

STUDIUM ORGANICKÝCH DEPOLARISÁTORŮ OSCILOGRAFICKOU POLAROGRAFIÍ S VNUCENÝM PROUDEM

JIŘÍ VOLKE

Polarografický ústav Československé akademie věd v Praze

V práci je diskutován postup, který má být zachován při oscilopolarografickém studiu organických sloučenin. Postup je demonstrován na studiu elektrodové reakce nitrobenzenu.

Použití oscilografické polarografie s vnučeným proudem při studiu elektrodových reakcí organických depolarisátorů je teprve v samých počátcích. Za posledních deset let, kdy došla oscilografická polarografie širšího uplatnění mezi chemiky, stala se — hlavně pro experimentální nenáročnost, rychlost analyzy a specifičnost — vyhledávanou analytickou metodou právě pro organické sloučeniny [1]. Jejím použití při studiu průběhu elektrodových redukcí a oxydací, jež by se zdálo být již od počátku velice slibné, naskytly se však četné překážky, jež znesnadnily výklad oscilopolarografických křivek. V důsledku toho se vyskytují ve starší literatuře jen ojedinělé práce zabývající se např. vlivem želatiny na reversibilitu elektrodového děje [2] apod. Výklad oscilopolarografických křivek, především závislosti $dE/dt = f_1(E)$, byl ve většině případů komplikován efekty, které až donedávna nebylo možno na základě dosavadních znalostí vysvětlit a které vynikaly zvláště ve srovnání s klasickou polarografií. Konkrétně tu jde hlavně o výskyt zářezů na křivkách $dE/dt = f_1(E)$, jež nemají obdoby ve vlnách na normálních polarografických křivkách a jež nelze ani vysvětlit tvorbou artefaktů. V důsledku toho musely být občas výklady dějů násilné a předpokládal se značně odlišný průběh od průběhu v klasické polarografii [3]. Teprve nedávno byly četné takové efekty vysvětleny [4] na základě adsorptivních vlastností aktivní látky, spojených se změnou kapacity elektrody. Adsorpcie na povrchu rtuťové kapkové elektrody je pak zvláště charakteristická pro většinu organických látek (zejména pro dusíkaté sloučeniny) [5]. Možnost rozlišení těchto kapacitních jevů od jevů faradayických značně přiblížila křivky křivkám z ostatních polarografických metod. Druhým rysem, který téměř znemožňoval využití oscilografické polarografie ke zmíněným účelům, netkvěl tak v metodě samé, jako v chybném postupu dříve obvyklém. Nebylo totiž zvykem dodržovat v roztoku podmínky, které se považují za zcela nutné v klasické organické polarografii, např. pufrování základního roztoku, a kromě toho nebyla většinou zkoumána závislost hloubky, tvaru a potenciálu zářezu na parametrech obvyklých v normální polarografii, tj. např. na teplotě, koncentraci, výšce rezervoáru, ale i na jiných, specificky oscilopolarografických, jako je změna frekvence, použití různých druhů elektrod apod.

Teprve nyní, znajíce kritéria k rozlišení jevů kapacitních a elektrolytických a respektující zkušnosti a pravidla organické polarografie, můžeme hledat analogie a rozdíly proti klasické polarografii, vysvětlit staré efekty na oscilopolarografických křivkách, používat oscilografické polarografie při studiu depolarisací organickými sloučeninami.

Vyloučíme-li kapacitní efekty, mají být nejpodobnější klasické polarografické křivce tzv. panenské nebo první křivky, na nichž se neprojevuje ještě tvorba artefaktů. Rozdílná od normální křivky je anodická větev oscilopolarografické závislosti, již však lze vyložit srovnáním s křivkami získanými pomocí přepínače M. Kalouska [6]. V podstatě se na ní zaznamenávají primární artefakty, tj. artefakty vzniknuvší elektrodovou reakcí v katodické větvi. U obou metod je výsledek ovlivněn ještě frekvencí jak přepínání, tak střídavého proudu. U kapacitních jevů je možno obvykle úplnou analogii pozo-

rovat při srovnávání oscilopolarografických křivek závislosti $dE/dt = f_1(E)$ a Breyerových křivek tensametrických [7], na nichž se projevují tensametrická maxima při změně kapacity a elektrolytická při elektrolytických dějích. Zmíněné artefakty sice zdánlivě komplikují výklad křivek, a proto se dříve u oscilografické polarografie organických látek doporučovalo téměř výhradně používání tryskové rtuťové elektrody, podle mínění autora tohoto článku však patří právě možnost práce s kapkovou elektrodou a s tryskovou elektrodou k nejvýznačnějším výhodám metody, která takto usnadňuje výklad průběhu elektrodového děje a identifikaci redukčních nebo oxydačních produktů, jak bude ještě v dalším na konkrétních případech ukázáno. Dokonce je možno prohlásit, že možnost registrace rychle za sebou následující katodické a anodické polarisace a četné artefakty, opět v organické polarografii daleko hojnější než v anorganické, jsou hlavním důvodem, jenž vede k použití oscilografické polarografie s vnuceným proudem ke zmíněnému cíli. Druhoh základní vlastností je velice snadný důkaz reversibility děje, k němuž velice často oscilografická polarografie slouží. Je však nutno upozornit na to, že při řešení problémů redukce a oxydace organické látky na rtuťových elektrodách není možno doporučit, aby se badatel omezil, přes nesporné její výhody, jen na tuto jedinou metodu, právě tak jako už není možno pracovat pouze klasickou polarografií bez podpory ostatních metod od ní odvozených.

Na základě zmíněných zkušeností a požadavků chceme zde alespoň přibližně uvést jakési základní směrnice pro studium elektrochemických dějů organických depolarisátorů oscilografickou polarografií. Pracovní postup bude ve většině případů prováděn podle tohoto pořadí:

a) V roztoku je nutno dodržovat podmínky obvyklé v normální polarografii, zvláště pokud se týká pufrování, koncentrace apod.

b) Oscilopolarografický průzkum se provede na různých typech elektrod (kapková, trysková, příp. stacionární), při různých pH, teplotách a koncentracích depolarisátorů, koncentracích povrchově aktivních látek a frekvencích, jakož i různých intenzitách proudu a různé stejnosměrné složce. Dále sem patří první křivky. Je nutno srovnat křivky v přítomnosti i nepřítomnosti kyslíku v roztoku.

c) Podle kritérií uvedených hlavně R. Kalvodou [4] se rozdělí zářezy na elektrolytické a kapacitní: při srovnání křivky prázdného roztoku s křivkou s aktivní látkou přesahuje v oblasti adsorpce křivka s adsorbabilní látkou křivku základního elektrolytu. Po desorpci se vrátí křivka u kapacitního efektu na původní průběh křivky základního elektrolytu na rozdíl od elektrolytického děje. Přidáváním povrchově aktivní látky k roztoku dochází pouze k prohlubování zářezu, kdežto při elektrolytickém ději dojde při vyšších koncentracích k odříznutí konce křivky závislosti $dE/dt = f_1(E)$ u potenciálu elektrolytického děje. Kapacitní zářezy jsou někdy na první křivce výrazně hlubší, s rostoucí teplotou většinou mizí, nejsou citlivé na změnu frekvence. Kinetické zářezy vzrůstají silně s teplotou a mizejí s rostoucí frekvencí, difusní mírně rostou s teplotou a změnou frekvence bývá ovlivněna jen jejich reversibilita. Zde je vhodné srovnat s Breyerovou tensametrickou metodou.

d) S ohledem na c) se srovnají oscilogramy s klasickými polarogramy. Dále se provedou pokusy s Kalouskovým přepínačem (lépe při měněné frekvenci) a, je-li možno, též pokusy se stacionární elektrodou (visící kapka).

e) Nyní je již možno rozdělit zářezy na primární a na zářezy způsobené artefakty, ať již artefakty elektrochemickými, tak i artefakty čistě chemickými, a dále artefakty primárními nebo sekundárními, tj. vznikajícími v anodické větvi prvního cyklu nebo v dalších cyklech. Na základě těchto poznatků lze navrhnout většinou schema elektrochemických dějů a chemických reakcí jim následujících. V příznivém případě stabilních

artefaktů je dokonce možno přesně identifikovat zářezy příslušející artefaktům samostatným výzkumem těchto látek (např. při redukcí nitrobenzenu); u reversibilních dějů však není možno rozlišit mezi přítomností oxydované a redukované formy v roztoku).

V dalším chceme ukázat příklad, jak dodržování alespoň některých uvedených zásad umožnilo z větší části objasnit složitý problém průběhu oscilopolarografické redukce nitrobenzenu a identifikovat redukční produkty a produkty následných reakcí. Protože jsou známy produkty chemických redukcí nitrobenzenu a i jejich vzájemných reakcí, byly nejprve prozkoumány oscilopolarografické vlastnosti těchto sloučenin a srovnány s polarografickými výsledky jak vlastními, tak i známými z literatury. Byly připraveny tyto sloučeniny: nitrosobenzen a fenyhydroxylamin, produkt reakce mezi fenyhydroxylaminem a nitrobenzenem v alkalickém prostředí, tj. azoxybenzen, a další možné produkty azobenzen a hydrazobenzen. Ke studiu těchto sloučenin jsme byli přivedeni od analogických nitropyridinů [8], kde byl zjištěn při snížení stejnosměrné složky vznik artefaktů, jež nebylo možno snadno identifikovat.

Nitrosobenzen—fenylhydroxylamin

Z oscilopolarografických měření vyplývá, že tento systém je bez ohledu na pH základního roztoku reversibilní. Hodnota Q v neutrálních roztocích je 0,10, v alkalických (0,1 N-NaOH) 0,19 (tab. 1). I když tu není možno vyloučit podezření na reakci fenyhydroxylaminu se rtuť a elektrochemickou redukcí vzniklé soli, může popsané chování sloužit k bezpečné identifikaci této dvojice mezi artefakty složitějších redukci. Na rozdíl

Tabulka 1

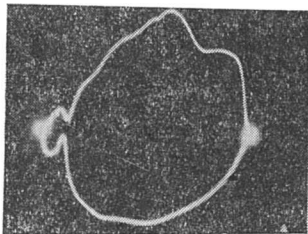
Hodnoty Q nitrobenzenu a možných zplodin redukce a oxydace

Látka	pH 7,0	0,1 N-NaOH
nitrobenzen	<i>k</i> 0,10 0,38 <i>a</i> 0,10	0,19 0,38 0,51 (0,67) 0,19 0,26
nitrosobenzen	<i>k</i> 0,11 <i>a</i> 0,10	0,19 0,38 0,48 0,67 0,19 0,26
fenylhydroxylamin	<i>k</i> 0,11 <i>a</i> 0,10	0,19 0,38 0,48 0,67 0,19 0,26
azobenzen	<i>k</i> 0,46 <i>a</i> 0,17	0,42 0,26
hydrazobenzen	<i>k</i> 0,46 <i>a</i> 0,17	0,42 0,26
azoxybenzen	<i>k</i> 0,46 0,53 <i>a</i> 0,16	0,39 0,49 0,67 0,26

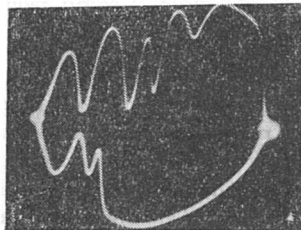
Poznámka: Přesnost a reprodukovatelnost $Q = \pm 0,02$.

Hodnoty byly získány na kapkové elektrodě. Q na tryskové elektrodě se liší jen nepatrně. Kursivou tištěné hodnoty přísluší rozkladným produktům vznikajícím v roztoku hlavně v přítomnosti kyslíku.

od normální polarografie bylo v silně kyselých roztocích fenyhydroxylaminu nalezeno pouze sploštění křivky u negativních potenciálů, kde leží redukční vlna této látky. Anodický zářez se však objevuje i v kyselých roztocích, kde nebyla nalezena anodická vlna. V alkalických hydroxydech se jeví závislost oscilopolarografické křivky na čase (osc. 1a-b), křivka je velmi složitá a reversibilní zářezy redox-systému fenyhydroxylamin-



Oscilogram 1a. Oscilopolarografická křivka $dE/dt = f_1(E)$ fenyhydroxylaminu 10^{-3} M. Britton—Robinsonův pufr pH 7; trysková elektroda; $i = 1,1$ mA.

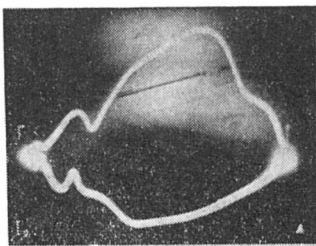


Oscilogram 1b. Oscilopolarografická křivka $dE/dt = f_1(E)$ fenyhydroxylaminu 10^{-3} M. 0,1 N-NaOH, kapková elektroda; $i = 0,2$ mA.

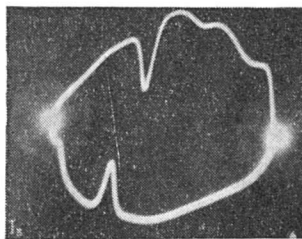
nitrobenzen se s časem zmenšují, zatímco vznikají zářezy nové, negativnější. Rychlost této reakce též závisí na přístupu vzduchu do roztoku. Celkový obrazec je prakticky nerozeznatelný od křivky nitrobenzenu v témže prostředí, avšak při vyšší koncentraci depolarisátoru. Vzhledem k tomu, že počet zářezů se nesníží při použití tryskové elektrody, je vidět, že reakce probíhají v roztoku. Po srovnání s azoxybenzenem v témže prostředí byly nově vznikající zářezy přisouzeny této látce (srov. shodu hodnot Q nově vzniklých zářezů nitrosobenzenu a fenyhydroxylaminu na jedné straně s hodnotami Q azoxybenzenu na druhé straně v tab. 1).

Azobenzen—hydrazobenzen

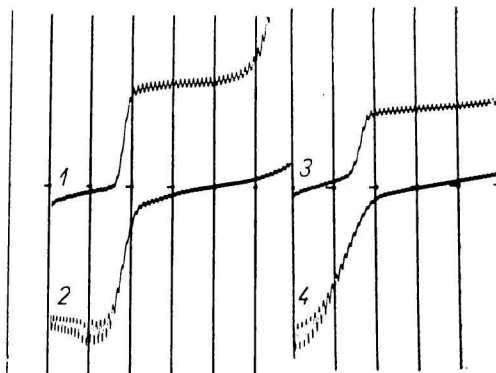
U tohoto redox-systému, který má být podle údajů literatury [9, 10] polarograficky reversibilní až do pH kolem 5, byla oscilopolarograficky zjištěna reversibilita do pH kolem 2. jinak je elektrodová reakce ireversibilní (oscilogram 2 a 3). Hodnoty Q pro neutrální a alkalické roztoky jsou opět udány v tab. 1. Reversibilita reakce v silně kyselých roztocích a ireversibilita nad pH 2 byla v soulase s tím potvrzena též pomocí Kalouskova přepínače (polarogram 1). Při vyšších koncentracích depolarisátorů byly u azobenzenu zjištěny též lalokovité zářezy kapacitního původu.



Oscilogram 2. Oscilopolarografická křivka $dE/dt = f_1(E)$ hydrazobenzenu $5 \cdot 10^{-4}$ M. Britton—Robinsonův pufr pH 2,5; trysková elektroda; $i = 1,1$ mA.



Oscilogram 3. Oscilopolarografická křivka $dE/dt = f_1(E)$ hydrazobenzenu $5 \cdot 10^{-4}$ M. 0,1 N-NaOH; trysková elektroda; $i = 1,1$ mA.



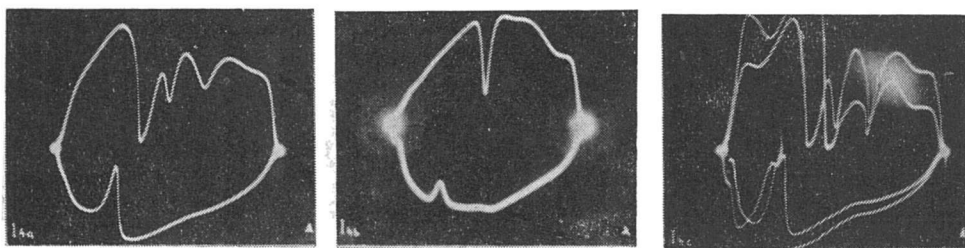
Polarogram 1. Reversibilita redukce azobenzenu.

Azobenzen $1,5 \cdot 10^{-3}$ M, 26 % methanolu, křivky 1 a 2: 0,1 N- H_2SO_4 , křivky 3 a 4: acetátový pufr pH 4,7,

1 a 2: od 0 V (proti MSE), 3 a 4: od $-0,2$ V; 1 a 3: $s = 1/10$; 2 a 4: $s = 1/100$; 2 a 4: s Kalouskovým přepínačem, pomocný potenciál $-1,0$ V.

Azoxybenzen

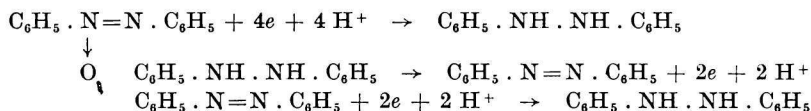
U této látky, právě tak jako u předchozího azobenzenu je potíž ve špatné rozpustnosti ve vodě (je však možno pracovat v 30 % methanolu). Azoxybenzen poskytuje při použití kapkové elektrody při nižších koncentracích dva katodické a jeden anodický, při vyšších koncentracích pak tři katodické a jeden anodický zářez (hodnoty Q v tab. 1). Děje jsou ireversibilní. S tryskavou elektrodou zmizí nejpositivnější zářez a zmenší se zářez nejnegativnější ($Q = 0,67$). Nejpositivnější katodický zářez se rovněž neobjevuje na první křivce (oscilogram 4a-c), na níž je nejnegativnější zářez ($Q = 0,67$) velmi hluboký. Tyto



Oscilogram 4a. Oscilopolarografická křivka $dE/dt = f_1(E)$ azoxybenzenu $2 \cdot 10^{-4}$ M, 0,1 N-NaOH; kapková elektroda; $i = 0,2$ mA. — Oscilogram 4b. Oscilopolarografická křivka $dE/dt = f_1(E)$ azoxybenzenu $2 \cdot 10^{-4}$ M, 0,1 N-NaOH; tryskavá elektroda; $i = 1,1$ mA. — Oscilogram 4c. Oscilopolarografické křivky $dE/dt = f_1(E)$ azoxybenzenu $2 \cdot 10^{-4}$ M, 0,1 N-NaOH; první a druhá křivka.

výsledky umožňují následující výklad: V prvním cyklu (oscilogram 4c) dojde, jako v klasické polarografii, k redukci azoxybenzenu čtyřmi elektrony na hydrazobenzen; tento děj se projeví zářezem u $Q = 0,51$. U $Q = 0,67$ následuje velmi ostrý a hluboký zářez kapacitního původu. Hydrazobenzen se v anodické větvi ($Q = 0,26$) zpět oxidyje ode-

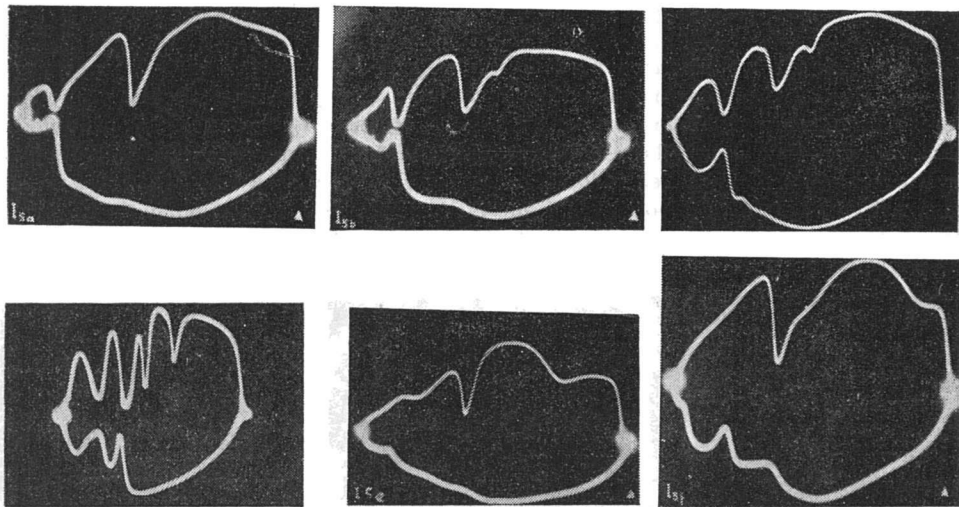
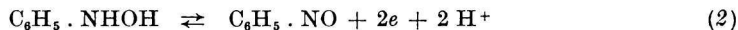
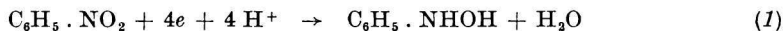
vzdáním dvou elektronů na azobenzen, který dává teprve v druhém cyklu a v dalších pozitivnější zářez ($Q = 0,39$) redukce azobenzenu na hydrazобенzen:



Při překročení součinu rozpustnosti, kdy roztok s azoxybenzenem přestane být homogenní, dostane nejpositivnější zářez azoxybenzenu jehlovitý tvar, je silně proměnný během doby kapky a může přesáhnout potenciálovou osu. (Podobné efekty byly zjištěny i u nitropyridinů).

Nitrobenzen

Podrobnější průzkum oscilopolarografických křivek nitrobenzenu byl proveden až na základě znalostí předchozích systémů. Ve shodě s klasickou polarografií bylo zjištěno, že elektrochemické děje v kyselých a neutrálních roztocích jsou velice jednoduché a odpovídají v podstatě těmto rovnicím:



Oscilogram 5a. Oscilopolarografická křivka $dE/dt = f_1(E)$ nitrobenzenu $2 \cdot 10^{-3}$ M. Britton—Robinsonův pufr pH 6,8; kapková elektroda; $i = 0,2$ mA.

Oscilogram 5b. Oscilopolarografická křivka $dE/dt = f_1(E)$ nitrobenzenu $2 \cdot 10^{-3}$ M. Britton—Robinsonův pufr pH 10; kapková elektroda; $i = 0,2$ mA.

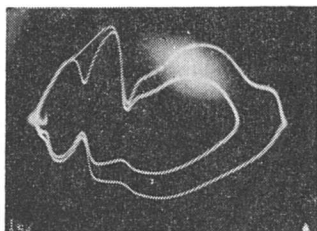
Oscilogram 5c. Oscilopolarografická křivka $dE/dt = f_1(E)$ nitrobenzenu $2 \cdot 10^{-3}$ M. 0,1 N-NaOH; kapková elektroda; $i = 0,2$ mA.

Oscilogram 5d. Oscilopolarografická křivka $dE/dt = f_1(E)$ nitrobenzenu $2 \cdot 10^{-3}$ M. 1 N-NaOH; kapková elektroda; $i = 0,3$ mA.

Oscilogram 5e. Oscilopolarografická křivka $dE/dt = f_1(E)$ nitrobenzenu $5 \cdot 10^{-4}$ M. Britton—Robinsonův pufr pH 6,9; trysková elektroda; $i = 0,8$ mA.

Oscilogram 5f. Oscilopolarografická křivka $dE/dt = f_1(E)$ nitrobenzenu $5 \cdot 10^{-4}$ M. 0,1 N-NaOH; trysková elektroda; $i = 1,7$ mA.

Na oscilogramu 5a je při pH 6,85 na kapkové elektrodě možno zjistit jednak negativnější hlubší katodický zářez o $Q = 0,38$, a dále reversibilní dvojici zářezů o $Q = 0,10$. Zářez o $Q = 0,38$ přísluší reakci (1), oba reversibilní zářezy pak reakcím rovnice (2). Tvorbu fenyhydroxylaminu jako artefaktu prvního řádu a nitrosobenzenu jako artefaktu druhého řádu bylo možno potvrdit jednak totožností hodnot Q (srovnej v tab. 1)

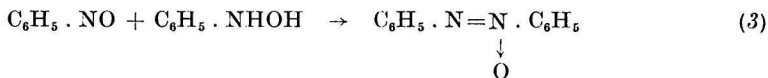


Oscilogram 5g. Oscilopolarografické křivky $dE/dt = f_1(E)$ nitrobenzenu $5 \cdot 10^{-4}$ M, 0,1 N-NaOH; první a druhá křivka.

fenyhydroxylaminu a nitrobenzenu s oběma nejpositivnějšími zářezy nitrobenzenu, dále prohlubováním zářezu nitrobenzenu přidáváním obou těchto depolarisátorů, registrací prvních křivek, na nichž není ještě přítomen zářez příslušející nitrosobenzenu (srovnej s podobným pokusem v alkalických roztocích; oscilogram 5g), odříznutím negativnější části křivky, kdy nedochází k redukcí nitrobenzenu a mizí i zářezy obou artefaktů, a konečně i registrací na tryskové elektrodě, na níž katodický zářez nitrosobenzenu zmizí a zářez fenyhydroxylaminu se stane nepatrným (oscilogram 5e). Mechanismus oscilopolarografické redukce nitrobenzenu a elektrochemických reakcí artefaktů je ve shodě s klasickou polarografií i na stacionární kapkové elektrodě [10], kde však důkaz pomocí izolovaného nitrosobenzenu a fenyhydroxylaminu nebyl dosud proveden. Nebylo zatím vysvětleno, proč se v kyselých roztocích (pH 2,5) těsně před odkápnutím objevuje ještě další anodický zářez v těsném sousedství anodického zářezu fenyhydroxylaminu.

Komplikace se v oscilopolarografickém chování nitrobenzenu počnou projevovat společně s růstem alkality základního roztoku. Tak např. při pH 10,1 se na kapkové elektrodě počne objevovat ještě třetí, nejnegativnější, katodický zářez (oscilogram 5b-d), který se v roztocích alkalických hydroxydů prohlubuje: v 0,1 N-NaOH má $Q = 0,51$, v 1 N pak je $Q = 0,45$. Podobně je na oscilogramech možno pozorovat postupné objevování anodického zářezu (podle tab. 1 v 0,1 N-NaOH je $Q = 0,26$) a nejnegativnějšího, čtvrtého katodického zářezu, jenž je při obvyklých koncentracích depolarisátoru ($c = 10^{-3}$ M) viditelný až v 1 N-NaOH (oscilogram 5d). Kromě pH základního roztoku je výskyt nebo viditelnost toho kterého zářezu funkcí koncentrace depolarisátoru. Tak např. v 0,1 M-NaOH je až do koncentrace $1,5 \cdot 10^{-4}$ M vidět jen dva katodické zářezy a jediný anodický, podobně jako byly pozorovány a vysvětleny v neutrálních nebo kyselých roztocích. Při $6,6 \cdot 10^{-4}$ M roztocích depolarisátoru se objeví už i třetí katodický zářez ($Q = 0,51$) a druhý anodický ($Q = 0,26$). Teprve nad $c = 10^{-3}$ M se objeví i čtvrtý katodický zářez. Na tryskové elektrodě dojde k zjednodušení obrazu a v 0,1 N-NaOH lze pozorovat pouze hlavní zářez katodický ($Q = 0,37$) (oscilogram 5f) a dále dva anodické zářezy u $Q = 0,19$ a $Q = 0,37$ (velmi mělký). Při zvýšení frekvence z 50 Hz na 400 Hz zmizí v 1 N-NaOH zcela čtvrtý katodický zářez a druhý anodický a velice se zeslabí třetí katodický. Oscilogram je podoben oscilogramu v 0,1 N-NaOH za nižší koncentrace při normální frekvenci.

Lze zde poskytnout toto vysvětlení: se vzrůstající alkalitou roztoku se urychluje reakce mezi fenyhydroxylaminem a nitrosobenzenem, které vznikají jako artefakty na elektrodě, za vzniku azoxybenzenu:



Přítomnost této látky při redukcí byla prokázána na základě znalosti jejího oscilopolarografického chování. Pravděpodobně ona způsobuje čtvrtý, nejnegativnější katodický zářez ($Q = 0,67$), který je zřejmě kapacitního původu. Třetí katodický zářez nitrobenzenu ($Q = 0,51$) je rovněž způsoben přítomností azoxybenzenu, právě tak jako druhý anodický ($Q = 0,26$). Složitější je situace u druhého katodického zářezu ($Q = 0,38$), kde by zdánlivě došlo ke splnutí zářezů nitrobenzenu a azoxybenzenu, o nichž však víme, že ve směsi poskytují zářezy nepatrně odlišné (tab. 1). Není tu zřejmě vyloučeno, že vlivem azoxybenzenu [11] probíhá redukce odlišným způsobem přes radikál $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2^-$, postulovaný J. Heyrovským [2] a L. Holleckem [12], a to ve dvou stupních; ani naše výsledky ani výsledky jiných autorů [11] není tu však třeba ještě v tomto ohledu považovat za definitivní. V tomto směru se bude v práci ještě pokračovat. Lze však považovat za prokázané, že při oscilografické polarografii nitrobenzenu v alkalických roztocích vznikají kromě vlastního depolarisátoru jako artefakty fenyhydroxylamin, nitrosobenzen (jako v kyselých) a azoxybenzen.

Další důkazy existence částice $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2^-$, získané různými polarografickými metodami, přináší práce [13].

ИЗУЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДЕПОЛЯРИЗАТОРОВ ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ПОЛЯРОГРАФИЕЙ С ВЫНУЖДЕННЫМ ТОКОМ

ЙРЖИ ФОЛЬКЕ

Полярографический институт Чехословацкой академии наук
в Праге

Выводы

Изучение хода восстановительных и окислительных процессов методом осциллографической полярографии с вынужденным током находится в началах своего развития и до сих пор большое внимание было посвящено разработке удобных аналитических методов. Главную причину этого состояния находим в тяжелой, даже невозможной интерпретации кривых зависимости $dE/dt = f_1(E)$ потому что многие работы проводились при неопределенных условиях в небуферных растворах и наконец в несоблюдении основного правила о одновременной регистрации классических зависимостей $i = f(E)$. Только недавно приобретенные знания этого, как проявляется на осциллографических кривых адсорбция веществ на электроде (для органических веществ особенно характеристическая) и учитывая другие две условия позволяют на одной стороне разъяснять кривые, на другой стороне использовать их к изучению окислительно-восстановительных процессов органических веществ. Тем данна возможность искать аналогии и различия в сравнении с родственными полярографическими методами, т. е. кроме классической полярографии с переключателем Калоуска, с методом Брауэра, с полярографией на стационарном ртутном электроде, и т. д. Различия

в сравнении с классической полярографией кривых $i = f(E)$ проявляются прежде всего в ярком проявлении емкостных эффектов (аналогия с тенсаметрией Браунера) и в действии продуктов электродной реакции, если они полярографически активные, т. н. артефактов (аналогия с переключателем Калоуска). Оба эффекта существуют и у неорганических веществ, но у органических веществ емкостные эффекта обыкновенно более выраженные, и к творению артефактов данно более возможностей. Дальнейшее различие заключается в различной скорости поляризации между классической и осциллографической полярографией.

На основании приобретенных опытов рекомендуются некоторые основные правила для осциллографического изучения органических деполаризаторов.

В качестве примера приведены системы фенилгидроксиламин—нитробензол, азобензол—гидразобензол, дальше азоксибензол- и нитробензол и на его основании предложена схема восстановления последних двух веществ. Подобно проведено исследование нитропиридинов.

DAS STUDIUM DER ORGANISCHEN DEPOLARISATOREN MIT HILFE DER OSZILLOGRAPHISCHEN POLAROGRAPHIE

JIRÍ VOLKE

Polarographisches Institut

an der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften in Praha

Zusammenfassung

Das Studium des Verlaufes der Reduktions- und Oxydationsvorgänge mit Hilfe der oszillographischen Polarographie ist erst im Anfangsstadium; die grösste Mühe wurde bisher bei den organischen Verbindungen der Ausarbeitung analytischer Methoden gewidmet. Der Hauptgrund dafür war die schwierige, oder in manchen Fällen sogar unmögliche Interpretation der $dE/dt = f_1(E)$ Kurven, weiter die Durchführung der Experimente unter nicht definierbaren Bedingungen (wie Versuche in ungepufferten Lösungen) und endlich das öftere Nichtrespektieren der Bedingung der gleichzeitigen Registration der $i = f(E)$ Kurve. Erst die unlängst gewonnenen Kenntnisse über die Gestalt der oszillographischen Kurve bei der Adsorption an der Elektrode (die besonders für organische Verbindungen charakteristisch ist) sowie die Rücksicht auf die weiteren zwei Bedingungen ermöglichten einestheils die Interpretation der Kurve, anderenteils aber auch das Ausnützen dieser Kenntnisse zum Studium der Reduktions- und Oxydationsvorgänge bei den organischen Verbindungen. Es ist also möglich Analogien, bzw. auch Unterschiede beim Vergleich mit verwandten polarographischen Methoden wie z. B. ausser der klassischen Polarographie mit dem Kalousek-Umschalter, mit der Polarographie mit überlagerter Wechsellspannung, mit der Polarographie an einer stationären Quecksilberelektrode usw. zu suchen. Im Vergleich mit der klassischen Kurve $i = f(E)$ zeigen sich Unterschiede hauptsächlich in den deutlichen Kapazitätseffekten (eine Analogie mit der Breyerischen Tensammetrie) und in dem Verhalten der Produkte der Elektrodenreaktion — der sg. Artefakte (Analogie mit dem Kalousek-Umschalter). Beide Effekte können auch bei anorganischen Verbindungen beobachtet werden, doch bei den organischen sind die Kapazitätserrscheinungen deutlicher und es ist auch eine grössere Möglichkeit zur Bildung der Artefakte. Der weitere Unterschied beruht in der verschiedenen Geschwindigkeit der Polarisierung der Elektrode in der klassischen und oszillographischen Polarographie.

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen werden einige Grundregeln für die Untersuchung organischer Verbindungen empfohlen.

Als Beispiele werden die Systeme Phenylhydroxylamin—Nitrosobenzol, Azobenzol—Hydrazobenzol, weiter Azoxybenzol, Nitrobenzol erwähnt und das Reduktionsschema der zwei letztgenannten Verbindungen vorgeschlagen.

STUDY OF ORGANIC DEPolarIZERS BY MEANS OF OSCILLOGRAPHIC POLAROGRAPHY WITH CONTROLLED CURRENT

JIRÍ VOLKE

Polarographic Institute, Czechoslovak Academy of Sciences, Praha

Summary

The study of the course of reduction and oxidation processes by oscillographic polarography with controlled current is still in the beginning of its development and the efforts in the field of organic substances were aimed mostly at elaboration of suitable analytical methods. The main reason for this was the difficult and in many cases even impossible interpretation of the curves of the dependence $dE/dt = f_1(E)$, further often a work under undefined conditions in unbuffered solutions, and finally also the fact that the authors usually fail to record simultaneously the classical dependence $i = f(E)$. The knowledge of oscillographic effects due to adsorption of substances at the electrode (especially characteristic with organic substances) together with the latter two conditions enable us the interpretation of the curves on the one hand, but also their use in the study of oxidation-reduction processes of organic substances on the other hand. Thus it is possible to look for analogies and differences in comparison with related polarographic methods, i. e. in addition to the classical polarography with the commutator according to Kalousek, with the Breyer's method, with polarography using stationary mercury electrode etc. The differences against the classical polarography consist mainly in pronounced capacity effects (in analogy with the Breyer's tensametry) and in effects due to electroactive products of the electrode reaction, the so-called artefacts (in analogy with the Kalousek's commutator). Both of these effects exist as well with inorganic substances; with organic ones, however, the capacity effects are usually more pronounced and more possibilities are given for the formation of artefacts. A further difference consists in different rate of polarization between the classical and oscillographic polarography.

On the basis of experience gathered hitherto some basic rules for oscillographic examination of organic depolarizers are recommended.

As examples the systems phenylhydroxylamin—nitrosobenzene and azobenzene—hydrazobenzene are given. On the basis of a study of azoxybenzene and nitrobenzene the reduction mechanism of these substances was suggested. In a similar way the nitropyridines were examined.

LITERATURA

1. Heyrovský J., Kalvoda R., *Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom*, Berlin 1960. — 2. Heyrovský J., Forejt J., *Oszillografická polarografie*, Praha 1953, 76. — 3. Habersberger K., Zýka J., *Českoslov. farm.* 5, 264 (1958). — 4. Kalvoda R., *J. Electroanal. Chem.* 4, 314 (1960). — 5. Volková V., *Nature* 185, 743 1960. —

6. Kalousek M., Collection 13, 105 (1948); Chem. listy 40, 149 (1946). — 7. Breyer B., Gutmann F., Bauer H. H., Österr. Chemiker-Ztg. 57, 68 (1956). — 8. Holubek J., Volke J., Collection (v tisku). — 9. Wawzonek S., Fredrickson J. D., J. Am. Chem. Soc. 77, 3985 (1955). — 10. Wawzonek S., Fredrickson J. D., J. Am. Chem. Soc. 77, 3998 (1955).

11. Kemula W., Kublik Z., Roczniki Chem. 32, 941 (1958). — 12. Holleck L., Exner H. J., Sborník I. mezinárodního polarografického sjezdu, Praha 1951, 97. — 13. Kastening B., Holleck L., Z. Elektrochem. 64, 823 (1960).

Adresa autora:

Dr. Jiří Volke, Praha 1, Vlašská 9, Polarografický ústav ČSAV.