有機ポーラログラフイー*

Vl. Hanuš 著

小出 眞次** 訳

ポーラログラフ法によつて研究された有機化合物の挙動には3つのちがつた型がある；即ち、(1)有機化合物の還元と酸化又は有機化合物の水銀イオンとの非解離の化合物の生成、(2)電極上での有機化合物の吸着現象、(3)有機化合物が触媒となつておこる復極現象の接触反応である。

初期に発表されたこの分野の業績はポーラログラフイーの単行本において論じられ、又、最近の業績はいくつかの綜説〔21, 37a, 77, 145, 150〕において論じられた。ポーラログラフ文献集〔71, 72〕や半波電位表〔159〕やポーラログラフ抄録集〔121a〕などのような一般的な編集物も定期的に刊行されつつある。定量的な目的のための一つの分析法としてポーラログラフ法を応用することにあてられた業績が大多数であつて、有機化合物の化学構造とそのポーラログラフ的な性狀との關係を系統的に論じたような業績はわずかである。この方面において得られた知見によつてある種の場合には化合物の構造決定をすることができたし、又、これを利用して調節した電極電位で有機化合物を電解調製することもできた。とはいへ、電気化学的な反応性の研究や、いくつかの非常に速い反応の速度恒数の測定や、又、吸着現象の研究に対する物理化学的な方法として、ポーラログラフイーのすばらしい實際的な価値が沢山の論文において示された。

可逆的な電極反応***に対する Ilkovič-Heyrovský の一般式は、

* 原著標題； *The Polarographic Behaviour of Organic Compounds*

** 京都大学農学部林産化学研究室

〔訳者註〕本文中の各化合物の構造式は訳者が適当に入れたものである。

*** ポーラログラフ的な可逆性は、充分に動的 (*mobile*) であるような (以下次頁)

可逆系のポーラログラフ波は拡散因子によるごくわずかの差異を含むが、電位差滴定曲線と全く同じ形であることを示している。

$$\pi_{1/2} = \pi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D_{red}}{D_{oxy}}}$$

電位差滴定曲線との類似性は、セミキノンや二量体の形成〔15, 98〕によるように複雑な電極過程の場合にも又見られるべきである。従つて、可逆酸化還元系の場合には、有機化合物の性状の研究に対してはポーラログラフィーはポテンシオメトリーと本質的に同じ機会をあたえている。可逆系の酸化還元電位に対して化学構造や置換基の影響があらわれるとき、その影響の程度は、酸化型と還元型との両者の間の遊離エネルギーの差に対する影響の程度によつてきまる。可逆系のポテンシオメトリーに比較してポーラログラフィーは精度が悪いので現在ではある程度の欠点をもっている。しかしながらポーラログラフィーの一般的な利点とはちがつて次のことを考慮しなければならない：

(1) ポーラログラフ的な可逆性、云いかえると、酸化還元反応の十分な可動性の規準を容易にあたえるということ；可逆酸化還元系における還元型の酸化液の半波電位が、酸化型の還元液の半波電位に一致し、それは又、ポテンシオメトリックにしめすことができる酸化還元電位と実的に一致するということ。

(2) ポーラログラフ法の迅速性ということによつて、電極活性型の一つが迅速に分解するか、あるいは非常に低い溶解性をしめすような不安定な系の場合でも、酸化還元電位を容易に測定することができるということ。オキシログラフ的に〔55〕、あるいは振動スイッチ〔75〕を使つて実際の電極反応の可逆性を、復極生成物の不活性化がかなりの速度で、即ち、半減期 0.1 あるいは 0.01 秒でおこ

熱力学的に可逆な系のみに戻せられる。即ち、そのような可逆な系では酸化型と還元型が電極電位をふくむ平衡に非常に迅速に達する。従つて電極表面での電極活性型の濃度は一定電位では時間によつて変化しない。可動性 (*mobility*) の低い過程はポーラログラフ的に非可逆であると云われる。

るような場合 (Conant 型の非可逆系) においてさえしめすことができる。

(3) 滴下電極をつかうことによつて電極における有機化合物の吸着現象の研究が可能になる。〔16, 17, 18, 155〕可逆系においてのみではあるが、充分な速度で吸着がおこる場合には、吸着の影響は吸着エネルギーのかたちであらわれてくる。復極生成物の吸着がおこる結果、復極現象はより一戸容易になり、一方又、復極剤の吸着によつてはその反対の影響があらわれる。吸着限界電流は復極剤の濃度を増してゆくとある極大値にまでは増加し、それ以上は一定値を保ち、この極大値は滴下電極表面の平均生成速度によつてきまる。吸着限界電流の極大値と滴下極の恒数から、1箇の吸着分子の占める表面積を見つむることができる。低い濃度で有限の速さで進行する吸着現象は、2次元的な結晶化の性質をもっていることが2・3の場合にしめされた；そして吸着過程をオッシログラフをつかつて反応速度論的に追跡することができるであらう。(lactoflavin〔17〕, eosin 色素〔155〕)

非可逆電極反応^{*}の見地から、実際にはたつたひとつの一般的な研究方法として、ポーラログラフィーは本質的な重要性をもっている。電極を荷電することのできる電極活性物質が電極非活性型とおそい平衡にあるような、いわゆる部分的に可逆な酸化還元系にのみ直接的なポテンシオメトリック測定を適用することができる。

非可逆系は適当な媒介物質 (Mediator) 即ち、非可逆系と共に熱力学的平衡に入つてくるような電極活性な酸化還元系を見出せるときにのみポテンシオメトリックに研究することができる。Conant 型の非可逆平衡の場合には酸化還元電位はかなりの仮定の導入なくしてはポテンシオメトリックに測定することはできない。いわゆる部分的に可逆な酸化還元系の場合においてさえ、ポーラログラフ波は

*18頁脚註を見よ

いかなる熱力学的な意味づけをもたないが、それらは非可逆酸化還元反応を非常によく特性づけ、そして完全に再現性がありよくきめることができるものである；電解液の組成と滴下電極の恒数を知るだけで普通は充分である。このような場合にはポーラログラフ波のかたちは拡散恒数及び熱力学的平衡恒数によつてのみならず、電極過程に関する一般的な反応過程の枠構や電極反応に先行する反応と実際の電子交換過程及び継起反応のそれぞれ対応する速度恒数の大きさによつてきめられる〔24〕。ポーラログラフ波の電位に対する化学構造及び置換基の影響は非可逆系の場合には可逆系の場合よりもその様子はより一戸複雑になるが、又、しばしばより一戸明瞭なかたちで見られるべきである。可逆系の場合には静的な効果 (I_s 及び M)^{*} が非常に重要となる。これらの効果によつて周囲の溶媒との平衡にある酸化型及び還元型の分子の永久分極 (*Permanent polarization*) がきまる。一方、非可逆過程の場合には復極剤及び復極生成物の反応性を特性づける動的な効果 (I_d 及び E) も亦同じようにあらわれてくる。経験的にみちびき出された次のような規則は殆んどの場合に普遍的にあてはまり、理論有機化学の基本則と一致している。

(1) *Deformability* の規則：あたえられた基がより *deformable* である程、還元性基の還元はより一戸容易に進行する。

(2) 共軛の規則：二重結合の共軛は分子の分極性を増加し（分子屈折の増加）復極現象を容易にする。

(3) 電気的陰性度の規則：置換アゾ、置換ニトロ及び置換カーボニル化合物は置換体の電気的陰性度が大なる程より一戸容易に還元される。

実験方法 [50; 69, 132]

ポーラログラフイーの研究の多くは、滴下水銀電極の電位に対す

* [訳者註] I_s : 静的な誘起効果 (*Static inductive effect*) M : メゾメリー効果 (*Mesomeric effect*)
 I_d : 動的な誘起効果 (*Dynamic inductive effect*) E : エレクトロメリー効果 (*Electromeric effect*)

る電流強度の關係をあらわす記録（電流電圧曲線）をつかう最も普通の方法でなしとげられた。しかしながら、最近10年間にポーラログラフ的な特性は以前よりむづつと完全に研究された。白金電極をつかうとかなり陽の電位（Ptの酸素還元電圧）を得ることができるが、この白金電極をつかうことには比較的僅かの注意しかはられなかつた。有機化合物の場合にはpHと半波電位との關係を測定するのが普通であるが、この場合溶液の十分な緩衝能に当然注意をはらわねばならない*。緩衝液の成分（とくに硼酸〔22〕、〔108〕及びアミノ化合物〔50, 158〕）は時として復極剤と反応する。或いは又、復極反応の生成物と反応する場合もあるかもしれない。deformableなカチオン（芳香族カーボニル化合物の場合〔23〕）や多価のカチオン〔2, 147〕や四メチルアンモニウム塩〔2, 47〕が存在するとある種の非可逆還元はより一戸陽の電位でおこる。非水溶液、例えば、醋酸〔63〕、アルコール（ベンゼンと混合される場合さえある〔93〕）、グリコール〔58〕、グリコールエーテル〔63a, 107a〕、グリセロール、アニリン及びホルムアミドの中においてでさえ、ポーラログラフ電解が可能であることがしめされた。ある種の有機溶媒の水溶液は四アルキルアンモニウム塩あるいはその水酸化物の存在でかなり陰の電位を得ることができるのでとくに重要である。（ジオキサン、メタノール、グリコールエーテル）。ある場合には有機溶剤の少量が存在するとそのためにポーラログラフ液の形が変化する。（例えばニトロ化合物の場合〔105, 107〕）。水銀電極に吸着されるような化合物が存在するとそのために電極の活性度が低下する。極大を抑制するのにひろくつかわれているゼラチンが多量に存在する

* 0.2Mよりも高い濃度の緩衝液を使用すると濃厚溶液中では滴下極の近傍の溶液の運動が起り易い（オ2種の極大〔90, 91〕）ので、又高い濃度の電解質が存在すると他の複雑な影響をつけるので不利である。2電子反応の場合には復極剤の濃度の50~100倍の濃度の緩衝液（ちょうど $pH=pK\pm 1$ であるような）であれば充分である。

と同じような効果があらわれる。又、電極表面上の2次元性結晶化によつておこる過電圧には注意をはらわねばならない。これは可逆復極現象をかなり抑制する。〔155〕。非可逆復極現象の場合には電解の条件（特に滴下極の恒数）とポーラログラフ波の形との関係は充分なまでは研究されていなかった。〔69〕。オッシログラフ法も亦まだ相当な程度までは論じられたようには思えない。

可 逆 酸 化 還 元 系

可逆酸化還元電極反応の充分な可動性はキノイド構造をもつような化合物の場合に非常にしばしばポーラログラフ的にしめされた：即ち、ある種のキノン類（*p*-benzoquinone, *p*-naphthoquinone, [112], *o*-benzoquinone [45] 及びそれらの置換誘導体の多く——例えば *hydroxy-p*-quinone [112], *toluquinone*, *duroquinone* 及びそれ以上の *alkylquinone* [106, 125]; 2,6-polymethylen-*p*-quinones [I] [115] 及び *naphthoquinone* の誘導体 [80]),

[I] $n = 9 \sim 19$

indophenoles (例えば *di-chlorophenolindophenol* [99]), indamines, diazines

(例えば *Rosinduline 2G*

[99], *pyocyanine* [34, 148]), thiazines (例えば *methylene blue* [16]), oxazines, isoalloxazines (例えば *lactoflavin* [23, 25]), viologenes (*methylviologen* [98]), *adrenochrome* (II)-*leucoadrenochrome* 系 [152], *nitrosobenzene-phenylhydroxylamine* [126], *alloxan* (III)-*dialuric acid* (IV) [73, 119] 及びそ

(II)

の他若干の化合物である。キノイド系の存在は酸化還元反応の充分な可動性ということに対して必要な条件でもないし又充分な条件でもない。(例えば, *bis*-(*diethylthiocarbamyl*)-*disulfide*

の *diethylthiocarbamate ion* への殆ど完全な可逆還元反応 [61] と *anthraquinone* の *hydroxy* 誘導体及び *sulfo-acid* の非可逆還元 [56, 132a] 等がその例である。)

ある種の可逆酸化還元系の場合に、還元型 (例えば [61]) あるいは酸化型 [61] の吸着がみられた; *pyocyanine* の場合には (この場合には還元はセミキノン階段を経て起るので) 還元型の2組の吸着がポーラログラフ的にみられるであらう。(最初の吸着波はセミキノンへの酸化型の還元に相当する波とかさなる [148])。

部分的に可逆な系

このグループの典型的な代表例は *endiols* である。(例えば, *ascorbic acid* [V] [144], *dihydroxymaleic acid* [153], *reductone*

[28], *reductic acid* [137] 及び *coumarindol* [28])。 *Endiols* はポーラログラフ的に α -diketones に酸化され、そしてこのとき生じた電氣的に活性な (即ち電動能をもつた) 酸化型 (VI) は可逆的に水和 (*hydration*) がおこつて不活性となる [VII]。 [70, 144, 153]。このような場合にはポテンシオメトリックに測定される酸化還

元電位は酸化型の水和の自由エネルギーをも亦含んでいる。ポーラログラフ法の半波電位は実際の酸化還元電位に近いものであり、水和の速度恒数の大きさによつても亦決定される。[144]。

酸化還元電位と半波電位との差から水和恒数の限界値が近似的に見つもられた(例えば *ascorbic acid* の酸化型の場合には平衡水和恒数の値は 10^6 よりも大になる。)

Conant 型の非可逆系の存在は例えば, *formaldehyde* の還元の場合にオッシログラフ法によつて [11, 70] 又, *catechol* の酸化については振動スイッチ法によつて証明された。可逆的に起る復極反応の生成物はある場合にはさらにもうひとつの可逆な系の一成分である物質に非可逆的に変化する。(例えば *adrenalinequinone* は *adrenochrome* の還元型に非可逆的に変化し [152], *6-hydroxycoumarane* [VIII] の酸化生成物は *8-hydroxypropylquinone* [IX] に, 又 *5-hydroxycoumarane* [X] の酸化生成物は *β-hydroxyethylquinone*

[VIII]

[IX]

[X]

にそれぞれ非可逆に変化する。[125])

非 可 逆 系

$-C=C$ 及び $-C\equiv C-$ 結合の還元

不飽和炭化水素は多くの場合, かなり陰の電位で還元される。半波電位は pH に無関係である。拡散恒数の値を十分な精度で知ることができないので, 1分子の還元に対する電子数を満足できるようには測定できない。脂肪族の二重結合及び三重結合の還元によつて, それらがそれぞれ共軛するということが必要な条件となる。(滴下水銀電極では *ethylene* や *acetylene* は $-3V$ の電位までには還元されない。[127]。そしてこの点において還元される *butadiene*

[XI] [127], *styrene* [XII] [92, 113, 127, 1326] *stilbene* [XIII] [92, 127] 及びその誘導体 [60] 及び *tolane* [XIV] とは相関している。) 芳香核をふくまない化合物は傾斜のゆるやかな還元波しかあたえな

い。ベンゼンは水銀極では-3Vの電位までは還元されなかつた。[92] 芳香族縮合炭化水素の場合には一般に還元波は1電子還元に相当した傾斜を同じようにしめす。(例えば *naphthalene* [31, 92], *acenaphthene* [31, 92], *fluorene*, *anthracene*) これらの炭化水素のうちある種のもの多くの分離した還元波をしめす。(例えば *phenanthrene*, *1,2-benzanthracene* [92], *3-methyl-cholanthrene* [151]) 芳香族化合物の還元波の半波電位と次のナトリウム添加化合物の計算された安定度との間に平行性があることが見出された。[94]. *cyclooctatetraene* [XV] の還元は四・アルキル・アンモニウムイオンによつて促進されることわかつた。

[XV]

(カーボニル基に対して) 共轭する二重結合をもつた不飽和アルデヒド及びケトンの還元は非常に容易に進行するが、2,3の還元波では(例えば *acrolein* [97], *crotonic aldehyde* [53], *benzalacetone* [108], *mesityloxide*) 還元生成物はまだ決定されなかつた。多分カーボニル基と同じように二重結合も陰の電位で還元される。ポリエンアルデヒドの場合には共轭二重結合の数が増える程才1波は陽の電位になる。そしてこの才1波は多分1,4或いは1,n還元に相当する。[53]。

その二重結合がカーボニル基と共轭するような不飽和酸も亦比較的容易に還元することができる。(例えば *maleic acid* [51, 124, 147], *fumaric acid* [51, 124, 147], *citraconic acid* [64,

124], *mesaconic acid* [124] 等は還元されるが *itaconic acid* は還元されない。) 酸のアニオンの還元は相当する非解離分子の還元よりも困難である。(即ち陰の電位でおこる。) 従つて、ある pH 範囲で測定することができる再結合反応の速度をポーラログラフ的に研究することができる。(例えば [64])

ハロゲン誘導体

ある種のハロゲン酸 (例えば α -*bromopropionic acid* [118]) のような例外をのぞいて、一般にハロゲン誘導体の還元波の半波電位は pH に関係しない。四アルキルアンモニウム塩を添加したジオキサン溶液 (75%) 中で (*monochlorobenzene*, *vinylchloride* 及び *higher alkyl chloride* [127] をのぞき) ほとんどすべてのハロゲン誘導体の還元が見出された。還元は典型的に非可逆であり、半波電位に対する分子構造の影響は次の簡単な規則に従うことがわかつた。[127]; Cl, Br, I の順に還元は容易に起る。脂肪族誘導体は芳香族誘導体よりも還元され易い。二重結合をもつ炭素原子に結合しているハロゲンは飽和の誘導体よりも還元しにくく、二重結合に対し β の位置に結合しているハロゲンは飽和の誘導体よりも還元し易い。monotopically にあるいは vinylogically に結合した多数のハロゲン原子は還元を容易にし、しばしば階段波をしめして起る。*alkyl halides* の還元は炭素の鎖の短い化合物程容易である。多くの分析的な応用も述べられている。(例えばクロロホルム中の四塩化炭素の定量 [82, 104], *di-iodotyrosine* の存在での *thyroxine* 及び類似誘導体の定量 [14], *hexachlorocyclohexane* の異性体の定量 [46, 123], *dichloro-acetic acid* 及び *trichloro-acetic acid* の定量 [103])。

有機金属化合物中の金属に結合するハロゲンの還元性 [17] や *positively-bound halogen* (*chloramines* [68]) の還元もしめされている。

カ　ー　ボ　ニ　ル　化　合　物

脂肪族のアルデヒドはポーラログラフ的にオ1級アルコールに還元される。*formaldehyde*の場合には限界電流は pH にいちぢるしく関係する。

formaldehyde [XVI]は水溶液中では実際には完全に水和されている

る。[XVII]。そして、電極で還元される量は一般に塩基が触媒となる脱水の速度によつてきまる。*formaldehyde*のアニオン[XVIII]からは直接には還元型はつくられない。[11, 146]。水和の影響は*glycolic aldehyde* [12]及び*glyceric aldehyde* [143]においても同様である。そして、水和の影響は*acetaldehyde* [12, 44]及びそれ以上の炭素数の同族体の場合にはあまりいちぢるしくはない。これらのアルデヒドの半波電位はお互いに非常に似かよつていたのでそれらを分離定量することは不可能である。

Benzaldehyde 及びその置換誘導体 [9, 19, 85] (例えばヒドロキシ誘導体 [19, 134], p -フクロ、 p -メトキシ及び p -アルキル誘導体 [9]) は弱酸性溶液中では各々1電子還元に相当する2つの還元波をしめす。それ以上の酸性ではオ2波は水素の析出とかさなつてしまう。又、それ以上の塩基性溶液ではオ1波はオ2波の中へと移行し、両波の合計はむつと強いアルカリ性溶液では減少する。1電子還元のお1次の生成物は比較的安定な遊離基である。

芳香族と脂肪族が一箱に混つたようなケトン及び芳香族ケトンの還元は芳香族アルデヒドの還元にも多少似かよつている。[2, 84, 85] (例えば *acetophenone* [84, 108], 置換フェニルアルキルケトン [40] 及び *benzophenone* [2, 41, 84]), *fluorenone* 及び *anthrone* も同様に還元される。[2, 41]。しかしながらアルカリ性溶液中では還元波は2つに分離し、ポーラログラフ波の形は *deforma-*

bleなカチオン及び多価のカチオン (Rb^+ , Cs^+ , 四・アルキル・アンモニウム・イオン, Ca^{++} , Ba^{++} [2]) の存在によつていちぢるしく影響される。— *tropolone* 環内に含まれるカーボニルのポーラログラフ的な性質が研究され芳香族アルデヒドの性状と比較された。(*δ-thujaplicine* [XIX] [22], *colchicine* [XX] 及び *colchicein* [19, 134])

[XIX]

[XX]

[XXI]

[XXII]

脂肪族 α -ジケトンの場合にはカーボニル基の顕著な水和がある。(例えば, *diacetyl* [XXI] [66]); この点についてそれらは芳香族のジケトン (例えば *benzil* [XXII] [108]) と

はちがつている。 β 及び γ -ジケトンの還元はさらにむつと陰の電位でおこる。

α -ケト酸はポーラログラフ的には α -ヒドロキシ酸に還元される; ある pH 領域ではポーラログラフ液は2つに分離し, pH を増すと2つの波のうちの陽の電位の波は減少するが両波の合計は一定のままである。(例えば *pyruvic acid* [100]) この陽の電位の波は非解離分子の還元に相当し, 陰の電位の波はアニオンの還元をあらわしている。(*pyruvic acid*, *phenylglyoxylic acid* [20] 及び *pyruvic acid* の置換誘導体 [35]) 再結合反応の速度恒数が計算され, これらの酸の平衡恒数の大きさと比較された。[27, 35, 89]

aldehyde sugars は (*fructose*, *sorbose* の様な) ケトンの糖類よりは比較的にかさい限界電流をあらわす。そして, その大きさは溶液の温度及び pH によつていちぢるしく影響される。[32] 電極で活性な非水和の分子型のみが還元される。そしてこのものは *mutarotation* に類似の塩基触媒反応によつて環状の *semiacetal* 型からつ

くられる (*glucose, xylose, galactose, fructose* 及び *threose*) [156]。活性であるカーボニル型の平衡恒数は非常に小さい。(例えば *glucose* の場合には全濃度の 10^{-3} 以下である。) 環状 *semi-acetal* 型以外の水和型の存在の可能性も除外することはできない。

amide 基中のカーボニルは特殊な場合にのみポーラログラフ的に還元される。(例えば *oxaluric acid* [XXIII] [73] や *oxamide* [XXIV] [30] のように) もしも隣りあうカーボニル基によつて活性化されるならば、あるいは、(例えば *parabanic acid* [XXV] [73] のように) ヘテロ環中に結合されるならばこの場合環状構造は *amide bond*

を安定化するメゾメリーのエネルギーの大きさを下げるから還元されるようになる。

ニトロ化合物

nitroparaffins [96, 111, 128, 149] のような脂肪族ニトロ化合物は、弱酸性溶液中でヒドロキシラミン誘導体へとアミン誘導体へと2つの分離した液をしめして還元される。ニトロ化合物の還元のお2液は相当するヒドロキシラミン誘導体と同一である。そして、これはヒドロキシラミンのカチオンの形で還元されるので酸性溶液中においてのみあらわれる。これらの脂肪族のニトロ化合物の液高はアルカリ性溶液中では時間がたつと減少する。これは偽酸のアニオンへと [XXVI] と解離するためであり、この偽酸のアニオンの還元はみられない。アルカリ性溶液中での液高の低下は水エノール化され

nitrobutane 類の場合にも見出された。[121] (例えば *2-methyl-2-nitro-1-propanol*)

芳香族ニトロ化合物の還元は原則的にはみな同様である。(例え

ば *nitrobenzene*, *nitrotoluene* [43, 54, 105, 107, 110], *nitrotoluenes* [43, 54, 105, 107, 110], *m-nitrophenol* 及び *m-nitroaniline* [130]) ニトロソ化合物の還元がニトロ化合物の還元よりも陽の電位でおこる (例えば *nitrosobenzene* の *phenylhydroxylamine* への還元 [126]) 故にニトロソ化合物の中間的な還元はポーラログラフ的にはみることはできなかった。4-*nitro-catechol* [6] の場合だけが例外として述べられた。この場合にはニトロ型のニトロソ型への還元よりも陰の電位でニトロソ型の還元が起る。 *nitromesitylene* [XXVII] 及び *nitrodurene* [XXVIII] の還元は酸性及び

[XXVII]

[XXVIII]

アルカリ性溶液中ではメチール基によつて多少とも邪魔される。 [54]. *nitrobenzoic acid* [43, 105, 107] はアルカリ溶液中においてでさえ還元は2段階をしめす。 *p-nitrophenol* 及び *p-*

nitroaniline [130] の場合には両者の波ともに6電子還元に一致する。そして、アルカリ性溶液中での *p-nitrophenol* の波は2つの波に分離し、それらのうちのオ1波は *pH* を増すと低くなる。 [109]. *o-nitrophenol* の2電子還元のお2波は酸性及びアルカリ溶液中においてのみおこり、この場合このお2波は4電子還元のお1波にかさなつてしまう。これは *o-hydroxylamine* がそれよりも一戸還元し

[XXIX]

やすい *o-quinone imine* [XXIX] へ酸塩基触媒反応によつて移行するからであると

説明されている。 [130]. *nitrocresols* [4, 5], *nitrocatechols*, *nitroresorcinols* 及び *dinitroresorcinols* は同じ様に還元される。 [6, 110] *dinitrobenzene* 及び *dinitrotoluenes* は酸性溶液中ではポーラログラフ的に12電子還元を行い、中性及びアルカリ性溶液

中では還元波の波高は低下する。[105, 110] *trinitrobenzene* [37, 38] 及び *trinitrotoluene* [110] はアルカリ性溶液中では12電子還元を行うにすぎないが酸性溶液中では波高はそれ以上になる。*picric acid* 及び *styphnic acid* [110] も亦酸性溶液中では18電子よりも少ない電子数の還元をしめす。

簡単なニトロ化合物の場合においてさえ着看がちがうとそのデータはちがってくる。これはおそらく、ポーラログラフ波に及ぼす復極剤の濃度や緩衝液の性質、そして、とくに電解質溶液中につかわれるアルコールあるいは他の溶剤の量の影響によるのであらう。[105, 107]。

アゾ化合物はヒドラゾ化合物に非可逆に還元され、ヒドラゾ化合物はポーラログラフ的にはそれ以上還元しない。(azobenzene, *p*-aminoazobenzene, dimethylaminoazobenzene [142])。

ジアゾ化された芳香族アミン (*aniline*, *dichloroaniline* [48], *o*-, *m*-及び *p*-aminobenzoic acid [7]) は2つの分離した波をしめして還元され、そのオ1波は RN_2^+ なるカチオンの還元に帰せられ、オ2波は *diazohydroxide* の還元に帰せられた。限界電流は限られた *pH* の範囲内においてのみ濃度に比例し、半波電位は濃度を増すとより一戸陰の値になる。[7]。

硫 黄 化 合 物

SH 化合物は陽極酸化において水銀滴下電極を復極するが、これは多分単量体であるオー水銀塩 [XXX] の生成によるのである。(例

えば *cystein* [76, 81], *thioglycolic acid* [76], *alkylmercaptans* [59], *thiourea* [76], *mercaptobenzothiazole* [120]) ある場合にはポーラログラフ酸化はいくつかの波に分れておこり、その高さは復極剤の濃度を増すとある限界値に達する。(例えば [120], *cys*-

teine [62]); この限界電流の大きさは毛細管の恒数に特徴ある様相で関係する。[62]. *disulfide* 化合物はその滴下水銀電極における電極反応はオッシログラフ的には完全に動的であるらしいけれど非常に非可逆なポーログラフ表を示す。(*cystine* [70]). *diethyl-dithiocarbamate ion* とほとんど可逆な酸化還元系をつくる *bis-diethylthiocarbamyl-disulfide* の場合には、この系の特性に相当したように復極剤の濃度と半波電位との関係がしめされた。[61].

簡単な *sulphones*, *sulphoxides* や *sulphamides* の還元は見られなかつた。

過 酸 化 物

alkylperoxides, *dialkylperoxides* [101] 及びエーテルの酸化においてつくられる過酸化物 [116] の還元が研究された。水銀極の不活性化をとむなう過酸化物の分解が塩酸によつておこる。溶解度の低い過酸化物は *monomethylsulphate*, *lithium chloride* あるいは、*lithium methylate* を加えてアルコールとベンゼンの混合液中で電解された。(脂肪の酸化の場合につくられる過酸化物 [93])

ヘ テ ロ 環 状 化 合 物

非常にちがった型の化合物が研究された。ポーログラフ的に研究された酸素をふくむヘテロ環には次のようなものがある。いくつかの *lactones* (例えば *angelicolactone* [78], *coumarin* [65], *phenolphthalein* [83], *fluorescein* [42]), *chromanes* [125], *flavones* [10, 39, 52, 57], *flavanones* [122] 等である。窒素をふくむヘテロ環の研究は次のような化合物の研究によつてしめされる; *phthalimide* [86, 87], *isatin* [87, 88, 133], *parabanic acid* [73], *pyridine carbonic acid* 及び *dicarbonic acids* [140], *N-alkyl pyridine compounds* [141], *quinoline* [139] (*isquinoline* のポーログラフ還元はみられなかつた。) 及びその誘導体

のある種のもの (2-hydroxyquinoline [131], 8-hydroxyquinoline [129] 及びそのハロゲン誘導体, quinaldinic acid [129], cinchoninic acid [33], quinoline-8-carbonic acid [129]) acridine 及び沢山のその誘導体 [29] 等がある。

いくつかのアルカロイドのポーラログラフ還元が研究された。(例えば lobeline, lobelanine, nor-lobeline [136]; cinchonine, cinchonidine, cinchotoxine, quinine, quinidine, quinoxine, dihydrocupreine の alkyl 誘導体 [135]; santonin [138]; narceine [74], berberine, hydrastine, cotarnine [134], colchicine 及び colchiceine [19, 134])

purine 誘導体のうちでは adenine, adenosine, adenylic acid だけが還元されることがわかった。[67]

復 極 反 応 の 接 触 作 用

ほとんどすべての有機窒素化合物は (四メチルアンモニウムイオンをのやき) 水銀電極での水素の析出に対して触媒となる。ある種の場合には分離した波をしめしたり, 極大をもつような波型をあらわし, この比較的な波高は溶液の pH 及び緩衝能に顯著に關係し, 活性な化合物の濃度に直接には比例しない。(例えば nicotinic amide 及び他のピリジン誘導体 [79])。これらの反応はある場合には非常に鋭敏であり, 定量的な測定には有効につかわれるかもしれない。(例えば aneurin [154] やある種のアルカロイド) しかしながら, 定性の目的には實際的な価値はない。若干の化合物, とくに窒素と硫黄をふくむような化合物は二価及び三価のコバルトの存在で顯著な接触的な効果をしめす。(Brdicka 反応)

若干の生物学的に重要な物質 (ferrohaem 及び類似した鉄錯化合物) が酸素の還元によつて電極に生成する過酸化水素の分解の反応速度に及ぼす作用も研究された。[26]。

Physico-Chemical Institute of the
Charles University, Prague.

文 献

- [1] Anonym: *Sci. apparatus & methods*, Sargent & Co, vol.2 (1949).
- [2] M.R.Ashworth: *Collection* 13, 229 (1948).
- [3] H.Adkins, F.W.Cox: *J. Am. Chem. Soc.* 60, 1151 (1938).
- [4] M.J.Astle, W.V.McConnel: *J. Am. Chem. Soc.* 65, 35 (1943).
- [5] M.J.Astle, W.P.Cropper: *J. Am. Chem. Soc.* 65, 2395 (1943).
- [6] M.J.Astle, S.P.Stephenson: *J. Am. Chem. Soc.* 65, 2399 (1943).
- [7] E.R.Atkinson, H.H.Warren, P.I.Abell, R.E.Wing: *J. Am. Chem. Soc.* 72, 915 (1950).
- [8] R.H.Baker, H.Adkins: *J. Am. Chem. Soc.* 62, 3305 (1940).
- [9] J.W.Baker, W.C.Davies, M.L.Hemmingová: *J. Chem. Soc.* 1940, 692.
- [10] I.Berka, O.Nesvadba: *Čas. čes. lékařn.* 63, 33 (1950).
- [11] R.Bieber, G.Trümpler: *Helv. Chim. Acta* 30, 706, 971, 1109, 1286, 1534 (1947).
- [12] R.Bieber, G.Trümpler: *Helv. Chim. Acta* 30, 2000 (1947); 31, 5 (1948).
- [13] G.T.Borcherdt, V.W.Meloche, H.Adkins: *J. Am. Chem. Soc.* 59, 2171 (1937).
- [14] E.T.Borrows, B.A.Hems, J.E.Page: *J. Chem. Soc.* 1949, 204.
- [15] R.Brdička: *Z. Elektrochem.* 47, 314 (1941).
- [16] R.Brdička: *Z. Elektrochem.* 48, 278 (1942).
- [17] R.Brdička: *Z. Elektrochem.* 48, 686 (1942).
- [18] R.Brdička: *Collection* 12, 522 (1947).
- [19] R.Brdička: *Chem. listy* 39, 35 (1945).
R.Brdička: *Čas. čes. lékařn.* 58, 38 (1945).
- [20] R.Brdička: *Chem. listy* 40, 232 (1946); *Collection* 12, 212 (1947).
- [21] R.Brdička: *Čas. čes. lékařn., věd. příl.*, 1948, 53.
- [22] R.Brdička: *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.* 26B, No. 19 (1948).
- [23] R.Brdička: *Collection* 14, 130 (1949).
- [24] R.Brdička: *Sborník I. mezinár. polar. sjezdu III*, 286 (1952).

- [2 5] R. Brdička, E. Knobloch: *Z. Elektrochem.* 47, 721 (1941).
- [2 6] R. Brdička, K. Wiesner: *Věstník Král. české spol. nauk (tr. mat. přír.)*, 1-25, 1943; *Naturwissenschaften* 31, 247 (1943); *Collection* 12, 39 (1947).
- [2 7] R. Brdička, K. Wiesner: *Collection* 12, 138 (1947).
- [2 8] R. Brdička, P. Zuman: *Collection* 15, 766 (1950).
- [2 9] B. Breyer, G. S. Buchanan, H. J. Duewell: *J. Chem. Soc.* 1944, 360.
- [3 0] J. Březina, J. Heyrovský: *Collection* 8, 144 (1936).
- [3 1] R. A. Burdett, B. E. Gordon: *Anal. Chem.* 19, 843 (1947).
- [3 2] S. M. Cantor, Q. Feniston: *J. Am. Chem. Soc.* 62, 2113 (1940).
- [3 3] D. J. Casimir, L. E. Lyons: *J. Chem. Soc.* 1950, 783.
- [3 4] C. Cattaneo, G. Sartori: *Gazz. Chim. ital.* 72, 38 (1942).
- [3 5] E. G. Cleir, K. Wiesner: *Nature.* 165, 202 (1950).
- [3 6] F. W. Cox, H. Adkins: *J. Am. Chem. Soc.* 61, 3364 (1939).
- [3 7] K. Cruse: *Angew. Chem. A* 60, 66 (1948).
- [3 7a] K. Cruse: *Chem. Ztg.* 74, 278, 292, 320 (1950).
- [3 8] K. Cruse, R. Haul: *Z. Elektrochem.* 53, 115 (1949).
- [3 9] O. Čapka, J. Opavský: *Collection* 15, 433 (1950).
- [4 0] W. C. Davies, D. P. Evans: *J. Chem. Soc.* 1939, 546.
- [4 1] R. A. Day, J. J. Kirkland: *J. Am. Chem. Soc.* 72, 2766 (1950).
- [4 2] P. Delahay: *Bull. Soc. Chim.* 15, 348 (1948).
- [4 3] S. F. Dennis, A. S. Powell, M. J. Astle: *J. Am. Chem. Soc.* 71, 1484 (1949).
- [4 4] W. Dirscherl, H. U. Bergmeyer: *Ber.* 82, 291 (1949).
- [4 5] J. Doskočil: *Dissertační práce. Karlova univ., Praha* 1948; *Collection* 15, 780 (1950).
- [4 6] G. Dragt: *Anal. Chem.* 20, 737 (1948).
- [4 7] R. M. Eloffson: *Anal. Chem.* 21, 917 (1949).
- [4 8] R. M. Eloffson, R. L. Edsberg, P. A. Mecherly: *J. Elektrochem. Soc.* 97, 166 (1950).
- [4 9] P. J. Elving, Ching-Slang Tang: *J. Am. Chem. Soc.* 72, 3244 (1950).
- [5 0] P. J. Elving, O. H. Müller, S. Wawzonek, M. J. Astle, L. Meites: *Anal. Chem.* 22, 482 (1950).

- [51] P.J. Elving, C. Teitelbaum: *J. Am. Chem. Soc.* 71, 3916 (1949).
- [52] D.W. Engelkemeir, T.A. Geissman, W.R. Crowell, S.L. Friess: *J. Am. Chem. Soc.* 69, 155 (1947).
- [53] M. Fields, E.R. Blout: *J. Am. Chem. Soc.* 70, 930 (1948).
- [54] M. Fields, C. Walle jr., M. Kane: *J. Am. Chem. Soc.* 71, 421 (1949).
- [55] J. Forejt: *Sborník I. mezinár. polar. sjezdu III*, 241 (1952).
- [56] N.H. Furman, K.G. Stone: *J. Am. Chem. Soc.* 70, 3055 (1948).
- [57] T.A. Geissmann, S.L. Friess: *J. Am. Chem. Soc.* 71, 3893 (1949).
- [58] C.H.R. Gentry: *Nature* 157, 479 (1946).
- [59] M.I. Gerber: *Žurn. anal. chim.* 2, 265 (1947).
- [60] F. Goulden, F.L. Warren: *Biochem. J.* 42, 420 (1948).
- [61] E.C. Gregg, W.P. Tyler: *J. Am. Chem. Soc.* 72, 4561 (1950).
- [62] O. Grubner: *Soukr. sdělení*.
- [63] E. Hála: *Chem. obzor* 23, 145 (1948).
- [63a] K.A. Hansen, T.D. Parks; L. Lykken: *Anal. Chem.* 22, 1232 (1950).
- [64] V. Hanuš, R. Brdička: *Chem. listy* 44, 291 (1950).
- [65] A.J. Harle, L.E. Lyons: *J. Chem. Soc.* 1950, 1575.
- [66] S. Harrison: *Collection* 18, 818 (1950).
- [67] J.C. Heath: *Nature* 158, 23 (1946).
- [68] K. Heller, E.N. Jenkins: *Nature* 158, 706 (1946).
- [69] J. Heyrovský: *Sborník I. mezinár. polar. sjezdu III*, 286 (1952).
- [70] J. Heyrovský: *Polarographie, Víděn*, str. 109, 158.
- [71] J. Heyrovský: *Collection* 12, 156 (1947).
- [72] J. Heyrovský, O.H. Müller: *Collection* 12, 677 (1947); 13, 431 (1948); 14, 569 (1949); 15, 1209 (1950).
- [73] V. Hladík: *Dissertáční práce, Karlova univ., Praha 1949*.
- [74] J. Hobza, F. Šantavý: *Čas. čes. lékařn.* 62, 86 (1949).
- [75] M. Kalousek: *Collection* 13, 105 (1948); *Chem. listy* 40, 149 (1946).
- [76] W. Kaeppel: *Dissertation, Bonn 1941*.
- [77] O.L. Kapcan, M.B. Nejman: *Žurn. anal. Chim.* 5, 178 (1950).
- [78] E.V. Kirkland, C.A. Reynolds, C.A. van der Werf: *J. Am. Chem. Soc.* 72, 1764 (1950).

- [79] E. Knobloch: *Collection* 12, 407 (1947).
- [80] E. Knobloch: *Collection* 14, 508 (1949).
- [81] I. M. Kolthoff, C. Barnum: *J. Am. Chem. Soc.* 62, 3061 (1940); 63, 520 (1941).
- [82] I. M. Kolthoff, T. S. Lee, D. Stočesová, E. P. Parry: *Anal. Chem.* 22, 521 (1950).
- [83] I. M. Kolthoff, D. J. Lehmicke: *J. Am. Chem. Soc.* 70, 1879 (1948).
- [84] I. A. Koršunov, A. S. Kirillova, Z. B. Kuznecova: *Žurn. fiz. chim.* 24, 551 (1950).
- [85] I. A. Koršunov, Z. B. Kuznecova, L. N. Sazanova, A. S. Kirillova: *Zavodsk. lab.* 16, 144 (1950).
- [86] I. A. Koršunov, O. P. Malkova, M. K. Ščennikova: *Žurn. fiz. chim.* 24, 683 (1950).
- [87] I. A. Koršunov, L. N. Sazanova, M. K. Ščennikova, O. P. Malkova: *Zavodsk. lab.* 15, 1287 (1949).
- [88] I. A. Koršunov, M. K. Ščennikova: *Žurn. fiz. chim.* 24, 813 (1950).
- [89] J. Koutecký, R. Brdička: *Collection* 12, 337 (1947).
- [90] T. A. Krjukova: *Žurn. fiz. chim.* 21, 365 (1947).
- [91] T. A. Krjukova, B. N. Kabanov: *Žurn. fiz. chim.* 13, 1454 (1939); 15, 475 (1941); *Žurn. obšč. chim.* 15, 294 (1945).
- [92] H. A. Laitinen, S. Wawzonek: *J. Am. Chem. Soc.* 64, 1765, 2365 (1942).
- [93] W. R. Lewis, F. W. Quackenbush, T. de Vries: *Anal. Chem.* 21, 762 (1949).
- [94] A. Maccoll: *Nature* 163, 178 (1949).
- [95] L. Matoušek: *Dissertační práce*, Karlova univ., Praha 1949.
- [96] F. W. Miller, A. P. Arnold, M. J. Astle: *J. Am. Chem. Soc.* 70, 3971 (1948).
- [97] R. W. Moshier: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 15, 107 (1943).
- [98] O. H. Müller: *Ann. N. Y. Acad. Soc.* 40, 91 (1940).
- [99] O. H. Müller, J. P. Baumberger: *Trans. Amer. Electrochem. Soc.* 71, 181 (1937).
- [100] O. H. Müller, J. P. Baumberger: *J. Am. Chem. Soc.* 61, 590 (1930).
- [101] M. B. Neiman, M. I. Gerber: *Žurn. anal. chem.* 1, 211 (1946).
- [102] M. B. Neiman, Z. V. Markina: *Zavodsk. lab.* 13, 1174 (1947).
- [103] M. B. Neiman, T. A. Petuchovskaja, A. V. Rjabov, E. M. Šejanova: *Zavodsk. lab.* 15, 1277 (1949).

- [104] M.B. Neiman, A.V. Rjabov, E.M. Šejanova: *Dokl. akad. nauk. SSSR*, 68, 1065 (1949).
- [105] J. Nekvasilová: *Dissertační práce*, Karlova univ., Praha 1949.
- [106] J.E. Page, F.A. Robinson: *J. Chem. Soc.* 1943, 133.
- [107] J.E. Page, J.W. Smith, J.G. Waller: *J. Phys. Coll. Chem.* 53, 545 (1949).
- [107a] T.D. Parks, K.A. Hansen: *Anal. Chem.* 22, 1268 (1950).
- [108] R. Pasternak: *Helv. Chim. Acta* 30, 1984 (1947); 31, 753 (1948).
- [109] M. Paukner: *Chem. listy* 41, 128 (1947).
- [110] J. Pearson: *Trans. Faraday Soc.* 44, 683, 692 (1948); 45, 199 (1949).
- [111] F. Petrů: *Collection* 12, 620 (1947).
- [112] F. Poupě: *Collection* 12, 225 (1947); *Chem. listy* 38, 213 (1944).
- [113] A.G. Pozdejeva, A.G. Stromberg: *Žurn. anal. chim.* 5, 101 (1950).
- [114] V. Prelog, O. Häfliger: *Helv. Chim. Acta* 32, 2088 (1949).
- [115] V. Prelog, O. Häfliger, K. Wiesner: *Helv. Chim. Acta* 31, 877 (1948).
- [116] F. Reimers: *Quart. J. Pharm. Pharmacol.* 19, 27, 172, 473 (1946).
- [117] L. Riccoboni, P. Popoff: *Atti ist. veneto sci., Venezia*, 107 (II), 123 (1949).
- [118] E. Saito: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1948, 404.
- [119] G. Sartori, A. Liberti: *Accad. naz. dei Lincei, I, Serie VIII*, 1, 94 (1946).
- [120] G. Sartori, A. Liberti: *J. Electrochem. Soc.* 97, 20 (1950).
- [121] W.J. Seagers, P.J. Elving: *J. Am. Chem. Soc.* 72, 3241 (1950).
- [121a] A. Scholander: *Radiometer Polarographics*, publ. Radiometer, 72, Emdrupvej, Copenhagen NV, Denmark.
- [122] E.E. Schrautstätter: *Experientia* 4, 192 (1948).
- [123] K. Schwabe: *Z. Naturforschung* 3b, 217 (1948).
- [124] L. Schwaer: *Collection* I, 326 (1935).
- [124a] E.M. Skobec, N.N. Atamanenko: *Zavod. lab.* 15, 414 (1949).
- [125] L.I. Smith, I. M. Kolthoff, S. Wawzonek, P.M. Ruoff: *J. Am. Chem. Soc.* 63, 1018 (1941).
- [126] J.W. Smith, J.G. Waller: *Trans. Faraday Soc.* 46, 290 (1950).
- [127] M.v. Stackelberg, W. Stracke: *Z. Elektrochem.* 53, 118 (1949).

- [128] P.E. Stewart, W.A. Bonner: *Anal. Chem.* 22, 793 (1950).
- [129] J.T. Stock: *J. Chem. Soc.*, 1944, 427; 1949, 586, 763.
- [130] D. Stočesová: *Collection* 14, 615 (1949).
- [131] K.G. Stone: *J. Am. Chem. Soc.* 69, 1832 (1947).
- [132] K.G. Stone: *J. Electrochem. Soc.* 97, 63 (1950).
- [132a] K.G. Stone, N.H. Furman: *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 3062 (1948).
- [132b] A.G. Stromberg, A.G. Pozdeeva: *Žurn. obščchim.* 20, 54, 57 (1950).
- [133] W.C. Sumpter, J.L. Williamsová, P.H. Wilken, B.L. Willoughbyová:
J. Org. Chem. 14, 713 (1949).
- [134] F. Šantavý: *Collection* 14, 145, 377 (1949).
- [135] F. Šantavý: *Spisy lék. fakulty Masarykovy univ, Brno*, 19, 29 (1945).
- [136] F. Šantavý: *Čas. čes. lékárn.* 57, 109 (1944).
- [137] F. Šantavý, B. Bitter: *Collection* 15, 112 (1950).
- [138] F. Šantavý, J. Brzák: *Čas. čes. lékárn.* 56, 113 (1944).
- [139] M.K. Ščennikova, I.A. Koršunov: *Žurn. fiz. chim.* 22, 503 (1948).
- [140] F. Sorm: *Chem. obzor* 18, 213 (1943).
- [141] F. Sorm, Z. Šarmová: *Chem. listy* 42, 82 (1948).
- [142] I. Tachi: *Mem. Coll. Agr., Kyoto*, 42, 1 (1938).
- [143] J. Trnka: *Dissertační práce, Karlova univ., Praha* 1951.
- [144] Z. Vavřín: *Collection* 14, 367 (1949).
- [145] H. Verdstra: *Chem. Weekblad* 44, 245, 261 (1948).
- [146] K. Veselý, R. Brdicka: *Collection* 12, 313 (1947).
- [147] E. Vopička: *Collection* 8, 349 (1936).
- [148] M. Voříšková: *Collection* 12, 607 (1947).
- [149] T. de Vries, R.V. Iwett: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 13, 339 (1941).
- [150] S. Wawzonek: *Anal. Chem.* 21, 61 (1949); 22, 30 (1950).
- [151] S. Wawzonek, J. Wang-Fan: *J. Am. Chem. Soc.* 68, 2541 (1946).
- [152] K. Wiesner: *Biochem. Z.* 313, 48 (1942).
- [153] K. Wiesner: *Chem. listy* 38, 91 (1944).
- [154] K. Wiesner: *Čas. čes. lékárn.* 57, 76 (1944).

- [155] K. Wiesner: *Chem. listy* 40, 91 (1946); *Collection* 12, 594 (1947).
- [156] K. Wiesner: *Collection* 12, 64 (1947).
- [157] J. K. Wolfe, E. B. Hershberg, L. F. Fieser: *J. Biol. Chem.* 136, 653 (1940); 140, 215 (1941)
- [158] P. Zuman: *Nature* 165, 485 (1950).
- [159] P. Zuman: *Collection* 15, 1107 (1950).