

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat. Fiz. Chem. UMCS
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Jerzy MATYSIK

**Oscylopolarograficzne badania własności kompleksów metali
z wielofenolami**

**Осциллополярографические исследования свойств комплексов
металлов с полифенолами**

**Oszillographische Untersuchungen der Eigenschaften von Komplexen
der Metalle mit Polyphenolen**

Nieorganiczna analiza oscylopolarograficzna ma dość ograniczony zakres w środowiskach alkalicznych, gdyż na skutek wytrącania nierozpuszczalnych produktów hydrolizy szereg metali wykazuje zbyt małe stężenie jonów w roztworze. Temu niekorzystnemu zjawisku można w wielu przypadkach przeciwdziałać, dodając do roztworu czynników kompleksujących, które tworzyłyby połączenia o dostatecznie dużej — w porównaniu ze stałą hydrolizy — stałej trwałości, a zarazem redukowałyby się w odpowiednim zakresie potencjałów. Między innymi stosowane były w tym celu połączenia o konfiguracji o-dwufenoli, tworzące, jak wiadomo, łatwo związki typu chelatowego z wieloma jonami.

W niniejszej pracy, będącej kontynuacją badań nad tym tematem, przedstawiono oscylopolarograficzne zachowanie kilku dalszych jonów wobec pirokatechiny.

APARATURA I ODCZYNNIKI

W pracy użyty był oscylopolarograf typu Polaroscope P-576, elektroda kroplowa o czasie kroplenia $t = 2,5$ sek., nie regulowanym. Wartość natężenia przykładanego prądu zmiennego wynosiła zwykle 0,15 mA. Po-

miary przeprowadzono w naczynkach otwartych, bez usuwania tlenu z roztworu. Często stosowany niewielki dodatek SO_3^- zapobiegał zbyt szybkiemu rozkładowi pirokatechiny.

Roztwór podstawowy stanowił z reguły bufor $2n \text{NH}_4\text{NO}_3\text{—NH}_4\text{OH}$ o $\text{pH} = 8,3$ (AWA), chociaż można było stosować z powodzeniem inne bufony słabo alkaliczne, jak na przykład: $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{—NH}_4\text{OH}$ (ANA), $\text{CH}_3\text{COONH}_4\text{—NH}_4\text{OH}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—NH}_4\text{OH}$. Oscylogram czystego roztworu AWA ukazuje ryc. 1, XXV.

Stosowano sole o czystości cz. d. a. i pirokatechinę produkcji radzieckiej, czystą rekrytalizowaną. Stężenie pirokatechiny w roztworze wynosiło najczęściej 10^{-3} M.

Substancje wprowadzano do roztworu w naczynkach pomiarowych bezpośrednio przed wykonaniem pomiaru w ilościach pozwalających na otrzymanie najlepszych obrazów. Krzywe fotografowano w końcowej fazie czasu trwania kropli.

WYNIKI I DYSKUSJA

Połączenia powstające pomiędzy jonami niektórych metali a związkami organicznymi, zawierającymi w drobinie ugrupowanie o-dwufenoli (zwanymi dalej ODH), mogą powodować na krzywych powstanie wcięć oscylopolarograficznych w roztworach, w których metale te zwykle wcięć nie tworzą. Wcięcia te wykazują szereg ciekawych właściwości: charakteryzują się np. nietypową dla procesów dyfuzyjnych zależnością od stężenia i temperatury, powstają czasami przy nienormalnie niskiej koncentracji Me-ODH, zaś na polarogramach brakuje zwykle odpowiadających wcięciom fal. Szerzej zjawiska te omówione zostały w pracach poprzednich [1, 2, 3, 4].

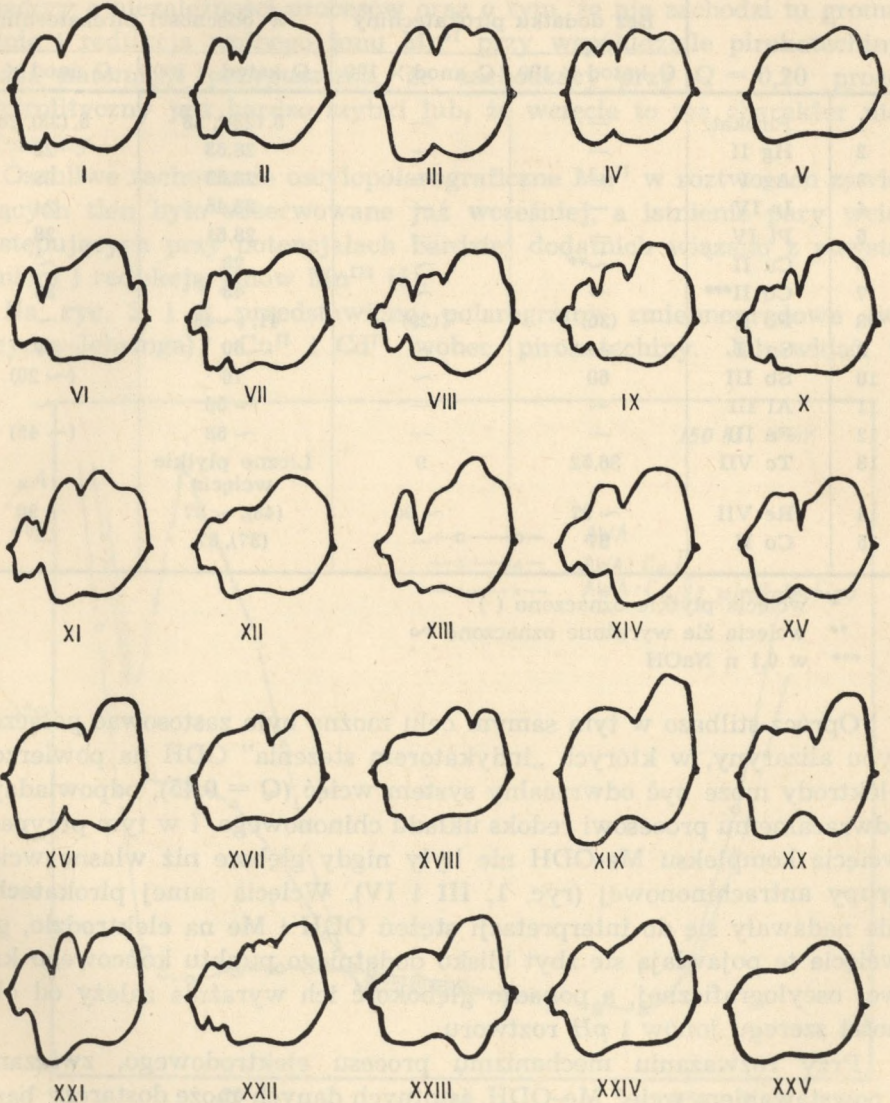
Nowe światło na charakter procesu elektrodowego może rzucić pomiar, podczas którego w miejsce pirokatechiny zastosujemy stilbazo* jako czynnik kompleksujący. Połączenie to posiada w swym składzie grupy azowe, tworzące w omawianych warunkach układ wcięć (Q katod. = 0,38, Q anod. = 0,29, ryc. 1, I), odpowiadający elektrodowemu procesowi

$$\text{azo} = \overset{+2e}{\rightleftharpoons} \text{hydrazo-}; \text{ wcięcia te mogą być miernikiem stężenia substancji na powierzchni elektrody. Na przykładach } \text{Cu}^{++}, \text{UO}_2^{++}, \text{MoO}^{--}$$

(odpowiadające im wcięcia Me-stilbazo nie kolidowały z własnymi wcięciami stilbazo) stwierdzono, że głębokość wcięć Me-stilbazo, nawet przy wielkim nadmiarze partnera nieorganicznego, nie była większa niż głębokość wcięć dwuazowych samego stilbazo (ryc. 1, II). Wynika stąd, że ilość

* Kwas 4,4'-dwo (3,4-dwuhydroksyfenyloazo)-stilbeno-2,2'-dwusulfonowy.

ODH obecnego na powierzchni elektrody ściśle określa i ogranicza ilość Me ulegającego procesowi elektrodowemu w ten sposób, że ilość ta nie może być większa od ilości ODH. Wydaje się prawdopodobna teza, że w pojedynczym cyklu jedna cząsteczka z układem ODH może umożliwić reakcję elektrodową najwyżej jednemu jonowi metalu. Na tej podstawie staje się również jasne, dlaczego nawet przy dużym stężeniu Me, krzywe oscylograficzne nie są ucinane w miejscu wcięć odpowiadających procesowi elektrodowemu oraz, dlaczego głębokość wcięcia zależy zarówno



Ryc. 1

od stężenia jonu metalu, jak i ODH. Stosowanie znacznego nadmiaru ODH w roztworze nie prowadzi do nieograniczonego pogłębiania wcięć, lecz przeciwnie, do pogorszenia obrazu na skutek zablokowania powierzchni elektrody. Dodać także należy, że prawdopodobnie wskutek niejednakowej adsorpcji różnych ODH na rtęci, głębokość wcięć Me-ODH, mimo jednakowych stężeń w roztworze, bywa różna.

Tabela 1

		Bez dodatku pirokatechiny		W obecności pirokatechiny	
		Q katod \times 100	Q anod \times 100	Q katod \times 100	Q anod \times 100
1	Pirokat.	—	—	5, (23)*, 28	5, (23), 28
2	Hg II	—	—	28,53	28
3	Ag I	—	—	28,53	28
4	Ir IV	—	—	28,45	24
5	Pt IV	—	—	28,51	28
6	Cu II	~**	~	28	~
7	Cd II***	~	~	43	38
8	Pb II	(30)	(29)	41, (~48)	~
9	Sn II	~	~	60	39
10	Sb III	60	~	76	(~ 20)
11	Al III	—	—	~ 56	~
12	Fe III	—	—	~ 58	(~ 45)
13	Tc VII	36,52	9	Liczne płytkie wcięcia	
14	Re VII	~ 97	~ 90	(48), ~ 97	~ 90
15	Co II	87	—	(37), 87	—

* wcięcia płytkie oznaczono ()

** wcięcia źle wyrażone oznaczono ~

*** w 0,1 n NaOH

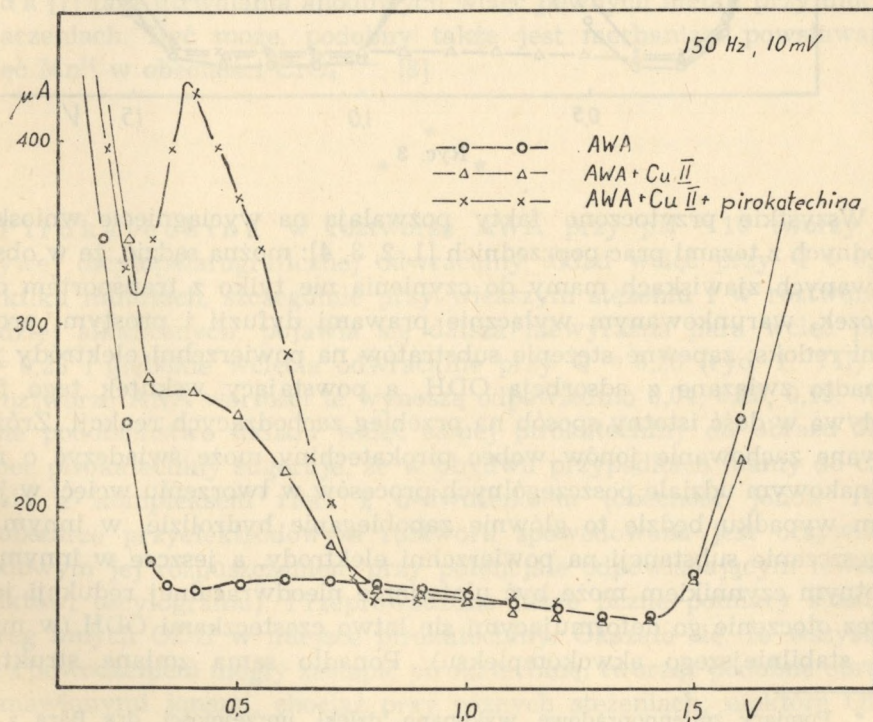
Oprócz stilbazo w tym samym celu można było zastosować połączenia typu alizaryny, w których „indykatorem stężenia” ODH na powierzchni elektrody może być odwracalny system wcięć ($Q = 0,45$), odpowiadający odwracalnemu procesowi redoks układu chinonowego. I w tym przypadku wcięcia kompleksu Me-ODH nie były nigdy głębsze niż własne wcięcia grupy antrachinonowej (ryc. 1, III i IV). Wcięcia samej pirokatechiny nie nadawały się do interpretacji stężeń ODH i Me na elektrodzie, gdyż wcięcia te pojawiają się zbyt blisko dodatniego punktu końcowego krzywej oscylograficznej, a ponadto głębokość ich wyraźnie zależy od obecności szeregu jonów i pH roztworu.

Przy rozważaniu mechanizmu procesu elektrodowego, związanego z powstawianiem wcięć Me-ODH, istotnych danych może dostarczyć bardzo charakterystyczne zachowanie Mn^{II} (ryc. 1, V i VI). Jony te w ANA tworzą

na krzywej wcięcie katodowe przy $Q = 0,90$ i wtórne płaskie przeięcie w środkowej części gałęzi anodowej. Przy ograniczeniu polaryzacji dodatniej wcięcie $Q = 0,90$ staje się stopniowo coraz płytsze, zaś przy ograniczeniu polaryzacji ujemnej anodowe przeięcie natychmiast zanika. Wobec pirokatechiny pojawia się na krzywej drugie wcięcie katodowe przy $Q = 0,20$, znacznie głębsze od poprzedniego, oraz płytkie wcięcie anodowe przy $Q = 0,22$, przy czym oba powstają niezależnie od wcięcia $Q = 0,90$ i nie wpływają na jego głębokość. To interesujące zjawisko świadczy o niezależności procesów oraz o tym, że nie zachodzi tu gromadzenie i redukcja wolnego jonu Mn^{II} przy współdziałaniu pirokatechiny; można natomiast przypuszczać, że zachodzący przy $Q = 0,20$ proces elektrolityczny jest bardzo szybki lub, że wcięcie to ma charakter niedyfuzyjny.

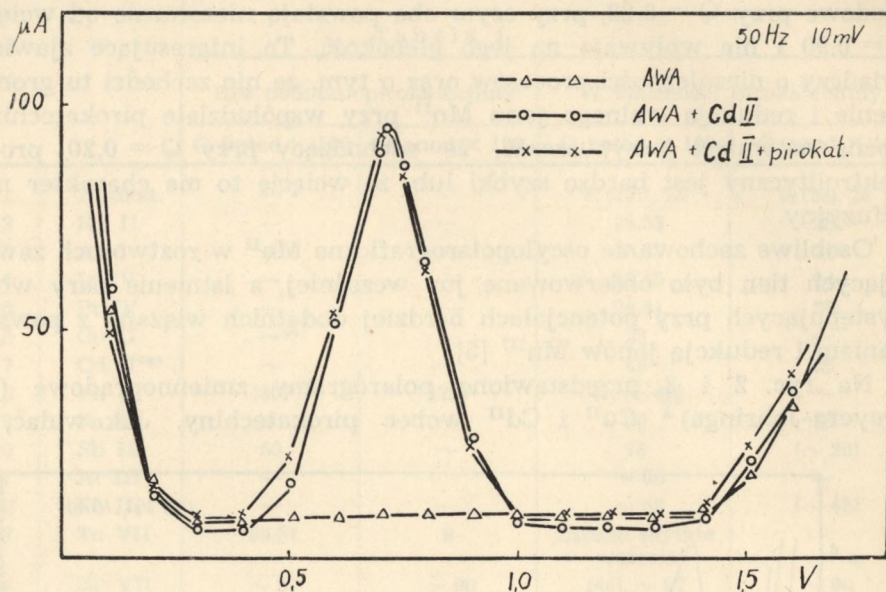
Osobliwe zachowanie oscylopolarograficzne Mn^{II} w roztworach zawierających tlen było obserwowane już wcześniej, a istnienie pary wcięć występujących przy potencjałach bardziej dodatnich wiązano z powstawaniem i redukcją jonów Mn^{III} [5].

Na ryc. 2 i 3 przedstawiono polarogramy zmiennoprądowe (wg Breyera-Jehringa)* Cu^{II} i Cd^{II} wobec pirokatechiny. Jak widać, ta



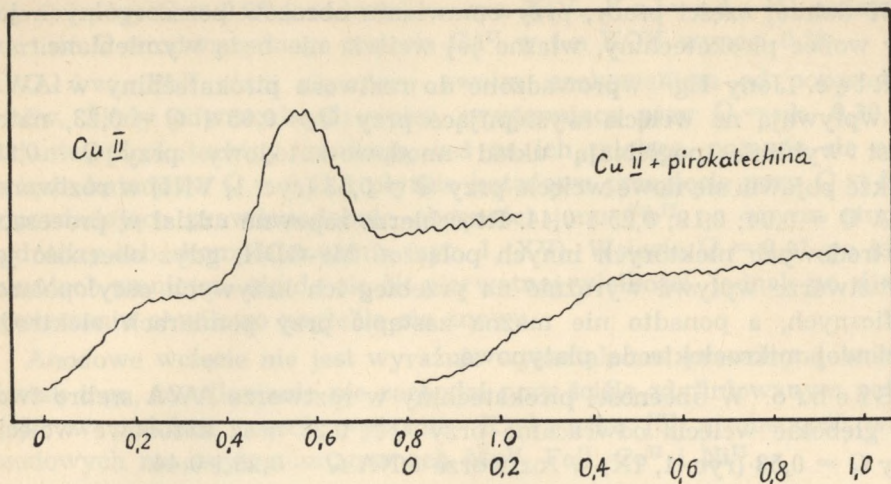
Ryc. 2

ostatnia nie wpływa wyraźnie na krzywą kadmu, natomiast w przypadku miedzi powoduje powstawanie wyraźnego pikę odpowiadającego procesowi (redoks lub adsorbcyjnemu). Na klasycznym polarogramie (ryc. 4) obecność pirokatechiny tłumi maksimum i nieco zmniejsza wysokość fal Cu^{II} . Stężenie miedzi w roztworze musi być tu wielokrotnie wyższe niż odpowiednie stężenie dla celów oscylopolarograficznych.



Wszystkie przytoczone fakty pozwalają na wyciągnięcie wniosków zgodnych z tezami prac poprzednich [1, 2, 3, 4]: można sądzić, że w obserwowanych zjawiskach mamy do czynienia nie tylko z transportem cząsteczek, warunkowanym wyłącznie prawami dyfuzji i prostymi procesami redoks; zapewne stężenie substratów na powierzchni elektrody jest ponadto związane z adsorbcją ODH, a powstający wskutek tego film wpływa w dość istotny sposób na przebieg zachodzących reakcji. Zróżnicowane zachowanie jonów wobec pirokatechiny może świadczyć o niejednakowym udziale poszczególnych procesów w tworzeniu wcięć: w jednym wypadku będzie to głównie zapobieganie hydrolizie, w innym — zagęszczanie substancji na powierzchni elektrody, a jeszcze w innym — istotnym czynnikiem może być ułatwienie nieodwracalnej redukcji jonu przez otoczenie go deformującymi się łatwo cząsteczkami ODH (w miejsce stabilniejszego akwokompleksu). Ponadto sama zmiana struktury

* Pomiary zmiennoprądowe wykonano dzięki uprzejmości dra Bära z TU w Dreźnie.



Ryc. 4

warstwy przyelektrodowej przez substancje powierzchniowo czynne wywierać może znaczne efekty na kinetykę procesów elektrodowych.

Zjawiskami adsorpcji kompleksów na elektrodzie tłumaczy K a l - v o d a [7] fakt utrwalania anodowych wcięć pewnych metali przy mikrooznaczeniach. Być może, podobny także jest mechanizm powstawania wcięć Mn^{II} w obecności CrO_4^{--} . [8]

*
* *

Pirokatechina w roztworze AWA przy $\text{pH} = 10$ tworzy na krzywej oscylopolarograficznej odwracalny układ wcięć przy $Q = 0,05$. Po kilku minutach, szczególnie przy większym stężeniu i w roztworach bardziej alkalicznych, pojawia się dalsza niewyraźna para wcięć przy $Q = 0,23$ i głębokie wcięcia odwracalne przy $Q = 0,28$ (ryc. 1, VII) — w roztworze ANA wartości te wynoszą odpowiednio 0,04, 0,25, 0,19. Wyraźne podobieństwo układu wcięć samej pirokatechiny do obrazu Hg^{II} wobec pirokatechiny sugeruje, że w obydwu przypadkach mamy do czynienia z kompleksem rtęci z o-dwufenolem (obecność jonów rtęci w obszarze przyelektrodowym roztworu spowodowana jest oczywiście anodowym jej rozpuszczaniem przy potencjale odpowiadającym lewemu punktowi oscylogramu). Przeprowadzono także liczne pomiary stosując szereg innych ODH w miejsce pirokatechiny. Okazało się, że wszystkie one z powodzeniem mogły zastąpić pirokatechinę, tworząc podobne obrazy z omawianymi jonami, chociaż przy różnych stężeniach; niektóre ODH były wyraźnie odporniejsze na utlenianie niż pirokatechina.

W dalszej części pracy, przy omawianiu obrazów poszczególnych jonów wobec pirokatechiny, własne jej wcięcia nie będą wymieniane.

R t ę ć. Jony Hg^{II} wprowadzone do roztworu pirokatechiny w AWA nie wpływają na wcięcia występujące przy $Q = 0,05$ i $Q = 0,23$, natomiast wybitnie pogłębiają układ anodowo-katodowy przy $Q = 0,28$, a także pojawia się nowe wcięcie przy $Q = 0,53$ (ryc. 1, VIII) w roztworze ANA $Q = 0,04; 0,19; 0,25$ i $0,44$. Rtęć bierze zapewne udział w procesach elektrodowych niektórych innych połączeń Me-ODH, gdyż obecność jej w roztworze wpływa wyraźnie na przebieg ich krzywych oscylopolarograficznych, a ponadto nie można zastąpić przy pomiarach elektrody rtęciowej mikroelektrodą platynową.

S r e b r o. W obecności pirokatechiny w roztworze AWA srebro tworzy głębokie wcięcia odwracalne przy $Q = 0,28$ oraz katodowe wcięcia przy $Q = 0,53$ (ryc. 1, IX) w roztworze ANA $Q = 0,25$ i $0,44$.

I r y d. Oscylopolarograficzny obraz Ir^{IV} w roztworze AWA wobec pirokatechiny charakteryzuje się głębokim wcięciem katodowym $Q = 0,44$ i płytszymi wcięciami leżącymi przy potencjałach zbliżonych do wcięcia rtęci (ryc. 1, X).

P l a t y n a wobec pirokatechiny charakteryzuje się odwracalnymi wcięciami $Q = 0,28$ i katodowym $Q = 0,51$ (ryc. 1, XI). Oscylogramy Ag, Ir i Pt wykazują wyraźne podobieństwo do obrazów rtęci; pozwala to przypuszczać, że jony te są wypierane z kompleksów pirokatechinowych przez mniej szlachetną rtęć. Jony Hg, Ag, Ir i Pt w roztworach AWA i ANA nie zawierających ODH nie tworzą żadnych wcięć.

M i e d ź. Na oscylopolarogramach tego pierwiastka w ANA widoczne są na dodatnich obszarach krzywej wcięcia płytkie i źle zdefiniowane, nawet przy znacznych stężeniach Cu^{II} (ryc. 1, XII). W obecności pirokatechiny już przy stężeniu miedzi $o = 10^{-5}$ pojawia się natychmiast głębokie wcięcie katodowe (ryc. 1, XIII). Położenie tego wcięcia wahać się może w wąskim zakresie Q wzależności od użytego ODH i roztworu podstawowego. Wobec pirokatechiny wartość ta wynosi w roztworze AWA $0,28$; w ANA $0,22$; w $\text{CH}_3\text{COONH}_4\text{-NH}_4\text{OH}$ $0,26$; w $0,1$ n NaOH $0,28$. Jeżeli roztworem podstawowym będzie AWA, a zmieniać będziemy kolejno różne ODH, wówczas otrzymamy następujące wartości Q : adrenalina — $0,28$; hematoksylna — $0,29$; kwercytyna — $0,30$; czerwień pirogallolowa — $0,31$; 2,3-dwuhydroksynaftalen — $0,33$; stilbazo — $0,33$; alizaryna — $0,34$ itd.

K a d m. Pirokatechyna nie wpływa wyraźnie na obrazy Cd^{II} otrzymywane w roztworze AWA. W $0,1\text{--}1$ n NaOH wcięcia kadmu nieomal zanikają, jednak po dodaniu pirokatechiny (i Na_2SO_3 celem zapobieżenia szybkiemu rozkładowi ODH) pojawiają się znowu przy $Q = 0,43$ (kato-

dowe) i przy $Q = 0,38$ (anodowe) — ryc. XIV. K a l v o d a [5] podaje, iż wartość $Q =$ odwracalnego wcięcia Cd^{II} w 1 n KOH wynosi 0,38.

O ł ó w. Pb^{II} różni się nieco swoim zachowaniem od pozostałych jonów. Ślady odwracalnych wcięć, występujące przy $Q =$ ok. 0,30, po dodaniu pirokatechiny zanikają, zaś na ich miejsce pojawia się ostre wcięcie katodowe $Q = 0,41$ i płytkie katodowe przegięcie przy $Q = 0,48$, odpowiadające prawdopodobnie obecności jonu Pb^{II} na innym stopniu hydrolizy lub skompleksowania (ryc. 1, XV). Wcięcie $Q = 0,41$ po kilku minutach zmniejsza się do ok. $\frac{1}{4}$ pierwotnej wielkości, jednak po silnym zamieszaniu chwilowo pogłębia się znowu.

Anodowe wcięcie nie jest wyraźnie wykształcone, prawdopodobnie na skutek tego, że utlenianie nie zachodzi przy ściśle zdefiniowanym potencjale; w podobny sposób wyjaśnia K a l v o d a [5] nieobecność wcięć anodowych na oscylopolarogramach Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} i Ni^{II} .

C y n a. Ślady wcięć występujące na oscylopolarogramach cyny (II) są znacznie pogłębiane dodatkiem pirokatechiny. Wartości Q wynoszą odpowiednio: katodowego 0,60 i anodowego 0,39 (ryc. 1, XVI), zaś w roztworze ANA 0,50 i 0,35.

A n t y m o n. Po wprowadzeniu pirokatechiny do roztworu soli Sb^{III} w AWA jego wcięcie katodowe przesuwają się z $Q = 0,60$ do $Q = 0,76$ oraz pogłębia się nieco wcięcie anodowe przy $Q = 0,20$ (ryc. 1, XVII i XVIII). Obraz uzależniony jest silnie od stężeń, zakresu polaryzacji i fazy kropli; roztwory antymonu i cyny winny być przyrządzane bezpośrednio przed pomiarem.

G l i n (ryc. 1, XIX). W większym stężeniu sole glinu powodują powstanie tępego wcięcia katodowego ($Q = 0,56$) na oscylogramach roztworów zawierających pirokatechinę, a ponadto powstaje nie zdefiniowane przegięcie na gałęzi anodowej. Podwyższenie katodowej części krzywej przy potencjałach bardziej ujemnych niż potencjał wcięcia świadczy, że na powierzchni elektrody zachodzą zapewne procesy adsorpcji (zmniejszenie pojemności warstwy podwójnej). Ślady Al^{III} w roztworach innych jonów i pirokatechiny często polepszają ich obrazy oscylograficzne; glin w większym stężeniu wykazuje działanie tłumiące wcięcia, zapewne na skutek blokowania powierzchni elektrody produktami hydrolizy.

Ż e l a z o. Roztwory Fe^{+3} wobec pirokatechiny posiadają barwę brudną, czerwoną lub fioletową, w zależności od składu i pH roztworu oraz stężeń substratów. Odpowiednio zmienia się również obraz oscylograficzny: na ekranie obserwujemy od 1 do 3 wcięć katodowych i ewentualnie 1 płytkie wcięcie anodowe.

W roztworze bardziej alkalicznym powstaje dosyć wyraźne wcięcie na gałęzi katodowej przy $Q = 0,60$ (ryc. 1, XX).

T e c h n e t. Obraz wcięć TcO_4^- (wcięcia: $Q = 0,36$ i $0,52$ katodowe oraz $0,09$ anodowe w roztworze 1 m mol) zostaje przez dodanie pirokatechiny wyraźnie zniekształcony (ryc. 1, XXI i XXII).

R e n. Wcięcie ReO_4^- w roztworze AWA ma wartość $Q = 0,97$ (w ANA $Q = 0,86$). Wobec pirokatechiny powstaje ponadto płytkie wcięcie przy $Q = 0,48$, w ANA przy $Q = 0,40$ (ryc. 1, XXIII).

K o b a l t. Po dodaniu pirokatechiny do roztworów soli Co^{II} obok własnego wcięcia kobaltu ($Q = 0,87$) pojawia się na krzywej płytke wcięcie katodowe przy $Q = 0,37$ (ryc. 1, XXIV).

Pirokatechyna polepsza także obrazy jonów Ge^{II} , Mo^{IV} , Cr^{VI} otrzymywane w środowiskach kwaśnych.

Łącznie z pracami [1, 2, 3, 4], zbadano oscylograficznie zachowanie się znacznej większości pierwiastków chemicznych wobec ODH. Pierwiastki aktywne w tych warunkach nie stanowią jakiejś zwartej grupy w układzie okresowym (ryc. 5), są to natomiast przede wszystkim metale ciężkie, tworzące jony na kilku stopniach utlenienia, łatwo łączące się w związki kompleksowe i łatwo ulegające hydrolizie. Partnerem orga-

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	A
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	X
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U												

Ryc. 5

Uwaga: Wielkość kropek wyraża szacunkową zdolność do tworzenia wcięć oscylograficznych wobec pirokatechiny.

nicznym musiało być zawsze połączenie zawierające w drobinie dwie grupy hydroksylowe w położeniu orto przy pierścieniu aromatycznym; związki takie ułatwiają prawdopodobnie wymianę ładunków między elektrodą a jonem centralnym, tworzą z omawianymi metalami kompleksy dostatecznie silne aby zapobiec hydrolizie i redukujące się w dostępnym zakresie potencjałów, a wreszcie wykazujące odpowiednie własności adsorbcyjne.

W czasie prób praktycznego zastosowania ODH w analizie oscylograficznej okazało się, że z łatwością można stwierdzić np. obecność bardzo niewielkich ilości Cu w stopach lekkich, w ściekach fabrycznych (FSC), w popiele tytoniowym, w apatyce, w ceruloplazminie. W prepa-

racie farmaceutycznym „Vitalalu” wykryto rutynę, stwierdzono obecność adrenaliny w jej zastrzykach, kwasu gallusowego w galasówkach, a ponadto można było ustalić bezpośrednio obecność pirokatechiny obok innych substancji wywołujących w odpowiednich wywoływaczach fotograficznych.

Przytoczone fakty pozwalają sądzić, że stosowanie ODH w oscylografii stanowi nie tylko nowy przyczynek do poznania procesów elektrodowych, ale może także znaleźć zastosowanie w praktyce analitycznej jako wygodny czynnik zwiększający czułość i selektywność oznaczeń oraz polepszający jakość obrazów oscylograficznych.

PIŚMIENNICTWO

1. Matysik J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio AA, **XVI**, 29 (1961).
2. Matysik J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio AA, **XVI**, 37 (1961).
3. Matysik J.: Chem. Zvesti, **18**, 407 (1964).
4. Hołobut W., Hubicki W., Kołataj A., Matysik J.: Acta Physiologica, **XVI**, 629 (1965).
5. Heyrovsky J., Kalvoda R.: Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom, Akademie Verlag, Berlin 1960.
6. Sommer L., Hliničkova M.: Folia, sv. **V**, Sp 1, 113 (1964).
7. Kalvoda R., Juan Ai Chua: Electroanalyt. Chem., **8**, 378 (1964).
8. Matysik J.: W przygotowaniu do druku.

РЕЗЮМЕ

В настоящей работе приведены результаты осциллополярографических исследований поведения некоторых металлов в присутствии о-дифенолов. Оказалось, что возникающие комплексы дают изгибы на осциллополярографических кривых даже тогда, когда отдельно Me и OH осциллополярографически были неактивны. Следует предполагать, что это явление препятствует гидролитическому выпаданию ионов. Предполагается, что большое значение имеют как абсорбционные явления, так и ускорение электродного процесса.

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden die Ergebnisse der oszillographischen Untersuchungen über das Verhalten mancher Metallionen in Gegenwart

von o-Diphenolen dargestellt. Es zeigte sich, dass die entstehenden Komplexe Einschnitte auf den Kurven bilden, auch wenn das Metall und Diphenol einzeln oszillographisch unaktiv sind. Diese Erscheinung ist mit Gegenwirkung von Phenolen der hydrolytischen Abscheidung der Metallionen verbunden; eine wesentliche Bedeutung haben hier wahrscheinlich auch die Adsorptionserscheinungen und Beschleunigung des Elektroprozesses.