

O B S A H

Úvod	4
I. Rozdělení sledovaných veličin.	5
II. Závislosti zjištěné měřením půlvlnových potenciálů	6
A. Změna redukovatelné skupiny (klíčového atomu)	6
1. Halogenderiváty.	6
2. Aldehydy a ketony, nitro- a nitroso-sloučeniny, azo- a diazolátky	6
3. Vazby $>C=O$ a $>C=N-$	6
4. Sloučeniny s vazbou $-O-O-$ a $-O-OH$	7
5. Aromatické systémy	7
B. Změny půlvlnových potenciálů změnou ovlivnění polarograficky aktivní skupiny	7
1. Vliv konjugace a dvojných vazeb	7
a) Uhlovodíky	7
b) Aldehydy	8
c) Ketony	8
d) Kyseliny a jejich deriváty	10
e) Vazba $>C=N-$	11
f) Azolátky.	12
g) Sloučeniny síry	12
h) Nitrolátky	12
i) Halogenderiváty	12
2. Substituce u chinoidních látek.	13
3. Substituce na benzenoidním jádře. Pravidlo elektronegativity	20
4. Substituce u heterocyklických sloučenin	22
5. Vliv alkylů a sterické efekty	24
a) Porušení koplanarity	24
b) Substituce alkylu na dvojnou vazbu	26
c) Ztížení redukce alkyly	27
d) Usnadnění redukce alkyly	27
6. Vliv velikosti kruhu na půlvlnové potenciály	28
7. Vliv konstituce na půlvlnové potenciály látek, tvořících sloučeniny se rtuťí	30
8. Isomerie	31
9. Vodíkové můstky	31
C. Vliv prostředí	31
1. Vliv pH na půlvlnové potenciály	31
2. Vliv rozpouštědla	32
3. Vliv kationtů	32
4. Vliv kyseliny borité	33
5. Vliv želatiny a jiných adsorptivních látek	33
D. Teoretická řešení vztahu půlvlnových potenciálů a konstituce	33
1. Řešení vztahů půlvlnových potenciálů ke konstituci na základě výpočtů energie	34
2. Užití Hammettovy rovnice pro půlvlnové potenciály	39
3. Empirické vztahy	44
III. Závislosti zjištěné měřením limitních proudů	45
A. Počet vln a předaných elektronů	45

B. Polarografické studium rovnovážných stavů v roztoku a homogenních chemických reakcí	46
1. Rovnovážné konstanty	46
2. Rychlostní konstanty	47
C. Stanovení rychlostí reakcí, probíhajících v elektrodovém mezifázi	48
D. Adsorpce a maxima	49
1. Adsorpce depolarisátoru	49
2. Vliv adsorpce na depolarizační účinky jiných látek	50
3. Potlačování maxim	50
E. Katalytické proudy	50
1. Katalytické proudy v roztocích pufru	51
2. Katalytické proudy v roztocích kobaltu	52
IV. Polarografický průkaz reversibility	52
V. Polarografie při průkazu konstituce	54

ÚVOD

Polarografie prokazuje již platné služby při analýse organických látek na straně jedné a při studiu elektrodových dějů na straně druhé. V některých případech umožnilo polarografické chování rozhodnout, v jaké formě mohou být látky v roztoku přítomny.

Poměrně méně pozornosti bylo však věnováno studiu vztahů mezi polarografickým chováním a konstitucí organických sloučenin, nejspíše proto, že tyto vztahy nebývají obecně tak jednoduché jako závislosti u ultrafialových nebo infračervených spekter.

Heyrovský^{75a} první souborně zpracoval na základě experimentálního materiálu, dostupného v té době, vztah mezi polarografickým chováním a konstitucí. Zdůraznil zvláště význam, jaký má pro redukovatelnost sloučeniny konjugace dvojných vazeb v molekule (viz str. 7). Tento vztah spolu s pravidlem elektronegativity¹⁶⁶, které kvalitativním způsobem vyjadřuje závislost půlvolných potenciálů na druhu substituentu zvláště u benzenoidních sloučenin (viz str. 20), byly také jediné obecné vztahy, známé do nedávné doby. Ze souborných prací je třeba uvést originální studii Brdičky^{21a}, referáty Hanuše^{73a}, Pagea^{122a} a Wawzonka^{199a,b,c} a dále stať téhož autora v knize Kolthoffa a Linganea²⁰⁰. Tyto práce vesměs pojednávají o polarografickém chování organických sloučenin; obecnější závěry o vztazích mezi hodnotami, naměřenými polarograficky a konstitucí však dosud uveřejněny nebyly.

Heyrovský^{75a} také první ukázal, že půlvolný potenciál je pro organickou látku podobná fyzikálně-chemická konstanta, jako je na př. dipólový moment nebo molární refrakce. Umožňuje tedy studium polarografického chování získat hodnoty pro charakterisaci organických látek.

Příkladů, kdy bylo polarografie použito podobným způsobem, není příliš mnoho, podobně jako příkladů použití polarografie k průkazu či řešení konstituce (viz str. 54).

Daleko častější jsou však případy, kdy je srovnáváno polarografické chování většího počtu podobných látek a uvažováno o vlivu jednotlivých substituentů na polarografické chování molekuly. Toto studium umožňuje nám získat podklady pro charakterisaci vlivu substituentů pro obecnou organickou chemii a současně se snažíme získat tak znaky, které by umožňovaly identifikaci funkční skupiny a v příznivých případech i molekuly.

V polarografii nemáme k dispozici tak charakteristické znaky jednotlivých funkčních skupin, jako můžeme nalézt na př. u infračervených nebo Ramanových spekter. Polarografické chování není dáno jen přítomností určité funkční skupiny, ale spíše její reaktivitou v okamžiku elektrodové reakce, resp. rozložením hustoty elektronů v celé molekule, případně reaktivitou nestálých produktů elektrodové reakce. Přesto však můžeme často při znalostech chemických vlastností látky rozpoznat, jaká funkční skupina je polarograficky aktivní. Někdy se půlvolné potenciály celé homologické řady liší od sebe jen nepatrně — jako u vyšších alifatických aldehydů, u alifatických nitrolátek¹⁷⁵ nebo u halogenidů alifatických kyselin⁴ (viz tab. 6, str. 11). Často zůstává u látek se stejnou funkční skupinou zachován charakter vln, jindy však stačí malá změna v molekule ke změně polarografického chování, takže předpoklad analogického chování je omezen na jisté skupiny látek.

Polarografie umožňuje rozhodnout, zda molekula obsahuje polarograficky aktivní část, t. j. je-li za daných podmínek molekula redukovatelná či oxydovatelná nebo tvoří-li sloučeniny se rtuť. Jindy působí organická sloučenina katalyticky na elektrodové děje, mění kapacitu kapkové elektrody nebo se adsorbuje na jejím povrchu.