

ANNALES  
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA  
LUBLIN—POLONIA

VOL. XXVI/XXVII, 8

SECTIO AA

1971/1972

Instytut Chemii UMCS

Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej

Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Jerzy MATYSIK

**Efekty adsorpcji polifenoli na kropłowej elektrodzie rtęciowej**

Эффекты адсорбции полифенолов на капельном ртутном электроде

Die Effekte der Adsorption von Polyphenolen an der Quecksilbertropfenelektrode

W pracach poprzednich [1—5] stwierdzono, że polifenole oraz ich kompleksy z całym szeregiem kationów nieorganicznych zachowują się specyficznie w badaniach polarograficznych. Istotny był fakt, że w metodach zmiennoprądowych (polarografia zmiennoprądowa i oscylopolarografia [6, 7]) obserwowano już w wielkich rozcieńczeniach tych substancji bardzo wyraźne efekty na krzywych, podczas gdy w przypadku polarografii klasycznej ( $i-t$ ) i w metodzie chronowoltamperometrycznej efekty te były znikome. W cytowanych pracach [1—5] wysunięto tezę o decydującej roli specyficznej adsorpcji w procesach elektrodowych przebiegających w obecności polifenoli.

Wykorzystanie zjawisk adsorpcji daje interesujące wyniki w praktyce analitycznej, pozwalając wykrywać i oznaczać niektóre substancje w stężeniach znacznie niższych niż w pomiarach bez jej udziału. Ponieważ na elektrodzie rtęciowej adsorpcji ulega bardzo wiele związków, a wspomniane efekty dotyczą jedynie niewielkiej ich grupy, nasuwało się przypuszczenie, że takie zachowanie musi być odzwierciedleniem specyficznej sytuacji na powierzchni kropli. Celem niniejszej pracy jest wyjaśnienie struktury zaadsorbowanej warstwy, dyskusja przebiegu procesu elektrodowego oraz interpretacja różnic w zachowaniu się tych samych układów przy badaniach metodami polarografii klasycznej, zmiennoprądowej, oscylopolarografii i chronowoltamperometrii. Jako materiał ilustrujący wybrano kilka jonów reprezentujących różne warianty procesu elektrodowego.

## TECHNIKA POMIARÓW

Pomiary zmiennoprądowe przeprowadzono dzięki uprzejmości dr Jehringa z DAW Berlin za pomocą polarografu GWP 563 prod. NRD; szybkość przyrostu potencjału polaryzującego wynosiła  $0,4 \text{ V min}^{-1}$ , częstotliwość nałożonego potencjału zmiennego 78 Hz, amplituda 8 mV. Pomiary oscylopolarograficzne wykonane zostały na polaroskopie P 576 prod. ČSR, przy średniej wartości składowej zmiennej 0,25 mA. Do badań polarograficznych stosowano polarograf LP 60 i OH 102. W metodzie chronowoltamperometrii cyklicznej stosowano elektrodę Kemuli-Kublika (8), w pozostałych metodach zwykle kapilary polarograficzne o przeciętnych parametrach.

Roztwory przygotowywano bezpośrednio przed pomiarem z odczynników o czystości analitycznej, sprawdzonych polarograficznie, oraz wody dwukrotnie destylowanej. Elektrolit podstawowy przyrządzano dodając amoniak do 1n roztworu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  aż do uzyskania  $\text{pH}$  8,5.

Pomiary przeprowadzano w temp.  $+22^\circ\text{C}$  w naczynkach Novaka i w stosunku do dennej elektrody rtęciowej celem uzyskania danych lepiej porównywalnych z wynikami oscylopolarograficznymi.

## WYNIKI I Dyskusja

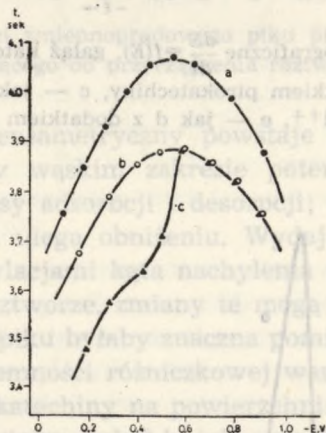
## Część I

Własności adsorpcyjne fenoli i polifenoli są oczywiste ze względu na asymetryczną, polarną strukturę drobiny i stanowią przedmiot dość licznych opracowań. Między innymi Frumkin [9] stwierdził, że substancje te, pomimo hydrofilnych własności grup hydroksylowych, gromadzą się na powierzchni elektrody rtęciowej w ten sposób, że płaszczyzna pierścienia aromatycznego jest w zasadzie równoległa do powierzchni elektrody, a pewne odchylenia od takiej orientacji wywołane być mogą wzrostem stężenia roztworu, temperatury lub zmianami potencjału elektrody. Płaskie usytuowanie zaadsorbowanej drobiny, zasadniczo różne od orientacji związków alifatycznych, spowodowane jest oddziaływaniem orbitali  $\pi$  pierścienia z powierzchnią metalu, szczególnie wówczas, gdy rtęć naładowana jest dodatnio względem roztworu. Na podstawie bardzo zbliżonych wartości obniżenia napięcia powierzchniowego na granicy faz rtęć — roztwór izomerów o-, m-, p-dwuhydroksybenzenu, przy znacznych różnicach tych wartości dla swobodnej powierzchni roztworu Frumkin wnioskuje, że ma również miejsce interakcja grup polarnych z metalem.

Istotnym wnioskiem, wynikającym z równoległego do powierzchni rtęci usytuowania drobin związków aromatycznych, jest możliwość łatwego przekazywania ładunków pomiędzy elektrodą a zaadsorbowaną cząstką za

pośrednictwem labilnych elektronów  $\pi$ . W cytowanej pracy Frumkin stwierdził, że na przykład zaadsorbowana na elektrodzie anilina zachowuje się „jak cienka warstwa metalicznego przewodnika” i jej wpływ na pojemność różniczkową warstwy podwójnej jest bardzo mały (według Brejera [6] niewielkie wartości obniżenia pojemności związane są z adsorpcją cząstek polarnych). Porównując polarogramy zmiennoprądowe i krzywe elektrokapilarne roztworów Frumkin wykazał dalej, że „anodowa” fala tensametryczna aniliny nie odpowiada jej desorpcji, gdyż krzywe zależności napięcia międzyfazowego od polaryzacji elektrod wskazują na adsorpcję tego związku w zakresie potencjałów bardziej dodatnich i bardziej ujemnych niż omawiana fala; geneza jej powstania leży, według Frumkina, tylko w zmianie kąta nachylenia płaszczyzny drobiny względem powierzchni elektrody.

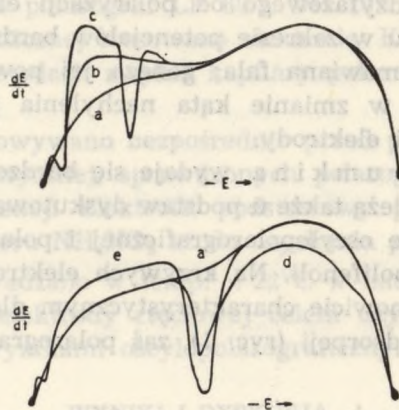
W świetle prac Frumkina wydaje się bardzo prawdopodobne, że tego rodzaju zjawiska leżą także u podstaw diskutowanych efektów obserwowanych w metodzie oscylopolarograficznej i polarografii zmiennoprądowej w przypadku polifenoli. Na krzywych elektrokapilarnych związki te odznaczają się mianowicie charakterystycznym dla cząstek obojętnych rozległym obszarem adsorpcji (ryc. 1), zaś polarogramy zmiennoprądowe



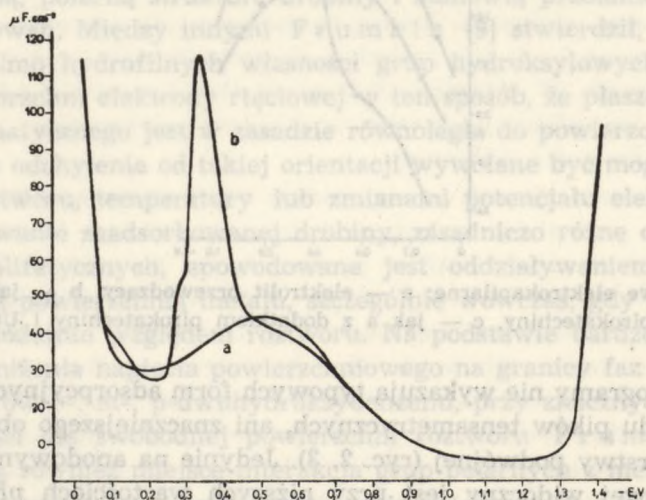
Ryc. 1. Krzywe elektrokapilarne: a — elektrolit przewodzący, b — jak a z dodatkiem pirokatechiny, c — jak a z dodatkiem pirokatechiny i  $\text{UO}_2^{++}$

i oscylopolarogramy nie wykazują typowych form adsorpcyjnych: nie tworzą ani układu pików tensametrycznych, ani znaczniejszego obniżenia pojemności warstwy podwójnej (ryc. 2, 3). Jedynie na anodowym, skrajnym spadku krzywej widoczny jest przy niższych wartościach  $\text{pH}$  i niezbyt wysokim stężeniu elektrolitu podstawowego źle zdefiniowany, zlewający się z tłem pik, któremu odpowiada układ wcięć odwracalnych, położony

bardzo blisko potencjału roztwarzania rtęci (ok.  $-0,03$  V). Jednakże na polarogramach zmiennoprądowych roztworów związków z układem o- lub p-dwuhydroksybenzenu, z których nie został usunięty tlen, pojawia się już po kilkunastu minutach, równoległe z brunatnieniem roztworu, wysoki, doskonale wykształcony pik (ryc. 4), osiągający maksymalną wielkość po ok. 1 godz., zaś na krzywych oscylpolarograficznych przy tym samym potencjale ( $-0,39$  V) powstaje układ odwracalnych wcięć.

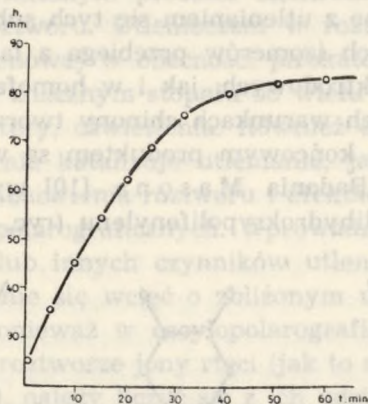


Ryc. 2. Krzywe oscylpolarograficzne  $\frac{dE}{dt} = f(E)$ , gałąź katodowa: a — elektrolit przewodzący, b — jak a z dodatkiem pirokatechiny, c — jak b po 15 min., d — jak a z dodatkiem  $Cd^{++}$ , e — jak d z dodatkiem pirokatechiny



Ryc. 3. Krzywe zmiennoprądowe: a — elektrolit przewodzący, b — jak a z dodatkiem pirokatechiny ( $C=1 \cdot 10^{-5}$  M/L, po 15 min.)

Porównanie polarogramów zmiennoprądowych i oscylopolarogramów z polarogramami klasycznymi wskazuje (wg Breya — przesądza) na tensametryczny charakter piku, gdyż na zależnościach  $i-t$  nie występuje odpowiadająca pikowi i wcięciu fala polarograficzna. Przebieg krzywych tensametrycznych nie jest jednak typowy, gdyż w sąsiedztwie piku lub wcięcia nie są rejestrowane proporcjonalnie duże różnice w pojemności różniczkowej warstwy podwójnej.

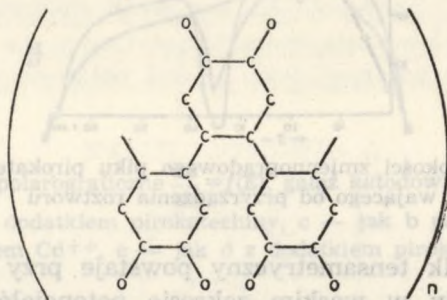


Ryc. 4. Zależność wysokości zmiennoprądowego piku pirokatechiny od czasu upływającego od przyrządzenia roztworu

Jak wiadomo, pik tensametryczny powstaje przy nagłych zmianach pojemności elektrody w wąskim zakresie potencjałów, powodowanych przez okresowe procesy adsorpcji i desorpcji; w przypadku zmian powolnych wysokość piku ulega obniżeniu. Wydaje się, że gdy mamy do czynienia jedynie z oscylacjami kąta nachylenia drobiny, zamiast jej ruchów postępowych w roztworze, zmiany te mogą być szczególnie szybkie, a tym samym wysokość piku byłaby znaczna pomimo stosunkowo niewielkiej wartości zmian pojemności różniczkowej warstwy podwójnej. Innym dowodem adsorpcji pirokatechiny na powierzchni elektrody rtęciowej jest wyraźne zahamowanie wirów wokół kropli przy potencjale rozkładu elektrolitu podstawowego, co zaobserwować można przy użyciu mikroskopu z kontrastem fazowym. O gromadzeniu się o-dwufenoli (zwanymi dalej ODH) na powierzchni elektrody świadczy także ich specyficzny wpływ na redukcję kationów, obejmujący potencjały bardziej dodatnie i bardziej ujemne niż potencjał piku. Podobny wniosek nasuwa się na podstawie zależności głębokości wcięć oscylopolarograficznych i wysokości pików zmiennoprądowych od stężeń roztworów ODH: krzywa ma kształt zbliżony do izotermy Langmuira i już przy niewielkich stosunkowo wartościach stężeń ODH osiąga wartość graniczną, co spowodowane jest zapewne ma-

ksymalnym nasyceniem powierzchni. Pewną przesłankę stanowi także fakt, iż zastosowanie elektrody strumieniowej zamiast kroplowej powoduje zanik wcięć oscylopolarograficznych.

Na podstawie faktu, że omawiane wcięcia na krzywych oscylopolarograficznych i piki tensometryczne na polarogramach zmiennoprądowych powstają w przypadkach izomerów orto- i para-, że zmiany obrazu zachodzą stopniowo i towarzyszy im równoległe brunatnienie roztworu oraz, że efekty te są silnie zahamowane w roztworach odtlenionych, można sądzić, że są one związane z utlenianiem się tych substancji. Jak wiadomo, utlenianie wymienionych izomerów przebiega z łatwością w roztworach alkalicznych tak w elektrodowych, jak i w homofazowych reakcjach redoks. Powstające w tych warunkach chinony tworzą w dalszym procesie formy polimeryczne, a końcowym produktem są wysokodrobinowe substancje typu melanin. Badania Masona [10] wykazały, że substancje takie mają budowę polihydroksypolifenylenu (ryc. 5). Nie wnikając głę-



Ryc. 5. Schemat siatki melaniny wg [10]

biej w strukturę przestrzenną melanin powstających pospolicie w organizmach żywych lub w głębi roztworu, można przyjąć, że na powierzchni elektrody przybiera ona formę płaską (warstwową). Przemawia za tym wstępna, równoległa do powierzchni elektrody orientacja cząstek monomerycznych, co przy nasyceniu powierzchni stwarza zwartą, zasocjowaną wstępnie, gotową do polimeryzacji, „krystaliczną” sieć dwuwymiarową. Można oczekiwać, że niskodrobinowe polimery powstające w roztworze mogą po osiągnięciu elektrody przyjmować również formę płaską dzięki możliwości osiowego obrotu pojedynczego wiązania C—C pomiędzy pierścieniami. Spolimeryzowane cząstki o- lub p-dwufenoli nie odbiegają zapewne zbyt od form monomerycznych we właściwościach redoks i zdolności transmisji elektronu, gdyż w zasadzie zachowana pozostaje struktura pojedynczej drobiny. Przypuszczenie to potwierdza podobny przebieg krzywych elektrokapilarnych i podobnie niewielkie obniżenie pojemności warstwy podwójnej.

Ostatecznie wydaje się więc najbardziej prawdopodobne, że pojawianie się kolejnych pików zmiennoprądowych i wcięć oscylopolarograficznych związane jest z różnymi stanami adsorpcji form o wzrastającym stopniu polimeryzacji. Natomiast skrajne, najbardziej dodatnie wcięcie i odpowiadający mu niewyraźny pik, pojawiające się natychmiast po wprowadzeniu ODH do roztworu, związane są zapewne z obecnością monomeru.

Czynnikiem inicjującym łańcuch procesów polimeryzacji może być bądź utlenianie w cyklicznym procesie elektrodowym, bądź chemiczne utlenianie w głębi roztworu. Utleniaczem w roztworze jest w zasadzie tlen (obniżanie fali tlenowej w obecności pirokatechiny), jednakże szybkość procesu zależy w znacznym stopniu od wielu czynników, między innymi od *pH*, temperatury, oświetlenia. Również obecność jonów szeregu metali ciężkich wyraźnie katalizuje utlenianie, jak można to stwierdzić na podstawie zmian zabarwienia roztworu i efektach na krzywych zmiennoprądowych i oscylopolarograficznych. Wprowadzenie do roztworu ODH soli Pt, Au, Ag, Hg lub innych czynników utleniających powoduje natychmiastowe pojawienie się wcięć o zbliżonym układzie, niezależnie od użytego utleniacza. Ponieważ w oscylopolarograficznym procesie anodowym pojawiają się w roztworze jony rtęci (jak to stwierdzono drogą elektrolizy preparatywnej), należy liczyć się z ich udziałem w reakcjach utleniania ODH. W każdym razie wcięcia ukazują się wyraźniej, gdy elektroda polaryzowana jest do możliwie wysokich potencjałów dodatnich, odpowiadających zresztą zarówno utlenianiu ODH, jak i rozpuszczaniu rtęci. Odwrotnie, kiedy elektroda polaryzowana jest do punktu rozkładu elektrolitu podstawowego (ok.  $-1,45$  V), wówczas wcięcia ODH stają się nieco płytsze i można przypuszczać, że efekt ten spowodowany jest osiągnięciem potencjału desorpcji ODH.

Rozkład elektrolityczny stosowanego roztworu podstawowego zachodzi najprawdopodobniej według schematu:  $\text{NO}_3^- + 6\text{e}^- + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} + 7\text{OH}^-$ , gdyż w czasie elektrolizy preparatywnej na katodzie nie wydziela się żaden gaz, natomiast następuje znaczny wzrost wartości *pH* katolitu i nabiera on właściwości redukujących (np. odbarwia  $\text{KMnO}_4$ ). Nie jest wykluczone, że powstająca w procesie elektrodowym hydroksylamina wywiera inhibicyjny wpływ na reakcję utleniania ODH.

Bezpośrednim efektem ciągłej adsorpcji materiału na elektrodzie kropłowej w ciągu całego czasu jej trwania kropli jest wyjątkowo wysoka czułość metody tensometrycznej i oscylopolarograficznej odnośnie polifenoli i produktów ich utlenienia, pozwalająca na wykrywanie tych substancji w stężeniach  $10^{-6}$  M/L. Podobną czułość w polarografii zmiennoprądowej pewnych depolaryzatorów obserwował także Breyer [6] i wyraża on również pogląd, że przyczyną tego jest ich adsorpcja na powierzchni elektrody.

Specjalną technikę, wykorzystującą zjawiska adsorpcji dla podwyższenia czułości oznaczeń oscylopolarograficznych, proponuje Kalvoda [11—13]: początkowo elektroda polaryzowana jest określonym napięciem stałym, przy którym zachodzą optymalne warunki adsorpcji (lub nie jest polaryzowana w ogóle), a następnie, bezpośrednio przed końcem czasu tworzenia kropli, elektroda polaryzowana jest pojedynczym cyklem prądu zmiennego, w którym faradajowskiemu lub tensametrycznemu procesowi ulega cała ilość materiału nagromadzonego na elektrodzie w fazie pierwszej. Kalvoda jest zdania, że czas, jaki pozostaje dla adsorpcji w zwykłej technice oscylopolarograficznej (fragment cyklu rzędu  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  sek.) jest zbyt krótki dla ustalenia się równowagi adsorpcji w roztworach silnie rozcieńczonych i że równowaga ta osiągana jest zaledwie w czasie kilku sekund. W proponowanej technice przy polaryzowaniu elektrody kilkoma cyklami w każdym następnym cyklu obserwowane było zmniejszanie się wcięcia.

W przypadku polifenoli w roztworze  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ — $\text{NH}_4\text{OH}$  sytuacja przedstawia się jednak odmiennie, gdyż głębokie wcięcie tworzy się pomimo trwającej nieprzerwanie cyklicznej polimeryzacji elektrody. Wyjaśnienia tej różnicy szukać należy zapewne w fakcie, że polifenole adsorbowane są w szerokim zakresie potencjału, obejmującym zakres potencjałów polaryzacji elektrody, zaś sam proces ma charakter ściśle odwracalny.

## Część II

Wielofenole tworzą związki kompleksowe z licznymi metalami o wysokim „powinowactwie” do tlenu. Znaczna odległość grup fenolowych w rezorcynie lub hydrochinonie (albo skrajnych grup w pirogallolu) separuje je skutecznie, utrudniając powstawanie wiązań kleszczowych, natomiast możliwość tworzenia chelatowego pierścienia pięciocłonowego powoduje szczególną trwałość kompleksów w przypadku pozycji orto. Wskutek tego o-dwufenole stabilizują szereg metali w roztworach zasadowych, nawet pomimo bardzo niskiej niekiedy rozpuszczalności ich wodorotlenków, stwarzając w ten sposób dogodne warunki dla stosowania alkalicznego środowiska przy oznaczeniach polarograficznych, np.  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{In}^{+++}$ ,  $\text{Bi}^{+++}$ ,  $\text{Ga}^{+++}$ . Jak wiadomo, pirokatechina jest bardzo słabym kwasem ( $K_A = 3,3 \cdot 10^{-10}$ ), jednakże kwasowość grup fenolowych może być regulowana przez wprowadzenie do drobin odpowiednich podstawników elektrododatnich lub elektroujemnych. I tak np. grupy  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{COOH}$  zwiększają dysocjację grupy OH, zaś  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$  zmniejszają, umożliwiając w pewnym stopniu kontrolowane zmiany trwałości omawianych kompleksów.

Dzięki kompleksotwórczym właściwościom poszczególnych drobin, za-



adsorbowana na elektrodzie warstwa wielofenolu umożliwia skoncentrowanie na jej powierzchni stechiometrycznej ilości jonów szeregu metali. W ten sposób stworzone zostają także warunki do redukcji (lub utleniania) tych jonów, a to na skutek uprzednio wspomnianej łatwości wymiany elektronu pomiędzy elektrodą a drobiną fenolu jak i dzięki możliwości wewnątrzkompleksowego przekazywania ładunku pomiędzy ligandem a jonom centralnym, związanej z kolei ze zdolnością deformacji układu elektronowego ligandu w polu jonu centralnego. Należy przypuszczać, że wielowartościowe kationy, obniżając gęstość elektronową w ligandach ODH, będą tym samym ułatwiać przeniesienie elektronów od elektrody do drobin kompleksu.

Biorąc pod uwagę silne własności kompleksotwórcze układu o-dwufenoli, można oczekiwać, że ich pochodne, nierozpuszczalne formy polimeryczne, mieć będą charakter pewnego rodzaju żywic jonowymiennych. Rzeczywiście, dotychczas ukazało się szereg publikacji opisujących wykorzystanie bogatych w melaniny i związki huminowe surowców naturalnych w rodzaju torfu, lignin czy garbników do zagęszczania niektórych pierwiastków rozproszonych, zaś White [14] stwierdził nawet bezpośrednio jonowymiennie zdolności melanin Sepii. Struktura melanin, w której nie uszkodzone pozostają sprzężone układy wiązań  $\pi$  i ugrupowania chinoidowe, pozwala materiał ten zaliczyć do żywic typu redoks, a więc wysokomolekularnych substancji, które, według określenia Cassidy [15], mogą odwracalnie przenosić i wymieniać elektrony ze znajdującymi się w kontakcie z nimi jonami lub cząstkami. Przypuszczenie to znajduje potwierdzenie w praktyce, gdyż zaobserwowane zostały [16, 17] własności półprzewodnikowe melanin i obecność w nich wolnych rodników, a Da in [18] uważa nawet, że chinoidowe łańcuchy melanin mogą stanowić przełącznik ładunków w komórkach organizmów żywych. Tak więc, podobnie jak film monomeru, także i warstwa polimeru ma w odpowiednich warunkach możliwości zagęszczania (w stosunku do stężenia roztworu) jonów na powierzchni elektrody i może przewodzić elektrony w procesach elektrodowych. Jak już wspomniano, w przypadku gdy zakres potencjałów adsorpcji surfaktanta jest szerszy niż zakres polaryzacji elektrody, istnieją warunki do jego ciągłego gromadzenia się, aż do osiągnięcia stanu równowagi lub nasycenia powierzchni, a więc także do koncentracji wiążących się z nim substancji. Jeżeli substancje te mają charakter depolaryzatorów i redukują się na elektrodzie w sposób odwracalny, wówczas w każdym kolejnym cyklu polaryzacji ulega procesowi redoks cały materiał, który osiągnął jej powierzchnię od początku czasu trwania kropli. Efektem tych zjawisk jest powstawanie wcięć oscylopolarograficznych już przy stężeniach ok. 100 razy niższych niż w procesach bez udziału adsorpcji.

Inaczej przedstawia się sytuacja w przypadku depolaryzatora nieod-

wracalnego, gdyż wówczas nie zachodzi regeneracja produktu, a redukowana jest jednokierunkowo i jednorazowo całość materiału czynnego, osiagająca elektrodę w czasie kolejnego cyklu. Prąd takiego procesu limitowany jest tylko szybkością transportu depolaryzatora na drodze dyfuzji liniowej wzdłuż gradientu stężenia, gdy naruszona zostanie równowaga pomiędzy fazami. Bezpośredni udział sił adsorpcji w przenoszeniu depolaryzatora jest znikomy, gdyż zasięg tych sił jest rzędu wymiarów drobin. Tak więc prąd faradajowski nieodwracalnego depolaryzatora zaadsorbowanego nie różni się zasadniczo od prądu w procesie nie uwikłanym adsorpcją, a głębokość wcięć ustalić się powinna na poziomie pierwszego cyklu. Wzbogacenie powierzchni nie występuje także oczywiście w przypadku stosowania elektrody tryskającej.

Postulat odwracalności procesu elektrodowego przy uzyskiwaniu wysokich czułości w oscylopolarografii stoi w pozornej sprzeczności z obrazami np.  $\text{Cu}^{++}$  i  $\text{UO}_2^{++}$  w obecności pirokatechiny, które tworzą na krzywych wyraźne tylko wcięcia katodowe. Nie należy jednak zapominać, że brak symetrycznego układu wcięć na gałęziach anodowej i katodowej nie jest jednoznacznym dowodem na nieodwracalny charakter procesu. Sytuacja taka wytwarza się zawsze wówczas, kiedy regeneracja materiału zachodzi powoli i przy nieściśle zdefiniowanym potencjale, jak to ma miejsce np. w przypadku  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{In}^{+++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$  w szeregu elektrolitów podstawowych. Mniej jest prawdopodobne, że czynnikiem utleniającym są składniki roztworu, gdyż czas odpowiedniego odcinka cyklu jest stosunkowo bardzo krótki. Jako dowód koniecznej odwracalności procesu dla otrzymania dobrych wcięć oscylopolarograficznych w prostych procesach nie uwikłanych adsorpcją może służyć fakt zaniku katodowego wcięcia cynku, gdy nie zostaje osiagany potencjał anodowego rozpuszczania amalgamatu [7]. Bez ukrytej regeneracji substancji wyjściowych obserwowane wcięcia byłyby wielokrotnie niższe.

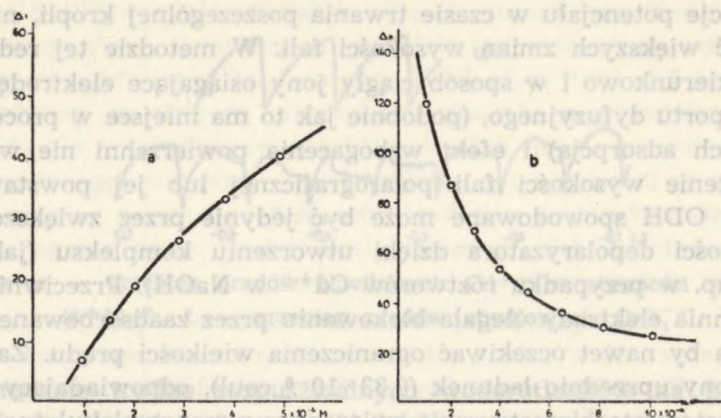
Oczywiście jednak, głębokość wcięć nie rośnie nieograniczenie, nawet w procesach odwracalnych i nawet przy wielkich stężeniach depolaryzatora, gdyż ilość jonów ulegająca procesowi limitowana jest stopniem pokrycia elektrody przez ODH i osiaga granicę przy pełnym nasyceniu powierzchni. Przyjmując powierzchnię kropli jako równą  $1 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>, zaś powierzchnię zajmowaną przez cząsteczkę pirokatechiny  $50 \text{ \AA}^2$ , otrzymamy, że na elektrodzie znajdować się może przy monomolekularnej warstwie nie więcej niż  $2 \cdot 10^{12}$  drobin (tj. ok.  $3,3 \cdot 10^{-12}$  mola). Zakładając dalej, że z każdą cząsteczką adsorbentu związany jest jeden jon wymieniający w procesie faradajowskim 1 elektron (lub 1 jon z 2 cząsteczkami ODH przy  $n=2$ ) otrzymujemy liczbę  $2 \cdot 10^{12}$  elektronów, tj. ładunek  $0,33 \cdot 10^{-6}$  coul. Przepływ takiego naboju w czasie  $10^{-3}$  sek. wytworzy prąd o natężeniu 0,33 mA. Przyjmując tę liczbę jako górną wartość gra-

niczną, należy się liczyć w rzeczywistości (ze względu na możliwość niewypełnienia założeń pełnego pokrycia powierzchni i stechiometrycznego stosunku jon — adsorbat) z wartościami odpowiednio niższymi.

Powyższe rozważania znajdują proste potwierdzenie doświadczalne: wprowadzenie pirokatechiny do roztworu  $\text{Cd}^{++}$  o odpowiednim  $\text{pH}$  i o takim stężeniu, że krzywa ucinana jest w miejscu wcięć (na skutek silnej depolaryzacji elektroda nie osiąga potencjałów wyższych niż potencjał redukcji jonów kadmowych), powoduje, że krzywa rozwija się ponownie aż do punktu rozkładu elektrolitu podstawowego.

Przedstawioną analizę potwierdza również zachowanie się „stilbazo” (kwasu 4,4'-dwu-3,4-dwuhydroksyfenylenoazo-stilbeno-2,2'-dwusulfonowego) w badaniach oscylopolarograficznych: przy zwiększaniu stężenia tego związku w roztworze głębokość wcięć redoks grupy azowej dąży do granicy, zaś głębokość wcięć wprowadzanego jonu metalu nie przekracza głębokości wcięć grupy azowej [4].

Dalszym elementem, dobrze mieszczącym się w opisanym schemacie, jest zależność głębokości wcięć od wzajemnego stosunku stężeń depolaryzator / ODH. Przy stałym stężeniu pirokatechiny głębokość wcięcia zależy jest niemal liniowo od stężenia  $\text{Me}^{+n}$ , zaś przy stałym stężeniu  $\text{Me}^{+n}$  —



Ryc. 6. a — zależność głębokości wcięcia katodowego  $\text{UO}_2^{++}$  od stężenia, mierzona jako odległość najgłębszego punktu wcięcia od krzywej czystego roztworu przewodzącego (stężenie pirokatechiny  $10^{-4}$  M/L), b — zależność głębokości wcięcia katodowego  $\text{MoO}_4^{--}$  od stężenia, mierzona jako odległość najgłębszego punktu wcięcia od osi potencjału (stężenie pirokatechiny  $10^{-5}$  M/L)

od stężenia ODH (ryc. 6). Oczywiście, warunkiem pierwszej zależności jest dostateczne stężenie pirokatechiny wobec niskich stężeń metalu, warunkiem drugiej — znaczne stężenie metalu przy niskich stężeniach pirokatechiny (indykowany jest w ten sposób stopień pokrycia powierzchni przez proces redoks metalu). Przy wysokim stężeniu obu reagentów szyb-

ko ustala się graniczna głębokość wcięcia, niezmienna w szerokim zakresie stosowanych stężeń, a krzywa zależności głębokości wcięcia od stężenia obu reagentów (metoda Joba) ulega spłaszczeniu. Dla niskich stężeń obydwu substancji (ok.  $10^{-5}$  M/L) głębokość wcięcia zależna jest zarówno od stężenia ODH, jak i metalu.

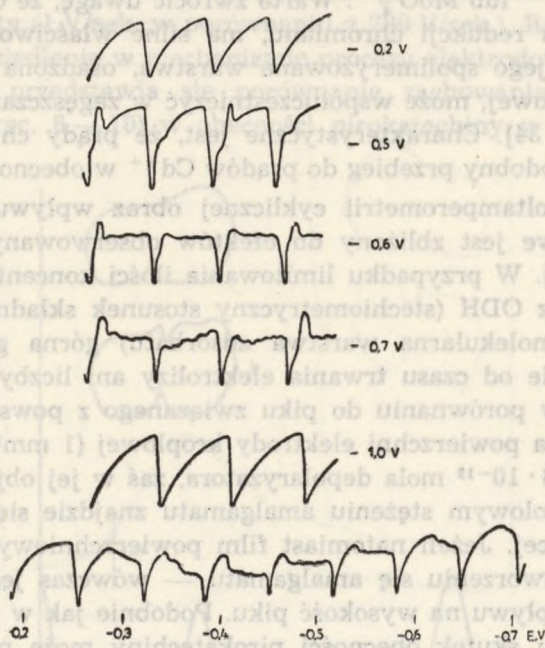
Kalvoda [19] zauważył, że amalgamat talowy, powstający w procesie redukcji metodą „MICRO” na stacjonarnej elektrodzie rtęciowej, tworzy w czasie następującej później rejestracji oscylogramu wcięcia o wielokrotnie przedłużonym czasie trwania, jeżeli w roztworze obecne są jony  $J^-$ . Stanowi to niewątpliwy dowód, że powstawanie osadu na powierzchni elektrody może skutecznie hamować ucieczkę depolaryzatora w głąb roztworu.

Proponowane wyjaśnienia potwierdza wreszcie fakt, że w przypadku jednoczesnej obecności w roztworze kilku zagęszczających się depolaryzatorów można ich wcięcia uzyskać na krzywej obok siebie, jednakże duży nadmiar jednego z nich powoduje ograniczenie głębokości wcięć pozostałych jonów.

Wpływ pirokatechiny wyraża się odmiennie w pozostałych metodach polarograficznych. W polarografii klasycznej, gdzie nie zachodzą cykliczne oscylacje potencjału w czasie trwania poszczególnych kropli, nie należy oczekiwać większych zmian wysokości fali. W metodzie tej zredukowane są jednokierunkowo i w sposób ciągły jony osiagające elektrodę na drodze transportu dyfuzyjnego, (podobnie jak to ma miejsce w procesach nie uwikłanych adsorpcją) i efekt wzbogacenia powierzchni nie występuje. Podwyższenie wysokości fali polarograficznej lub jej powstawanie w obecności ODH spowodowane może być jedynie przez zwiększenie rozpuszczalności depolaryzatora dzięki utworzeniu kompleksu (jak to ma miejsce np. w przypadku roztworów  $Cd^{++}$  w NaOH). Przeciwnie, gdyby powierzchnia elektrody ulegała blokowaniu przez zaadsorbowane produkty, można by nawet oczekiwać ograniczenia wielkości prądu. Zakładając, że obliczony uprzednio ładunek ( $0,33 \cdot 10^{-6}$  coul), odpowiadający redukcji depolaryzatora stechiometrycznie związanego z monomolekularną warstwą ODH, przenoszony będzie w czasie 3 sek., otrzymujemy wartość rzędu  $0,1 \mu A$ . W rzeczywistości wyraźne ograniczenie wysokości fal polarograficznych obserwować można na przykład w przypadku  $Cu^{++}$  i  $UO_2^{++}$ , jednakże podczas redukcji  $Cd^{++}$  w obecności ODH powstawać mogą prądy znacznie wyższe. Dowodzi to, że zaadsorbowany ODH może spełniać rolę przekaźnika elektronów w stosunku do szeregu kolejnych jonów depolaryzatora lub, że przejście elektronu jest możliwe także bez konieczności tworzenia związku depolaryzator — ODH.

Jeżeli w wyniku dostatecznego stężenia roztworu zablokowanie powierzchni elektrody nastąpi w czasie krótszym niż 3 sekundy, to powinno

odzwierciedlić się ono załamaniem krzywych zależności  $i-t$  dla poszczególnych kropli. Rzeczywiście, znaczne odchylenia od dyfuzyjnego charakteru prądów chwilowych występują w przypadkach większych stężeń kadmu w obecności ODH (ryc. 7) przy potencjałach  $< -0,9$  V, tj. w obszarze egzystencji Cd(II); wydaje się jednak, że bezpośrednią rolę w powstawaniu obserwowanych anomalii odgrywa tworzący się osad wodorotlenku kadmowego.



Ryc. 7. a—e — przebieg prądów chwilowych  $\text{Cd}^{2+}$  w obecności pirokatechiny ( $c=10^{-3}$ ), f — przebieg prądów chwilowych  $\text{CrO}_4^{2-}$

Wytrącanie trudno rozpuszczalnych wodorotlenków na powierzchni elektrody kropłowej może nastąpić dzięki generowaniu jonów  $\text{OH}^-$  podczas redukcji bądź tlenu zawartego w roztworze, bądź zaadsorbowanej chinonowej formy ODH. Utworzona w ten sposób warstwa osadu może być przyczyną powstawania tzw. ukrytych prądów granicznych [20], obniżenia pojemności warstwy podwójnej [21], lub też może ulegać dalszym procesom redoks, jak stwierdzono to w przypadku  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  [22—31]. W metodzie oscylopolarograficznej zachowanie się wodorotlenków ma charakter bardziej złożony niż w polarografii, gdyż podczas cyklicznych oscylacji potencjału stężenie  $\text{OH}^-$  wykazywać musi tendencję do periodycznych wahań. Należy także oczekiwać, że obecność p-chinonu, ze względu na jego znacznie słabsze właści-

wości kompleksujące, będzie czynnikiem bardziej sprzyjającym wytrącaniu wodorotlenków niż obecność izomeru orto. W każdym razie wcięcia oscylopolarograficzne szeregu jonów metali (np.  $Mn^{++}$ ,  $Pb^{++}$ ,  $Bi^{+++}$ ,  $In^{+++}$ ) w obecności ODH przesuwają się wraz ze wzrostem wartości  $pH$  do potencjałów bardziej ujemnych, co wskazuje, iż w procesie redukcji ma miejsce uwalnianie jonów hydroksylowych.

Źródłem jonów  $OH^-$  może być także redukcja innych związków tlenowych, np.  $CrO_4^{--}$  lub  $MoO_4^{--}$ . Warto zwrócić uwagę, że  $Cr(OH)_3$ , powstający w wyniku redukcji chromianu, ma silne właściwości adsorpcyjne, a tym samym jego spolimeryzowana warstwa, osadzona na powierzchni elektrody kroplowej, może współuczestniczyć w zagęszczaniu jonów depolaryzatora [33, 34]. Charakterystyczne jest, że prądy chwilowe redukcji  $CrO_4^{--}$  mają podobny przebieg do prądów  $Cd^{++}$  w obecności ODH (ryc. 7).

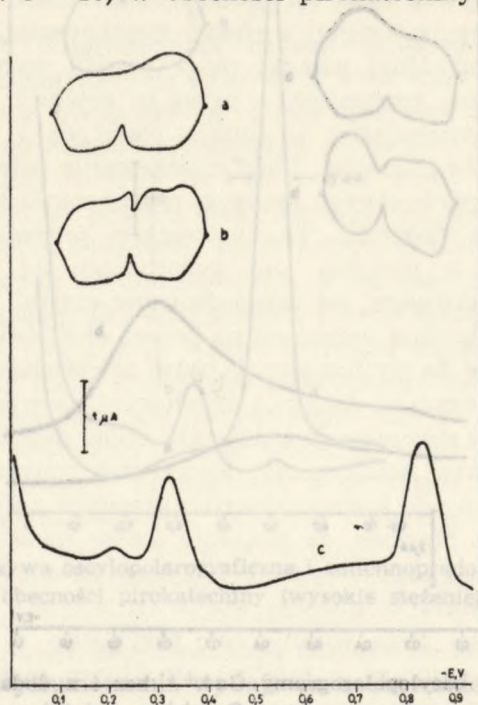
W chronowoltamperometrii cyklicznej obraz wpływu ODH na procesy elektrodowe jest zbliżony do efektów obserwowanych w metodzie polarograficznej. W przypadku limitowania ilości koncentrowanego depolaryzatora przez ODH (stechiometryczny stosunek składników i nieprzenikliwa, monomolekularna warstwa adsorbentu) górna granica wartości piku (niezależnie od czasu trwania elektrolizy ani liczby cykli) powinna być obniżona w porównaniu do piku związanego z powstawaniem amalgamatu, gdyż na powierzchni elektrody kroplowej ( $1\text{ mm}^2$ ) zgromadziłoby się wówczas  $3,3 \cdot 10^{-12}$  mola depolaryzatora, zaś w jej objętości ( $0,1\text{ mm}^3$ ) już przy milimolowym stężeniu amalgamatu znajdzie się go  $10^{-10}$  mola, tj. 30 razy więcej. Jeżeli natomiast film powierzchniowy nie stanowiłby przeszkody w tworzeniu się amalgamatu — wówczas jego obecność nie będzie miała wpływu na wysokość piku. Podobnie jak w polarografii klasycznej, dodatni skutek obecności pirokatechiny może polegać tylko na zwiększeniu rozpuszczalności depolaryzatora.

Tworzenie nierozpuszczalnych osadów może być jednak także przyczyną powstawania wysokich pików chronowoltamperometrycznych. Między innymi Kemula i współprac. [33] stwierdzili w przypadku  $UO_2^{++}$  powstawanie ostrego piku anodowego, który odpowiada rozpuszczaniu wytrąconych na powierzchni wiszącej kropli produktów reakcji katodowej. Brainina [25] w warunkach zbliżonych do chronowoltamperometrii gromadziła na elektrodach (najczęściej stałych) szereg pierwiastków w postaci nierozpuszczalnych warstewek metalu, wodorotlenku lub soli, a następnie rejestrowała prądy ich elektrolitycznego rozpuszczania, osiągając również wysokie czułości oznaczeń.

W polarografii zmiennoprądowej wpływ obecności ODH na procesy elektrodowe  $Cu^{++}$ ,  $UO_2^{++}$ ,  $Mn^{++}$  jest także mniejszy niż w oscylopolarografii. Spowodowane jest to zapewne w głównej mierze wspomnianymi uprzednio odchyleniami od odwracalności, podczas gdy w polarografii

zmiennoprądowej rejestrowane są w zasadzie tylko szybkie procesy odwracalne. Przypuszczenie to znajduje potwierdzenie w fakcie, że  $\text{MoO}_4^{2-}$ , który na oscylopolarogramach wykazuje w obecności pirokatechiny symetryczne wcięcia katodowe i anodowe, w polarografii zmiennoprądowej tworzy wysoki pik. Należy także wziąć pod uwagę różnice w sposobie polaryzowania elektrody w obu metodach: w polarografii zmiennoprądowej stosowany jest znacznie węższy zakres oscylacji potencjału (8 mV w porównaniu z 1,5 V w oscylopolarografii) i znacznie powolniejsze jego przyrosty (1 V/sek. w porównaniu z 200 V/sek.). Różnice te muszą znaleźć odzwierciedlenie w mechanizmie procesu elektrodowego.

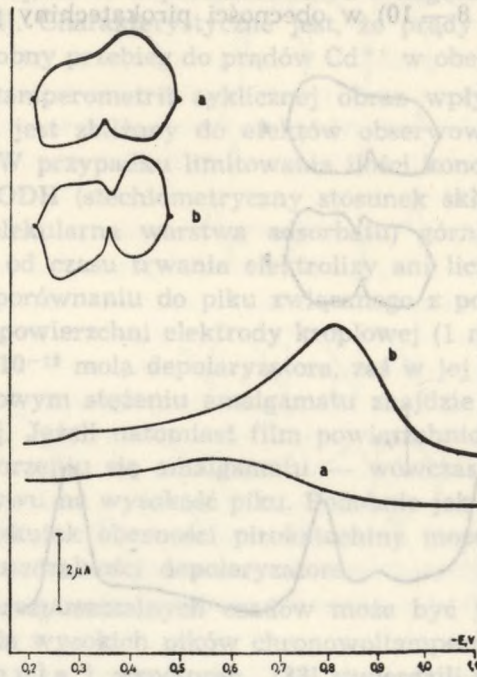
Interesująco przedstawia się porównanie zachowania indu, ołowiu, galu i kadmu (ryc. 8 — 10) w obecności pirokatechiny w różnych meto-



Ryc. 8. Ind: a, b — oscylopolarogramy  $\text{In}^{+++}$  bez i z dodatkiem pirokatechiny, c — polarogram zmiennoprądowy  $\text{In}^{+++}$  z dodatkiem pirokatechiny

dach polarograficznych.  $\text{In}^{+++}$  w nieobecności ODH tworzy na krzywych oscylopolarograficznych tylko wcięcia anodowe, zaś na polarogramach zmiennoprądowych nie powstaje żaden pik. Wprowadzenie pirokatechiny do roztworu powoduje, że proces staje się odwracalny — pojawia się symetryczne wcięcie katodowe i faradajowski pik zmiennoprądowy. Jak już wspomniano, K a l v o d a [7], analizując przyczyny braku katodowego

wcięcia indu, dochodzi do wniosku, że związane jest to z powolną elektrodopozycją jonu przy nie zdefiniowanym ściśle potencjale. Engel i współprac. [36] stwierdzili, że wprowadzenie czynników kompleksujących do strefy koordynacyjnej indu powoduje powstanie wcięcia katodowego, gdyż zakłócenie symetrii akwojonu ułatwia jego desolvatację i przyspiesza w ten sposób redukcję polarograficzną; fakt, że istotny wpływ na przebieg procesu ma obecność  $J^-$  już w stężeniu  $10^{-5}$  M/L, wskazuje na adsorpcję katalizującego ligandu na powierzchni elektrody. Wyraźny paralelizm zachowania się jonów halogenowych i pirokatechiny stanowi wskazówkę odnośnie podobieństwa mechanizmu obu procesów.

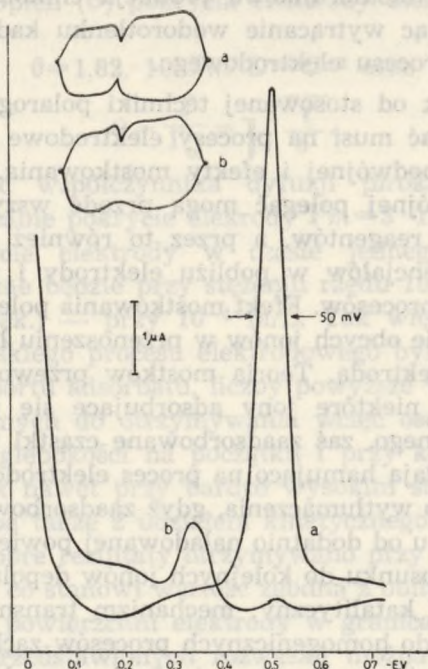


Ryc. 9. Gal: a, b — oscylopolarogramy  $Ga^{+++}$  bez i z dodatkiem pirokatechiny, c — polarogram zmiennoprądowy  $Ga^{+++}$  z dodatkiem pirokatechiny

W badaniach polarograficznych ind tworzy fałę o charakterystycznym kształcie, który według Stromberga [37] związany musi być z reorientacją zaadsorbowanych cząsteczek, ulegających redukcji. Lawson i Aikens [26] oraz Chodkowski i Orlikowska [24] uzasadniają specyficzne zachowanie indu faktem, że redukcji ulegają kolejne sole zasadowe. Podobnie do indu zachowuje się także gal. W nieobecności pirokatechiny  $Ga^{+++}$  tworzy tylko wcięcie anodowe ( $Q=0,45$ ), zaś po dodaniu ODH powstaje symetryczny układ wcięć (katodowe — tępe)



przesunięty do potencjałów bardziej ujemnych ( $Q=0,55$ ). Można sądzić, że redukcja oscylopolarograficzna jonów galowych bez udziału pirokatechiny zachodzi przy potencjale zbliżonym do potencjału rozkładu elektrolitu przewodzącego, gdyż po odpowiednim ograniczeniu polaryzacji wcięcie anodowe zanika; w obecności pirokatechiny wcięcie to staje się trwałe, niezależnie od przedziału potencjałów elektrody (proces bardziej odwracalny).



Ryc. 10. Ołów: a — krzywa oscylopolarograficzna i zmiennoprądowa  $Pb^{++}$ , b — jak a w obecności pirokatechiny (wysokie stężenie)

Trudniejsze do wytłumaczenia wydaje się zachowanie ołowiu i kadmu. Dodatek pirokatechiny do roztworu  $Pb^{++}$  powoduje, że proces przybiera charakter nieodwracalny, czego dowodem jest zanik pików zmiennoprądowego i zanik anodowego wcięcia oscylograficznego. Można przypuszczać, że utlenianie amalgamatu  $Pb(Hg)$  zachodzi pod wpływem nadmiaru czynnika utleniającego, osiagającego powierzchnię elektrody [51] lub, że wysoki nadmiar jonów  $Pb^{++}$  związanych na powierzchni elektrody podwyższa potencjał układu  $Pb^{++}/Pb(Hg)$ , hamując w ten sposób proces i rozciągając go do potencjałów bardziej dodatnich.

Jak już wspomniano,  $Cd^{++}$  w obecności ODH powoduje przy większych stężeniach charakterystyczne zmiany na krzywych prądów chwilo-

wych. W polarografii zmiennoprądowej pik kadmu zostaje poszerzony w tych warunkach również do potencjałów bardziej dodatnich. W metodzie oscylopolarograficznej wpływ ODH na proces elektrodowy  $Cd^{++}$  jest mniej wyraźny, jednakże anodowe wcięcie przy wyższych wartościach  $pH$  (9,5) ulega deformacji, wskazującej na hamowanie procesu w obecności większego stężenia jonów wodorotlenowych (spłaszczenie lewego ograniczenia wcięcia). Możliwe, że zachodząca w dyskutowanym przedziale potencjałów jednokierunkowa redukcja chinonu dostarcza jonów  $OH^-$ , które, powodując wytrącanie wodorotlenku kadmowego, zakłócają normalny przebieg procesu elektrodowego.

Niezależnie jednak od stosowanej techniki polarograficznej adsorpcja pirokatechiny wpływać musi na procesy elektrodowe poprzez zmiany w strukturze warstwy podwójnej i efekty mostkowania. Zmiany w strukturze warstwy podwójnej polegać mogą przede wszystkim na zmianie lokalizacji i stężenia reagentów, a przez to również mogą wpływać na zmianę rozkładu potencjałów w pobliżu elektrody i jej potencjał efektywny oraz kinetykę procesów. Efekt mostkowania polega, jak już wspomniano, na uczestnictwie obcych jonów w przenoszeniu ładunków pomiędzy depolaryzatorem a elektrodą. Teoria mostków przewodzących opiera się na spostrzeżeniu, że niektóre jony adsorbujące się ułatwiają redukcję jonów znaku przeciwnego, zaś zaadsorbowane cząstki tego samego znaku co depolaryzator działają hamująco na proces elektrodowy [38 i in.]. Zjawisko to jest łatwe do wytłumaczenia, gdyż zaadsorbowany anion zmniejsza odpychanie kationu od dodatnio naładowanej powierzchni rtęci i jeżeli swą rolę spełnia w stosunku do kolejnych jonów depolaryzatora, wówczas reakcja ma charakter katalityczny; mechanizm transmisji elektronu jest zapewne analogiczny do homogenicznych procesów zachodzących w cząstkach kompleksów. Możliwe, że wiązanie jonów metalu przez zaadsorbowany ODH łączy się z ich dehydratacją i zmniejszeniem bariery nad napięcia przejścia elektronu, co miałoby wpływ na poprawę odwracalności procesu elektrodowego. Taką właśnie rolę przypisuje K a l v o d a [7] „deformującym się” anionom o labilnej strukturze elektronowej, np.  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  lub  $CNS^-$ .

M a r k i współprac. [39—45] wykazali, że o-fenylendwuamina, 1,2-dwuaminonaftalen, kwas 3,4-dwuaminobenzoowy, 3,4-toluenodwuamina i pirydyna mogą odgrywać rolę katalizatorów w polarograficznych procesach nikiel, zaś W e i s s [46—48] stwierdził, iż w obecności urotropiny i rodanku oraz tiomocznika wcięcia oscylopolarograficzne  $Cu^{++}$ ,  $Ni^{++}$ ,  $Cd^{++}$  powstają dzięki adsorpcji już przy stężeniach  $10^{-6}$  M/L. Pewne podobieństwo do ODH odnośnie wpływu na zachowanie się niektórych metali w oscylopolarografii zauważyć można w przypadku innych fenoli, acetyloacetonu i 8-hydroksychinoliny. Jak widać, wszystkie te substancje

wykazują w mniejszym lub większym stopniu właściwości kompleksujące i adsorpcyjne i posiadają w drobinach labilne wiązania podwójne, zaś układ o-fenylenodwuaminy jest jaskrawym analogiem ODH.

Możliwość akumulowania katalizatora na elektrodzie stwierdza między innymi również V o l k o v a [49] i uważa, że szybkość procesu określana jest stopniem pokrycia elektrody, który z kolei uzależniony jest od parametrów dyfuzyjnego transportu adsorbentu.

Czas ( $\vartheta$ ) oraz stopień ( $\Theta$ ) pokrycia elektrody można obliczyć ze wzorów [50]:

$$\vartheta = 1,82 \cdot 10^6 \Gamma_m^2 D^{-1} C^{-2} \text{ oraz}$$

$$\Theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \sqrt{\frac{t}{\vartheta}}$$

Przyjmując wartość współczynnika dyfuzji pirokatechiny  $D = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sek.}^{-1}$  i maksymalne pokrycie elektrody  $\Gamma_m = 3 \cdot 10^{-10} \text{ M/cm}^2$  — otrzymujemy, iż pokrycie elektrody w czasie jednego cyklu polaryzacji ( $2 \cdot 10^{-2} \text{ sek.}$ ) osiągnane będzie przy stężeniu rzędu  $10^{-3} \text{ M/L}$ , zaś w czasie trwania kropki (3 sek.) — przy  $10^{-4} \text{ M/L}$ . Tak więc, w przypadku gdy szybkość faradajowskiego procesu elektrodowego byłaby wyłącznie funkcją szybkości transportu adsorbentu, liczby powyższe wskazywałyby zakres jego stężeń koniecznych do otrzymywania wcięć oscylopolarograficznych o granicznej głębokości na początku i przy końcu trwania kropki; niewątpliwie jednak nawet przy bardzo wysokim stężeniach depolaryzatora liczyć się trzeba także z udziałem kinetycznego hamowania procesu. W rzeczywistości dobre rezultaty otrzymywano przy stężeniach ODH rzędu  $10^{-6}$ — $10^{-4} \text{ M/L}$ , co stanowi wartość zgodną z obliczeniami i odpowiada stopniowi pokrycia powierzchni elektrody w granicach 1—100%.

Na podstawie przedstawionych rozważań można sformułować pewne ogólne zasady doboru warunków przy wykorzystaniu zjawisk adsorpcji dla celów analitycznych w oscylopolarografii oraz przesłanki dla poszukiwań układów o analogicznych właściwościach jak u przedstawionego. I tak najbardziej istotnym dezyderatem w odniesieniu do elektrolitu przewodzącego jest, aby ograniczał on zakres polaryzacji elektrody do przedziału potencjałów adsorpcji surfaktanta. W skład roztworu podstawowego nie powinny wchodzić substancje ulegające silnej adsorpcji lub tworzące związki z ODH; stężenie elektrolitu i temperatura pomiaru mogą wahać się w dość szerokich granicach — dobre wyniki otrzymuje się w konwencjonalnych warunkach (0,1—1 M/L,  $t$  20°C). Szeroki może być także zakres wahań  $pH$ , przede wszystkim dzięki wielkiej trwałości kompleksów metalu z ODH, skutecznie konkurującej z procesami hydrolizy. W praktyce optymalne wyniki uzyskiwano przy  $pH$  8—9, chociaż wpływ pirokatechiny na procesy elektrodowe pewnych jonów, np. U (VI), Mo (VI), Cu (II), Bi (III), można zauważyć co najmniej w granicach  $pH$  4—11.

W roztworze podstawowym obecny może być tlen lub jony  $\text{SO}_3^{--}$ , znaczne ilości etanolu, żelatyna. Charakterystyczne jest, że wcięcia powstają także wobec alkoholu amylowego w obszarze jego adsorpcji oraz w roztworach niewodnych [1, 2]. Stosowany w niniejszej pracy bufor  $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{NO}_3$  dobrze spełnia wszystkie powyższe postulaty, a ponadto zachowuje się korzystnie przy potencjale rozkładu elektrolitycznego, nie wytwarzając osadów, amalgamatu ani gazu, które mogłyby działać destrukcyjnie na warstwę zaadsorbowanego czynnika.

Oдноśnie depolaryzatora podstawowym warunkiem jest, aby redukował się odwracalnie, dostatecznie szybko i w dostępnym zakresie potencjałów (niespełnianie powyższych postulatów jest zapewne przyczyną braku wcięć  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$  oraz  $\text{Ni}^{++}$  w opisywanych warunkach), zaś odnośnie surfaktanta — aby tworzył z depolaryzatorem wystarczająco trwałe związki, adsorbował się silnie i specyficznie na elektrodzie oraz wykazywał zdolność przewodzenia ładunków. Ponadto nie jest pożądane, aby drobina adsorbentu miała zbyt wielkie rozmiary w stosunku do liczby grup chelatujących, gdyż stwarzałoby to groźbę wytrącania nierozpuszczalnych osadów w roztworze i stanowiło zbyt ciężki balast na powierzchni elektrody. Nie jest wskazane także, aby adsorbat wytwarzał własne wcięcia interferujące z wcięciami depolaryzatora albo był zbyt podatny na utlenianie lub inne formy rozkładu. Postulaty powyższe spełnia większość ODH, a do odporniejszych na utlenianie, a przy tym silnie adsorbujących się, należą czerwień pirogallowa i fiolet pirokatechinowy.

Stężenie ODH dla oznaczania metalu powinno być wystarczające, aby dostatecznie szybko (w czasie krótszym niż czas trwania kropli) ustalała się na powierzchni elektrody równowaga adsorpcji; w praktyce optymalny okazuje się zakres ok.  $10^{-4}$  M/L. Zakres stężeń depolaryzatora dla oznaczenia małych ilości ODH jest bardzo szeroki i obejmuje stężenie rzędu  $10^{-4}$ — $10^{-2}$  M/L. Niecelowe okazuje się dodawanie zbyt dużej ilości pirokatechiny ( $> 10^{-3}$ ), gdyż powoduje to deformację krzywej oraz stępienie, a nawet zmniejszenie wcięć: prawdopodobnie zbyt gruba i niespójna poliwarstwa ODH różnicuje warunki redukcji jonu i może stanowić przeszkodę w transmisji elektronu.

Proponowana metoda przynosi istotną korzyść w praktyce analitycznej, przesuując czułość oscylopolarografii dla szeregu metali i związków organicznych o ok. 2 rzędy stężeń ( $\text{Me}-10^{-6}$ ,  $\text{ODH}-10^{-7}$ ); nie powoduje komplikacji technicznych pomiaru ani nie przedłuża czasu jego trwania. Oznaczenia mają charakter selektywny dla Me, a specyficzny dla układu ODH, są ponadto w obszarze stromego przebiegu krzywej kalibracyjnej i przy zachowaniu odpowiednich warunków pomiaru — dość dokładne. Atrakcyjność metody podnosi fakt, że dotyczy ona cennych metali (Cu, U, Mo, Mn, In), ważnych substancji biologicznie czynnych (adrenalina,

noradrenalina, rutyna, DOPA) i produktów przemysłowych (pirokatechyna, hydrochinon, pirogallol, kwas gallusowy, pewne barwniki itp.).

## PIŚMIENNICTWO

1. Matysik J.: *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA* **16**, 29 (1961).
2. Matysik J.: *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA* **16**, 37 (1961).
3. Matysik J.: *Chem. Zvesti* **18**, 457 (1964).
4. Matysik J.: *Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA* **21**, 31 (1966).
5. Hołobut W., Hubicki W., Kołataj A., Matysik J.: *Acta Physiologica Polonica* **16**, 629 (1965).
6. Breyer B., Bauer H. H.: *Alternating Current Polarography and Tensammetry*. Interscience, New York 1963.
7. Kalvoda R.: *Techniques of Oscillographic Polarography*. Elsevier, London 1965.
8. Kemula W., Kublik Z.: *Anal. Chim. Acta* **18**, 104 (1958).
9. Frumkin A. N.: *Polarography, International Congress*, Butterworth, Kyoto 1966.
10. Mason H. S.: *Structure of Melanins. Pigment Cell Biology*. Acad. Press, New York 1959.
11. Kalvoda R., Budnikov G.: *Coll. Czechoslov. Chem. Communs* **28**, 838 (1963).
12. Kalvoda R., Konopik N.: *Z. Anal. Chem.* **244**, 30 (1969).
13. Kalvoda R.: *Coll. Czechoslov. Chem. Communs* **34**, 1076 (1969).
14. White L. P.: *Nature* **182**, 1427 (1958).
15. Cassidy H. G., Kun A. A.: *Oxydation-Reduction Polymers*, Interscience, New York 1965.
16. Edwards M. L., Kerkut G. A., Munday K. A., Leach K.: *Nature* **190**, 1005 (1961).
17. Munday K. A., Kerkut G. A.: *Ann. Ital. di Dermatologia Clinica e Sperimentale* **16**, 910 (1961—1962).
18. Dain A., Kerkut G. A., Smith R. C., Munday K. A., Wilmshurst T. H.: *Experientia* **20**, 76 (1964).
19. Kalvoda R., Juan Ai Chua: *Electroanal. Chem.* **8**, 378 (1964).
20. Kemula W., Grabowski Z.: *Rocz. Chem.* **26**, 266 (1952).
21. Kemula W., Görlich E., Kowalski Z., Behr B.: *Rocz. Chem.* **33**, 797 (1959).
22. Behr B., Chodkowski J., Orlikowska A.: *Rocz. Chem.* **36**, 1551 (1962).
23. Chodkowski J., Orlikowska A.: *Rocz. Chem.* **41**, 435 (1967).
24. Chodkowski J., Orlikowska A.: *Rocz. Chem.* **43**, 895 (1969).
25. Brainina Ch. Z. i współprac.: *Ž. anal. Chim.* **18**, 1169 (1963) — *Р.ж.* **9** Г, 31 (1963); **18**, 362 (1963) — *Р.ж.* **9** Г, (1964); **12**, 810 (1964) — *Р.ж.* **24** Г, 45 (1964); **12**, 1442 (1964) — *Р.ж.* **12** Г, 38 (1965); **22** 1382 (1967) — *Р.ж.* **4** Г, 62 (1966); **21**, 807 (1966) — *Р.ж.* **23** Г, 98 (1966); **22**, 74 (1967) — *Р.ж.* **15** Г, 90 (1967); **21**, 1342 (1966) — *Р.ж.* **7** Г, 100 (1967); **22**, 536 (1967) — *Р.ж.* **18** Г, 111 (1967); **23**, 231 (1968) — *Р.ж.* **15** Г, 84 (1968); *Zaw. Lab.* **28**, 1047 (1962) — *Р.ж.* **10** Г, 31 (1963); **29** 393 (1963) — *Р.ж.* **21** Г, 145 (1963); **31**, 28 (1965) — *Р.ж.* **15** Г, 85

- (1965); 33, 400 (1967) — Р.ж. 23 Г, 56 (1967); Доклады АН СССР, 154, 665 (1964) — Р.ж. 15 Б. (1964); Электрохимия 1, 311 (1965) — Р.ж. 2 Б, 593 (1965); Укр. хим. 30, 697 (1964) — Р.ж. 1 Г, 48 (1965); 31, 398 (1965) — Р.ж. 2 Г, 26 (1965); Труды ком. анал. хим. АН СССР 15, 185 (1965) — Р.ж. 20 Г, 31 (1965). III Ogólnopolska Konf. Anal. Komunikaty, В 70, Warszawa 1958; i in.
26. Lawson J. G., Aikens D.: J. Electroanal. Chem. 15, 193 (1967).
27. Kaufman D. C., Loveland J. W., Elving P. J.: J. Phys. Chem. 63, 217 (1959).
28. Behr B., Chodkowski J.: Roczn. Chem. 26, 650 (1952).
29. Heyrovsky J.: Anal. Chim. Acta. 8, 283 (1953).
30. Kemula W., Kublik Z.: Roczn. Chem. 30, 1259 (1956).
31. Heyrovsky M.: Chem. Zvesti 18, 324 (1964).
32. Matysik J.: Komunikat na Zjeździe PTChem [ref.]: Wiad. Chem. 21, 284 (1967).
33. Matysik J.: Komunikat na Zjeździe PTChem [ref.]: Wiad. Chem. 22, 36 (1968).
34. Matysik J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA 24, 187 (1969).
35. Kemula W., Rakowska E., Kublik Z.: Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 25, 3105 (1960).
36. Engel J., Lawson J. G., Aikens D.: Anal. Chem. 37, 203 (1965).
37. Stromberg A. G., Brainina Ch. Z.: Ž. fiz. chim. 35, 2016 (1961).
38. Breyer B., Bauer H. H., Beevers J.: J. Austr. Chem. 14, 479 (1961).
39. Mark H. B., Reilley C. N.: J. Electroanal. Chem. 4, 189 (1962).
40. Mark H. B., Schwartz H. G.: J. Electroanal. Chem. 6, 443 (1963).
41. Mark H. B., Reilley C. N.: Anal. Chem. 35, 195 (1963).
42. Mark H. B.: J. Electroanal. Chem. 7, 276 (1964).
43. Mark H. B.: J. Electroanal. Chem. 8, 253 (1964).
44. Mark H. B.: Anal. Chem. 36, 940 (1964).
45. Mc Coy L. R., Mark H. B.: Anal. Chem. 37, 591 (1965).
46. Weiss D.: Chem. Zvesti 16, 302 (1962).
47. Weiss D.: Z. Anal. Chem. 185, 273 (1962).
48. Weiss D.: J. Electroanal. Chem. 5, 62 (1963).
49. Volkova V.: Czechosl. Hung. Polarogr. Conf., Pergamon Press 1960.
50. Koryta J.: Chem. Listy 47, 340 (1953); Polarography, International Congress, Butterworth, Kyoto 1966.
51. Kemula W.: Polarography, International Congress, Butterworth, Kyoto 1966.

## РЕЗЮМЕ

Обнаружено, что о-дифенолы, адсорбируясь в широких границах потенциала в форме слоя мономера или полимера на поверхности капельного рутного электрода, ведут себя как иониты редокс и связывают ионы многих металлов, концентрируя их таким способом в реактивном слое. Благодаря этому, а также в результате возможности трансмиссии электрона через адсорбированные частицы созданы условия для образования глубоких осциллополярграфических врезов реверсивных деполяризаторов уже в очень разбавленных растворах.

## ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde festgestellt, dass o-Diphenole, die in breiten Grenzen des Potentials als Schicht des Mono — oder Polymers an der Quecksilbertropfenelektrode adsorbiert werden, verhalten sich als Redox-Ionenaustauscher und manche Metalljone binden, was ein Konzentrieren derselben in der Reaktionsschicht verursacht. In Verbindung mit einer Möglichkeit der Transmission des Elektrons durch die adsorbierten Moleküle schafft es die Bedingungen tiefe oszillopolarographische Einschnitte der reversiblen Depolarisatoren schon in sehr verdünnten Lösungen zu bekommen.

## O rozpuszczalności enantanów lantanowców lekkich i litu

O rozpuszczalności enantanów lantanowców lekkich i litu

## On the Solubility of Enanates of Light Lanthanons and Yttrium

Na temat enantanów lantanowców brak danych w piśmiennictwie. Jest natomiast szereg prac dotyczących warunków powstawania i właściwości enantanów sodu [1], potasu [2], litu [3], miedzi, srebra, wapnia [4], baru [2, 5], cynku, kadmu [5] i ołowiu [3].

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Celem niniejszej pracy było przebadanie warunków tworzenia się enantanów La, Ce, Pr, Nd, Sm i Y oraz wyznaczenie ich rozpuszczalności w wodzie. Enantiany lantanowców są solami trudno rozpuszczalnymi w wodzie, toteż utrzymywano je w reakcji podwójnej wymiany z roztworów chlorków w obecności nadmiaru kwasu enantowego przy  $pH \approx 5$ . W tych warunkach strącał się osad obojętnych kompleksów. Otrzymany osad odsączano, przemywano wodą destylowaną aż do zaniku jonów chlorkowych i suszono na powietrzu w temperaturze pokojowej.

Enantiany lantanowców są solami krystalicznymi, łatwymi do suszenia i przemywania, o zabarwieniu charakterystycznym dla jonów lantanowców na  $+3$  stopniu utlenienia. W wodzie gorącej rozpuszczają się lepiej niż w zimnej. Rozpuszczają się dobrze w kwasach mineralnych. Suszone w temperaturze ok.  $110-120^\circ C$  tracą wodę krystaliczną, a następnie w wyższej temperaturze ulegają rozkładowi. Próbnie zwęglają się prze-

