Verbindungen an der Quecksilbertropfelektrode wurde festgestellt, daß im Falle von Tylose oder Campher als Inhibitoren in alkalischen wäßrigen Lösungen die primäre (1-Elektronen-) Reduktion



ungehindert verläuft. Der Sekundärvorgang, nämlich



der unter Aufnahme weiterer zwei oder vier Elektronen rasch zum Hydroxylamin oder zum Amin führt,



wird im ganzen Potentialbereich bis zur Desorption des Inhibitors (besonders beim p - Nitranilin als Depolarisator und Campher als Inhibitor) vollständig unterdrückt<sup>1-5</sup>. Das gebildete Ion,  $\text{RNO}_2^{2-}$  ist die hydratisierte und dissoziierte Nitrosoverbindung; es ist daher denkbar, daß es durch Reaktion mit dem Lösungsmittel in die Nitrosoverbindung überführt wird, die dann rasch weiter reduziert wird<sup>6</sup>.

Geht man zu anderen Systemen über, indem man einen anderen Inhibitor verwendet, oder die pH - Werte und die Ionenstärke der Lösung ändert (bzw. durch Änderung mehrerer dieser Faktoren), so zeigt sich, daß im allgemeinen keine vollständige Inhibierung der Sekundärreduktion bis zur Desorption des Inhibitors vorliegt. Die Stromstärke erreicht in der ersten Stufe nur die diffusionsbedingte 1 - Elektronen Höhe, steigt dann aber schon vor der Desorption des Inhibitors zu derjenigen Höhe an, die in Abwesenheit des Inhibitors erreicht wird. Diese Höhe entspricht bei den meisten Derivaten des Nitrobenzols einem 4 - Elektronen - Übergang (beim p - Nitranilin einem 6 - Elektronen - Übergang). Der flache Verlauf der zweiten Stufe zeigt schon den irreversiblen Charakter der Sekundärreduktion an.

Die Adsorptionsbereiche der Inhibitoren wurden durch die Ermittlung wechselstrom - polarographischer Kurven nach der Methode von Breyer und Mitarbeitern<sup>7,8</sup> bestimmt. Das Desorptionspotential des Inhibitors konnte daneben im allgemeinen auch aus den gewöhnlichen Stromspannungskurven wegen des plötzlichen Anstiegs des Kapazitätsstroms erkannt werden<sup>9,10</sup>.

Neuere Ergebnisse zur Inhibition der Nitrogruppen - Reduktion im Falle von Nitronaphtholen erweisen, daß die Inhibitionseffekte sowohl in sauren wie auch in alkalischen Lösungen beim TPO - Zusatz am grössten sind<sup>11</sup>. Das TPO bewirkt auch in sauren Lösungen eine Verschiebung der Reduktionsstufen zu negativeren Potentialwerten, und bei Zusatzstoffen, wo dies nicht zutrifft, wie Campher, ist die

stärkere Eigenadsorption des Depolarisators — also Verdrängung des Inhibitors — die Ursache.

Diese Ergebnisse veranlaßten uns die Wirkung von TPO auf die polarographische Reduktion des Nitroäthans, des Nitrobenzols und des Nitronaphthalins in ungepufferten und gepufferten Wasser-Methanol-Lösungen vergleichsweise zu untersuchen.

*Experimentelles:* Die polarographischen Kurven wurden mit einem Polarographen Polariter PO4 der Firma Radiometer aufgenommen. Die Potentialwerte wurden auf die gesättigte Kalomelektrode (G.K.E.) bezogen. Die verwendete polarographische Zelle wurde durch ein Fenster aus Glasfritte (Jena D4) von der Kalomelektrode getrennt. Die Glasfritte diente auch als elektrolytische Verbindung zwischen beiden Elektroden. Die Zelle und die Kalomelektrode wurden mittels eines Haake-NBS-Thermostats auf  $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$  thermostatiert. Die Lösungen wurden in der polarographischen Zelle mit reinem Stickstoff entlüftet, der vorher durch eine Waschflasche geleitet wurde, die mit der jeweils untersuchten Lösung aufgefüllt war. Die pH-Werte der Lösungen wurden mittels eines pH-Meters E396B der Fa. Metrohm Herisau, versehen mit einer kombinierten Elektrode EA 120X, gemessen.

Die verwendeten Chemikalien waren: Nitroäthan «puriss p.a.» der Fa. Ferak Berlin, Nitrobenzol «puriss», Nitronaphthalin ( $\alpha$ ) «purum», Methanol «absolut und acetonefrei puriss p.a.» und Triphenylphosphinoxid «pract» der Fa. Fluka A.G. Das letztere wurde zweimal aus Methanol-Wasser-Gemisch umkristallisiert. Lithiumchlorid und die übrigen Substanzen, die zur Herstellung der Puffer-Systeme verwendet wurden, waren vom Reinheitsgrad «R.P.» oder «puriss p.a.». Als Puffer-Systeme wurden die folgenden verwendet: pH 1-2 HCl-KCl, pH 3  $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , pH 4-5  $\text{CH}_3\text{COOH}$ - $\text{CH}_3\text{COONa}$ , pH 6-8  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , pH 10-11  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -NaOH, und pH 12-13 NaOH-KCl. Die Ionenstärke der untersuchten Lösungen war stets 0,1 und die Depolarisatorskonzentration  $10^{-3}$  M.

*Ergebnisse und Diskussion:* In Abb. 1 werden die polarographischen Stromspannungskurven von Nitroäthan ( $10^{-3}$  M) für verschiedenen Methanol-Gehalt der inhibitorfreien gemischten Wasser-Methanol-Lösungen und LiCl (0,1 M) als Leitsalz wiedergegeben.

Die Höhe der polarographischen Wellen entspricht der Aufnahme von 4 Elektronen von jedem Depolarisator-Molekül. Es handelt sich also um die Reduktion des Nitroäthans zum entsprechenden Hydroxylamin ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHOH}$ ). Die beobachtete Änderung der Wellenhöhe

durch die Vergrößerung vom Wasser - Gehalt des Lösungsmittels ist auf die Änderung des Viskositätskoeffizienten des Lösungssystems zurückzuführen. Die Anreicherung des Lösungssystems an Wasser hat die Verschiebung des Halbstufenpotentials des Depolarisators nach positiveren Werten zur Folge.

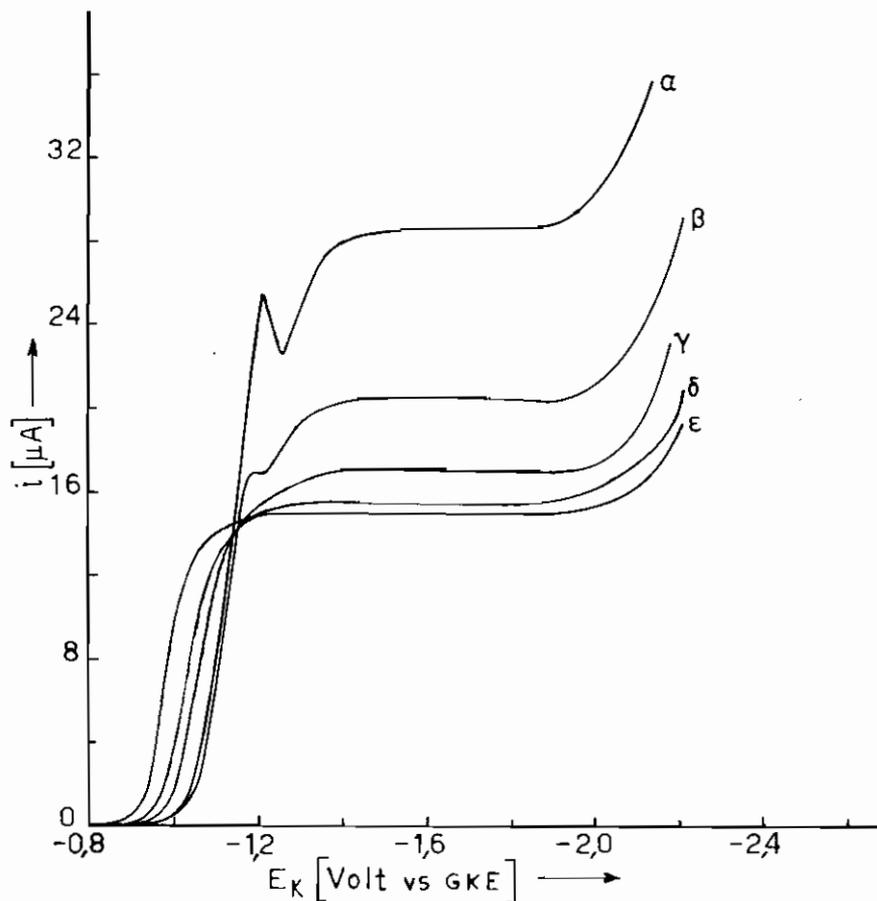


Abb. 1. Schematische Darstellung der polarographischen Kurven von Nitroäthan ( $10^{-3}$  M) in Wasser - Methanol - Lösungen. Wasser - Gehalt: a) 0%, β) 20%, γ) 40%, δ) 60% und ε) 80% v/v. Leitsalz: LiCl 0,1 M.

In Abb. 2 wird der Einfluß von TPO unter einer Konzentration von 0,1% auf die entsprechenden polarographischen Wellen des Nitroäthans dargestellt.

Aus dieser Abbildung geht hervor, daß sich die Inhibitionswirkung

von TPO bei relativ großem Wasser - Gehalt deutlicher erweist. Dies kann auf die stärkere Adsorption des Inhibitors an der Elektrode wegen der eintreffenden Verminderung seiner Löslichkeit durch Erhöhung des Wasser - Gehalts im System zurückgeführt werden. Bei

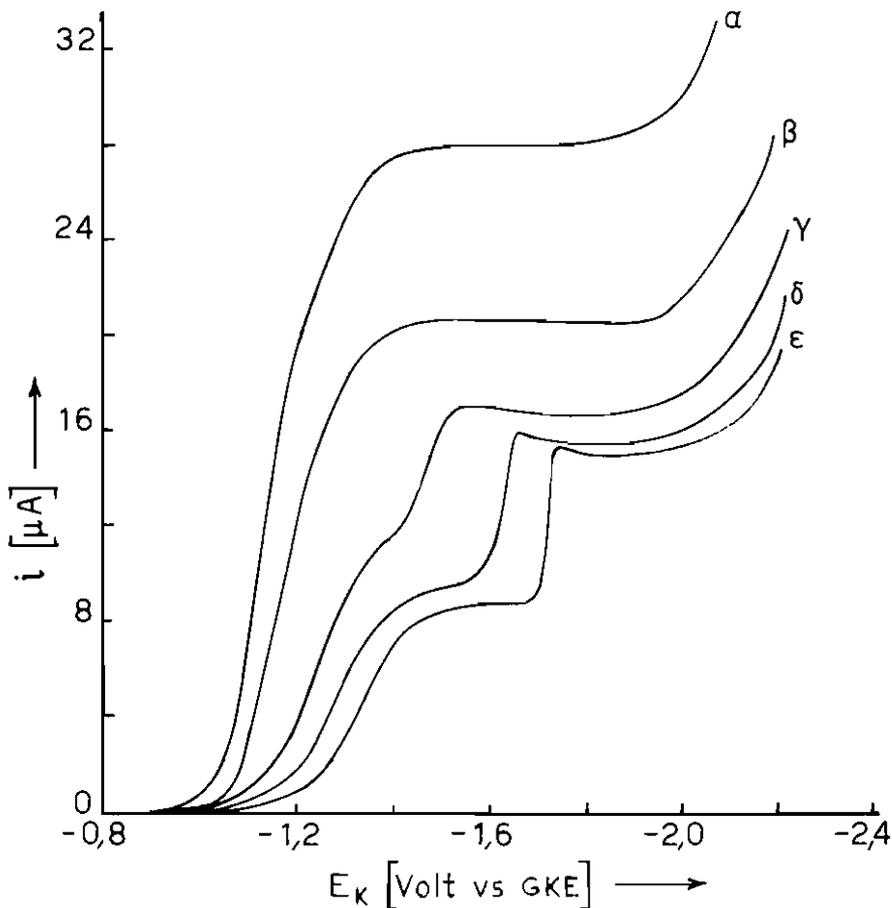


Abb. 2. Schematische Darstellung der polarographischen Kurven des Nitroäthans ( $10^{-3}$  M) in Wasser - Methanol - Lösungen bei Gegenwart von 0,1% TPO. Wasser - Gehalt:  $\alpha$ ) 0%,  $\beta$ ) 20%,  $\gamma$ ) 40%,  $\delta$ ) 60% und  $\epsilon$ ) 80%. Leitsalz: LiCl 0,1 M.

Wasser - Gehalten von 40, 60 und 80% v/v hat die Anwesenheit vom Inhibitor eine Verschiebung der gesamten Reduktionswelle des Nitroäthans zu negativeren Potential - Werten und hauptsächlich eine Unterdrückung derselben zur Folge. Diese Unterdrückung der Reduk-

tionswelle wird bis zu einem bestimmten Potential beobachtet, wobei die Desorption des TPO von der Elektrodenoberfläche stattfindet. Das Desorptionspotential dieses Inhibitors entspricht der beobachteten plötzlichen Erhöhung des Stroms der polarographischen Kurven und beträgt unter den oben genannten Bedingungen (im Maximum der Erhöhung gemessen) -1,55, -1,66 und -1,75 Volt (vs. G.K.E.) den Wasser - Gehalten von 40%, 60% und 80% v/v entsprechend.

In Abb. 3 wird, als Beispiel, die Vergleichung der Stromspannungskurven von Nitroäthan bei verschiedenen Wasser - Gehalten in Ab- bzw. Anwesenheit des verwendeten Inhibitors wiedergegeben.

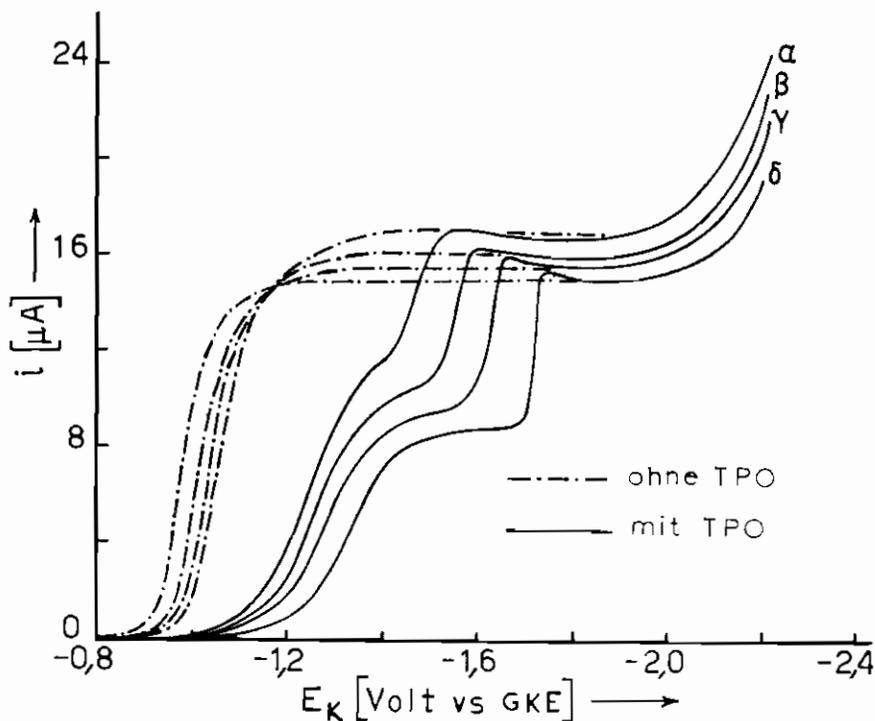


Abb. 3. Schematische Darstellung der polarographischen Kurven von Nitroäthan in Wasser - Methanol - Lösungen in Ab- bzw. Anwesenheit von 0,1% TPO. Wasser - Gehalt: a) 40%, β) 50%, γ) 60% und δ) 80% v/v. Leitsalz: LiCl 0,1 M.

Aus dieser Abbildung ist die Abhängigkeit des Desorptionspotentials des TPO vom Wasser - Gehalt des Lösungsmittels zu ersehen. Es ist auch ersichtlich, daß die Wasseranreicherung des Systems die Verschiebung des Halbstufenpotentials des Depolarisators in Abwe-

senheit von TPO nach positiveren Werten verursacht, während bei Gegenwart vom Inhibitor die Verschiebung des Reduktionspotentials nach umgekehrter Richtung geschieht.

Völlig verschiedenes Verhalten wird im Falle der Benutzung von Nitrobenzol als Depolarisator beobachtet.

In Abb. 4 wird, als Beispiel, der Einfluß von 0,1% TPO auf die Stromspannungskurven des Nitrobenzols ( $10^{-3}$  M) in Gegenwart von 0,1 M LiCl als Leitsalz angegeben.

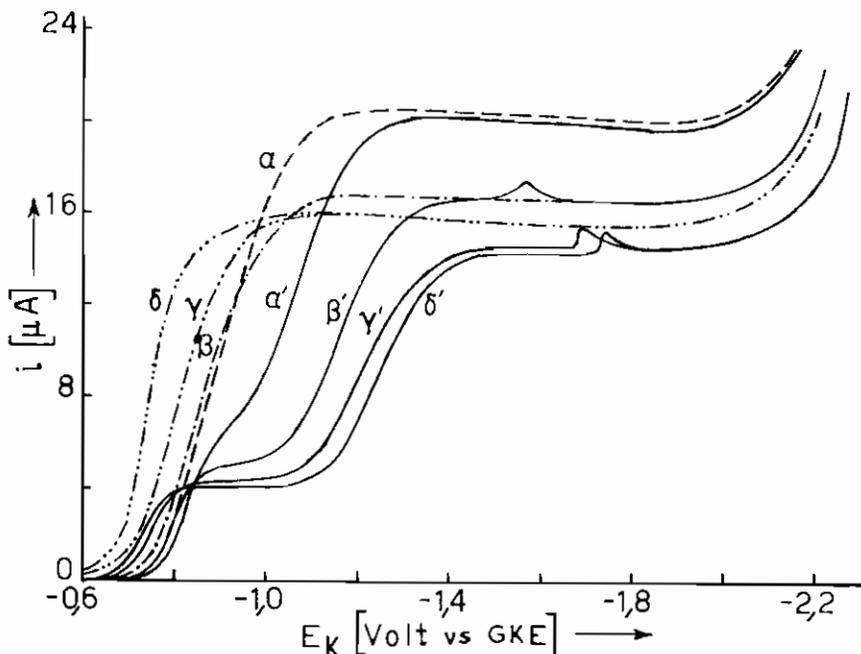


Abb. 4. Schematische Darstellung der polarographischen Kurven von Nitrobenzol in Wasser - Methanol - Lösungen in Abwesenheit ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$ ) bzw. in Anwesenheit ( $\alpha'$ ,  $\beta'$ ,  $\gamma'$  und  $\delta'$ ) von 0,1% TPO. Wasser - Gehalt:  $\alpha$  und  $\alpha'$  20%,  $\beta$  und  $\beta'$  40%,  $\gamma$  und  $\gamma'$  60%,  $\delta$  und  $\delta'$  80% v/v. Leitsalz: LiCl 0,1 M.

In diesem Falle führt die TPO - Anwesenheit zu einer Trennung der Reduktionswelle in zwei Stufen. Die erste Stufe entspricht der Aufnahme von einem Elektron unter Bildung des entsprechenden anionischen Radikals,  $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{N}}\text{O}_2^-$ , und die zweite Stufe, der weiteren Reduktion dieses Radikals zum entsprechenden Hydroxylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH}$ . Die TPO - Desorption erscheint im vorliegenden Falle als kleiner Peak auf dem Grenzstrom und entspricht den Werten -1,56,

-1,68 und -1,74 Volt den Wasser - Gehalten 40,60 und 80% v/v entsprechend. Die auf diese Weise erhaltenen Werte stimmen sehr gut mit denjenigen im Falle des Nitroäthans überein.

Vollständig gleichartig ist auch das Verhalten des Nitronaphthalins bei TPO - Anwesenheit in Wasser - Methanol - Gemischen.

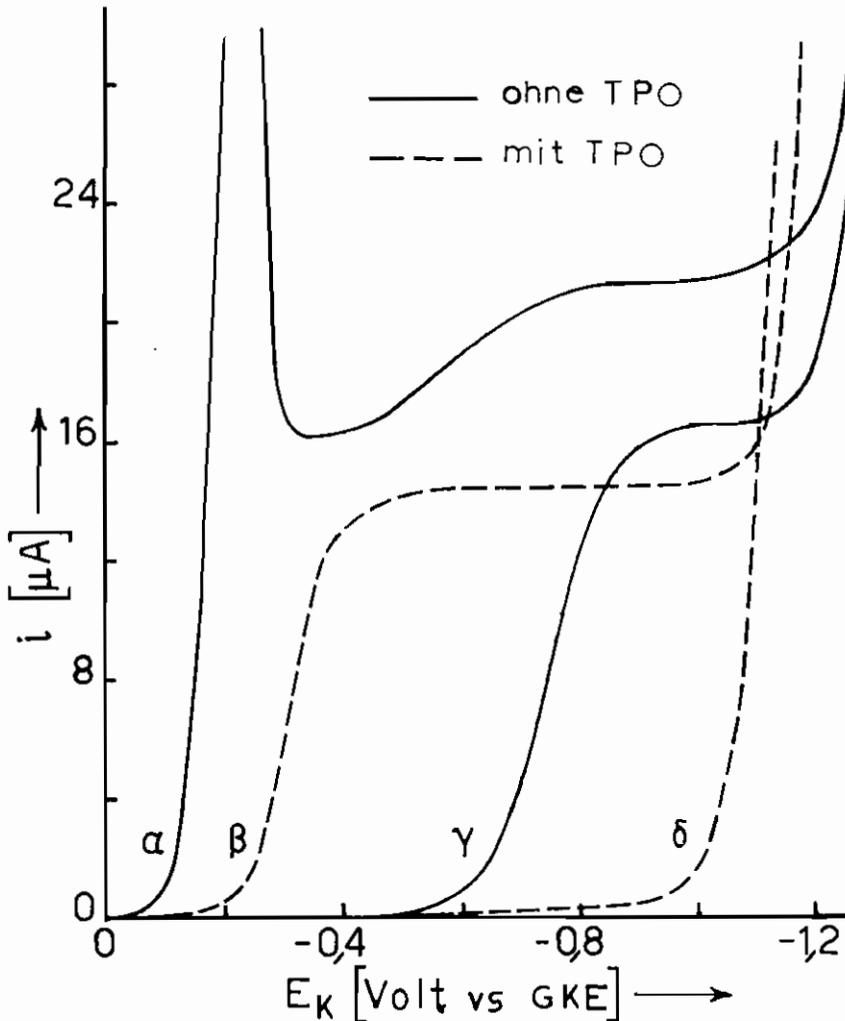


Abb. 5. Schematische Darstellung der polarographischen Kurven von Nitrobenzol ( $\alpha$  und  $\beta$ ) und Nitroäthan ( $\gamma$  und  $\delta$ ) in Ab- bzw. Anwesenheit von 0,1% TPO bei  $\text{pH}=1$  in Wasser - Methanol - Lösungen (30% v/v in MeOH).

Interessante Ergebnisse werden bei der Untersuchung der Wirkung von TPO auf sauren bzw. alkalischen gepufferten Wasser - Methanol - Lösungen der oben genannten drei Depolarisatoren erhalten. Auf diese Weise wird das Nitroäthan bei  $\text{pH} = 1$  in Abwesenheit von TPO bis zum entsprechenden Hydroxylamin reduziert (Abb. 5, Kurve  $\gamma$ ). In Gegenwart von 0,1% TPO verschwindet jedoch die Reduktionswelle des Nitroäthans. Die Wirkung des Inhibitors ist im vorliegenden Falle so stark, daß die Depolarisator - Raduktion eventuell mit der Wasserstoffabscheidung des Puffer - Systems identifiziert wird (Abb. 5, Kurve  $\delta$ ).

Im gleichen  $\text{pH}$  - Wert wird das Nitrobenzol in zwei Stufen unter Erscheinung eines charakteristischen polarographischen Maximums reduziert. Die erste Stufe entspricht der Reduktion zum entsprechenden Hydroxylamin, während die zweite Stufe der weiteren Reduktion zum Anilin zuzuordnen ist (Abb. 5, Kurve  $\alpha$ ). Der Zusatz von TPO läßt

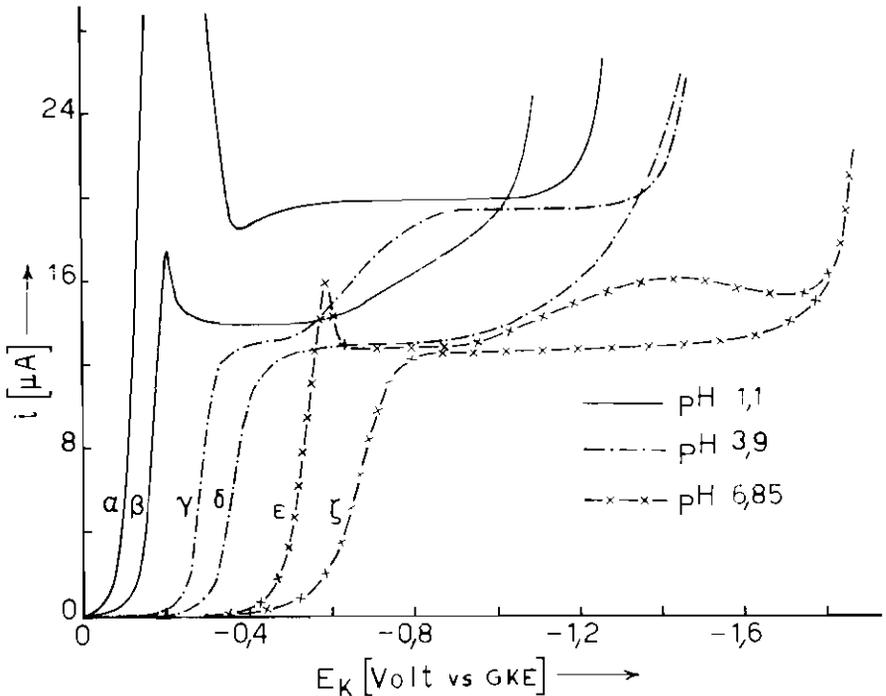


Abb. 6. Schematische Darstellung der polarographischen Kurven des Nitronaphthalins in Wasser - Methanol - Lösungen (30% v/v in MeOH) bei verschiedenen  $\text{pH}$  - Werten in Abwesenheit ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$ ) bzw. in Anwesenheit von 0,2% TPO ( $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\zeta$ ).

einerseits das polarographische Maximum verschwinden und drückt andererseits die Reduktion zum Hydroxylamin im ganzen Potentialbereich herab (Abb. 5, Kurve  $\beta$ ).

Im Falle des Nitronaphthalins führt die Reduktion bei  $\text{pH} = 1$  in Abwesenheit von TPO unter Erscheinung eines polarographischen Maximums zum entsprechenden Amin (Abb. 6, Kurve  $\alpha$ ), während in Gegenwart von 0,1 oder 0,2% TPO die Reduktion nur bis zum entsprechenden Hydroxylamin erfolgt (Abb. 6, Kurve  $\beta$ ). Nach dem Potential  $-0,7$  V zeigt die polarographische Kurve einen ansteigenden Teil, der der teilweisen Reduktion zum Amin zugeordnet werden kann.

Ähnliches Verhalten zu demjenigen von  $\text{pH} = 1$  wird ebenfalls beim pH - Bereich 2 - 4 im Falle von Nitroäthan und Nitrobenzol beobachtet. Im Gegensatz dazu tritt eine doppelte regelmäßige Welle im Falle des Nitronaphthalins bei pH 3 bis 6 ohne TPO - Zusatz ein, deren erste Stufe der Reduktion zum entsprechenden Hydroxylamin entspricht, während die zweite Stufe der weiteren Reduktion zum entsprechenden Amin zuzuordnen ist (Abb. 6, Kurve  $\gamma$ ). In Gegenwart von TPO wird die polarographische Reduktion bei diesen pH - Werten nur zum entsprechenden Hydroxylamin begrenzt (Abb. 6, Kurve  $\delta$ ).

Von  $\text{pH} = 4,5$  bis  $\text{pH} = 7$  wird im Falle des Nitrobenzols ohne TPO - Zusatz eine kontinuierliche Erniedrigung der zweiten Stufenhöhe beobachtet. Dies wird als eine teilweise Reduktion des Hydroxylamins zum Amin erklärt (Abb. 7, Kurve  $\alpha$ ). Diese Reduktionsstufe ist deutlich irreversibel, wie es aus der Neigung der erhaltenen polarographischen Kurven hervorgeht. Ähnliches Verhalten wird auch beim Nitronaphthalin im pH - Bereich 6 - 7 beobachtet (Abb. 6, Kurve  $\varepsilon$ ). Der TPO - Zusatz hat die gleiche Wirkung, also die Begrenzung der Reduktion bis zum Hydroxylamin, wie im Falle der polarographischen Reduktion der oben genannten Depolarisatoren in stark sauren gepufferten Wasser - Methanol - Lösungen (Abb. 6, Kurve  $\zeta$  und Abb. 7, Kurve  $\beta$ ).

Bei  $\text{pH} = 7$  findet die Reduktion von Nitrobenzol und Nitronaphthalin in An - bzw. Abwesenheit von TPO nur bis zu den entsprechenden Hydroxylaminen statt.

Im Falle von Nitroäthan setzt sich jedoch in TPO - Gegenwart und bei pH - Werten 5,5 bis 7,5 eine starke Potential - Verschiebung der Reduktion zum entsprechenden Hydroxylamin nach negativeren Potentialwerten fort. (Abb. 7, Kurve  $\delta$ ). Bei diesen pH - Werten erscheint eine zweite Reduktionsstufe in negativeren Potentialen

sowohl ohne TPO - Zusatz wie auch bei Gegenwart von 0,1% TPO (Abb. 7, Kurven  $\gamma$  und  $\delta$ ). Diese Stufe ist der weiteren Reduktion des gebildeten Äthylhydroxylamins zum Äthylamin zuzuschreiben<sup>12</sup>.

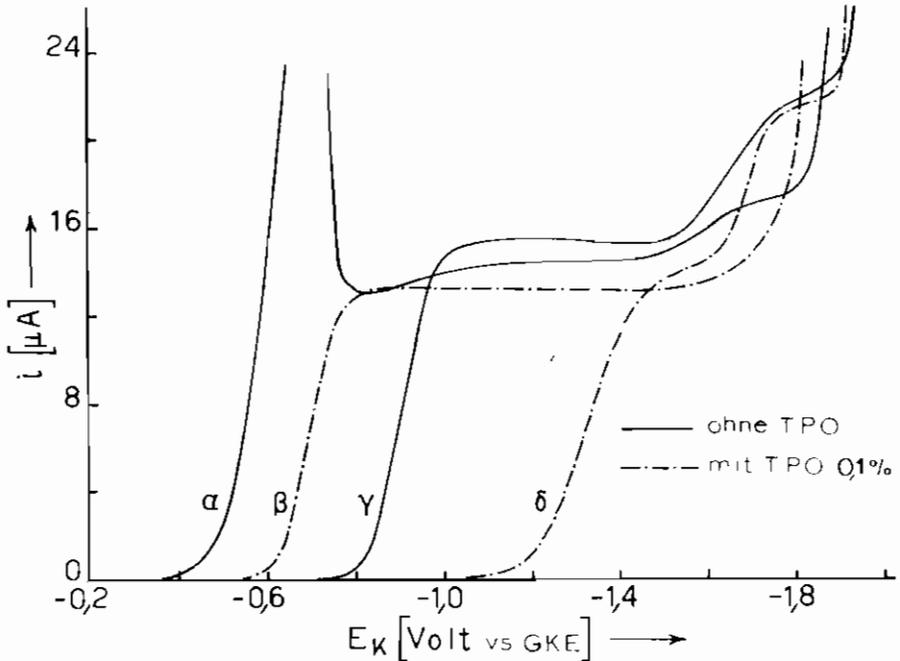


Abb. 7. Schematische Darstellung der polarographischen Kurven von Nitrobenzol ( $\alpha$  und  $\beta$ ) und Nitroäthan ( $\gamma$  und  $\delta$ ) bei  $\text{pH} \approx 6,6$  in Wasser - Methanol - Lösungen (30% v/v in MeOH) in Ab- bzw. Anwesenheit von 0,1% TPO.

Bei allen drei verwendeten Depolarisatoren wird beobachtet, daß die TPO - Zugabe eine Vorverlagerung der Abscheidung des Grundelektrolyten im sauren Bereich — besonders in stark sauren Wasser - Methanol - Lösungen — zur Folge hat.

In den alkalischen Puffer - Lösungen fängt die Reduktionswelle von Nitroäthan an sich zu vermindern, und neigt dazu sowohl in Gegenwart wie auch in Abwesenheit von TPO zu verschwinden (Abb. 8, Kurve  $\epsilon$ ). Dies ist auf die Umwandlung des Nitroäthan - Moleküls in das Aci - Ion,  $\text{CH}_3\text{CH} = \text{NOO}^-$ , zurückzuführen, welches polarographisch inaktiv ist<sup>12,13</sup>. Im Falle jedoch der zwei anderen Depolarisatoren — des Nitrobenzols und des Nitronaphthalins — wird die Erscheinung der bereits bekannten zweistufigen Reduktions-

welle in Gegenwart von TPO und in alkalischen Puffer-Lösungen beobachtet (Abb. 8, Kurven  $\gamma$  und  $\delta$ ). Die erste Stufe dieser Welle entspricht der regelmässigen Reduktion bis zum entsprechenden anionischen Radikal und die zweite Stufe der weiteren Reduktion des Radikals zum entsprechenden Hydroxylamin.

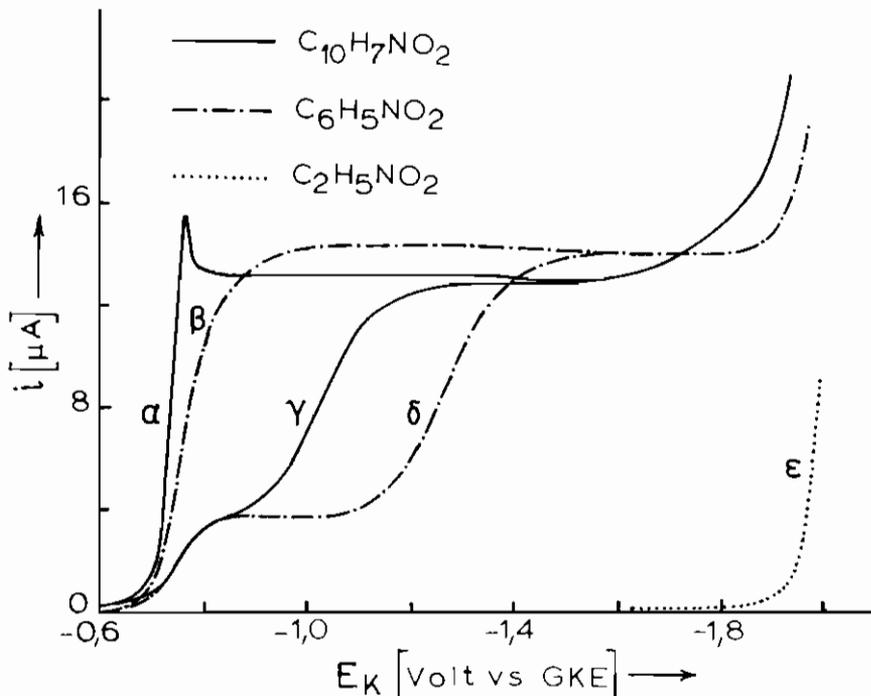


Abb. 8. Schematische Darstellung der polarographischen Kurven von Nitronaphthalin, Nitrobenzol und Nitroäthan in Wasser-Methanol-Lösungen (30% v/v in MeOH) bei  $\text{pH}=12$  in Abwesenheit ( $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\epsilon$ ) bzw. in Anwesenheit von 0,1% TPO ( $\gamma$ ,  $\delta$  und  $\epsilon$ ).

Es wird jedoch beobachtet, daß die Wirkung des TPO auf die zweite Stufe im Falle des Nitrobenzols stärker ist als im Falle des Nitronaphthalins.

## ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

### ΠΕΡΙ ΤΗΣ ΠΑΡΕΜΠΟΔΙΣΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΕΩΣ ΤΟΥ ΤΡΙΦΑΙΝΥΛΟΦΩΣΦΙΝΟΞΕΙΔΙΟΥ ΕΠΙ ΤΗΣ ΠΟΛΑΡΟΓΡΑΦΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΝΙΤΡΟΑΙΘΑΝΙΟΥ, ΝΙΤΡΟΒΕΝΖΟΛΙΟΥ ΚΑΙ ΝΙΤΡΟΝΑΦΘΑΛΙΝΙΟΥ ΕΙΣ ΥΔΑΤΟΜΕΘΑΝΟΛΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

Ὑπὸ

Δ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗ, Γ. ΣΤΑΛΙΔΗ καὶ Ε. Χ. ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ

(Ἐργαστήριον Φυσικῆς Χημείας Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης)

Μελετᾶται συγκριτικῶς ἡ παρεμποδιστικὴ δρᾶσις τοῦ τριφαίνυλοφωσφίνοξειδίου (ΤΡΟ) ἐπὶ τῆς πολαρογραφικῆς συμπεριφορᾶς τῶν νιτροαιθανίου, νιτροβενζολίου καὶ νιτροναφθαλινίου εἰς μὴ ρυθμιστικά, ὡς καὶ εἰς ρυθμιστικά ὑδατομεθανολικά διαλύματα. Διαπιστοῦται ὅτι ἡ προσθήκη τοῦ ΤΡΟ προκαλεῖ εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν μὴ ρυθμιστικῶν διαλυμάτων τοῦ νιτροαιθανίου σημαντικὴν μετατόπισιν τοῦ δυναμικοῦ ἀναγωγῆς τοῦ ἀποπολωτοῦ πρὸς ἀρνητικώτερας τιμὰς δυναμικοῦ. Ἐκτὸς τῆς ὡς ἄνω μετατοπίσεως παρατηρεῖται καὶ συμπίεσις τοῦ ὅλου κύματος ἀναγωγῆς μέχρι τοῦ δυναμικοῦ ἐκροφῆσεως τοῦ παρεμποδιστοῦ ἐκ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ἠλεκτροδίου. Εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἀρωματικῶν νιτροενώσεων καὶ ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας τὸ κύμα ἀναγωγῆς αὐτῶν χωρίζεται εἰς δύο βαθμίδας. Ἡ πρώτη ἐξ αὐτῶν ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν πρόσληψιν ἐνὸς ἠλεκτρονίου ὑφ' ἐκάστου μορίου τοῦ ἀποπολωτοῦ, μὲ ἀποτέλεσμα τὸν σχηματισμὸν τῆς ἀντιστοίχου ἀνιονικῆς ρίζης, ἐνῶ ἡ δευτέρα ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν πρόσληψιν τριῶν εἰσέτι ἠλεκτρονίων ὑπὸ τῆς σχηματισθείσης ρίζης, μὲ ἀποτέλεσμα τὴν ἀναγωγὴν αὐτῆς πρὸς τὴν ἀντίστοιχον ὕδροξυλαμίνην.

Ἀνάλογος συμπεριφορὰ δι' ἕνα ἕκαστον τῶν ἀποπολωτῶν παρατηρεῖται καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν, κατὰ τὴν ὁποίαν χρησιμοποιοῦνται ἀλκαλικά ρυθμιστικά ὑδατομεθανολικά διαλύματα. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἡ παρεμποδιστικὴ δρᾶσις τοῦ ΤΡΟ ἐπὶ τῆς δευτέρας βαθμίδος ἀναγωγῆς εἶναι ἰσχυρότερα εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ νιτροβενζολίου ἀπὸ ὅ,τι εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ νιτροναφθαλινίου.

Εἰς τὰ ἰσχυρῶς ὄξινα ρυθμιστικὰ διαλύματα ἡ πολυρογραφικὴ ἀναγωγὴ τοῦ νιτροβενζολίου καὶ τοῦ νιτροναφθαλίνου τελεῖται παρουσία ΤΡΟ μέχρι τῆς ἀντιστοίχου ὑδροξυλαμίνης. Ἡ περαιτέρω διηλεκτρονικὴ ἀναγωγὴ τῶν ὑδροξυλαμινῶν, ἡ ὁποία λαμβάνει χώραν εἰς τὰ αὐτὰ διαλύματα ἀπουσία τοῦ ΤΡΟ, παρουσία τούτου παρεμποδίζεται πλήρως. Εἰς τὴν περίπτωσιν, κατὰ τὴν ὁποίαν ὡς ἀποπολωτῆς χρησιμοποιεῖται τὸ νιτροαιθάνιον, ἀπουσία παρεμποδιστοῦ τοῦτο ἀνάγεται μέχρι τῆς αἰθυλ - υδροξυλαμίνης, ἐνῶ παρουσία τοῦ παρεμποδιστοῦ ἡ πολυρογραφικὴ ἀναγωγὴ αὐτοῦ μετατοπίζεται πρὸς ἀρνητικωτέρας τιμὰς δυναμικοῦ εἰς τοιαύτην ἕκτασιν, ὥστε τὸ κύμα ἀναγωγῆς τῆς νιτροομάδος νὰ καλύπτεται ὑπὸ τῆς ἀποθέσεως τοῦ ὑδρογόνου.

Εἰς τὰ οὐδέτερα ρυθμιστικὰ ὕδατομεθανολικά διαλύματα τὸ νιτροβενζόλιον καὶ τὸ νιτροναφθαλίνιον ἀνάγονται εἰς μίαν βαθμίδα μέχρι τῶν ἀντιστοίχων ὑδροξυλαμινῶν τόσο ἀπουσία τοῦ ΤΡΟ, ὅσον καὶ παρουσία τούτου, ἐνῶ τὸ νιτροαιθάνιον ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας ἀνάγεται εἰς δύο βαθμίδας ἀρχικῶς πρὸς αἰθυλ - υδροξυλαμίνην καὶ κατόπιν πρὸς αἰθυλαμίνην. Τὸ δυναμικὸν τῆς δευτέρας βαθμίδος εὐρίσκεται πολὺ πλησίον τοῦ δυναμικοῦ ἐκροφήσεως τοῦ παρεμποδιστοῦ.

## L I T E R A T U R

1. *L. Holleck, H. J. Ezner*: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem., **56**, 46 (1952).
2. *B. Kastening, L. Holleck*: *ibid*, **63**, 166 (1959).
3. *L. Holleck, B. Kastening*: *ibid*, **63**, 177 (1959).
4. *B. Kastening, L. Holleck*: *ibid*, **64**, 823 (1960).
5. *L. Holleck, B. Kastening, R. D. Williams*: *ibid*, **66**, 396 (1962).
6. *L. Holleck, B. Kastening*: Review of Polarography (Japan), **11**, 129 (1963).
7. *B. Breyer, B. Gutman, S. Hacobian*: Austral. J. Sci. Res., **A3**, 558 (1950).
8. *B. Breyer, S. Hacobian*: *ibid*, **A5**, 500 (1952).
9. *L. Holleck, D. Jannakoudakis*: Z. Naturforsch., **16b**, 396 (1961).
10. *D. Jannakoudakis*: Habilitationsarbeit, Thessaloniki (1962).
11. *L. Holleck, D. Jannakoudakis*: Z. Naturforsch. **18b**, 439 (1963).
12. *D. Jannakoudakis, G. Stalidis, P. G. Mavridis*: Chim. Chronika, **31A**, 11 (1966).
13. *D. Jannakoudakis, P. G. Mavridis*: Z. Naturforsch., **24b**, 206 (1969).