

УДК 543.253

## ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Г. К. Будников*

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1371
II. Осциллографическая полярография как физико-химический метод исследования	1372
III. Применение осциллографической полярографии в органической химии	1377
1. Изучение некоторых физико-химических свойств органических соединений	1378
2. Исследование механизма электродных процессов с участием органических веществ	1380
3. Изучение структуры органических соединений и их химических реакций	1393

### I. ВВЕДЕНИЕ

Метод осциллографической полярографии основан на расшифровке кривых, получаемых при электролизе исследуемых растворов, регистрируемых катодно-лучевым осциллографом. В обычной или классической полярографии напряжение на полярографическом электролизере изменяется по линейному закону, причем скорость изменения потенциала поляризующего электрода выбирается заведомо малой величины, порядка 5 мВ сек.<sup>-1</sup>, с тем, чтобы она не оказывала влияния на форму полярограммы. В осциллографической полярографии скорости изменения потенциала варьируют в пределах от нескольких милливольт до десятков вольт в секунду. В отдельных случаях скорость изменения потенциала поляризующего электрода может достигать сотен вольт в секунду. При сравнительно большой скорости изменения потенциала ток также изменяется с большой скоростью, поэтому для его измерения применяют катодный осциллограф. Отсюда и происходит название: осциллографическая полярография.

Методы осциллографической полярографии можно разделить на две группы, в зависимости от формы накладываемого на полярографическую ячейку напряжения. В первой группе методов напряжение на ячейке возрастает по линейному закону. Во второй — напряжение на ячейке возрастает по закону, отличающемуся от линейного, в частности, по закону синуса.

Первые работы по осциллографической полярографии появились около 20 лет тому назад <sup>1, 2</sup>. В них, в основном, описывались конструкции приборов и методики их применения. В последующие годы осциллографическую полярографию стали применять как высоко чувствительный аналитический метод. Наибольшее распространение получили методы регистрации зависимости ток — потенциал (*i* — *E*) с подачей на ячейку напряжения треугольной формы и зависимости скорости изменения потенциала — потенциал  $\left[ \frac{dE}{dt} = f(E) \right]$  при напряжении синусоидальной формы.

Общие принципы осциллографической полярографии и теория метода подробно изложены в ряде монографий <sup>3—6</sup> и обзоров <sup>7—12</sup>. В настоящее время

осциллографическая полярография является новейшим инструментальным методом исследования, находящим большое применение прежде всего в аналитической химии. Однако ценность метода не исчерпывается одним лишь аналитическим приложением. Осциллографическая полярография широко применяется в органической химии, в фармакологии<sup>13-17</sup>, биохимии<sup>18,19</sup>, медицине<sup>20, 21</sup> и океанографии<sup>22</sup>. В настоящем обзоре делается попытка показать возможности использования осциллографической полярографии для решения вопросов теоретической органической химии. Рассматривается главным образом метод осциллографической полярографии с переменным током, при помощи которого получают кривые  $\frac{dE}{dt} = f(E)$ . Этот метод в настоящее время наиболее разработан как с точки зрения его теории, так и аппаратурного оформления. Для сопоставления и сравнительной характеристики привлекаются данные некоторых работ, где используется метод снятия кривых  $i = f(E)$ .

## II. ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ КАК ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Для краткости методы осциллографической полярографии, при помощи которых получают зависимости  $\frac{dE}{dt}$  от  $E$  и  $i$  от  $E$ , обозначим соответственно как  $\frac{dE}{dt}$ -метод и  $(i - E)$ -метод.

В качестве поляризуемых электродов в осциллографической полярографии применяют те же электроды, что и в классической, т. е. ртутный капельный электрод, висячую каплю ртути<sup>23-25</sup> и твердые электроды<sup>26</sup>.

Кроме того, в осциллографической полярографии широко применяются струйчатые электроды. В качестве электродов сравнения обычно используются каломельные электроды, угольные электроды и ртутный макроэлектрод.

Для получения осциллографических кривых  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  через полярографическую ячейку пропускают переменный ток приблизительно

но в 0,5 мА для капельного и 5 мА для струйчатого электрода. В качестве источника переменного напряжения с частотой 50 гц обычно используют сеть<sup>27</sup>.

В отсутствие электрохимически активного вещества кривая  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  щелочного фона имеет овальную форму (рис. 1). В присутствии деполяризатора на кривой  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  появляются зубцы, глубина которых зависит от концентрации, а положение на оси потенциалов — от природы деполяризатора.

Как видно из рис. 1, осциллограмма раствора, содержащего деполяризатор, имеет две ветви. Верхняя ветвь соответствует катодному, а нижняя — анодному процессу. Крайняя левая точка кривой соответствует потенциалу растворения ртути электрода, а крайняя правая точка — потенциалу восстановления катиона основного электролита.

Поскольку за время существования одной капли происходит несколько циклов ее поляризации, то для каждой капли на экране осциллографа

фа можно получить семейство осциллограмм. Поэтому, если применяется ртутный капельный электрод, осциллограмму исследуемого раствора снимают в последний период существования капли, когда поверхность капли изменяется незначительно.

Теория осциллографической полярографии с переменным током исходит из общего интегрального уравнения, описывающего процессы на ртутном электроде при поляризации током, изменяющимся любым образом во времени. Точное решение этого уравнения возможно лишь при некоторых предположениях, которые, однако, не всегда экспериментально выполнимы. Камбара<sup>28</sup> и Матсуда<sup>29</sup> первыми вывели уравнение осциллографической кривой, однако они не учитывали при расчетах ток заряжения.

Форма кривой  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  была приблизительно рассчитана Мицкой<sup>30, 31</sup> для обратимых процессов с учетом большинства факторов, определяющих электрохимический процесс.

Производная потенциала по времени в области потенциалов, где еще не достигается ни растворения ртути (крайняя левая точка на кривой  $\frac{dE}{dt} = f(E)$ , см. рис. 1), ни восстановления катиона основного электролита (крайняя правая точка на той же кривой) дается выражением

$$-\frac{dE}{dt} = \frac{i_0 V \bar{\omega} \cos \alpha}{\frac{n_1^2 F^2 P_1}{RT(1+P_1)^2} (V \bar{D}_1 C_{1a} + V \bar{D}_2 C_{2a}) + C' V \bar{\omega}}, \quad (1)$$

где  $i_0$  — плотность тока на 1 см<sup>2</sup> поверхности электрода,  
 $\omega$  — круговая частота,  
 $\alpha$  — фазовый угол, определяемый величиной  $\omega t + \text{const}$ ,  
 $n_1$  — число электронов, участвующих в восстановлении вещества,  
 $C'$  — специфическая дифференциальная емкость,  
 $D_1$  и  $D_2$  — коэффициенты диффузии восстановленной и окисленной форм деполяризатора,  
 $C_{1a}$  и  $C_{2a}$  — соответственно их концентрации,  
 $R$  и  $T$  — обычные термодинамические константы,  
 $P_1$  — экспоненциальная функция  $\left( P_1 = \exp \frac{n_1 F}{RT} (E - E_1^{1/2}) \right)$ .

Предположив, что в растворе находится деполяризатор исключительно в окисленной форме, т. е.  $C_{2a} = 0$ , получим, что в вершине катодного зубца кривой  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  производная имеет минимальное значение. Расчеты показывают, что в средней области потенциалов, где зубцы лучше всего выражены, от  $-0,5$  до  $-1,5$ ,  $\cos \alpha$  равен 1, т. е. потенциал в вершине катодного зубца (и, соответственно, анодного) равен потенциалу полуволны деполяризатора.

Положение зубца на оси потенциалов определяется величиной  $Q$  — квотиента, смысл которого ясен из рис. 1. Естественно, что безразмерная величина  $Q$  при всех прочих одинаковых условиях будет зависеть не только от pH раствора, но и от природы основного электролита, поскольку последний определяет потенциалы крайних точек кривой. Для изучения органических веществ применяются обычно буферные растворы Бриттона — Робинсона, а также и другие буферные системы. Потенциалы крайних точек кривой этих растворов (для ртутного капельного электрода) находятся по нормальному элементу Вестона и используются для определения величины  $Q$  в вольтах. В табл. I приведены значения потенциалов крайних точек кривых  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  для различных буферных растворов.

Важно отметить, что область потенциалов, в которой поляризуется электрод, не зависит от применяемого электрода сравнения<sup>8</sup>.

Вблизи крайних точек кривой  $\frac{dE}{dt} = f(E) \cos \alpha < 1$ , т. е. на глубину зубца вещества с потенциалом восстановления или слишком положительным, или слишком отрицательным оказывает влияние крутизна кривой, которая делает

ТАБЛИЦА 1

Полярографический фон	$E, V$ (отн. и. к. э.)	
	левая точка	правая точка
$1M H_2SO_4$	+0,41	-1,44
$0,1M HCl$	+0,02	-1,47
Буферы Бриттона — Робинсона		
pH 1,81	+0,35	-1,50
pH 3,29	+0,29	-1,57
pH 4,10	+0,25	-1,61
pH 6,37	+0,18	-1,70
pH 7,96	+0,12	-1,75
pH 10,38	+0,07	-1,80
pH 11,98	+0,03	-1,84
$0,1M NH_4OH$	-0,01	-1,92
$0,1M NH_4Cl$		
$0,1M LiCl$	+0,01	-2,20
$0,2M NaOH$	-0,083	-1,96
$0,2M KOH$	-0,080	-1,92

зубцы несимметричными, искаженными с уменьшенной глубиной зубцов. Обычно на практике имеют дело с относительной глубиной зубца ( $h$ ), которая равна отношению между значениями производной в присутствии и в отсутствие деполяризатора и определяется величиной

$$h = \frac{KC}{KC + 4C'V_{\infty}} \quad (2)$$

где  $C$  — концентрация деполяризатора,  $K = \frac{n^2 F^2 V D}{RT}$ .

Отсюда следует, что зависимость относительной глубины зубца от концентрации выражается графически гиперболой, одной асимптотой которой является ось абсцисс. На практике эта зависимость выполняется приблизительно вследствие различных предположений, допущенных при расчете. Далее, из приведенных выше формул для глубины зубца следует, что, относительная глубина зубца с увеличением частоты переменного тока уменьшается незначительно, что находится в согласии с опытом.

В отсутствие деполяризатора, т. е. когда  $C_{1a} = C_{2a} = 0$ , производная определяется выражением

$$-\frac{dE}{dt} = \frac{i_0 \cos \alpha}{C} \quad (3)$$

и зависит при определенном значении тока от дифференциальной емкости, которая, в свою очередь, зависит от потенциала электрода<sup>32, 33</sup>.

Зависимость дифференциальной емкости от потенциала является характерной для каждого электролита. По данным классической полярографии можно оценить величину интегральной емкости ртутного ка-

пельного электрода<sup>34</sup>. Например, если емкость ртутного капельного электрода равна  $0,3 \mu F$ , то при скорости изменения потенциала в  $2 \text{ V сек.}^{-1}$  величина емкостного тока составит  $6 \cdot 10^{-7} \text{ A}$ , т. е. не больше обычной величины в классической полярографии. Однако в случае переменного тока (например, с частотой в  $50 \text{ гц}$ ) скорость изменения потенциала имеет большие значения, и величина емкостного тока соответственно возрастает, достигая порядка величин тока, обусловленного электрохимической реакцией. Таким образом, осциллографическая полярография позволяет изучать соединения, которые могут не только электрохимически реагировать на поляризованном электроде, но и адсорбироваться на его поверхности.

При определенном потенциале для каждого вещества наблюдается максимум адсорбции, который на кривой  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  изображается зубцом различной формы (острый или в виде овального углубления), часто очень похожим на зубец деполяризатора. Это явление наблюдается в разбавленных электролитах (например,  $10^{-3} M$  серная кислота) и отвечает минимуму дифференциальной емкости ртутного электрода при определенном потенциале. Определить характер зубца можно при изменении частоты переменного тока. Если зубец имеет емкостный характер, то к изменению частоты его относительная глубина мало чувствительна.

Кроме того, глубина зубцов, обусловленных емкостными явлениями, уменьшается с увеличением температуры, в то время как для электродных процессов, связанных с переносом электронов, наблюдается обратная зависимость.

Для того чтобы узнать, является ли процесс, регистрируемый на кривой  $\frac{dE}{dt} = f(E)$ , емкостным, необходимо сравнить кривую основного электролита с кривой, полученной после добавления к нему поверхностно-активного вещества или деполяризатора. В области потенциалов, в которой вещество адсорбируется на поверхности электрода, емкость электрода понижается, и, согласно последнему выражению для производной (3), величина  $\frac{dE}{dt}$  увеличивается. Это означает, что кривая  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  в данной области потенциалов выйдет за пределы кривой основного электролита. В противоположность этому явлению, для процессов, связанных с переносом электронов, вследствие потребления тока на восстановление (или окисление) деполяризатора кривая при потенциалах, более отрицательных (или более положительных), чем потенциал зубца, будет находиться внутри контура чистого фона.

Особенностью осциллографического  $\frac{dE}{dt}$ -метода является то, что он позволяет раздельно наблюдать емкостные явления и процессы, связанные с переносом электронов, в то время как, например, в  $(i - E)$ -методе емкостные токи и токи окисления или восстановления часто накладываются друг на друга.

Необходимо отметить, что, хотя  $\frac{dE}{dt}$ -метод и позволяет изучать адсорбцию органических веществ на поверхности электрода, однако получаемые этим методом результаты носят в основном качественный характер. Точная зависимость дифференциальной емкости от потенциала, характеризующая адсорбцию вещества, определяется по методу, предложенному Фрумкиным<sup>32</sup>.

В осциллографическом  $\frac{dE}{dt}$ -методе для получения кривой с хорошо выраженнымими крайними точками (см. рис. 1) используется постоянная составляющая тока, которая накладывается на переменную составляющую. Величина этой постоянной составляющей точно не фиксируется и зависит от

состава и природы фона: для щелочных растворов она всегда меньше, чем для кислых. Плотность тока, с которой поляризуется электрод, определяется выражением

$$i = i_0 \sin \omega t + i_1, \quad (4)$$

где  $i_0$  — амплитуда плотности тока,  $i_1$  — величина постоянной составляющей (на  $1 \text{ см}^2$  поверхности электрода).

Если  $i_1$  имеет большое значение, то электрод, заряжаясь отрицательно, может приобрести потенциал, равный потенциалу, при котором восстанавливается катион основного электролита. В этом случае кривая  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  превращается в точку. Для получения кривой правильной формы должно выполняться соотношение, выведенное теоретически<sup>30,35</sup>:

$$|i_1| < \frac{i_0}{2} \sqrt{\frac{T}{2t}}$$

где  $t$  — период капания электрода,  $T$  — период переменного тока.

Согласно теоретическим расчетам, получение кривой  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  правильной формы возможно без наложения постоянной составляющей, если плотность тока меньше, чем  $0,02 \text{ А/см}^2$ . Однако это не всегда выполняется. Подобное отклонение обусловлено, по-видимому, необратимостью электродных процессов, например, инактивацией продуктов восстановления катионов основного электролита, что особенно сильно проявляется в растворах сильных кислот. В общем случае могут быть две причины необратимости: потеря продукта восстановления катиона фона или потеря продукта анодного растворения ртути. Согласно уравнению Нернста, в первом случае произойдет сдвиг потенциала электрода к положительным значениям; этот сдвиг можно скомпенсировать постоянной составляющей, которая заряжает электрод до отрицательных значений потенциала. Вторая причина обуславливает сдвиг потенциала в противоположную сторону, но она проявляется в меньшей мере, чем первая. Более подробно влияние постоянной составляющей на форму осциллограммы рассмотрено в работах Кальводы<sup>8</sup> и Мицки<sup>30,31</sup>.

В осциллографической полярографии ток, проходящий через полярографическую ячейку, в несколько раз больше по величине, чем ток в классической полярографии. Поэтому для уменьшения величины падения потенциала в растворе ( $iR$ ) необходимо применять концентрированные (1 моль/л) основные электролиты. В  $\frac{dE}{dt}$ -методе падение потенциала компенсируется специальным устройством<sup>36</sup>, что позволяет использовать для изучения органических соединений растворы с высоким омическим сопротивлением (0,01 М электролит в присутствии органического растворителя).

Как указывалось выше, наряду с  $\frac{dE}{dt}$ -методом существуют и другие осциллографические методы, в частности ( $i - E$ )-метод. В зависимости от формы подаваемого на ячейку импульса кривые зависимости  $i = f(E)$  могут иметь различный вид. В настоящее время наибольшее распространение в органической осциллографии нашел метод, в котором на ячейку подается треугольный импульс напряжения. По этому методу также возможно изучение как восстановительных, так и окислительных процессов на электроде с участием органических веществ. В отсутствие электрохимически активных соединений кривая зависимости  $i = f(E)$  имеет вид, показанный на рис. 2, и так же, как и кривая зависимости  $\frac{dE}{dt} = f(E)$ , состоит из двух ветвей.

Если в растворе присутствует деполяризатор, то на осциллограмме обра- зуются пики, потенциал которых характеризует природу вещества.

Аналитическое уравнение осциллографической кривой  $i = f(E)$  даже для простейшего случая, с учетом только линейной диффузии, пока получить не удалось. Шевчик <sup>37</sup> нашел уравнение приближенным методом, применив преобразование Лапласа. Рэндлс <sup>38</sup> дал решение графическим методом. Их решения незначительно отличаются друг от друга. Недавно Гохштейном <sup>39</sup> было выведено уравнение в общей форме для обратимых процессов при катодной и анодной поляризации.

Согласно Делагею <sup>6</sup>, для обратимых процессов значение тока при потенциале пика ( $i_p$ ) дается уравнением

$$i_p = 2,72 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot V^{1/2} \cdot C, \quad (5)$$

где  $A$  — площадь катода,  $cm^2$ ;  $D$  — коэффициент диффузии;  $V$  — скорость изменения потенциала,  $V \text{ сек}^{-1}$ ;  $C$  — концентрация деполяризатора;  $n$  — число электронов, участвующих в электродной реакции.

В отличие от  $\frac{dE}{dt}$ -метода величина постоянной составляющей тока в осциллографическом ( $i - E$ )-методе имеет определенное значение, которое влияет на вид получаемой кривой  $i = f(E)$ . Присутствие в растворе поверхностно-активных веществ, адсорбирующихся на электроде, проявляется на рассматриваемых кривых  $i = f(E)$  в виде пиков адсорбции и десорбции [в противоположность зубцам на кривых  $\frac{dE}{dt} = f(E)$ ]. В литературе неоднократно обсуждалась возможность изучения емкостных эффектов при помощи ( $i - E$ )-метода <sup>40—42</sup>. Более подробное обсуждение этого вопроса рассматривается ниже.

Следует отметить различное влияние атмосферного кислорода, растворенного в электролите, в обычной и осциллографической полярографии. Если для получения классической полярограммы раствора необходимо предварительное удаление из него кислорода, то в осциллографической полярографии это вовсе не обязательно, что имеет большое значение при исследовании органических веществ и превращений, происходящих в момент их растворения.

### III. ПРИМЕНЕНИЕ ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

До настоящего времени основное внимание в осциллографической полярографии уделялось разработке удобных аналитических методов определения различных веществ. Оказалось, что осциллополярография позволяет количественно определять сложные органические соединения, такие как алкалоиды группы тропана <sup>43—46</sup> (кокайн, атропин, гоматропин), вератровые алкалоиды <sup>47</sup> и ряд других алкалоидов <sup>48, 49</sup> и аминокислот <sup>50</sup>, которые невозможно количественно определить методом классической полярографии. Однако в последнее время осциллографическую полярографию стали применять не только в аналитических целях, но и для решения различных теоретических вопросов органической химии. Число веществ, изученных при помощи осциллографической полярографии в настоящее время остается все еще незначительным.

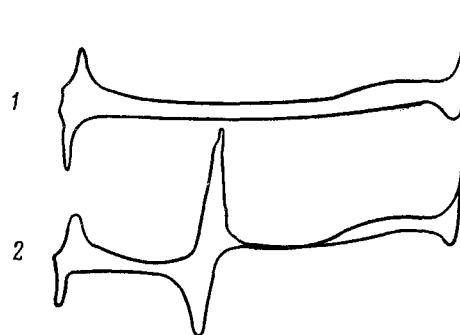


Рис. 2. Осциллографические кривые  $i = f(E)$ .  
1 — 0,2 M раствора NaOH; 2 —  $3 \cdot 10^{-4}$  M бензила в том же растворе

Поэтому изложение фактического материала систематически по классам органических соединений не дало бы возможности наглядно показать преимущества осциллографической полярографии в изучении органических веществ. Можно выделить три области, где осциллографическая полярография с успехом применяется для исследования органических веществ: 1) изучение физико-химических свойств соединений, 2) исследование механизма электродных процессов с участием органических веществ и 3) изучение химических реакций и структурных вопросов.

### 1. Изучение некоторых физико-химических свойств органических соединений

В предыдущей главе было показано, что адсорбция органических веществ на границе электрод — раствор проявляется на осциллографических кривых в виде зубцов или пиков. Поверхностная активность вещества зависит от его физико-химических свойств, отсюда следует возможность осциллополярографического исследования некоторых физико-химических свойств органических соединений. Однако число осциллографических работ, посвященных этой проблеме, невелико.

Еще в первых работах по осциллополярографии Гейровский с сотрудниками<sup>51</sup> нашел, что отчетливые емкостные эффекты дают вещества, плохо растворимые в основном электролите. Так, щелочные растворы пиридина и его гомологов образуют адсорбционные пленки на ртутном капельном электроде; для растворов минеральных кислот адсорбция не наблюдается. Жирные кислоты, наоборот, адсорбируются на поверхности электрода, давая емкостные эффекты на осциллограммах кислых растворов. Их щелочные растворы являются осциллографически неактивными. Авторы нашли, что адсорбционные пленки образуют спирты, салол, камфора. Мотиаш<sup>52</sup> также наблюдал на осциллографических кривых  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  адсорбцию некоторых алифатических спиртов и ее влияние на восстановление катионов. Для каждого изученного гомолога автор нашел потенциалы адсорбции и десорбции при различной концентрации их в растворе.

Емкостные эффекты различных спиртов по кривым  $i=f(E)$  были изучены Ловеландом и Элвингом<sup>53, 54</sup>. На обеих ветвях осциллограммы в случае насыщенных растворов амиловых спиртов наблюдалось по 2 пика, соответствующих адсорбции и десорбции молекул спирта на поверхности электрода. Однако для *n*-гексилового спирта авторы наблюдали по 3 пика, а для гептилового и октилового спиртов — по 4 пика. Те же спирты, но в коллоидном состоянии давали на осциллограммах по 2 пика на обеих ветвях кривой  $i=f(E)$ . После удаления из коллоидного раствора воздуха осциллограммы приобретали вид, характерный для насыщенных растворов спиртов. На основании полученных результатов Ловеланд и Элвинг сделали вывод, что на границе ртуть — раствор возможно образование моно- и бимолекулярной пленки спиртов. Последняя на осциллограмме проявляется в виде 4 пиков адсорбции и десорбции. С увеличением числа углеродных атомов в молекуле спирта эта тенденция к образованию двумолекулярной адсорбционной пленки увеличивается, и, как полагают авторы, связана с растворимостью и диэлектрическими свойствами спиртов в водной среде. Далее Ловеландом и Элвингом<sup>55</sup> было найдено при изучении адсорбции восьми изомерных амиловых спиртов, что разность между потенциалами пиков адсорбции и десорбции, по-видимому, связана со структурой углеводородной части молекулы спирта. Чем больше разветвлен углеводородный радикал, тем меньше была наблюдаемая ав-

торами разность потенциалов пиков адсорбции и десорбции. Отсюда следует, что поверхностная активность определяется химической структурой вещества.

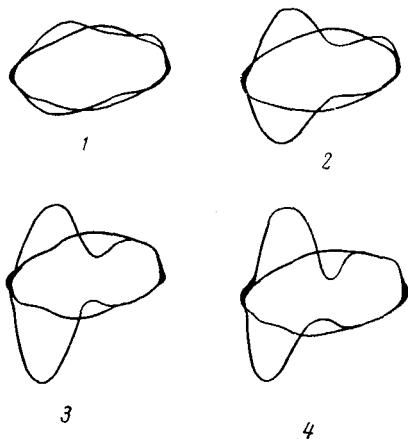


Рис. 3. Кривые  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  спиртовых растворов: 1 — 20%-ный метанол в 0,8 М NaOH; 2 — 20%-ный этанол в 0,8 М NaOH; 3 — 0,5 М пропанол в 1 М NaOH; 4 — 0,008 М гексанол в 1 М NaOH. Для сравнения приведены кривые фонов<sup>56</sup>

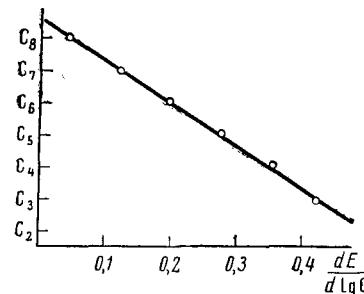


Рис. 4. Зависимость  $\frac{dE}{d \lg C}$  от числа углеродных атомов в алифатическом радикале спиртов<sup>56</sup>

Детальное изучение адсорбционной способности различных алифатических спиртов  $\frac{dE}{dt}$  осциллографическим методом провел Кальвуда<sup>56</sup>. Метиловый и этиловый спирты незначительно деформируют кривую 1 М раствора NaOH. Однако с увеличением числа углеродных атомов в молекуле алифатического спирта глубина емкостных зубцов возрастает (см. рис. 3), причем емкостные явления наблюдаются при более низких концентрациях спирта. Относительная адсорбируемость отдельных спиртов определялась

при помощи двух кривых  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  растворов различной концентрации сравниваемых спиртов, для которых глубина зубцов была одинаковой. В табл. 2 сопоставлена адсорбционная способность алифатических спиртов с их некоторыми физико-химическими свойствами. Кальвуда нашел, что величина наклона графика линейной зависимости потенциала емкостного зубца от логарифма концентрации определяется природой молекулы спирта и уменьшается с увеличением длины алифатической цепи (рис. 4).

ТАБЛИЦА 2

<i>R</i>	<i>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub></i>	<i>n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub></i>	втор.- <i>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></i>	<i>изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></i>	<i>n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub></i>	<i>t-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub></i>	<i>n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub></i>	<i>n-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub></i>
Адсорбционная активность	1 1500	1 75	1 40	1 40	1 30	1 7	1 0,52	4
Концентрация, мол/л, при которой появляется заметный зубец	1 1	1,5. ·10 <sup>-1</sup>	4·10 <sup>-2</sup>	2·10 <sup>-2</sup>	2·10 <sup>-2</sup>	5·10 <sup>-3</sup>	1,5. ·10 <sup>-3</sup>	3,5. ·10 <sup>-4</sup>
Растворимость спирта, г на 100 г H <sub>2</sub> O	∞ 78,3	∞ 97,2	12,5 99,5	9,5 108	7,9 117	2,7 138	0,52 155,8	0,09 174
Точка кипения, °С								

Как видно из рис. 3, адсорбция на осциллографических кривых  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  может проявляться либо в виде зубцов острой формы, либо в виде овальных углублений, как на катодной, так и на анодной ветвях кривых. По-видимому, форма этих зубцов зависит от скорости процесса адсорбции. При изучении адсорбции алифатических спиртов Кальвода<sup>56</sup> экспериментально вывел простое правило, по которому можно отличить емкостный зубец от зубца, соответствующего электрохимической реакции с участием электронов. При повышении концентрации исследуемого вещества до  $10^{-2}$  или  $10^{-1} M$  при потенциале емкостного зубца не будет происходить внезапного прерывания кривой  $\frac{dE}{df} = f(E)$ . При этом величина постоянной составляющей тока не будет оказывать влияния на форму зубца, так как для емкостных процессов ток не расходуется на электролиз. Однако в случае зубцов электровосстановления или электроокисления при повышении концентрации вещества до  $10^{-2} M$  кривая  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  внезапно прерывается при потенциале зубца, так как дальнейшее заряжение капельного электрода становится невозможным вследствие потребления на электрохимическую реакцию всего количества электричества. Кальвода нашел, что глубина емкостных зубцов уменьшается при увеличении содержания метилового спирта в растворе. На глубину электрохимических зубцов присутствие в растворе метилового спирта заметного влияния не оказывает.

В той же работе<sup>56</sup> Кальвода изучил адсорбируемость ряда ароматических углеводородов и  $\beta$ -индолилкарбоновых кислот на ртутном капельном электроде.

Осциллографическая полярография с треугольными импульсами напряжения была применена Гороховским с сотрудниками<sup>57, 58</sup> для изучения проявляющих и стабилизирующих веществ с целью выяснения связи между физико-химическими свойствами этих соединений и их фотографическим действием. Авторы нашли, что появление на осциллограммах проявляющих веществ симметричных катодно-анодных обратимых пиков соответствует их высокой проявляющей активности. Для веществ, обладающих в фотографическом процессе стабилизирующим действием, они обнаружили малое изменение емкости электрода при добавлении их в раствор.

## 2. Исследование механизма электродных процессов с участием органических веществ

Изучение хода восстановительных и окислительных процессов с участием органических соединений методом осциллографической полярографии находится все еще в начале своего развития. Основная причина такого состояния заключается в трудной, а иногда и невозможной интерпретации осциллографических кривых, так как многие работы проводились при неопределенных условиях в небуферных растворах, причем в большинстве случаев не проводилось сопоставление данных осциллографии и классического метода. Только недавно приобретенные знания того, как проявляется на осциллографических кривых характер той или иной электродной реакции, позволили применить осциллографию к изучению механизма электрохимических процессов.

Форма осциллографической кривой и зависимость положения каждой ее точки, в частности зубца или пика, от скорости наложения потенциала является функцией типа изучаемого процесса и его особенностей. Эти особенности состоят в том, что электрохимический процесс может или зависеть от диффузии вещества к электроду, или предшествующей химической реакцией, или сопровождаться адсорбцией. В свою очередь, процессы, сопровождаемые диффузией, могут быть обратимы-

ми, квази-обратимыми и необратимыми. Предложив осциллополярографический метод, Гейровский<sup>59</sup> применил его к изучению вопросов обратимости процессов восстановления некоторых веществ. Об обратимости электродного процесса можно судить по взаимному расположению зубцов или пиков на катодной и анодной ветвях осциллограммы.

Обратим внимание на то, что термин «осциллографическая обратимость» не означает «полярографическую обратимость». Обычно обратимость характеризует подвижность процесса, изучаемого определенным методом. В случае «полярографической обратимости» подвижность процесса определяется по совпадению потенциалов полуволн восстановленной и окисленной форм и по форме полярографической волны. В случае же «осциллографической обратимости» катодные или анодные зубцы или пики должны проявляться при одинаковых потенциалах, а их форма и глубина должны быть приблизительно одинаковы. Если же потенциалы зубцов или пиков различны или один из них совершенно отсутствует, то процесс будет частично или полностью необратимым. В основе различия понятий обратимости электродного процесса в осциллографии и полярографии лежит то время, которое необходимо для установления подвижного равновесия восстановленной и окисленной форм вещества с потенциалом электрода. В классической полярографии время, необходимое для установления подвижного равновесия электродной реакции, соизмеримо с периодом капания ртутного электрода ( $\sim 2$ — $3$  сек.). Так как весь интервал потенциалов, в котором поляризуется электрод, регистрируется на экране в течение 0,01 сек., причем на электродный процесс приходится примерно 100—1000 мсек., то в осциллографической полярографии обратимые процессы должны достигать состояния равновесия за время, меньшее чем 1000 мсек. Часто система, обратимая в классической полярографии, является необратимой в осциллографической полярографии. Но встречаются и такие процессы, которые в осциллографической полярографии ведут себя как обратимые, а в классической полярографии являются необратимыми. Аномальное поведение в этом случае объясняется, по-видимому, протеканием последовательных электрохимических реакций. Такие реакции не успевают протекать за короткий промежуток времени поляризации в осциллографическом методе, но протекают при полярографическом восстановлении или окислении, нарушая подвижность, с которой устанавливается равновесие. Таким образом, можно сказать, что содержание понятия «обратимость» зависит от применяемого метода исследования, и поэтому обратимость процесса может нам дать лишь приблизительную информацию о скорости, с которой устанавливается равновесие электронной реакции<sup>60</sup>.

Число известных случаев, когда электродный процесс, контролируемый диффузией, является обратимым, невелико (бензохинон, нитробензол и т. д.). Шевчик<sup>37</sup> математически показал, что потенциалы катодного и анодного пиков осциллографически обратимой окислительно-восстановительной системы отличаются от значения потенциала полуволны обратимо восстанавливающегося или окисляющегося вещества на величину  $\left(1,6 \frac{RT}{nF}\right)V$ , т. е. на  $\left(\frac{40}{n}\right)mV$ . Метод осциллографической полярографии с линейным изменением потенциала позволяет устанавливать характер процесса по уравнению<sup>41</sup>

$$\lg i_p = \lg k + x \lg v,$$

где  $k$  — коэффициент переноса,  $v$  — скорость изменения потенциала,  $i_p$  — высота пика на осциллограмме,  $x$  — коэффициент скорости, который обозначает зависимость силы тока в пике от скорости изменения потенциала. Для нитробензола  $x$  равен 0,5. Если для обратимых про-

цессов характерен острый отчетливый пик на осциллограмме, то в случае необратимой электродной реакции он имеет «сглаженную» форму и максимум его менее острый. Для необратимых процессов высота пика зависит от корня квадратного из скорости наложения потенциала, коэффициент скорости которого равен 0,5. Для квази-обратимого электродного процесса эта зависимость сложнее, но в определенных условиях и в определенных интервалах скорости изменения потенциала коэффициент скорости меньше 0,5. Примером квази-обратимого процесса является восстановление  $\alpha$ -пирролальдегида в среде диметилформамид — вода, для которого Каппелина и Педерзини<sup>61</sup> нашли два пика

на кривой  $i = f(E)$ . Положение и высота этих пиков зависели от концентрации диметилформамида в растворе, что, по мнению авторов, обусловлено или различной сольватацией  $\alpha$ -пирролальдегида в диметилформамиде и в воде или различной ролью протонов, принимающих участие в восстановлении молекулы. Для обоих пиков была найдена линейная зависимость  $\lg i_p$  от  $\lg v$  и значение коэффициента скорости изменялось в пределах 0,25—0,44.

Если диффузия деполяризатора ограничена скоростью химической реакции, предшествующей стадии перехода электронов, причем деполяризатор образуется в результате этой химической реакции из невосстанавливающегося или восстанавливающегося при более отрицательных потенциалах вещества, то осциллографическая кривая  $\frac{dF}{dt} = f(E)$  имеет *L*-образную, а кривая  $i = f(E)$  *S*-образную форму (см. рис. 5).

Рис. 5. Осциллограммы 0,3 M раствора формальдегида в 1 M NaOH; 1 — зависимость  $\frac{dE}{dt} = f(E)$ ; 2 — зависимость  $i = f(E)$

Как видно из рис. 5, осциллограмма  $i = f(E)$  не имеет характерного пика и скорее напоминает классическую полярограмму. Для получения хорошо выраженного зубца на кривой  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  необходимо увеличить концентрацию соединения, дающего кинетический зубец, в 100 раз по сравнению с концентрацией вещества, электродная реакция которого контролируется диффузией. Для кинетических процессов коэффициент скорости ничтожно мал, т. е. высота пика практически не зависит от скорости изменения потенциала электрода. Температурный коэффициент для кинетического процесса сравнительно велик. С увеличением частоты поляризации глубина кинетического зубца на кривой  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  уменьшается. Процесс кинетический можно отличить от контролируемого диффузией по различному влиянию поверхностно-активных веществ на форму кривой  $\frac{dE}{dt} = f(E)$ . Примером может служить поведение малеиновой кислоты в нейтральных растворах в присутствии желатины. Первый зубец на осциллограмме соответствует восстановлению недиссоциированной молекулы кислоты, образующейся в результате рекомбинации аниона и протона. Этот кинетический зубец исчезает после прибавления желатины. На второй зубец, соответствующий восстановлению аниона малеиновой кислоты, контролируемому диффузией, прибавление желатины не оказывает влияния<sup>8</sup>. Отметим, что в некоторых случаях присутствие поверхностно-активных веществ (пиридин, спирты) в растворе может вызвать торможение

электрохимического процесса, что проявится либо в увеличении разности потенциалов пиков или зубцов катодных и анодных (влияние на обратимость), либо в разделении одного зубца на несколько (например, влияние пиридина на восстановление нитробензола в щелочном растворе<sup>34</sup>). В общем случае адсорбционные пленки могут уменьшать скорости тех электрохимических реакций, которые связаны с переносом двух или более электронов<sup>27</sup>.

Выше мы рассмотрели, каким путем емкостные эффекты проявляются на осциллографических кривых и как можно отличить адсорбционный процесс от процесса, связанного с переходом электронов. Добавим еще, что характерной особенностью адсорбции деполяризатора, проявляющейся на кривых  $i=f(E)$ , является тот факт, что коэффициент скорости в пике всегда больше 0,5, но в общем случае меньше 1, и что высота пика изменяется нелинейно с концентрацией поверхности-активного вещества. Кривая высота пика — концентрация походит на изотерму Ленгмюра. Однако зона насыщения наступает при тем более высоких значениях потенциала, чем больше скорость наложения напряжения на полярографическую ячейку<sup>41</sup>.

Из каталитических процессов, изученных подробно при помощи осциллографической полярографии, отметим серологическую реакцию Бредички<sup>62</sup>.

Рассмотренные особенности электродных процессов используются при расшифровке осциллографических кривых, на которых в общем случае органические вещества могут дать одновременно зубцы и пики всех типов. Однако необходимо учитывать еще одно важное обстоятельство в осциллографической полярографии, которое чаще всего и является причиной расхождения полярографических и осциллографических результатов.

В полярографии каждая капля растет практически при постоянном потенциале; максимальное изменение потенциала электрода составляет  $\sim 20$  мВ в течение жизни одной капли. При этом диффузионный слой образуется только деполяризатором и продуктом его электродной реакции. Оторвавшись от капилляра, капля уносит с собой продукты электродной реакции, и на новой поверхности следующей капли снова происходят те процессы, которые соответствуют потенциалу электрода и на которые не могут оказывать влияния продукты реакции на предыдущей капле.

В осциллографической полярографии в течение жизни одной капли потенциал электрода изменяется в большом диапазоне (обычно  $\sim 2$  В) и при частоте поляризации в 50 Гц, например, это изменение потенциала электрода от 0 до 2 В повторяется 200 раз. В ходе такой быстрой поляризации продукты электродной реакции, происходящей при определенном значении потенциала, не успевают продиффундировать в глубину раствора, и, оставаясь в приэлектродном пространстве, могут либо вступить в электродную реакцию, происходящую при другом потенциале, либо химически перейти в другое электроактивное вещество. Таким образом, на осциллограммах могут появляться зубцы или пики, соответствующие вторичным процессам, в которых участвуют промежуточные соединения, образовавшиеся в первоначальной электродной реакции на поверхности электрода. В классической полярографии возникновение и характер промежуточных соединений определяют по виду волн и по зависимости потенциала полуволны от различных факторов.

Образование таких промежуточных соединений, которые, согласно принятой терминологии, называются артефактами<sup>63</sup>, характерно для осциллографической полярографии и в ряде случаев доказано экспериментально. Образование артефактов может происходить электрохимическим путем в ходе электродной реакции при поляризации электрода или в результате взаимодействия образующихся при этом про-

межуточных продуктов между собой, т. е. химическим способом. Кроме того, к артефактам можно отнести вещества, возникающие на поверхности электрода в результате взаимодействия промежуточных соединений или некоторых компонентов раствора с ионами ртути, образующимися при положительной поляризации электрода. Такие артефакты восстанавливаются, давая соответствующие зубцы или пики на катодных ветвях осциллографических кривых. На полярограммах в этом случае можно наблюдать анодные волны образования вещества с ионами ртути. В качестве примера можно привести образование ртуть-органических соединений с ацетиленом<sup>64, 65</sup> и с некоторыми кетонами в щелочных растворах<sup>63</sup>.

Артефакты могут проявлять себя разными способами: окисляться, восстанавливаться или изменять емкость электрода, адсорбируясь на его поверхности. Чтобы прийти к однозначному выводу при объяснении осциллографических кривых, необходимо использовать результаты, полученные другими методами. Прежде всего, необходимо сравнение осциллополярографических результатов с данными классической полярографии: зубцы или пики на осциллограммах, не соответствующие полярографическим волнам, будут связаны либо с адсорбцией, либо принадлежать артефактам.

Если электрохимическая реакция обратима, то зубец или пик артефакта лежит на противоположной ветви осциллограммы при том же значении потенциала, что и зубец или пик исходного деполяризатора. Однако осциллограмма не дает ответа на вопрос, находится ли деполяризатор в растворе в окисленной форме, а артефакт в восстановленной форме на поверхности электрода или наоборот, или сколько процентов деполяризатора находится в растворе в восстановленной и окисленной формах.

В этом случае необходимо также использовать данные классической полярографии. Если два зубца или пика на осциллограмме лежат друг против друга на обеих ветвях кривой при одном и том же значении потенциала, то речь может также идти и о двух независимых разных процессах, особенно, когда зубцы или пики отличаются по своей форме. Для идентификации промежуточного соединения, участвующего в образовании окислительно-восстановительной системы, можно воспользоваться полярографическим методом с переключателем Калоусека<sup>66–68</sup>.

По этому методу на ртутный капельный электрод накладывается определенный вспомогательный потенциал, при котором исследуемое вещество дает предельный диффузионный ток, а затем происходит с определенной частотой попеременное отключение электрода от этой вспомогательной цепи и подключение его к полярографу. Если, например, соединение обратимо восстанавливается на ртутном капельном электроде, то при помощи переключателя Калоусека можно получить анодную волну окисления образующегося промежуточного продукта при том же значении потенциала. Преимущество этого метода состоит в том, что в данном случае используется более низкая частота по сравнению с обычной осциллографической методикой, основанной на применении переменных токов. Это значительно упрощает приборное оформление метода. Недавно было показано<sup>68</sup>, что при работе с таким переключателем необходимо учитывать токи заряжения, которые достигают в этом случае больших значений, нежели в обычной полярографии, причем величина тока заряжения зависит от вспомогательного потенциала. Если исследуемое соединение адсорбируется на поверхности электрода, то, накладывая вспомогательный потенциал, при котором происходит практически полная десорбция вещества (например,  $-2\text{ V}$ ), можно зафиксировать его адсорбционную волну при потенциале его адсорбции. Высота этой волны будет зависеть как от

величины вспомогательного потенциала, так и от частоты переключения (рис. 6). По-видимому, этот метод найдет дальнейшее применение при расшифровке осциллограмм и изучении адсорбции органических веществ.

Для идентификации артефактов, возникающих в ходе необратимых электрохимических реакций, необходимо контролировать влияние постоянной составляющей тока на вид осциллографической кривой. Если изменением постоянной составляющей поляризовать электрод так, что его потенциал не достигнет значения, при котором протекает первич-

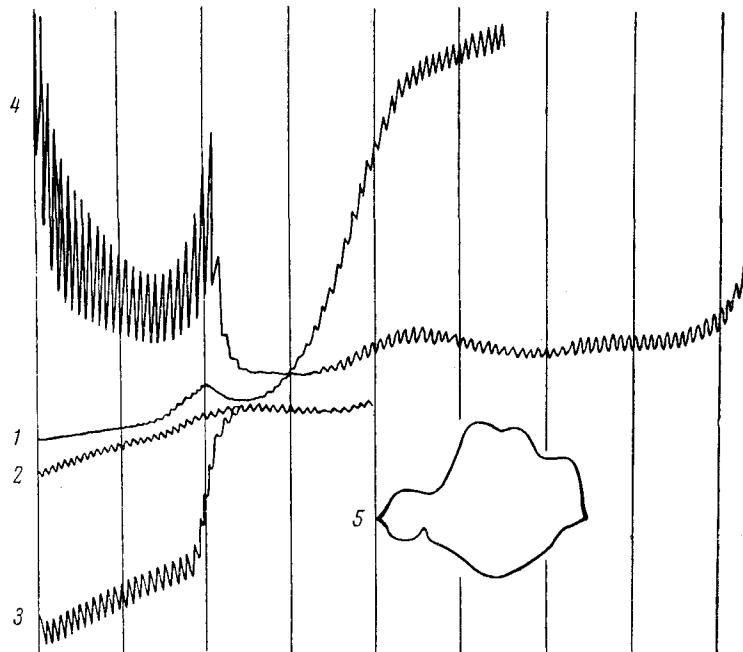


Рис. 6. Кривые  $10^{-4} M$  раствора бензпинаколина в 50 %-ном метаноле,  $0,5 M$   $H_2SO_4$ ; начало кривых  $0,0$  В;  $200$  мВ по абсциссе, полярограф Yanagimoto PA-101 (1960); сульфатный электрод сравнения; 1 — классическая полярограмма, 2 — полярограмма, снятая при помощи переключателя Калоусека, вспомогательный потенциал  $-0,6$  В; 3 — та же кривая, но потенциал  $-1,2$  В; 4 — полярограмма переменного тока; 5 — осциллографическая зависимость  $\frac{dE}{dt} = f(E)$

ная электродная реакция, то зубец или пик, соответствующие артефакту, исчезнут, так как в этом случае уже не будет происходить образования промежуточного продукта на электроде. Для объяснения характера артефакта необходимо также исследовать влияние состава фона и концентрации основного электролита на вид осциллограммы. При изменении состава фона можно, прибавляя полярографически активный электролит в избытке, определить область потенциалов, в которой происходит образование артефакта, а также узнать, какой из компонентов фона участвует в образовании артефакта. Например, сероуглерод на кривой  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  дает зубцы при положительных потенциалах, если только потенциал электрода достигает значения  $-2$  В. В избытке ионов цинка в растворе (концентрация более  $10^{-2} M$ ) зубцы  $CS_2$  исчезают, так как потенциал электрода в этом случае<sup>8, 63</sup> достигает немногим более  $-1$  В, вследствие чего восстановление сероуглерода с образованием  $S^{2+}$ -ионов, которое и обусловливает появление

ние зубцов при положительных потенциалах, не происходит. Явления аналогичного характера наблюдались также в случае пенициллина<sup>8</sup>.

Ценную информацию о механизме электродной реакции можно получить при помощи так называемых «первых кривых»<sup>69, 70</sup>. Такие кривые указывают, образуются ли артефакты после первого цикла или

же при повторении циклов поляризации. Часто на первых кривых емкостные зубцы выражены более отчетливо, чем на многоциклической осциллограмме. Подобное явление Кальвуда<sup>56</sup> наблюдал для алифатических спиртов. Если исключить емкостные эффекты, то первые кривые, полученные осциллографическим методом с переменным током, ближе всего соответствуют полярографическим волнам, так как на таких кривых еще не проявляются артефакты. Разумеется, понятие «первые кривые» в употребляемом смысле относится лишь к катодной ветви осциллограммы.

При изучении электрохимических процессов с участием органических веществ большую помощь может оказать использование струйчатого электрода. В последнее время разработана оригинальная конструкция этого электрода, в которой величина поверхности струи не зависит от количества исследуемого раствора<sup>71</sup>. При быстром обновлении поверхности струйчатого электрода продукты электрохимической реакции не успевают сконцентрироваться в приэлектродном слое и прореагировать между собой с образованием артефактов. Поэтому осциллографические кривые, полученные со струйчатым электродом,

как правило, имеют раствор, но полученные при помощи капельного электрода. В случае струйного электрода могут проявиться лишь особенно легко образующиеся артефакты, например, ртутьорганические соединения.

В тех случаях, когда продукты электродной реакции могут оказывать тормозящее влияние на первичный электрохимический процесс, на кривых, полученных со струйчатым электродом, зубцы, соответствующие первичному процессу, лучше выражены, чем на кривых, снятых на капельном электроде. Например, зубцы восстановления сероуглерода едва заметны на осциллограммах, полученных на капельном электроде. В случае струйчатого электрода эти зубцы проявляются значительно сильнее, причем катодный зубец артефакта почти не проявляется (рис. 7).

Если промежуточные соединения в ходе электродной реакции образуются в достаточном количестве, то для их обнаружения можно применить ртутный электрод с малой поверхностью, каким является висячая капля<sup>23-25</sup>, и регистрировать кривые обычным в полярографии способом.

Типичным примером образования различных промежуточных соединений является восстановление нитробензола<sup>72</sup>, изучению электрохимического поведения которого посвящено много работ. Нитробензол был объектом первых осциллополярографических измерений Гейровского<sup>3, 5</sup>. По глубине катодного зубца на осциллографической кривой нитробензола в щелочных растворах было рассчитано, что его электро восстановление соответствует четырехэлектронному процессу. При до-

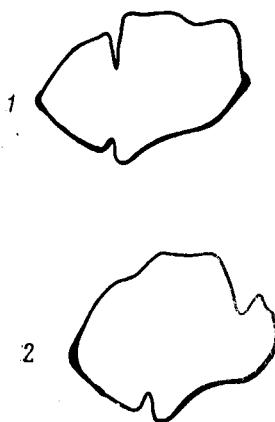


Рис. 7. Осциллографические кривые

$\frac{dE}{dt} = f(E) \cdot 5 \cdot 10^{-4} M$

раствора сероуглерода в ацетатном буфере; 1 — ртутный капельный электрод; 2 — струйчатый электрод<sup>3</sup>

как правило, имеют раствор, но полученные при помощи капельного электрода. В случае струйного электрода могут проявиться лишь особенно легко образующиеся артефакты, например, ртутьорганические соединения.

В тех случаях, когда продукты электродной реакции могут оказывать тормозящее влияние на первичный электрохимический процесс, на кривых, полученных со струйчатым электродом, зубцы, соответствующие первичному процессу, лучше выражены, чем на кривых, снятых на капельном электроде. Например, зубцы восстановления сероуглерода едва заметны на осциллограммах, полученных на капельном электроде. В случае струйчатого электрода эти зубцы проявляются значительно сильнее, причем катодный зубец артефакта почти не проявляется (рис. 7).

Если промежуточные соединения в ходе электродной реакции образуются в достаточном количестве, то для их обнаружения можно применить ртутный электрод с малой поверхностью, каким является висячая капля<sup>23-25</sup>, и регистрировать кривые обычным в полярографии способом.

Типичным примером образования различных промежуточных соединений является восстановление нитробензола<sup>72</sup>, изучению электрохимического поведения которого посвящено много работ. Нитробензол был объектом первых осциллополярографических измерений Гейровского<sup>3, 5</sup>. По глубине катодного зубца на осциллографической кривой нитробензола в щелочных растворах было рассчитано, что его электро восстановление соответствует четырехэлектронному процессу. При до-

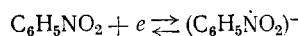
бавлении к раствору нитробензола поверхностью-активного вещества, например пиридина, четырехэлектронный зубец нитробензола раздваивается. Из образовавшихся катодных зубцов первый соответствует одноэлектронному восстановлению, а второй — трехэлектронному процессу. При этом сумма площадей обоих зубцов оказывается равной площади первоначального четырехэлектронного зубца. Следовательно, четырехэлектронное восстановление нитробензола в щелочных растворах в присутствии поверхностью-активного вещества протекает постадийно: сначала молекула, принимая электрон, образует радикал-анион  $\left(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+ \text{O}^- \text{O}\right)^-$ , который лишь при более отрицательных

потенциалах восстанавливается до производного гидроксиламина. Заметим, что нитрометан в осциллополярографических условиях восстанавливается по четырехэлектронному механизму<sup>5</sup>. Однако зубец нитробензола гораздо острее, чем зубец нитрометана. Отсюда был сделан вывод, что молекула нитрометана присоединяет четыре электрона не столь быстро и одновременно, как молекула нитробензола, а последовательно. Кемуля и Кублик сделали попытку проследить образование артефактов, образующихся при восстановлении нитробензола, применив метод циклической вольтаметрии с использованием висячей капли<sup>25</sup>. Отметим, что циклическая вольтаметрия, с висячей ртутной каплей, предложенной Кемуля с сотрудниками и Фогелем<sup>25</sup>, по существу аналогична осциллографической полярографии, в которой используется низкая скорость наложения потенциала, изменяющегося по закону равностороннего треугольника. Интересно, что Делагей<sup>6</sup> классифицирует осциллографическую полярографию, в которой изучают кривые  $i=f(E)$  как метод многоциклической вольтаметрии с непрерывно изменяющимся потенциалом. Таким образом, при помощи циклической вольтаметрии возможен переход от классической полярографии к осциллографической и обратно, что имеет особое значение при изучении механизма электрохимических процессов, в которых принимают участие органические соединения.

В методе Кемуля и Фогеля с применением висячей капли ртути в качестве электрода продукты первичного электродного процесса и вторичных реакций остаются вблизи электрода и могут быть определены. Аналогия наблюдается и в случае препартивного электролиза на ртутном микроэлектроде. По сравнению с последним методом преимущество висячей капли заключается в том, что продукты электродной реакции могут быть изучены непосредственно, в том же растворе и у того же электрода.

При полярографическом восстановлении нитробензол переходит в фенилгидроксиламин. При поляризации висячей капли в циклической вольтаметрии нитро-группа также восстанавливается до гидроксиламинной группы на поверхности микроэлектрода. При обратной поляризации образовавшийся фенилгидроксиламин окисляется на поверхности электрода в нитрозобензол при  $-0,22\text{ V}$  (отн. н. к. э.). Во втором цикле происходит восстановление нитрозобензола в фенилгидроксиламин. Кемуля и Кублик<sup>23</sup> нашли, что с увеличением рН раствора окислительно-восстановительный потенциал обратимой системы нитрозобензол — фенилгидроксиламин сдвигается к более отрицательным значениям. В сильно щелочных растворах нитрозобензол реагирует с фенилгидроксиламином с образованием азоксибензола, при этом пик восстановления нитро-группы исчезает, а пик, соответствующий восстановлению нитро-группы, образует перегиб. Этот перегиб обусловлен, по мнению авторов, действием образовавшегося поверхностью-активного вещества — азоксибензола, что было подтверждено анализом циклических вольтаметрических кривых смеси азоксибензола и нитро-

бензола. В этом случае возникает новая обратимая окислительно-восстановительная система:



Если при поляризации электрода потенциал не достигнет значения, при котором происходит восстановление нитро-группы, то система нитробензол — фенилгидроксиламин не образуется. Авторы также сделали попытку объяснить характер некоторых

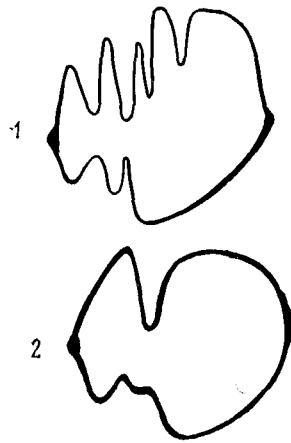


Рис. 8. Кривые зависимости  $\frac{dE}{dt} = f(E)$   $10^{-3} M$  раствора нитробензола в  $1 M$  KOH, 1 — капельный электрод; 2 — струйчатый электрод<sup>34</sup>

данных по восстановлению нитробензола с данными осциллографического исследования изомерных нитропиридинов<sup>74</sup>, которые давали такие же сложные кривые, как и нитробензол. На примере нитробензола Фольке показал, каким путем при помощи осциллографической полярографии можно изучить механизм электрохимического восстановления и идентифицировать промежуточные продукты и последовательность их реакций между собой.

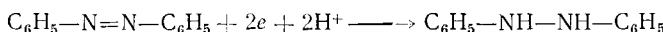
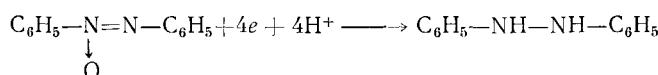
Так как продукты, образующиеся при электровосстановлении нитробензола, известны, то Фольке, исходя из этого, прежде всего исследовал осциллополярографическое поведение этих соединений и определил потенциалы их зубцов. Была изучена система нитробензол — фенилгидроксиламин. В отличие от полярографических результатов на осциллографической кривой  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  в той области потенциалов, где происходит полярографическое восстановление фенилгидроксиламина, не было обнаружено отчетливого зубца; присутствие на кривой анодного зубца свидетельствовало об окислении фенилгидроксиламина на ртутном капельном электроде. Осциллограммы щелочных растворов фенилгидроксиламина имели сложную форму и очень походили на кривые нитробензола в тех же условиях (рис. 8). Было найдено, что форма кривых менялась со временем; особенно быстро происходило изменение глубины зубца редокс-системы нитробензол — фенилгидроксиламин в присутствии кислорода воздуха, при этом появлялись новые зубцы. В случае струйчатого электрода кривая фенил-

зубцов на осциллополярограммах  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  растворов нитробензола. Уменьшение глубины зубцов, соответствующих системе нитробензол — фенилгидроксиламин при увеличении постоянной составляющей тока, Кемуля и Кублик объяснили изменением механизма восстановления нитро-группы. Если поляризация электрода достигает  $-2,0V$ , то при этом нитробензол восстанавливается до анилина, вследствие чего зубец фенилгидроксиламина и, следовательно, нитробензола, уменьшается. При увеличении pH раствора на кривых  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  наблюдалось появление новых зубцов, природу которых, однако, авторы не смогли определить.

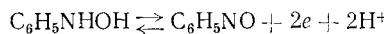
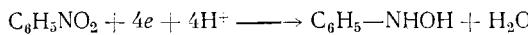
Осциллограмма щелочного раствора нитробензола имеет очень сложную форму (рис. 8). Из шести зубцов кривой только один соответствует полярографической волне нитробензола, остальные зубцы принадлежат различным промежуточным соединениям.

Фольке<sup>73</sup> провел детальное изучение осциллополярографического поведения нитробензола в широком диапазоне pH с целью сопоставления

гидроксиламина в щелочном растворе тоже имела сложную форму, что свидетельствовало о происходящих химических превращениях в растворе фенилгидроксиламина. Далее, Фольке нашел, что при  $pH < 2$  окислительно-восстановительная система азобензол — гидразобензол обратима, что было подтверждено при помощи полярографии с переключателем Калоусека. Азоксибензол ведет себя необратимо при электровосстановлении; количество зубцов на осциллограмме зависит от концентрации деполяризатора. На основании изучения первых кривых азоксибензола Фольке сделал вывод, что сначала происходит, как и в классической полярографии, восстановление азоксибензола с присоединением 4 электронов и 4 протонов с образованием гидразобензола, который давал на кривых емкостные эффекты. В ходе обратной поляризации в первом цикле происходит окисление гидразобензола, с участием двух электронов, в азобензол, который затем во втором и в следующих циклах восстанавливается в гидразобензол и дает соответствующий зубец

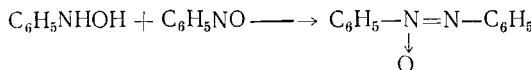


Подробное исследование осциллополярографического поведения упомянутых редокс-систем позволило Фольке объяснить сложные кривые нитробензола. В соответствии с полярографическими данными, электрохимическое восстановление нитробензола в кислых и нейтральных растворах, по существу, происходит несложно и описывается следующей схемой:



Это подтверждается данными о влиянии на глубину зубцов давления соответствующих им промежуточных соединений, регистрацией первых кривых, влиянием постоянной составляющей тока на форму осциллограммы и регистрацией кривых со струйчатым электродом.

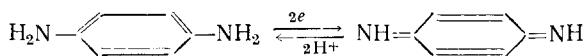
При увеличении  $pH$  раствора происходит возрастание скорости реакции фенилгидроксиламина с нитробензолом, который возникает на поверхности электрода как артефакт, с образованием азоксибензола:



Таким образом, проведенная идентификация зубцов на кривых нитробензола позволила Фольке объяснить его электрохимическое поведение. Автор так же, как и в случае<sup>23</sup>, наблюдал влияние азоксибензола на восстановление нитробензола и предположил, что нитробензол, по-видимому, образует полярографически активный радикал  $C_6H_5NO_2^-$  в присутствии азоксибензола.

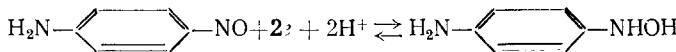
Проведенное нами<sup>75</sup> исследование осциллополярографического поведения семи- и тиосемикарбазонов изомерных нитробензальдегидов показало большую аналогию в поведении нитро-группы этих соединений с нитропиридинами и нитробензолом<sup>73, 74</sup>. По-видимому, нитро-группа изученных семи- и тиосемикарбазонов восстанавливается по тому же механизму, что и в нитробензоле.

При помощи метода циклической вольтаметрии с висячей каплей ртути Кемуля и Кублик<sup>24</sup> наблюдали образование ряда промежуточных продуктов при восстановлении *p*-нитроанилина в 0,1 M растворе гидроокиси калия. В первом цикле поляризации капли происходит восстановление *p*-нитроанилина в фенилендиамин, который затем окисляется на поверхности электрода в диминогохинон и дает в конце цикла соответствующий пик окисления. Во втором цикле происходит восстановление диминогохинона, причем эта окислительно-восстановительная система обратима

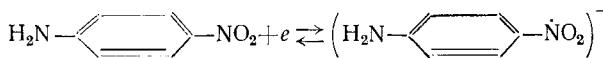


Эти выводы подтвердились при изучении в тех же условиях *p*-фенилендиамина, на осциллограммах которого были пики, идентичные положительному пикам *p*-нитроанилина на циклических вольтаметрических кривых. Впоследствии Олсон, Ле и Адамс<sup>76</sup> получили те же результаты, используя графитовый пастовый электрод вместо висячей капли ртути.

Из пяти зубцов *p*-нитроанилина на кривой  $\frac{dF}{dt} = f(E)$  только три соответствуют трем пикам на циклической вольтаметрической кривой этого вещества. Кемуля и Кублик<sup>24</sup> предположили, что дополнительная пара зубцов на осциллограмме, по-видимому, принадлежит новой окислительно-восстановительной системе, образующейся в осциллополярографических условиях:



Добавка камфоры, вызывающая раздвоение волны *p*-нитроанилина в щелочной среде, приводит к появлению второго пика на циклической кривой Кемули, что, вероятно, связано с образованием обратимой окислительно-восстановительной системы при  $-0,8\text{V}$  (отн. н.к.э.):



подобной системе, возникающей в случае незамещенного нитробензола в тех же условиях.

В рассмотренных случаях образующиеся в осциллографических условиях артефакты вступали в различные реакции, связанные с переносом электронов, и тем самым проявляли себя на осциллограммах. Однако исследуемые вещества и артефакты могут давать различные емкостные эффекты на осциллографических кривых, адсорбируясь на поверхности электрода.

При изучении таких емкостных явлений можно наблюдать большую аналогию между осциллографическими кривыми исследуемых веществ и их полярограммами переменного тока, или, как их еще называют,

тензаметрическими кривыми. Этот метод полярографии с переменным током впервые был предложен Фрумкиным<sup>77</sup> и применен для изучения адсорбционных явлений на ртутном капельном электроде. Метод состоит в измерении переменного тока, протекающего через ячейку и зависящего от потенциала электрода, величина которого изменяется обычным в полярографии способом. Полярограмма переменного тока по виду напоминает дифференциальную полярограмму; однако если на дифференциальной кривой максимум соответствует определенной электродной реакции восстановления компонента исследуемого раствора, то на полярограмме переменного тока положение максимума определяется не только этой реакцией, но и емкостными явлениями, происходящими на границе поверхность электрода — раствор. Если на электроде не происходит какой-либо процесс восстановления, то получается в этом случае так называемая тензаметрическая кривая, аналогичная кривой емкость — потенциал<sup>78</sup>. В последнее время метод полярографии с переменным током нашел большое применение главным образом в органической полярографии. Общие принципы этого метода изложены в ряде работ<sup>6, 78, 79</sup>. Нередко полярограмма переменного тока более или менее точно соответствует осциллографической кривой и, следовательно, дает возможность расшифровать последнюю. На рис. 6 приведены кривые бензпинаколина, полученные различными методами. Они показывают, что сначала происходит адсорбция бензпинаколина на поверхности капельного электрода, затем восстановление адсорбированной формы, за которой следует десорбция вещества с поверхности электрода.

Образующиеся промежуточные соединения в ходе быстрой и многократной поляризации электрода осложняют объяснение осциллограмм; поэтому еще недавно рекомендовали в осциллографической полярографии использовать струйчатый электрод вместо капельного. Однако возможность регистрации быстро следующих друг за другом реакций восстановления и окисления и идентификации образующихся при этом промежуточных соединений приведет к тому, что осциллографическая полярография с капельным электродом в ближайшем будущем станет эффективным методом исследования механизма электрохимических процессов с участием органических веществ. В этом отношении осциллографическая полярография может оказать большую помощь в промышленном электроорганическом синтезе. Интересно рассмотреть один пример. В ряде работ<sup>80, 81</sup> ранее указывалось на то, что при электрохимическом восстановлении ацетона, метилэтилкетона, фенилацетона, ацетилбензола, циклопентанона, циклогексанона и бензальдегида на ртутном катоде происходит образование соответствующих ртутьорганических соединений. Эти соединения были выделены из раствора после завершения восстановления.

Подвергая ревизии работы по осциллополярографии кетонов, Кальвода<sup>82</sup> обратил внимание на анодные зубцы при положительных потенциалах на осциллографических кривых  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  ряда карбонильных соединений, в частности, ацетона и циклогексанона. Эти зубцы наблюдаются лишь для кислых растворов кетонов; с увеличением pH раствора зубцы уменьшались и при pH  $\sim 3,0$  становились практически незаметными. Было найдено, что анодные зубцы кетонов появляются тогда, когда отрицательный потенциал электрода становился более  $-1,3V$ , т. е. когда происходило выделение водорода. Так, кривая, сернокислого раствора ацетона, снятая с висячей каплей при обратной поляризации электрода от  $-0,3V$ , не содержала каких-либо пиков. Однако если на электрод наложить потенциал в  $-1,5V$  в течение 20–25 сек., то при съемке той же кривой наблюдается глубокий пик окисления образовавшегося вещества с потенциалом около нуля вольт. При уменьшении постоянной составляющей тока анодные зубцы кетонов исчезали. На основании

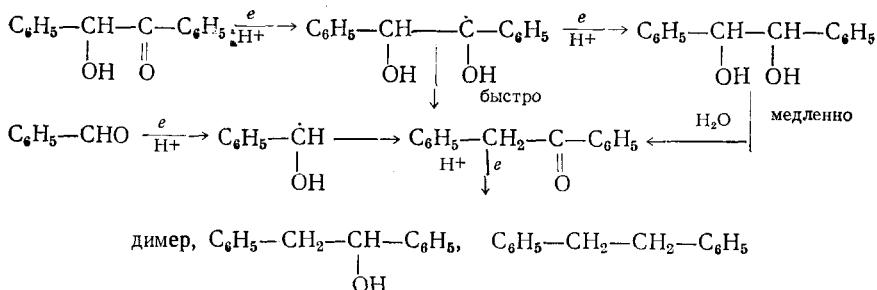
этого был сделан вывод, что анодные зубцы ацетона соответствуют артефактам, образующимся при отрицательных потенциалах. Известные продукты восстановления ацетона, такие как пинакон, изопропиловый спирт и изопропилен, не дают анодных зубцов на соответствующих осциллограммах. Однако продукт, выделенный при препартивном электролизе ацетона на ртутном катоде, содержащий в себе ртутьорганическое соединение, по всей вероятности, диизопропилртуть, давал аналогичные анодные зубцы. При препартивном восстановлении циклогексанона на ртутном катоде Кальвода выделил дициклогексилртуть, которая также давала анодные зубцы, аналогичные зубцам на кривой сернокислого раствора циклогексанона. Таким образом, было показано, что при восстановлении некоторых карбонильных соединений на ртутном электроде происходит образование артефакта, в котором принимает участие поверхность самого электрода. Механизм этого процесса остается пока не выясненным.

При изучении бензальдегида в буферных растворах осциллографическим ( $i-E$ )-методом Валента также обнаружил анодные пики на осциллограммах при положительном потенциале<sup>83</sup>. По-видимому, и в этом случае анодный пик обусловлен окислением ртутьорганического соединения, образующегося при отрицательных потенциалах.

Можно провести следующую аналогию между осциллографической полярографией с переменным током и макроэлектролизом, применяемым для синтетических целей. При препартивном электролизе органических соединений в промышленном масштабе чаще всего пользуются электровосстановлением при контролируемом токе. Электролиз в этом случае происходит либо при потенциале восстановления вещества, либо при потенциале выделения катиона основного электролита. Выход продукта, однако, зависит от ряда факторов (материал электрода, плотность тока, температура, состав раствора и т. д.). Как правило, при таком электролизе образуется несколько веществ, часть которых является побочными продуктами. В осциллополярографических условиях при восстановлении вещества происходит нечто аналогичное, так как продукт, образующийся при одном потенциале, может далее реагировать на электроде при другом потенциале. В условиях электролиза при контролируемом потенциале (аналогия с классической полярографией) иногда возможно получить продукт максимальной чистоты, но с экономической точки зрения такой синтез в промышленном масштабе не выгоден. Кроме того, ассортимент веществ, которые могут восстанавливаться при контролируемом потенциале, намного меньше, чем количество соединений, реагирующих при контролируемом токе. Таким образом, осциллографическую полярографию с переменным током можно применить для изучения явлений, происходящих в условиях препартивного электросинтеза, и для выбора оптимальных условий его проведения. Так, Кальвода<sup>82</sup>, используя осциллополярографию, нашел условия, при которых образование ртутьорганических соединений при восстановлении кетонов на ртутном катоде происходит с наибольшим выходом.

Одной из групп веществ, для которых оказалось возможным осциллополярографически проследить электрохимические превращения и соопоставить их с результатами электролиза при контролируемом токе, явились ароматические карбонильные соединения<sup>84, 85</sup>. Было найдено, что в осциллополярографических условиях продукт восстановления ацетофенона, пинакон, вступает в перегруппировку в кислых растворах с образованием пинаколина. Эту пинаколиновую перегруппировку легко проследить осциллографически по появлению нового зубца на кривой  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  в процессе превращения пинакона ацетофенона, если в качестве фона использовать 8 M серную кислоту.

Изучение системы бензил — бензоин — гидробензоин — дезоксибензоин показало, что в осциллополярографических условиях возможна следующая схема превращений



Бензил при восстановлении дает ендиол, который, по-видимому, окисляется, обнаруживаясь на осциллограмме соответствующим анодным зубцом. В изученных условиях не было найдено заметной перегруппировки такого ендиола в бензоин. Продукт восстановления бензоина в результате дегидратации медленно превращается в дезоксибензоин в кислых растворах. Однако в осциллополярографических условиях образование дезоксибензоина при восстановлении бензоина может происходить и через промежуточный радикал, как это показано на схеме. Для восстановления бензальдегида в 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  характерно образование гидробензоина; в 8 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , кроме того, при его восстановлении образуется дибензилртуть. Приведенная выше схема превращений подтверждена осциллографическим изучением синтезированных различных промежуточных продуктов восстановления и сопоставлением всех данных, полученных разными методами, используемыми при расшифровке осциллополярограмм.

Из изложенного выше можно сделать вывод, что при помощи осциллографической полярографии с переменным током можно изучать весьма тонкие явления в электрохимических процессах, в которых принимают участие органические вещества. Однако для успешного исследования и получения убедительных результатов необходимо придерживаться определенных правил и условий работы. Прежде всего, необходимо использовать буферные растворы с разными значениями  $\text{pH}$ , как и в обычной полярографии. Важным моментом является также изучение влияния концентрации вещества на осциллополярографические характеристики. Иногда характер зубца можно определить по его виду, изменяющемуся в процессе роста капли; в некоторых случаях в ходе роста капли наблюдается появление новых пиков или зубцов или их исчезновение. Такие явления могут быть обусловлены тем, что во время роста поверхности капли плотность тока на ней изменяется. Поэтому необходимо также изучать влияние плотности тока на форму осциллографической кривой.

### 3. Изучение структуры органических соединений и их химических реакций

Выше указывалось, что адсорбция органических веществ, в частности спиртов, связана со структурой их молекул<sup>54-56</sup> и, следовательно, последняя может изучаться при помощи осциллографической полярографии.

Легкость, с которой деполяризатор принимает или отдает электроны в ходе электродной реакции, а также тенденция к образованию различ-

ных артефактов зависит от химической структуры полярографически активного соединения. Следовательно, в результате изучения механизма электродного процесса, в котором участвует органическое вещество, методом осциллографической полярографии можно сделать определенные выводы о его реакционной способности.

Структурно родственные соединения в большинстве случаев полярографически восстанавливаются при близких значениях потенциалов, поэтому различить их невозможно. Иногда, правда, можно отличить изомеры при помощи классической полярографии, используя либо различное влияние заместителей, либо различное влияние pH на потенциалы полуволны изомеров. В последнем случае обычно находят ту область значений pH, где различие в потенциалах полуволны двух изомеров наиболее велико. Обладая значительно большей разрешающей способностью по сравнению с обычной полярографией, осциллографическая полярография позволяет в ряде случаев различить близкие по структуре изомеры. Так, на осциллографическое изучение смеси изомерных нитрофенолов долгое время указывали, как на пример использования осциллографии для таких целей<sup>86</sup>.

При исследовании осциллополярографического поведения какого-либо вещества важно не только получить осциллографические характеристики этого вещества (число пиков или зубцов на кривой, их потенциалы и т. д.), но и сделать определенные выводы о механизме электрохимического процесса, методы изучения которого были рассмотрены в предыдущей главе, и, следовательно, о химической структуре соединения.

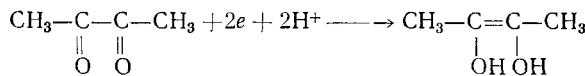
Однако большинство работ по осциллополярографической полярографии органических веществ, опубликованных до 1960 г., имеет описательный характер. Как правило, в таких работах приводятся осциллографические кривые исследованных веществ в растворах при разных pH, описываются зубцы или пики на кривых, потенциалы которых не всегда были измерены. Хотя в таких работах часто полярографические результаты сравнивались с осциллографическими данными, но исследователи далеко не всегда делали выводы о механизме электродных процессов и структуре органических соединений.

Так, например, изучалось полярографическое и осциллографическое поведение ряда 1-нитропарафинов<sup>87</sup> при разных pH, некоторых эфиров фталевых кислот<sup>88</sup>, а также тропона и трополона<sup>89</sup>.

Присутствие двух похожих зубцов на катодной и анодной ветвях кривой  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  щелочного раствора бензальдегида при близких потенциалах было использовано как доказательство обратимого восстановления этого альдегида на ртутном капельном электроде<sup>90</sup>.

Плетиха<sup>91</sup> подробно исследовал осциллополярографическое поведение диацетила в широком диапазоне pH и нашел, что подобно уменьшению высоты полярографической волны диацетила при pH более 7,0 происходит уменьшение глубины соответствующего ей катодного зубца на кривой  $\frac{dE}{dt} = f(E)$ . При pH  $\sim 9,0$  осциллографически диацетил проявляется только в 0,23 M концентрации. С увеличением температуры глубина катодного зубца диацетила возрастает, что согласуется с данными полярографии, из которых сделан вывод о гидратации молекул диацетила в водных растворах. На осциллограммах диацетила, кроме катодного зубца, наблюдался еще анодный зубец. Поскольку предполагаемые продукты полярографического восстановления диацетила, т. е. ацетон и пинакон диацетила, по данным автора, осциллографически инактивны, то образование таких продуктов восстановления в осциллографических условиях не может быть причиной появления анодного зубца. Плетиха

предположил, что причиной анодной активности диацетила может быть образование нестабильного диола при восстановлении диацетила:



Этот 2-бутендиол-2,3, по мнению автора, анодно проявляет себя прежде, чем успеет перейти в ацетон.

Алифатические кетоны, содержащие по соседству с карбонильной группой связь углерод—водород, в щелочных растворах дают на кривых  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  только емкостные зубцы, а ароматические карбонильные соединения, кроме того, обнаруживают зубцы электровосстановления<sup>92</sup>, если концентрация этих веществ не выше  $10^{-4} M$ . Однако при увеличении их концентрации в щелочном растворе до  $10^{-1} M$  на осциллополярограммах появляются еще дополнительные катодные зубцы при потенциале около нуля вольт. Они присутствуют на осциллополярограммах тогда, когда ртутный капельный электрод при своем заряжении приобретает потенциал анодного растворения ртути. В случае применения платинового катода вместо ртутного зубцы при потенциале около нуля вольт не наблюдаются. Эти зубцы, как недавно показал Гейровский<sup>92</sup>, соответствуют образованию ртутьорганических соединений, возникающих при взаимодействии енольной формы кетонов в щелочных растворах с ионами двухвалентной ртути при потенциале вблизи крайней левой точки кривой  $\frac{dE}{dt} = f(E)$ .

Такая реакция мало чувствительна, так как содержание енола в щелочных растворах невелико; однако ее осциллополярографическое обнаружение можно с успехом применить для доказательства присутствия в молекуле  $\text{---}\underset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}\text{---}\underset{\text{O}}{\overset{|}{\text{C}}}\text{---}\text{H}$  группировки.

Мочевина, уретан и некоторые другие родственные им соединения дают на кривых  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  аналогичные зубцы при потенциале около нуля вольт<sup>92</sup>. Душинский<sup>93</sup>, однако, считает, что такие зубцы имеют емкостный характер.

Высшие кислоты жирного ряда и их эфиры являются полярографически неактивными. Однако на осциллографических кривых  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  эти соединения дают характерные зубцы<sup>8,34</sup>. Форма зубцов щелочных растворов жирных кислот не зависит от структуры молекулы кислоты. Глубина же зубцов при одной и той же молярной концентрации кислоты зависит от строения и уменьшается, например, с увеличением длины цепи в ряду  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{COOH}$  (миристиновая кислота),  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$  (пальмитиновая кислота) и  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$  (стеариновая кислота).

Оказалось, что для жирных кислот, молекулы которых содержат одинаковое число атомов углерода, глубина емкостного осциллографического зубца зависит от числа двойных связей в молекуле кислоты и возрастает с увеличением их количества.

Осциллографическая полярография с переменным током была применена Ньюгардом<sup>94</sup> для изучения обратимости процесса электровосстановления сelenоцистина, сelenоцистеина и некоторых диселеновых кислот типа  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{Se}-\text{Se}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ , где  $n$  меняется от 1 до 4. Сравнивая их осциллополярографическое поведение в области  $\text{pH}$  1—12 с поведением соответствующих им серных аналогов, автор нашел, что разрыв

связи Se—Se происходит легче, чем разрыв дисульфидной цепочки при восстановлении на ртутном капельном электроде. Однако в циклических дисульфиках, таких как 1, 2-дитиоланкарбоновые кислоты, в которых пятичленное кольцо испытывает напряжение, разрыв дисульфидной группы происходит примерно с той же легкостью, как и в алифатических диселенидикарбоновых кислотах.

В отличие от триалкилфосфатов, растворы которых дают на кривых  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  только отчетливые емкостные зубцы, триалкилфосфиты образуют,

ТАБЛИЦА 3

Соединение	Глубина зубца в относительных единицах при $6 \cdot 10^{-3} M$ концентрации	Дипольный момент $\mu$
Триметилэтоксисилан	16,5	1,146
Диметилдизэтоксисилан	32,0	1,358
Метилтриэтоксисилан	48,0	1,678
Трифенилэтоксисилан	15,5	1,250
Дифенилдизэтоксисилан	28,0	—
Фенилтриэтоксисилан	43,0	1,538

кроме того, по-видимому, при положительных потенциалах на поверхности электрода артефакт, который, образуя промежуточное соединение со ртутью, подвергается перегруппировке Арбузова<sup>95</sup>.

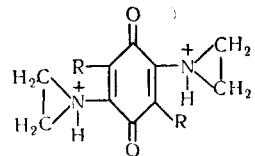
Недавно Дамокос<sup>96</sup> исследовал осциллополярографически алcoxисиланы типа  $Si(OR)_4$  и  $Si(R')_n(OR)_{4-n}$ , где  $R=C_2H_5$ ,  $C_3H_7$  и  $C_4H_9$ , а  $R'=C_6H_5$  и  $CH_3$ . Оказалось, что осциллополярографи-

ческая активность этоксисиланов больше, чем пропокси- и бутоксисиланов и пропорциональна числу этокси-групп в молекуле производного ортокремневой кислоты. Автор удачно сопоставил адсорбционную активность алcoxисиланов с таким структурным фактором, как дипольный момент молекулы.

Применив осциллографическую полярографию с переменным током, метод с висячей каплей ртути по Фогелю — Кемуля, переменнотоковую полярографию и осциллографический ( $i-E$ )-метод для изучения обратимости восстановления некоторых азокрасителей, Горн<sup>97</sup> нашел, что аминоазосоединения, для которых возможно образование хиноидной структуры, восстанавливаются обратимо из щелочных растворов.

Напротив, оксазосоединения, для которых невозможно образование хиноидной структуры в щелочах, восстанавливаются необратимо.

Обратимо восстанавливаются также бензохиноны с двумя этилениминовыми кольцами типа<sup>98</sup>:



Используя струйчатый электрод и специальную методику быстрого получения осциллополярограмм, Берг<sup>98</sup> проследил механизм последовательного расщепления этилениминовых колец при их восстановлении и кислотном гидролизе, инициируемом УФ облучением.

Из различных соединений гетероциклического ряда наиболее подробно были изучены производные пиридина. Работы Фольке показали, что пиридинкарбоновые кислоты<sup>99</sup> и некоторые их производные<sup>100</sup>, имеющие аналогичное полярографическое поведение, хорошо различаются осциллографически.

Механизм восстановления амида никотиновой и гидразида изоникотиновой кислот, по всей вероятности, одинаков, но отличается от хода

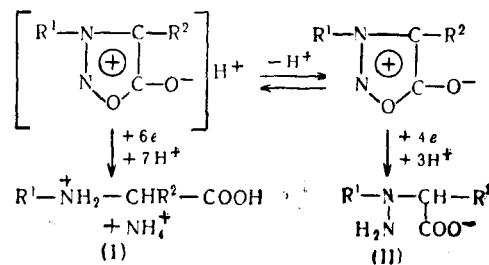
восстановления самих кислот. Анодный зубец на осциллограмме щелочного раствора гидразида изоникотиновой кислоты обусловлен, по-видимому, реакцией гидразинной группы гидразида с ионами ртути на ртутном капельном электроде, подобной реакции свободного гидразина с образованием трудно растворимого вещества.

Нитрилы всех трех изомерных пиридинкарбоновых кислот сравнительно легко восстанавливаются на ртутном капельном электроде<sup>101</sup>. Для большинства производных пиридинина, как было найдено Фольке<sup>102</sup>, существует различие в ходе восстановления между 2- и 4-изомерами, с одной стороны, и 3-изомерами,— с другой. Однако для цианпиридинов<sup>101</sup> в полярографическом и осциллографическом поведении наблюдается значительное различие между 2-цианпиридином и 4-цианпиридином. Исследование осциллополярографического поведения трех изомерных пиридинальдоксимов<sup>103</sup> показало, что первичным электрохимическим процессом является восстановление азометиновой группы с образованием соответствующего амина. В ацетатных слабокислых растворах в осциллографических условиях образующиеся амины могут вступать в электрохимическую реакцию дезаминирования, происходящую на поверхности электрода, что проявляется на кривых  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  пиридинальдоксимов дополнительным катодным зубцом. По всей вероятности, метиламинная группа реагирует на электроде в протонированной форме. Результаты осциллографического изучения пиридинальдоксимов Фольке подтвердили при помощи препаративного электролиза при постоянном потенциале.

Изучая окислительно-восстановительную систему 2,2'-пиридоин-2,2'-пиридила, Голубек и Фольке нашли, что 2,2'-пиридоин полярографически может не только восстанавливаться, но и окисляться с образованием 2,2'-пиридила. При восстановлении же 2,2'-пиридила образуется 2,2'-пиридоин, что было проконтролировано осциллополярографически<sup>104</sup>.

Из других производных гетероциклического ряда, имеющих фармакологическое значение, осциллографическим методом были исследованы акридины<sup>105</sup>, а также фталазины и некоторые пиримидины<sup>106</sup>.

При изучении хода полярографического восстановления сиднонов в области pH от 0 до 12 Зуман<sup>107, 108</sup> применил осциллографическую полярографию для доказательства некоторых стадий электрохимического процесса. Сидноны в кислых растворах восстанавливаются в протонированной форме, непротонированная форма восстанавливается при более высоких значениях pH, причем потенциал полуволны сиднонов в слабо-щелочных растворах не зависит от pH.



Присутствие аммонийных ионов в реакционной смеси после восстановления сиднонов в кислых растворах доказывает справедливость схемы процесса (I). Схема (II) подтверждается данными осциллографического изучения сиднонов в слабо-щелочных растворах. Присутствие на анодных ветвях кривых  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  и  $i = f(E)$  положительных зубцов и

пиков в области потенциалов, где происходит реакция гидразинной группы на ртутном капельном электроде, свидетельствует о том, что продукты восстановления сиднонов при  $pH > 8$  содержат в молекуле гидразинную группу. Независимость потенциала полуволны сиднонов от  $pH$  для щелочных растворов позволило Зуману предположить, что потенциал определяющая стадия восстановления сиднонов состоит в присоединении одного электрона к молекуле сиднона, а присоединение следующих электронов и протонов не оказывает влияния на первоначальный электрохимический акт. Такое предположение согласуется с формой кривых  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  сиднонов в слабощелочных растворах, на которых наблюдается несколько зубцов. Образование производного гидразина по схеме (II) было установлено Зуманом при помощи полярографии с переключателем Калоусека и электролиза при контролируемом потенциале.

Из других соединений гетероциклического ряда, изученных осциллографическим ( $i-E$ )-методом, можно упомянуть тиазолы<sup>109</sup>.

Применение осциллографической полярографии для изучения химических свойств и реакций сложных по структуре физиологически активных и природных соединений весьма заманчиво и перспективно. Выше упоминалось об осциллографическом аналитическом определении алкалоидов и аминокислот, которые являются полярографически неактивными.

Большинство алкалоидов на осциллограммах дают характерные зубцы или пики емкостного происхождения, наиболее отчетливо проявляющиеся в щелочных растворах. В ряде работ по осциллографической полярографии алкалоидов отмечалось, что при

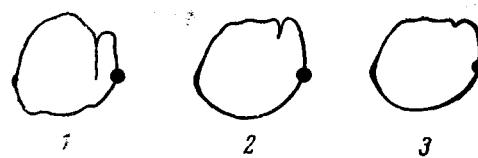


Рис. 9. Осциллографические кривые  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  атропина; концентрация  $6,8 \cdot 10^{-4} M$ ;  $5,5 M$   $NaOH$ ; 1 — через 50 сек.; 2 — через 75 сек., 3 — через 130 сек. после прибавления атропина в раствор<sup>43</sup>

хранении растворов алкалоидов происходят изменения, осциллографически контролируемые по уменьшению глубины зубца<sup>8</sup> иногда даже до его полного исчезновения. Так ведут себя, например, алкалоиды группы тропана, являющиеся сложными эфирами (рис. 9).

Душинский<sup>110</sup> нашел, что причиной уменьшения глубины емкостных зубцов алкалоидов при хранении их щелочных растворов является гидролиз, и применил осциллографическую полярографию для изучения реакционной кинетики гидролиза, причем оказалось, что осциллография в этом случае превзошла все другие методы, применявшиеся для этих целей ранее.

Автор изучил гидролиз атропина (тропиновый эфир троповой кислоты), гоматропина (синтетический тропиновый эфир миндальной кислоты), скополамина (скопиновый эфир троповой кислоты) и кокаина (метилэктониновый эфир бензойной кислоты) в той области концентраций, где глубина зубцов алкалоидов линейно зависит от концентрации. Оказалось, что продукты гидролиза алкалоидов в этой области концентраций осциллографически неактивны и не мешают изучению гидролиза. Применив обычные методы расчета констант реакций щелочного гидролиза, Душинский определил их значения (табл. 4) и значения энергии активации реакции.

Полученные Душинским результаты находятся в согласии с лигатурными данными о гидролизе таких соединений. Так, например, тот факт, что скорость щелочного гидролиза гоматропина в шесть раз превышает скорость гидролиза атропина, объясняется индукционным эффектом электроотрицательной  $OH$ -группы миндальной кислоты<sup>111</sup>.

Полярографически неактивный наркотин в растворе гидроокиси ли-  
тия на осциллографической кривой  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  дает катодный зубец.

Постепенно происходит уменьшение его глубины, и при этом появляется новый катодный зубец при более положительных потенциалах<sup>112</sup>. Такое изменение на осциллограмме наркотина обусловлено расщеплением его лактонного кольца в щелочных растворах с образованием соли наркотиновой кислоты. Синтезированная наркотиновая кислота в щелочных растворах дает на осциллограммах такие же зубцы, как и наркотин после расщепления. Аналогичные явления наблюдались и для гидрастина. Отметим, что изменения в форме осциллографической кривой со временем были констатированы для физостигмина<sup>105</sup>, апоморфина<sup>113</sup> и вератровых алкалоидов<sup>47</sup>.

Из алкалоидов группы хинина Молнар и Молнарова подробно изучили хинин, хинидин, цинхонин, цинхонидин, эухинин, аристохинин, гидрохинин, оптохин, эуцупин, вузин, хинотоксин и цинхотоксин в различных электролитах<sup>48</sup>. Авторы нашли, что на осциллографическую активность и поведение изученных алкалоидов боковая винильная группа хинуклидинового кольца не влияет. Однако на потенциал деполяризационного зубца алкалоида оказывает влияние характер заместителя при шестом атоме углерода хинолинового ядра, что наиболее заметно проявляется для щелочных растворов.

Среди алкалоидов, являющихся производными изохинолина, изучалось осциллополярографическое поведение эметина, *o*-метилпсихотрина и эметамина<sup>114</sup>. Оказалось, что по своим осциллополярографическим свойствам эти алкалоиды соответственно напоминают 1,2,3,4-тетрагидропапаверин, 3-4-дигидропапаверин и папаверин.

Метод осциллографической полярографии был применен для исследования другой группы физиологически активных соединений, относящихся к стероидам и гормонам. Так, Молнаром было изучено осциллополярографическое поведение некоторых 3- и 17-кетостероидов и их бетанилгидразонов<sup>115</sup>. Для стероидов в кислых спиртоводных растворах наблюдалась зависимость формы осциллографической кривой от заместителей при стероидном скелете<sup>116, 117</sup>.

Из витаминов наиболее подробно были изучены методом осциллополярографии витамины группы В<sup>118, 119</sup>. Плетиха<sup>118</sup> нашел, что тиамин в щелочных растворах полярографически и осциллографически ведет себя как соединения, имеющие в молекулах  $-\text{S}-$ ,  $\text{SH}-$ , и  $-\text{S}-\text{S}-$  группы. Сравнивая поведение тиамина и цистеина, Плетиха объяснил характер и природу зубцов на осциллограммах тиамина.

В последнее время осциллополярография нашла успешное применение для исследования строения нуклеиновых кислот. Не так давно Палечек<sup>120</sup> впервые обнаружил, что нуклеотиды, нуклеозиды и основания нуклеиновых кислот являются осциллополярографически активными веществами, и применил осциллографию для изучения дезоксирибонуклеиновой кислоты<sup>121</sup>. В растворах формиата аммония ДНК на кривых  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  дает анодные зубцы при том же потенциале, что и дезоксигуаниловая кислота. Отсюда Палечек сделал предположение, что в молекуле ДНК входит дезоксигуаниловая кислота. Для доказательства этого предположения автор кипятил в разбавленной соляной кислоте удалил аденин и гуанин из молекулы ДНК, и полученную при этом апуриновую кислоту изучил осциллополярографически в том же рас-

ТАБЛИЦА 4

Алкалоид	$K_{\text{ОН-}} (20^\circ)$ , мол <sup>-1</sup> сек <sup>-1</sup>	Энергия активации, ккал/моль
Атропин	$5,1 \cdot 10^{-3}$	13,4
Гоматропин	$2,7 \cdot 10^{-2}$	12,1
Скополамин	$1,7 \cdot 10^{-2}$	11,5
Кокайн	$3,7 \cdot 10^{-2}$	11,6

тврое формиата аммония. Оказалось, что апуриновая кислота осциллополярографически неактивна. Палечек также показал, что в молекуле денатурированной ДНК находится дезоксицитидиловая кислота, которая, однако, осциллографически себя проявляет лишь после денатурации ДНК кипячением в разбавленной соляной кислоте. Данные осциллографического исследования дезоксирибонуклеиновой кислоты позволили автору сделать выводы о расположении пуриновых колец гуанина и пиримидиновых колец цитозина в молекуле ДНК.

Подробное изложение результатов осциллографического исследования нуклеиновых кислот и их оснований можно найти в работах Палечека<sup>120-124</sup>.

Из соединений, относящихся к группе белков, осциллополярографически изучались гемоглобин, альбумин<sup>125, 126</sup>,  $\gamma$ -глобулин и фибриноген<sup>126</sup>. В последней работе автор проследил влияние термической денатурации белка на положение зубцов на кривых  $\frac{dE}{dt} = f(E)$ , а также денатурирующее действие формальдегида и перекиси водорода.

Емкостные эффекты, вызываемые на кривых  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  аминокис-

лотами и некоторыми пептидами, а также присутствие в их молекулах различных осциллополярографически активных группировок позволило проследить взаимосвязь между строением и физико-химическими свойствами этих веществ и их осциллополярографическими показателями<sup>127</sup>.

Как уже отмечалось выше, осциллографическая полярография может быть использована для изучения кинетики таких реакций, как кислотный и щелочной гидролиз, скорость которых относительно невелика.

Оказалось, что при помощи осциллографического (*i-E*)-метода возможно качественно охарактеризовать медленные изменения, происходящие в растворах проявляющих веществ при их стоянии на воздухе, выбрать оптимальные условия проявления<sup>128</sup>, а также установить, с каким из продуктов окисления проявляющего вещества в условиях цветного проявления реагируют цветные компоненты с образованием красителей<sup>129</sup>. Однако осциллографическая полярография дает возможность проследить и очень быстрые превращения, полупериод которых может меняться в пределах от трех секунд до нескольких сотых долей секунды.

В качестве примеров можно назвать реакции сочетания диазотированной сульфаниловой кислоты с сульфированным пиразолоном<sup>130</sup>, а также реакцию пировиноградной кислоты с аммиаком и гидролиз кумарина<sup>131</sup>.

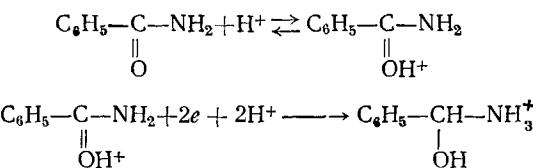
Осциллографическая полярография дает возможность рассчитать кинетические константы для случаев, когда деполяризатор образуется в результате химической реакции, предшествующей стадии перехода электронов. Так, Валента<sup>132</sup> при помощи осциллографической полярографии с треугольными импульсами напряжения изучил поведение формальдегида в буферных растворах. Автор нашел, что при малых скоростях изменения потенциала ток контролируется скоростью дегидратации формальдегида. С увеличением скорости поляризации электрода влияние кинетики гидратации формальдегида уменьшается, так что для средней области pH ток определяется концентрацией свободного альдегида, находящегося в равновесии с гидратированной формой.

Путем сравнения высоты катодного пика формальдегида с высотой пика иона таллия в тех же условиях была рассчитана равновесная концентрация негидратированной формы и значение константы дегидратации формальдегида. Аналогичное исследование поведения изомерных формилпиридинов и определение значений констант их гидратации по *i-f(E)* осциллографическим кривым провели Фольке и Валента<sup>133</sup>.

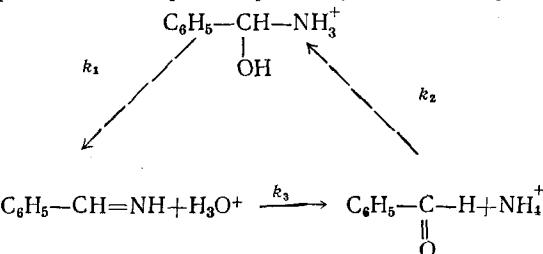
Применение осциллографической полярографии к изучению таких быстрых реакций, как, например, реакций протонирования органических соединений, было бы весьма интересным. Однако работы в этом направлении еще не проводились. Правда, в последнее время было показано, что «первые» осциллополярографические кривые<sup>134</sup>, а также, по-видимому, метод с висячей каплей ртути, могут быть использованы для изучения «поверхностных» кинетических токов.

При полярографическом изучении семи- и тиосемикарбазонов было показано, что при переходе от кислых растворов к растворам с более высокими значениями pH увеличивается степень кинетических ограничений, связанных с предварительным протонированием молекул карбонильных производных<sup>134</sup>. Эти закономерности, выведенные на основании результатов изучения семи- и тиосемикарбазонов по кривым ток — время при потенциале предельного тока, качественно были подтверждены их осциллополярографическим исследованием. Кислые растворы этих веществ дают на кривых  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  острые зубцы, форма которых соответствует диффузионному характеру процесса их восстановления. С увеличением pH раствора глубина таких зубцов уменьшается, а их форма постепенно приближается к L-образной, типичной для кинетического процесса. При добавлении в раствор 0,05% желатины зубцы на кривых  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  семи- и тиосемикарбазонов почти исчезают, что также подтверждает их кинетический характер<sup>134, 135</sup>.

Недавно Кальвода и Будников<sup>84, 85</sup> показали, что в условиях осциллополярографии бензамида восстанавливается при отрицательных значениях потенциала, тогда как полярографически он неактивен. Это восстановление можно отчетливо наблюдать при снятии осциллограмм с двумя капельными электродами. Кривые  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  кислых растворов с pH < 2,5 имеют два зубца кинетического характера, исчезающие при добавлении желатины. При восстановлении бензамида в кислых растворах первоначально образуется аминоспирт:



Такой аминоспирт в кислых растворах неустойчив и разлагается:



Имин бензальдегида в кислых растворах также неустойчив и разлагается, образуя бензальдегид. Два зубца на кривых  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  точно соответствуют восстановлению бензальдегида и его имина. При повышении температуры раствора и увеличении концентрации кислоты происходит углубление зубца бензальдегида, что свидетельствует об увеличении скорости распада имина бензальдегида и подтверждает приве-

денную схему. Аналогично бензамиду ведет себя никотинамид, только осциллополярограмма кислого раствора никотинамида содержит один зубец, соответствующий формилпиридину. Приведенная выше схема процесса восстановления бензамида справедлива не только для осциллополярографических условий, но и для условий обычного препаративного электролиза при контролируемом токе и согласуется с имеющимися в литературе данными.

\* \* \*

Изложенный выше фактический материал наглядно показывает те возможности, которые дает осциллографическая полярография для изучения органических соединений. Но осциллографическая полярография не является универсальным методом исследования, и было бы неправильно рассматривать этот метод как конкурирующий с классической полярографией. Скорее всего, эти методы взаимно дополняют друг друга.

Чтобы можно было использовать преимущества, которые дают оба метода в их взаимной комбинации, необходимо знать их возможности при решении задач органической химии. Возможности классической полярографии обсуждались не раз в литературе<sup>136-139</sup>.

Преимущества, которыми обладает осциллографическая полярография, как это следует из изложенного материала, состоят в том, что она дает нам возможность изучать явления, недоступные для изучения обычными полярографическими методами, например, образование артефактов, анализировать ряд соединений, которые в классической полярографии считаются неактивными, а также дает возможность получить информацию значительно быстрее.

Кроме того, метод осциллографической полярографии имеет значительно большую чувствительность и разрешающую способность, чем полярографический метод. Если в классической полярографии две волны можно наблюдать раздельно при условии, что их потенциалы полуволны отличаются не менее, чем на 200mV, то в осциллографии разница в потенциалах зубцов или пиков, которые можно еще отчетливо наблюдать, должна быть порядка 100mV, а в случае производных кривых  $\sim 40mV$ . Отметим, что развиваемая Нигматуллиным с сотрудниками<sup>140</sup> осциллографическая полярография с дробным дифференцированием обладает еще большей разрешающей способностью и, по-видимому, в будущем сможет сыграть большую роль в исследовании близких по структуре органических соединений.

Необходимо указать также и на те ограничения, которые имеет в настоящее время осциллографическая полярография при решении теоретических вопросов. Прежде всего, для получения количественных результатов необходимо учитывать состояние деполяризатора у поверхности электрода, что не всегда возможно вследствие многократной поляризации переменным током. Даже в случае одноциклических осциллограмм («первых кривых») этот фактор трудно учитывать, так как на вид кривой оказывает большое влияние постоянная составляющая тока, величина которой часто не принимается во внимание.

Теория осциллографических кривых также учитывает ряд факторов, влияющих на получаемые результаты. Однако осциллографическая полярография еще не имеет тех определенных закономерностей и простоты, которые дает нам классическая полярография. Ни колебания тока, влияющие на период капания ртути, ни периодические изменения поверхности электрода, приводящие к его вибрации, не усложняют общую картину электродного процесса в обычной полярографии.

Результаты, полученные при помощи осциллографического метода, в большинстве случаев описывают электродный процесс в первом при-

ближении, и сейчас еще, пожалуй, нельзя привести ни одного примера, где бы осциллографическая полярография применялась для количественного исследования механизма электрохимических реакций.

В случае кривых  $\frac{dE}{dt} = f(E)$  глубина зубца не прямо пропорциональна концентрации деполяризатора. Это, несомненно, осложняет количественное применение осциллографического метода. Взаимное влияние различных деполяризаторов, присутствующих одновременно в растворе, на форму зубцов осциллограммы также затрудняет количественные расчеты. Наконец, точность и воспроизводимость осциллографических кривых еще недостаточна для теоретических количественных исследований, чего нельзя сказать относительно классической полярографии. До настоящего времени осциллографическая полярография находилась в таком же состоянии, в каком находилась классическая полярография в 30-ые годы. Число соединений, изученных этим методом, также еще невелико.

В последнее время наблюдается быстрое развитие осциллографической полярографии. Налицо расширение основного фактического материала, получаемого при помощи осциллографического метода. Необходимо, однако, чтобы результаты исследований были обработаны и представлены так, как этого требует современное состояние физических и химических знаний. Как уже отмечалось, совершенно недостаточно ограничиваться только описанием экспериментальных данных. Сейчас уже есть условия для того, чтобы подойти вплотную к изучению электрохимических процессов методом осциллографической полярографии. Изучить природу и выяснить причину появления зубцов или пиков на осциллограммах, а по ним достаточно полно охарактеризовать электрохимический процесс — вот задачи, стоящие в настоящее время перед осциллографической полярографией<sup>8, 140</sup>.

Для того, чтобы можно было сравнить результаты, полученные при помощи осциллографического метода и классической полярографии, необходимо применять методы поляризации при низких частотах (одноциклические кривые). Большую услугу при расшифровке осциллографических кривых оказывает полярографический метод, в котором вместе с постоянным поляризующим напряжением подается переменное напряжение с постоянной и достаточной малой амплитудой. В ряде случаев было найдено хорошее совпадение результатов, полученных последним методом и  $\frac{dE}{dt}$ -методом, для поверхностно-активных соединений (некоторые спирты, наркотин, атропин, триптофан и т. д.).

Как было показано выше, для расшифровки осциллограмм необходимо также применять метод обычной полярографии с переключателем Калусека и полярографии на стационарном ртутном электроде. Весьма перспективно также применение осциллографической полярографии для доказательства образования промежуточных продуктов при электрохимическом синтезе органических соединений. В последнее время осциллографическая полярография с успехом применяется для изучения сложных биохимических объектов (аминокислоты, стероиды, алкалоиды и т. д.). Представляют в этом отношении определенный интерес попытки создать атлас осциллограмм для целей идентификации органических соединений, так как в некоторых случаях даже форма кривой может оказать помощь при анализе.

В настоящем обзоре не обсуждались возможности каждого метода осциллографической полярографии, не были рассмотрены преимущества методов, которые используют синусоидальное, пилообразное или треугольной формы напряжение, подаваемое на полярографическую ячей-

ку. Остались в стороне также вопросы, связанные с применением методов, которые изучают кривые зависимости  $i=f(t)$ ,  $E=f(t)$ ,  $\frac{dE}{dt}=f(t)$ .

Сочетание этих методов, несомненно, поможет значительно расширить наши представления о характере электрохимических процессов с участием органических соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. A. Matheson, N. Nichols, Trans. Am. Electrochem. Soc., **73**, 193 (1938).
2. J. Heyrovský, J. Forejt, Ztschr. Physik. Chem. (Leipzig), **193**, 77 (1943).
3. J. Heyrovský, J. Forejt, Oscillograficka polarografie, Praha, 1953.
4. G. W. C. Milner, The Principles and Applications of Polarography and other Electroanalytical Processes, Longmans, N. Y., 1957.
5. J. Heyrovský, R. Kalvoda, Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom, Berlin Verlag, 1960.
6. П. Делахей, Новые приборы и методы электрохимии, ИЛ, М, 1956.
7. R. Kalvoda, Chem. Listy, **54**, 1265 (1960).
8. R. Kalvoda, Oscillographic Polarography with alternating current, In Progress in Polarography, Interscience Publishers, N. Y., 1962, 2, стр. 450.
9. R. Kalvoda, Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom, в кн. Moderne chemische Methoden in der Klinik, под ред. M. Büchner, Veb G; Thieme, Leipzig, 1961, стр. 182.
10. L. Molnář, Кандидатская диссертация, Поляграф. ин-т, Прага, 1959.
11. Я. П. Гохштейн, Докт. диссертация, Ин-т электрохимии АН СССР, Москва, 1961.
12. Р. Ш. Нигматуллин, Канд. диссертация, КГУ, Казань, 1953.
13. R. Kalvoda, Ceskoslov. farm., **3**, 124 (1954).
14. R. Kalvoda, J. Zylka, Bull. of Narcotics, **9**, 41 (1957).
15. J. Heyrovský, Ceskoslov. farm., **2**, 403 (1953).
16. G. Dušinský, Там же, **4**, 400 (1955).
17. R. Kalvoda, Pharmazie, **11**, 101 (1956).
18. D. Kalab, Experientia, **17**, 275 (1960).
19. D. Kalab, Chem. Zvesti, **14**, 823 (1960).
20. J. Prokůš, F. Vorel, Chem. Zvesti, **14**, 818 (1960).
21. V. Jedlička, A. Pašek, Там же, **14**, 757 (1960).
22. G. C. Whinack, J. Electroanal. Chem., **2**, 110 (1961).
23. W. Kemula, Z. Kublik, Roczn. Chem., **32**, 941 (1958).
24. W. Kemula, Z. Kublik, Nature, **182**, 793 (1958).
25. J. Říha, The Hanging Mercury Drop in Polarography, In Progress in Polarography, Interscience Publishers, N. Y., 1962, 2, стр. 383.
26. Е. М. Скобец, В. И. Шаповал, Укр. хим. журн., **26**, 446 (1960).
27. Р. Кальвода, Труды 4-го Совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 205.
28. T. Kambara, Leybold polarograph. Ber., **2**, 59 (1954).
29. H. Madsuda, Ztschr. Elektrochem., **60**, 617 (1956).
30. K. Micka, Ztschr. physik. Chem. (Leipzig), **206**, 345 (1957).
31. K. Micka, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **24**, 3708 (1959).
32. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иоффе, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, МГУ, 1952 г.
33. Б. Б. Дамаскин, Усп. химии, **30**, 220 (1961).
34. J. Heyrovský, Proceedings Internat. Congr. Cambridge, 1959, Pergamon Press, London, 1960, I, 1.
35. K. Micka, Chem. Zvesti, **14**, 829 (1960).
36. J. Vogel, Там же, **8**, 897 (1954).
37. A. Ševčík, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **13**, 349 (1948).
38. J. E. B. Randles, Trans. Faraday Soc., **44**, 322 (1948).
39. Я. П. Гохштейн, ДАН, **126**, 598 (1959).
40. J. W. Loveland, R. J. Elving, J. Phys. Chem., **56**, 250 (1952).
41. Дж. Семерано, Е. Вианелло, Доклады иностранных ученых (допол. сборник). VIII Менделеевский съезд, Москва, 1959.
42. P. Valenta, Ztschr. Physik. Chem. (Leipzig), Sonderh., **1958**, 46.
43. K. Habesberger, L. Zylka, Cs. Farm., **5**, 264 (1956).
44. V. Parrak, Pharmazie, **11**, 205 (1956).
45. V. Parrak, Cs. Farm., **4**, 180, 337, 504 (1955).
46. V. Parrak, Cs. Farm., **5**, 84 (1956).
47. L. Molnář, K. Molnárová, Chem. Zvesti, **12**, 287 (1958).
48. L. Molnář, K. Molnárová, Там же, **11**, 259 (1957).
49. L. Molnář, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **9**, 273 (1956).
50. D. Kalab, Pharmazie, **11**, 265 (1956).

51. J. Heyrovský, F. Sorm, J. Foreit, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **12**, 11 (1947).
52. M. Matiaš, Там же, **16/17**, 496 (1951/1952).
53. J. W. Loveland, P. J. Elving, J. Phys. Chem., **56**, 935 (1952).
54. J. W. Loveland, P. J. Elving, Там же, **56**, 941 (1952).
55. J. W. Loveland, P. J. Elving, Там же, **56**, 945 (1952).
56. R. Kalvoda, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **25**, 3071 (1960).
57. B. M. Гороховский, В. И. Гороховская, Р. Ш. Нигматуллин, Теория и практика полярографического анализа, Изд. АН Молд. ССР, Кишинев, 1962, стр. 63.
58. B. M. Гороховский, А. М. Галимова, Материалы второго совещания по полярографии, Казань, 1962, стр. 35.
59. J. Heyrovský, Z. Elektrochem., **59**, 802 (1955).
60. P. Zuman, Замечание к статье, см.<sup>8</sup>.
61. F. Cappellina, L. Pederzini, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **25**, 3344 (1960).
62. M. Shinagawa, H. Imai, H. Nezu, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 445 (1961).
63. M. Heyrovský, Chem. Zvesti, **14**, 834 (1960).
64. J. Heyrovský, Techn. praca, **6**, 603 (1954).
65. Sh. Usami, Japan Analyst, **10**, 773 (1961).
66. M. Kalousek, Collect. Czechoslov. Chem. Commun., **13**, 105 (1948).
67. M. Kalousek, M. Ralek, Там же, **19**, 1099 (1954).
68. M. Heyrovský, Там же, **26**, 3164 (1961).
69. R. Kalvoda, J. Macki, Chem. Listy, **49**, 1565 (1955).
70. L. Molnar, E. Biro, Chem. Zvesti, **14**, 849 (1960).
71. H. Woggon, D. Spranger, Там же, **16**, 250 (1962).
72. Я. П. Стадинь, Полярография органических нитросоединений, Изд. АН Латв. ССР, Рига, 1961.
73. J. Volke, Chem. Zvesti, **14**, 87 (1960).
74. J. Holubek, J. Volke, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **25**, 3286 (1960).
75. Г. К. Будников, Ю. П. Китаев, ЖХХ, **32**, 358 (1962).
76. C. Olson, H. J. Lee, R. Odams, Electroanal. Chem., **2**, 396 (1961).
77. M. Proskurnin, A. Frumkin, Trans. Faraday Soc., **31**, 110 (1935).
78. A. N. Frumkin, B. V. Damaskin, J. Electroanalyt. Chem., **3**, 36 (1962).
79. Б. С. Цфасман, Электронные полярографы, Металлургиздат, 1960.
80. T. Arai, Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 184 (1959).
81. T. Arai, T. Oguri, Там же, **33**, 1018 (1960).
82. R. Kalvoda, Chem. Zvesti, **16**, 330 (1962).
83. P. Valenta, Proceedings Intern. Congr. Cambridge, 1959, Pergamon Press, London, 1960, **2**, 1004.
84. R. Kalvoda, G. Budnikov, Abh. dtsch. Akad. Wiss., Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol., **1964**, № 1, 459.
85. R. Kalvoda, G. Budnikov, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **28**, 838 (1963).
86. J. Heyrovský, Anal. Chim. Acta, **8**, 283 (1953).
87. F. Petru, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **12**, 620 (1947).
88. A. Ryvolova, Chem. Listy, **51**, 1201 (1957).
89. T. Santavy, Ztschr. physik. Chem., Sonderh., **1958**, 210.
90. E. T. Bartel, Z. R. Grabowski, Proc. Polar. Conference, Warsaw, **1956**, 323.
91. R. Pleticha, Chem. Listy, **47**, 43 (1953).
92. M. Heyrovský, Chem. Zvesti, **16**, 338 (1962).
93. G. Dusinský, Там же, **16**, 358 (1962).
94. B. Nygård, Там же, **16**, 320 (1962).
95. H. Sohr, Там же, **16**, 316 (1962).
96. T. Damokos, Там же, **16**, 325 (1962).
97. G. Horn, Там же, **16**, 348 (1962).
98. G. Berg, Там же, **16**, 342 (1962).
99. J. Volke, Chem. Listy, **51**, 414 (1957).
100. J. Volke, V. Volkova, Там же, **48**, 1031 (1954).
101. J. Volke, R. Kubiček, F. Santavy, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **25**, 1510 (1960).
102. J. Volke, Там же, **23**, 1486 (1958).
103. J. Volke, R. Kubiček, F. Santavy, там же, **25**, 871 (1960).
104. J. Holubek, J. Volke, Там же, **25**, 3292 (1960).
105. R. Kalvoda, Pharmazie, **11**, 101 (1956).
106. O. Hrdy, Z. Jung, Českoslov. farm., **3**, 194 (1954).
107. P. Zuman, Ztschr. physik. Chem. Sonderh., **1958**, 243.
108. P. Zuman, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **25**, 3245 (1960).
109. B. И. Гороховская, Материалы второго совещания по полярографии, Казань, 1962, стр. 36.
110. G. Dušinský, Chem. Zvesti, **14**, 764 (1960).
111. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, ИЛ, М, 1959.
112. K. Molnar, L. Molnárova, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **18**, 93 (1959).

113. G. Dušinsky, Českoslov. farm., **4**, 400 (1955).  
114. M. Maturova, Chem. Zvesti, **16**, 375 (1962).  
115. L. Molnar, Там же, **8**, 912 (1954).  
116. V. Morávek, Naturwiss., **45**, 571 (1958).  
117. V. Morávek, Chem. Zvesti, **14**, 774 (1960).  
118. R. Pleticha, Chem. Listy, **47**, 806 (1953).  
119. J. Heyrovský, Anal. Chim. Acta, **12**, 600 (1955).  
120. E. Paleček, Naturwiss., **45**, 186 (1958).  
121. E. Paleček, Nature, **188**, 656 (1960).  
122. E. Paleček, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **25**, 2283 (1960).  
123. E. Paleček, Chem. Zvesti, **14**, 798 (1960).  
124. E. Paleček, B. Iapík, Там же, **16**, 406 (1962).  
125. L. Waltschewa, Там же, **16**, 395 (1962).  
126. O. Mach, Там же, **16**, 403 (1962).  
127. D. Kalab, Там же, **16**, 399 (1962).  
128. Н. М. Кузовенко, В. М. Гороховский, Материалы второго совещания по полярографии, Казань, 1962, стр. 75.  
129. Г. П. Сеников, Там же, стр. 116.  
130. F. C. Snowden, H. T. Page, Analyt. Chem., **22**, 969 (1950); **24**, 1152 (1952).  
131. H. W. Nürnberg, Angew. Chem., **72**, 433 (1960).  
132. P. Valenta, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **25**, 853 (1960).  
133. J. Volke, P. Valenta, Там же, **25**, 1580 (1960).  
134. Ю. П. Китаев, Г. К. Будников, ЖОХ, **33**, 1396 (1963).  
135. Ю. П. Китаев, Г. К. Будников, И. М. Скребкова, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 244.  
136. P. Zumal, Contrib. teor. sperim. polarogr. 5, Suppl. Ric. Sci., **30**, 229 (1960).  
137. P. J. Elving, Там же, стр. 205.  
138. G. Semegalo, Там же, стр. 777.  
139. Ю. П. Китаев, Г. К. Будников, Усп. химии, **31**, 785 (1962).  
140. Р. Ш. Нигматуллин, А. И. Мирошников, Материалы второго совещания по полярографии, Казань, 1962, стр. 101.

Химический ин-т им. А. Е. Арбузова  
АН СССР