

## ОБЗОРЫ

### УСПЕХИ ПОЛЯРОГРАФИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

О. Л. Капцан и М. Б. Нейман

Институт химической физики АН СССР

За 25 лет, прошедших с момента опубликования работы, в которой описано электровосстановление на ртутном капельном катоде нитробензола — первого органического соединения, изученного полярографическим методом, — появилось около 800 работ, посвященных полярографии в органической химии.

В ряде стран отдельные ученые и целые лаборатории систематически работают в области полярографии органических соединений. В СССР большая группа исследователей также ведет работу в этом направлении.

Особенность советских работ — стремление прокладывать новые пути в теории и практике, создавать обобщающие концепции — нашла и в этой области яркое выражение.

Поставив перед собой задачу дать в краткой статье обзор основных достижений полярографии органических соединений, мы, разумеется, не могли изложить не только содержание, но даже упомянуть обо всех работах в этой области, опубликованных за последние годы. Мы постарались дать очерк основных теоретических достижений полярографии, иллюстрируя их рядом практических примеров.

Наша задача в известной степени была облегчена тем, что с 1938 по 1949 г. было опубликовано несколько обзоров по полярографии органических соединений [1, 2, 3, 4], к которым мы и отсылаем читателя, желающего подробнее познакомиться с историей вопроса.

#### 1. ВЕЛИЧИНА ПРЕДЕЛЬНОГО ТОКА

##### Поляризация электрода

Полярографический анализ, получивший в настоящее время очень большое применение в самых разнообразных областях науки и производства, использует кривые сила тока — потенциал, характеризующие поведение одного из электродов при электролизе.

Как известно, при прохождении через электрод тока потенциал электрода изменяется по сравнению с равновесным значением его в данных условиях. Этот сдвиг потенциала обусловлен поляризацией электрода, которая вызывается одной из следующих причин: 1) изменением концентрации электролита у электрода вследствие электролиза; 2) образованием новых веществ на электроде, изменяющих его потенциал; 3) замедленностью какой-либо стадии электродной реакции, примером чего может служить явление перенапряжения водорода на ртути, когда избыточные электроны с задержкой переходят на ион водорода, тем самым сдвигая потенциал в отрицательную сторону от равновесного значения. Поляризация электрода увеличивается с увеличением плотности тока. Поэтому, если один из электродов имеет малую поверхность по сравнению с другим, то практически поляризующимся оказывается только маленький электрод.

#### Роль кинетики и диффузии

Кривая сила тока — потенциал, характеризующая поведение поляризованного ртутно-капельного электрода при восстановлении этил-

иодида [5] в 0,1 N (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> NJ, изображена на рис. 1. Сила тока при изменении потенциала, согласно теории А. Н. Фрумкина, должна возрастать по закону:

$$I = k_e n F c_0 = k_1 e^{\frac{\alpha n F \Delta E}{RT}} n F c_0. \quad (1)$$

Здесь  $k_e = k_1 e^{\frac{\alpha n F \Delta E}{RT}}$  — константа скорости электрохимического процесса;  $\Delta E$  — возрастание потенциала;  $c_0$  — концентрация вещества на поверхности ртутной капли. Если бы величина  $c_0$  не изменялась, то кривая  $I = f(\Delta E)$  имела бы экспоненциальный характер, как изображено на рис. 1 пунктиром. Однако надо учесть, что при электролизе вещество на поверхности электрода расходуется, его концентрация уменьшается и стационарный ток устанавливается при таком значении концентрации  $c_0$  на поверхности капли, когда расход вещества  $q$  благодаря электрохимическому процессу в точности компенсируется диффузионной подачей вещества из объема раствора:

$$q = k_e c_0 = k_{\text{диф}} (c - c_0). \quad (2)$$

Из равенства (2) вытекает, что концентрация вещества на поверхности капли выражается следующим образом:

$$c_0 = \frac{k_{\text{диф}}}{k_e + k_{\text{диф}}} c. \quad (3)$$

Введя константу скорости суммарного процесса (диффузия и электро-

химическая реакция), можно положить эту скорость равной  $k_e c_0$  или  $k c$ . Таким образом, из формулы (3) получаем:

$$k_e c_0 = \frac{k_e k_{\text{диф}}}{k_e + k_{\text{диф}}} c = k c. \quad (4)$$

Отсюда следует, что константа скорости суммарного процесса следующим образом зависит от констант  $k_e$  и  $k_{\text{диф}}$ :

$$k = \frac{k_e \cdot k_{\text{диф}}}{k_e + k_{\text{диф}}}. \quad (5)$$

$k_{\text{диф}}$  не зависит от потенциала, а  $k_e$  быстро растет с увеличением  $\Delta E$ , как следует из формулы (1). Поэтому при малых значениях потенциала  $k_e \gg k_{\text{диф}}$ , и  $k \approx k_e$ . Это значит, что константа скорости суммарного процесса практически равна константе скорости электрохимического процесса. Скорость суммарного процесса равна  $k_e c$ , и сила тока в этой области, которую принято называть кинетической, растет по закону:

$$I = k_1 n F c e^{\frac{\alpha n F \Delta E}{RT}} \quad (6)$$

Кинетическая область на рис. 1 помечена римской цифрой I. При значительном возрастании потенциала, когда  $k_e \gg k_{\text{диф}}$ , константа скорости

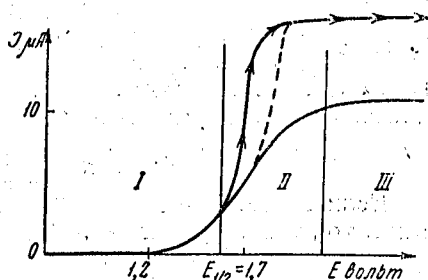


Рис. 1. Различные виды кривых  $I-E$ : Сплошная линия — полярограмма восстановления  $4 \cdot 10^{-3}$  M / этилиодида в 50% спиртовом растворе на фоне 0,1N (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> NJ при 20°C; линия со стрелками — предельный ток при наличии тангенциальных движений поверхности ртутной капли; пунктирная линия — зависимость  $I-E$  для процесса, лимитируемого собственно электрохимической реакцией

суммарного процесса, как видно из уравнения (5), практически равна константе скорости диффузионной подачи  $k = k_{\text{диф.}}$ , а скорость суммарного процесса:

$$q = k_{\text{диф.}} c. \quad (7)$$

Из сравнения формул (2) и (7) следует, что при высоких потенциалах концентрация вещества на поверхности  $c_0$  практически равна нулю. Скорость процесса лимитируется диффузией и практически не зависит от  $k_e$ , а, следовательно, и от потенциала. В этой области потенциалов, помеченной на рис. 1 римской цифрой III и называемой диффузионной областью, сила тока имеет постоянную величину;

$$I = nFk_{\text{диф.}} c. \quad (8)$$

Величина предельного диффузионного тока, которым обычно пользуются для целей количественного анализа, отвечает на рис. 1 горизонтальному участку полярографической кривой. В переходной области II для константы скорости процесса  $k$  приходится пользоваться полным выражением (5).

Таким образом, вся полярографическая кривая, изображенная на рис. 1 сплошной линией, может быть разбита на три участка, отвечающие кинетической, переходной и диффузионной областям.

### Роль перемешивания

Если в растворе по какой-нибудь причине возникают конвекционные токи, то увеличивается константа  $k_{\text{диф.}}$  и скорость подачи вещества к электроду возрастает. Ясно, что при этом величина предельного тока может значительно превышать величину диффузионного тока, в отсутствие конвекции, как это показано на рис. 1 сплошной линией со стрелками. Повышенные предельные токи могут иметь место либо в результате вынужденной конвекции (например вследствие работы мешалки, вращения платинового микроэлектрода или в случае применения струйчатого ртутного катода), либо в результате саморазмешивания раствора под влиянием тангенциальных движений поверхности ртутной капли. В случае внезапного прекращения этих тангенциальных движений сила тока резко уменьшается, и на полярограммах наблюдаются максимумы. Примером таких кривых могут служить изображенные на рис. 2 полярограммы восстановления ртути на фоне KCl в присутствии различных количеств поверхностно-активного бутилового спирта [6]. Адсорбируясь на ртутной капле, бутиловый спирт тормозит тангенциальные движения поверхности последней, что вызывает образование максимумов на полярограммах, форма которых зависит от концентрации бутилового спирта. Теория полярографических максимумов, учитывающая самоперемешивание раствора, была создана в ряде работ А. Н. Фрумкина с сотрудниками [7, 8, 9]. Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов [10, 11, 12] использовали фотографирование частичек графита или угля,

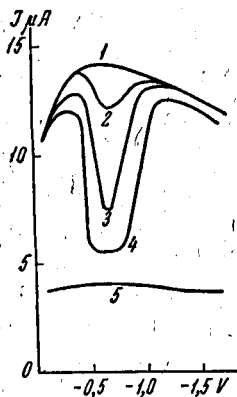


Рис. 2. Зависимость  $I$  от  $E$  при наличии тангенциальных движений поверхности ртути в растворах  $3M KCl + 3 \cdot 10^{-4} N HgCl_2$  в присутствии н-бутилового спирта.

Концентрация спирта: 1 — 0; 2 —  $6 \cdot 10^{-3} M$ ; 3 —  $1,1 \cdot 10^{-2} M$ ; 4 —  $3 \cdot 10^{-2} M$ ; 5 — величина тока при полном торможении тангенциальных движений

взвешенных в жидкости, для измерения скорости и характера движения жидкости вблизи капельного электрода. Они показали, что существует два типа максимумов: максимумы первого рода, которые обусловлены неравномерной поляризацией капли ртути в нижней и верхней ее части, что вызывает движение поверхности ртути вследствие разницы в поверхностном натяжении. Так называемые максимумы второго рода возник-

кают в достаточно концентрированных растворах из-за тангенциального движения поверхности ртути при вытекании ее из капилляра. Последние зависят от скорости вытекания ртути, т. е. от давления, под действием которого течет ртуть. Характер движения ртути при вытекании ее из капилляра показан на рис. 3.

Обычная кривая зависимости силы тока от потенциала характеризуется потенциалом полуволны  $E_{1/2}$  (см. рис. 1), т. е. потенциалом, при котором ток равен половине предельного диффузионного тока. Потенциал полуволны  $E_{1/2}$  является величиной, не зависящей от концентрации реагирующего вещества, от характеристики капилляра и от условий перемешивания и самоперемешивания раствора, если только константа  $K_{\text{диф}}$  сохраняет постоянное значение.

Дополнительные сведения о потенциале полуволны, о кинетике электродных процессов и о роли диффузии можно подчеркнуть в ряде современных монографий [13, 14, 15].

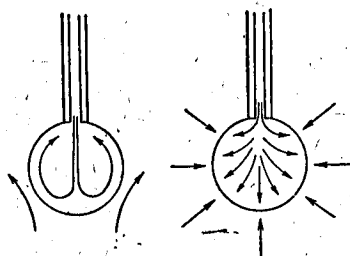


Рис. 3. Движения ртути и раствора при вытекании капли ртути из капилляра

### Ртутный капельный электрод

В случае ртутного капельного электрода предельный ток диффузии, устанавливающийся на капле при радиальном росте ее, часто увеличен, как уже было указано, из-за дополнительной подачи вещества вследствие тангенциальных движений поверхности ртути [16]. В первом приближении можно положить:

$$I_{\text{пред.}} = I_{\text{диф.}} + I_{\text{попв.}} \quad (9)$$

Здесь  $I_{\text{диф.}}$  — предельный ток диффузии в отсутствие движения поверхности:  $I_{\text{попв.}}$  — ток, обусловленный движением поверхности ртути.

### Предельный ток диффузии

Предельный ток диффузии  $I_{\text{диф.}}$  является функцией от количества электричества и концентрации вещества  $c$ , времени образования капли ртути  $t$ , скорости вытекания ртути  $v \frac{\text{см}^3}{\text{сек}}$  и коэффициента диффузии вещества  $D$ .

$$I_{\text{диф.}} = f(n, Fc, t, v, D).$$

Можно написать, что

$$I_{\text{диф.}} = A_{\text{диф.}} n F c t^x v^y D^z \quad (10)$$

Вводя значения размерностей соответствующих величин, получаем:

$$\frac{\text{кулон}}{\text{сек.}} = \frac{\text{кулон}}{\text{см}^3} \cdot \text{сек.}^x \left( \frac{\text{см}^3}{\text{сек.}} \right)^y \cdot \left( \frac{\text{см}^2}{\text{сек.}} \right)^z.$$

Из соображений размерности вытекает

$$3y + 2z = 3; \quad x - y - z = -1;$$

отсюда

$$x = \frac{1}{3}z; \quad y = 1 - \frac{2}{3}z;$$

Вводя полученные выражения для  $x$  и  $y$  в уравнение (10), получаем:

$$I_{\text{диф.}} = A_{\text{диф.}} n F c t^{\frac{1}{3}z} v^{1 - \frac{2}{3}z} D^z \quad (11)$$

или

$$\frac{I_{\text{диф.}}}{nFcv} = A_{\text{диф.}} \left( \frac{tD^3}{v^2} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (12)$$

Выражения, стоящие в обеих частях равенства (12), представляют собой безразмерные величины. По аналогии с критериями, применяющимися в теории подобия, введем критерий

$$\frac{tD^3}{v^2} = Il; \quad (\text{Илькович}) \quad (13)$$

$$I_{\text{диф.}} = nFcv \cdot f(Il) = A_{\text{диф.}} nFcv Il^{2/3}. \quad (14)$$

Так как предельный ток диффузии в уравнении (7) должен быть пропорциональным поверхности капли  $v^{2/3}$ , то  $z = \frac{1}{2}$ ,  $x = \frac{1}{6}$  и  $y = \frac{2}{3}$ .

Таким образом, выражение для предельного тока диффузии в случае ртутной капли приобретает следующий вид:

$$I_{\text{диф.}} = A_{\text{диф.}} = nFct^{1/6} v^{2/3} D^{1/2}. \quad (15)$$

Так как  $v = \frac{m}{d}$ , где  $m$  — масса ртути, вытекающей в секунду;  $d$  — удельный вес ртути, то

$$I_{\text{д}} = \frac{A_{\text{диф.}}}{d^{2/3}} nFcm^{2/3} t^{1/6} D^{1/2}. \quad (16)$$

Эта формула для предельного тока диффузии была впервые выведена Ильковичем [17] и применяется ныне в следующем виде:

$$I_{\text{диф.}} = 605 nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c. \quad (17)$$

Здесь  $D$  выражено в  $\text{см}^2/\text{сек}$ ;  $m$  — в  $\text{мг}/\text{сек}$ ;  $c$  — в  $\text{мМ}/\text{л}$ ;  $t$  — в сек.;  $I$  — в микроамперах.

### Предельный ток конвекции

Предельный ток  $I_{\text{конв.}}$  в случае тангенциальных движений поверхности ртути зависит от количества электричества  $nF$ , концентрации восстанавливающегося вещества  $c$ , радиуса капли  $r$ , скорости движения поверхности капли  $\omega$  и коэффициента диффузии вещества  $D$ :

$$I_{\text{конв.}} = \varphi(nFc, r, \omega, D).$$

Можно написать, что

$$I_{\text{конв.}} = A_{\text{конв.}} nFc \cdot r^2 \omega^2 D^2. \quad (18)$$

Из соображений размерности вытекает, что  $x = 2 - z$ ,  $y = 1 - z$

и

$$I_{\text{конв.}} = A_{\text{конв.}} nFcr^{2-z} \omega^{1-z} D^z. \quad (19)$$

Отсюда

$$\frac{I_{\text{конв.}}}{nFcr^2 \omega} = A_{\text{конв.}} \left( \frac{D}{r\omega} \right)^z. \quad (20)$$

Введем и в этом случае безразмерный критерий

$$\frac{D}{r\omega} = Le \quad (\text{Левич}), \quad (21)$$

тогда можно написать:

$$I_{\text{конв.}} = nFcr^2\omega\varphi(Le). \quad (22)$$

Так как ток пропорционален поверхности капли, то из уравнения (19) следует, что  $z = \frac{1}{2}$ ;  $x = \frac{3}{2}$ ;  $y = \frac{1}{2}$ .

Таким образом, в случае конвекции

$$I_{\text{конв.}} = A_{\text{конв.}} \cdot nFcr^{1/2} \omega^{1/2} D^{1/2}. \quad (23)$$

Такое выражение для  $I_{\text{конв.}}$  было найдено В. Левичем [16], причем по его расчетам  $A_{\text{конв.}}$  оказалось равным 6.4. Так как

$$r = \left(\frac{3}{4\pi d}\right)^{1/2} (mt)^{1/2},$$

то

$$I_{\text{конв.}} = 2,6 \cdot 10^3 m^{1/2} t^{1/2} \omega^{1/2} D^{1/2} \text{ пс}. \quad (24)$$

Здесь  $\omega$  выражена в см/сек, а все остальные величины в тех же единицах, что и в уравнении (17).

Для суммарного предельного тока в первом приближении имеем (см. уравнение (9)):

$$I_{\text{пред.}} = I_{\text{диф.}} + I_{\text{конв.}} = A_{\text{диф.}} nFcvl^{1/6} + A_{\text{конв.}} nFcr^{1/2} \omega^{1/2} D^{1/2}. \quad (25)$$

В зависимости от сравнительных значений величины  $I_{\text{диф.}}$  и  $I_{\text{конв.}}$  ток на капельном ртутном электроде определяется величиной диффузионного тока, если  $I_{\text{диф.}} \gg I_{\text{конв.}}$ , и величиной конвекционного тока, если  $I_{\text{конв.}} \gg I_{\text{диф.}}$ .

Таким образом, предельный ток на ртутной капле при наличии тангенциальных движений на ее поверхности можно рассчитать, используя следующее выражение:

$$I_{\text{пред.}} = (605 m^{1/2} t^{1/2} + 2,6 \cdot 10^3 m^{1/2} t^{1/2} \omega^{1/2}) n D^{1/2} \text{ см.А}. \quad (26)$$

Опыты Т. А. Крюковой, как видно из табл. 1 [16], показали, что наблюдаемые на опыте конвекционные токи, при наличии тангенциального движения поверхности капли ртути, близки к значениям, рассчитанным по формуле (18).

ТАБЛИЦА 1

Сравнение рассчитанных и опытных значений  $I_{\text{конв.}}$  для реакции восстановления кислорода [16]

| Состав раствора                       | $r$ см            | $V \frac{1}{\text{мл}} \frac{1}{\text{с}}$ | $\omega \frac{\text{см}}{\text{сек}}$ | $D \cdot 10^5 \frac{\text{см}^2}{\text{сек}}$ | $I_{\text{конв.}}$ выч. по формуле (18) | $I_{\text{конв.}}$ опыта. $I_{\text{пред.}} - I_{\text{диф.}}$ |
|---------------------------------------|-------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| 0,0006 N O <sub>2</sub> + 0,001 N KCl | $5 \cdot 10^{-2}$ | 2,675                                      | 1,7                                   | 1,86                                          | 23,4                                    | 18                                                             |
| 0,00057 N O <sub>2</sub> + 0,1 N KCl  | $5 \cdot 10^{-2}$ | 2,675                                      | 0,93                                  | 1,86                                          | 16,5                                    | 11,2                                                           |

Глубокий анализ связи между скоростью движения поверхности капли ртути, потенциалом катода и величиной воздействий, вызывающих движение поверхности, т. е. неравномерностью поляризации и скоростью вытекания ртути, дал А. Н. Фрумкин [16].

Ниже указаны некоторые работы, посвященные теоретическому и практическому использованию максимальных токов в полярографическом анализе.

## Вращающийся дисковый электрод

Применение ртутного электрода ограничивается областью потенциалов, при которых не происходит окисления самой ртути. Поэтому многие электрохимические реакции окисления не могут быть изучены при помощи ртутного капельного электрода. Возможность изучения электрохимических реакций, идущих при больших положительных потенциалах, определяется тем, что предельные токи диффузии возникают также в случае реакции на твердых электродах, окисляющихся только при сильно положительных потенциалах, например на платиновом электроде. Использование твердых электродов часто более целесообразно также вследствие отсутствия у них движений поверхности, обуславливающих деполяризацию электрода, т. е. благодаря отсутствию максимумов или повышенных значений предельных токов. Недостатком твердого электрода является несменяемость его поверхности, что влечет за собой большую чувствительность к загрязнениям. Для установления стационарной диффузии к твердому электроду целесообразно вращать его с определенной скоростью.

В. Левич [18] нашел следующее выражение для предельной плотности тока на вращающемся дисковом электроде:

$$I_{\text{пред.}} = D_1 n F c \frac{1}{1,61 D^{1/2} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}} \quad (27)$$

Здесь  $D_1$  — коэффициент диффузии реагирующего вещества;  $D$  — коэффициент диффузии электролита;  $\nu$  — кинематическая вязкость жидкости;  $\omega$  — угловая скорость вращения электрода. Правильность этого уравнения и возможность использования его для нахождения концентрации или коэффициентов диффузии реагирующего иона в случае вращающегося медного амальгамированного электрода была доказана в работе Ю. Г. Сивера и Б. Н. Кабанова [19].

Как видно из уравнений (20) и (21), предельный ток диффузии прямо пропорционален концентрации вещества, участвующего в электродной реакции, а также количеству электронов, участвующих в этой реакции:

$$I_{\text{пред.}} = K n c \quad (28)$$

Такая зависимость послужила основанием для использования полярографического метода в количественном анализе неорганических ионов и органических веществ, восстанавливающихся и окисляющихся при помощи электрохимического механизма.

## II. ПОЛЯРОГРАФИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### Полярографически активные атомные группировки

Полярографический анализ органических соединений за последние годы получил широкое распространение. В результате многочисленных экспериментальных исследований было изучено восстановление и окисление на ртутном капельном катоде около тысячи органических соединений.

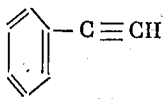
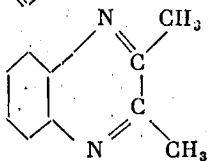
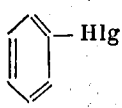
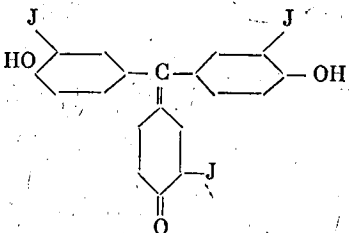
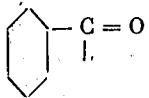
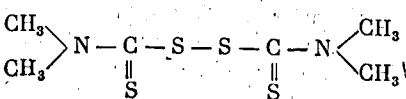
Не имея возможности из-за отсутствия места дать полную сводку полученных результатов, приводим в табл. 2 перечень тех атомных группировок, полярографическое восстановление которых изучено на ряде примеров.

В первом столбце таблицы приводятся группы, подвергающиеся электровосстановлению, во втором — содержащие эти группы молекулы, полярографическое восстановление которых было изучено впервые, и в третьем — авторы работы и литературная ссылка. На те работы, которые выполнены до 1940 г. и цитируются в монографии Кольтофа и Лингейна, ссылки в нашей таблице не приводятся.

Если молекула содержит одну или несколько атомных группировок из указанной таблицы, то можно считать весьма вероятным, что эту молекулу удастся восстановить на ртутном капельном катоде.

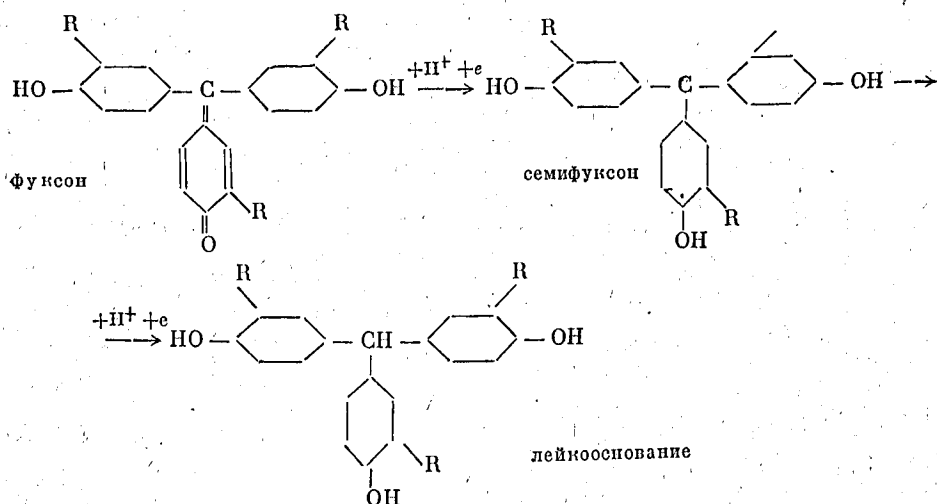
ТАБЛИЦА 2

Атомные группировки, способные восстанавливаться на ртутном капельном катоде

| Группировка                                                                                  | Впервые восстановленная формула                                                                | Автор и ссылка                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| $C=C-C=C$                                                                                    | $C_6H_5CH=CH-CH=CHC_6H_5$                                                                      | Лайтинен и Вавонек, 1942 г. [20]                                |
| $C=C-C\equiv C$                                                                              |               | То же                                                           |
| $N=C-C=N$                                                                                    |               | Прошке, 1940 г.                                                 |
| $N=N-C=C$                                                                                    | $C_6H_5N=N-$  | Шиката и Тачи, 1931 г.                                          |
| $>C-Hlg$<br> | $CHBr_3$<br>  | Нейман и Рябов, 1949 г. [5]<br>Стромберг и Рейнус, 1946 г. [26] |
| $C=C-C-Hlg$<br>$O=O-C-Hlg$                                                                   | $CH_2=CH-CH_2Br$<br>$CH_2JCOOH$                                                                | Нейман и Рябов, 1949 г. [5]<br>Брдичка, 1936 г.                 |
| $\begin{matrix} H \\ \diagup \\ R \end{matrix} C-O$                                          | $HCHO$                                                                                         | Ягода, 1934 г.                                                  |
| $\begin{matrix} R \\ \diagup \\ R_1 \end{matrix} C=O$                                        | $CH_3-CO-CH_3$                                                                                 | Нейман и Маркина, 1947 г. [21]                                  |
| $C=C-C=O$                                                                                    | $CH_2=CH-CHO$                                                                                  | Нейман, Гербер, Добринская, 1939 г. [22]                        |
| $C=C-C=O$                                                                                    | $CH_3-CO-CO-CH_3$                                                                              | Шиката и Тачи, 1930 г.                                          |
|            | $C_6H_5COCH_3$                                                                                 | Шиката и Тачи, 1928 г.                                          |
| $-N=N-$                                                                                      | $SO_3Na-C_6H_4N=NC_{10}H_6OH$                                                                  | Хуан-Ти-Нга, 1938 г.                                            |
| $-N\equiv O$                                                                                 | $C_6H_5NO_2$                                                                                   | Шиката, 1925 г.                                                 |
| $-N=O$                                                                                       | $(HO)_2C_6H_3NO$                                                                               | Астл и Стефенсон, 1943 г. [23]                                  |
| $-O-O-$                                                                                      | $C_2H_5OOC_2H_5$                                                                               | Нейман и Добринская, 1939 г. [24]                               |
| $>C=S$                                                                                       |             | Прошке, 1940 г. [25]                                            |

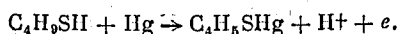
## Механизм электрохимических реакций

Изучение полярографического восстановления органических веществ позволяет установить механизм электрохимических реакций, протекающих на электроде. Так, А. Г. Стромберг и Л. М. Рейнус [26] нашли, что восстановление фуксона в лейкооснование идет с образованием промежуточного нестойкого соединения semifуксона:



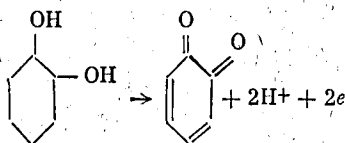
Наблюдающиеся при восстановлении фуксона две волны имеют одинаковую высоту и одинаковый наклон кривой  $I=f(E)$ . Те же явления наблюдаются в случае восстановления хинонов и фенонов.

М. И. Гербер [27] изучала реакции окисления меркаптанов на ртутном капельном электроде и показала, что первая волна определяется реакцией:



Эта реакция может быть использована для определения меркаптанов в бензине.

Большие возможности для изучения органических веществ дает использование в полярографии твердых микроэлектродов. Так, Е. М. Скобец и Н. Н. Атаманенко [28], используя в качестве анода вращающуюся платиновую иглу длиной 5 мм и диаметром 0,5 мм (катодом служила пластинка из кадмиевой жести площадью в 4 см<sup>2</sup>), показали, что гидрохинон окисляется на аноде, давая четкие волны. Отчетливые волны окисления дают также аскорбиновая кислота и пирокатехин:



## Полярографический метод в кинетике химических реакций

Как и любой аналитический метод, качественный и количественный полярографический анализ продуктов реакции позволяет судить о механизме и скорости реакций. А. А. Добринская и М. Б. Нейман [29] нашли, что во время периода индукции холодного пламени бутена-2 в смеси накапливаются органические перекиси и альдегиды, которые определялись восстановлением на ртутном капельном катоде.

Особенности поведения непредельных альдегидов [30] позволили открыть в продуктах окисления бутена-2 кротоновый альдегид и тем доказать, что при окислении бутена-2 кислород может присоединяться к крайнему атому углерода, а не по двойной связи.

В. Я. Штерн и С. С. Поляк [31], применив полярографический метод анализа перекисей и альдегидов, подробно исследовали механизм окисления пропилена, а А. В. Налбандян с сотрудниками [32] — пропана.

## Полярографический анализ и биология

Полярографический анализ используется для изучения биологических процессов. Р. И. Векслер [33] изучала определение аллоксана в крови, что имеет большое значение при исследовании аллоксанового диабета. Различные примеры использования полярографии в биологии описаны в обзоре И. Е. Эльпинера [34].

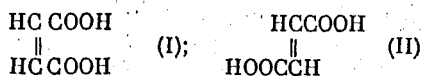
## Полярографический метод и структура молекул

Найденные М. Б. Нейманом и его сотрудниками [29, 30] при помощи полярографического метода две формы  $\alpha$ - и  $\beta$ -непредельных альдегидов и кетонов — акролеина, кротонового альдегида, цитраля, бензальдегида, окиси мезитила, изофорона и др. — находятся в равновесии, определяемом значением рН раствора. Константа равновесия определяется следующей формулой:

$$K = \frac{\alpha}{\beta[H^+]^m} \quad (29)$$

Существование двух различных форм фурфурола при различных значениях рН раствора было доказано полярографическим методом И. А. Коршуновым и С. А. Ермолаевой [35] и спектрографическим методом А. А. Добринской, М. Б. Нейманом, Л. Н. Полкановой и Р. В. Проценко [36]. Указанные примеры говорят о том, что полярографический анализ позволяет обнаруживать такие тонкие изменения структуры молекул, которые не могут быть открыты классическими химическими методами.

Разница в потенциалах полуволны цис- и транс-изомеров позволяет определять малеиновую кислоту (цис-форма I) в присутствии фумаровой кислоты (транс-форма II) [37]:



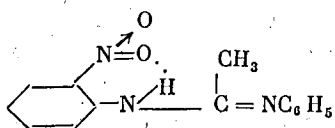
При помощи полярографического изучения растворов формальдегида различной кислотности можно определить степень и скорость его дегидратации [22, 38, 39]  $\text{H}_2\text{C}(\text{ОН})_2 \rightarrow \text{НСНО} + \text{H}_2\text{O}$ , так как только свободный формальдегид восстанавливается на ртутном капельном электроде. Косвенно этот механизм подтверждается также осциллографическими измерениями кривых время — потенциал [40].

Измерением предельного тока диффузии меркаптанов [27] в водно-спиртовых растворах было показано что при уменьшении содержания спирта в растворе увеличивается сольватная оболочка меркаптанов и соответственно уменьшается величина их коэффициентов диффузии, что приводит к уменьшению предельных токов.

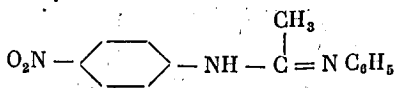
Различная восстанавливаемость таутомерных форм веществ позволяет использовать полярографию для изучения кетоэнольной таутомерии. А. М. Кузин и И. Е. Эльпинер [41] показали, что добавление гликокола в раствор пировиноградной кислоты вызывает появление второй волны

(рН раствора практически не меняется), причем сумма высот обеих волн равна высоте волны в отсутствие гликокола. Авторы предполагают, что вторая волна обязана появлению в растворе энольной формы пировиноградной кислоты, количество которой возрастает с увеличением концентрации гликокола.

Полярографический анализ *о*-, *т*- и *р*- нитрофенолов позволяет обнаружить водородную связь в молекуле этих соединений. Найдено [42], что потенциал полувольты первой волны *о*-N-фенил-N'-нитрофенилацетамида на 0,1 V положительнее соответствующего потенциала для пара-соединения, что можно объяснить наличием внутримолекулярной водородной связи у орто-соединения, облегчающей восстановление второго кислорода нитрогруппы, не участвующего в водородной связи:



орто-соединение



пара-соединение

При полярографировании органических соединений отчетливо обнаруживается влияние соседних групп — так называемый вицинальный эффект. Введение [5] в галогенопроизводные углеводов группы  $\text{COOH}$  значительно облегчает восстановление соответствующего галоида. Так, потенциал полувольты трихлоруксусной кислоты на 1 V более положительнее, чем потенциал полувольты хлороформа. Пикриновая кислота [43] восстанавливается легче нитробензола (влияние  $\text{OH}$ -группы). *о*-Нитробензальдегид [44] восстанавливается легче, чем пара-соединение (влияние группы  $\text{CHO}$  на восстановление нитрогруппы). Наличие двойной сопряженной связи облегчает восстановление непредельных альдегидов. Так, цитронеллаль [45] восстанавливается при потенциале много более отрицательном, чем, например, цитраль, обладающий двойной сопряженной связью.

### Полярографическое определение физико-химических констант

При полярографическом исследовании любого вещества, если известна его концентрация и число электронов, участвующих в электрохимическом превращении этого вещества, можно определить коэффициент диффузии его. Таким образом были определены, например, коэффициенты диффузии меркаптанов в растворах с различным содержанием спирта [27].

Виссер и Брдишка [46] показали, что измерение предельного тока диффузии слабых кислот в разных условиях позволяет рассчитать их константы диссоциации.

А. Г. Стромберг и А. И. Зелянская [47] определили растворимость диметилглиоксима в воде и водно-спиртовых растворах, а также зависимость растворимости диметилглиоксима в аммиачном растворе от содержания  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Они использовали метод амперометрического титрования.

Для определения адсорбции поверхностно-активных органических веществ на ртутном капельном электроде интересно использование способности этих веществ при адсорбции гасить максимумы второго рода. Т. А. Крюкова [48] предложила использовать наличие или отсутствие тока максимума второго рода для определения чистоты воды. Метод Т. А. Крюковой позволяет обнаруживать поверхностно-активные вещества в концентрации  $10^{-9}$  М/л.

Интересно, что поверхностно-активные вещества адсорбируются только в определенной области потенциалов  $AB$  (рис. 4 [49]), в пределах которой и возможно торможение движения поверхности ртути и уничтожение максимумов. Граница этой области, как видно из рис. 4, совпадает с резким изменением емкости двойного слоя электрода и увеличением предельного тока. Интересные случаи влияния адсорбции поверхностно-активных веществ на кинетику выделения металлов на ртутной поверхности исследовали М. Лошкарев и А. Крюкова [49].

#### Анализ и контроль производства

Как уже было указано, прямая пропорциональность между предельным током диффузии и концентрацией вещества, реагирующего на электроде, а также характерная для каждого вещества в определенных условиях величина потенциала полуволны дают большие возможности для качественного и количественного анализа веществ, находящихся в растворе даже в очень небольшой концентрации.

В качестве одного из многочисленных примеров можно привести исследование М. Б. Неймана и М. А. Шубенко [50], разработавших полярографический метод определения метакрилового эфира.

Кон [51] разработал метод амперометрического титрования диаминов при помощи натрового сульфоната ализарина, позволяющий определять диамидины в концентрации 1 мг/мл с точностью  $\pm 0,5\%$ .

Кольтоф и Бовой [52] описали способ амперометрического титрования стирола броматом калия с использованием вращающегося платинового электрода. Точность метода 3—5% при концентрации 0,2—1,0 мг на 100 мл раствора и 0,5—1% при концентрации 5—10 мг на 100 мл раствора.

Ю. И. Вайнштейн [53] нашла, что  $\alpha$ -нитронафталин хорошо определяется полярографически в присутствии  $\alpha$ -нафтиламина, бензантрон восстанавливается в присутствии антрахинона, и применила эти результаты для разработки контроля производства в анилиноокрасочной промышленности. Полярографический метод для контроля пищевой промышленности успешно применяет Л. Н. Петрова с сотрудниками.

### III. НОВОЕ В МЕТОДИКЕ И АППАРАТУРЕ

**Осциллографический метод.** В последнее время появился ряд работ, посвященных применению переменного тока для изучения кинетики электродных процессов. Переменный ток имеет преимущество перед постоянным, так как в случае последнего измерение собственной кинетики реакции делается невозможным, если скорость электродной реакции выше предельного тока диффузии реагирующих веществ. Используя же переменный ток достаточной частоты, можно сильно понизить концентрационную поляризацию и тем самым сделать возможным измерение скорости самой реакции.

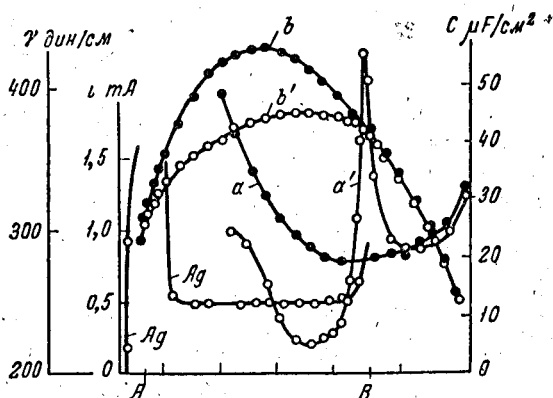


Рис. 4. Сопоставление поляризационных кривых для выделения серебра на ртути со значениями емкости (с) двойного слоя и поверхностного натяжения ( $\gamma$ )

Состав электролита:  $\text{Ag}^+$  — 0,05N, кислоты — 1N. Растворы насыщены  $\beta$ -нафтолом, тимолом и дифениламинном:  $\alpha$  и  $\alpha'$  — емкости в растворах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  — чистом и с добавками;  $b$  и  $b'$  — поверхностное натяжение в тех же растворах

На высоком уровне выполнены работы советского ученого Б. В. Эршле ра [54, 55], разработавшего теорию поляризации обратимых электродов слабыми переменными токами.

Работы иностранных исследователей, посвященные использованию переменных токов в полярографии, носят чисто качественный характер. Гейровский с сотрудниками [56] предложили по форме осциллографических кривых судить об обратимости или необратимости процесса. Если кривая  $E = f(t)$  имеет симметричный вид, как показано на рис. 5, а, то процесс



Рис. 5. Осциллографические кривые зависимости потенциала электрода от времени для обратимого (а) и необратимого (б) процессов

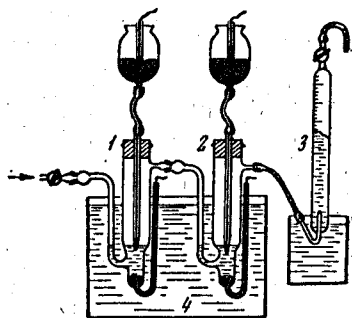


Рис. 6. Прибор для полярографического определения летучих соединений с учетом выдувания:

1 и 2 — электролизеры, 3 — бюретка для собирания водорода, 4 — термостат

обратим. В случае, если кривая несимметрична, как показано на рис. 5, б, то процесс необратим.

В недавно появившейся работе [57] предложено фотографировать серию полярограмм, получающихся на экране осциллографа и изменяющих свой вид по мере роста капли. Предложен чисто эмпирический прием обработки полученных полярограмм для целей количественного анализа.

**Определение летучих соединений.** Так как при полярографировании различных соединений почти всегда приходится освобождать раствор от кислорода продуванием водорода или азота, то это вызывает потерю вещества, если полярографически определяются летучие вещества.

Для определения летучих веществ был предложен прибор [58], состоящий из двух электролизеров 1 и 2 и бюретки 3, как показано на рис. 6. В электролизер 1 вводился исследуемый раствор, который продувался инертным газом. Последний, захватывая летучие вещества, проходил через сосуд 2 и собирался в бюретке 3. Через определенные промежутки времени производился полярографический анализ растворов 1 и 2, результаты которого давали возможность рассчитать начальную концентрацию летучего вещества. Вся система была погружена в термостат 4.

В случае работы с летучими веществами можно использовать также микробюретку 6 (рис. 7), предложенную М. Б. Нейманом и А. А. Долженковой [59]. После продувания инертным газом раствора с фоном в электролизер 1 выдавливается определенное количество раствора из микробюретки, после чего производится полярографическое определение вещества.

**Струйчатый капельный электрод.** Очень часто при полярографическом определении вещества получаются волны небольшой высоты, что затрудняет их анализ. Для увеличения высоты волны Я. П. Гохштейн [60] предложил использовать многокапиллярный электрод. Многоструйчатый ртутный электрод, состоящий из воронки с пористым стеклянным фильтром, был разработан также М. Б. Нейманом и А. В. Рябовым [5] для изучения кинетики восстановления галоидопроизводных органических соединений.

Электроды с принудительным отрывом капли. Величины  $m$ ,  $t$ , входящие в уравнение для предельного тока диффузии, меняются с изменением потенциала электрода, высоты капилляра и других параметров. Для обеспечения постоянства значений  $m$ ,  $t$  были предложены электроды с принудительным отрывом капли после достижения последней определенной, заранее заданной величины.

Е. М. Скобец и Н. С. Кавецкий [61], как показано на рис. 8, *а*, присоединили к капилляру лопаточку, позволяющую расти капле только до определенного размера.

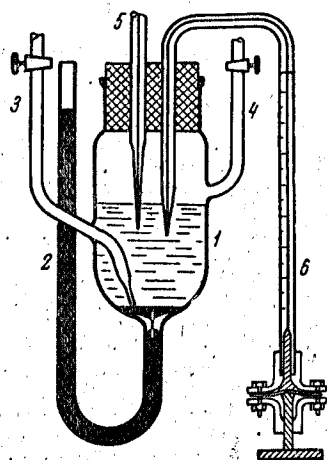


Рис. 7. Микробюретка и сосуд для полярографического определения летучих соединений:

1 — электродлизер, 2 — трубка со ртутью для контакта, 3, 4 — трубочка для продувания водородом, 5 — капиллярный электрод, 6 — микробюретка

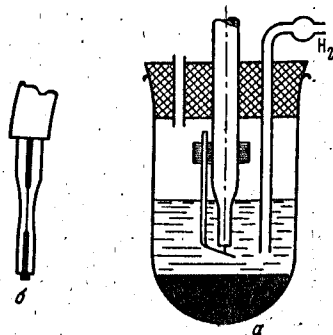


Рис. 8. Капилляры с принудительным отрывом капли

Б. А. Циммергагл [62] предложил использовать изображенный на рис. 8, *б* широкий капилляр с сужением у конца. Это сильно замедляет скорость вытекания ртути. Стрихивание капли производится ударом стерженька по верхней части капилляра.

В обоих описанных выше случаях наблюдалось исчезновение максимума на кривых  $I = f(E)$ .

**Твердые микроэлектроды.** Использование твердых электродов в полярографическом анализе привлекало внимание многих исследователей в связи с теми особенностями этих электродов, на которые было указано выше.

Е. М. Скобец с сотрудниками [63] предложили различные типы твердых электродов как стационарных, так и движущихся. Лучшие результаты в смысле избежания острых максимумов дают серебряный каплеобразный катод и платиновая амальгамированная игла, когда эти электроды двигаются в растворе прямолинейно.

Следует отметить, что за последнее время опубликовано несколько аналитических работ, в которых намечается тесная связь двух до сих пор разобщенных областей полярографии, а именно — полярографии органических и неорганических соединений.

А. М. Занько [64] использовал возможность полярографического восстановления оксихинолина для определения некоторых полярографически неактивных катионов. Недавно Фурнес, Кроушоу и Девис [65] показали, как можно определять полярографически неактивный тетраацетат этилендиамина, используя его комплексы с катионами меди.

Советские ученые уже сделали большой вклад в теорию и практику полярографии органических соединений и занимают в этой области науки

ведущее положение. Можно не сомневаться, что мы стоим на пороге новых успехов органической полиарографии, которая может и должна оказать серьезную помощь при решении задач анализа и контроля на заводах нашей быстро развивающейся промышленности органического синтеза.

Поступила в редакцию  
15.II.1950

# ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> O. H. Müller, Chem. Rev. **24**, 95 (1939). <sup>2</sup> St. Wawzonek, Anal. Chem., **21**, 61 (1949). <sup>3</sup> А. П. Виноградов, Труды конференции по анал. химии, изд. АН СССР, М. 1939. <sup>4</sup> М. И. Боброва и П. Н. Соколов, Зав. лаб. **15**, 36, (1949). <sup>5</sup> М. Б. Нейман, А. В. Рябов и Е. М. Шенинова, ДАН СССР **68** 1065 (1949). <sup>6</sup> Т. А. Крюкова и А. Н. Фрумкин, ЖФХ **23**, 819 (1949). <sup>7</sup> Б. П. Брунс и А. Н. Фрумкин, Acta Phys. Chim. URSS **1**, 232 (1934). <sup>8</sup> Б. П. Брунс, А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, Л. В. Ванюков и С. Ю. Золотаревская, ЖФХ **13**, 786, (1939). <sup>9</sup> З. А. Иофа и А. Н. Фрумкин, ДАН СССР **20**, 293 (1938). <sup>10</sup> Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов, ЖФХ **13**, 1454 (1939). <sup>11</sup> Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов, ЖФХ **15**, 475 (1941). <sup>12</sup> Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов, ЖОХ **15**, 294 (1945). <sup>13</sup> И. А. Кольтофф и Дж. Дж. Лингейт, Полиарографии, Госхимиздат, М.—Л. 1948. <sup>14</sup> С. Глестон, К. Лейдлери и Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Гос. изд. ил. лит., стр. 550 и 554, М. 1948. <sup>15</sup> Д. А. Франк-Камеенский, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, изд. АН СССР, стр. 56, М.—Л. 1947. <sup>16</sup> А. Н. Фрумкин, Максимумы на полиарографических кривых ток — напряжение [13]. <sup>17</sup> D. Iľkovič, J. Chim. Phys. **35**, 129 (1938). <sup>18</sup> В. Левич, ЖФХ **18**, 335 (1948). <sup>19</sup> Ю. Г. Сивер и Б. Н. Кабанов, ЖФХ **23**, 428 (1949). <sup>20</sup> Н. А. Laitinen и S. Wawzonek, J. Am. Chem. Soc. **64**, 1765 (1942). <sup>21</sup> М. Б. Нейман и З. Б. Маркина, Зав. лаб. **18**, 1174 (1947). <sup>22</sup> М. И. Гербер, А. А. Добринская и М. Б. Нейман, Труды конференции по аналитической химии, изд. АН СССР, т. II, стр. 855, М. 1943. <sup>23</sup> M. J. Astle и S. P. Stephenson, J. Am. Chem. Soc. **65**, 2399 (1943). <sup>24</sup> А. А. Добринская и М. Б. Нейман, Зав. лаб. **8**, 280 (1939). <sup>25</sup> G. Proskow, Ang. Chem. **58**, 550 (1940). <sup>26</sup> А. Г. Стромберг и Л. М. Рейнус, ЖОХ **16**, 1431 (1946). <sup>27</sup> М. И. Гербер, Ж. анал. хим. **2**, 265, (1947). <sup>28</sup> Е. М. Скобец и Н. Н. Атаманенко, Зав. лаб. **15**, 1291 (1949). <sup>29</sup> А. А. Добринская и М. Б. Нейман, ДАН СССР **58**, 1969 (1947). <sup>30</sup> М. И. Гербер и О. Б. Нейман, Ж. анал. хим. **2**, 135 (1947). <sup>31</sup> В. Я. Штерн и С. С. Поляк, ДАН **65**, 311 (1949). <sup>32</sup> Н. В. Фок, В. В. Береславский, А. Б. Налбандян и В. Я. Штерн, ДАН **67**, 499 (1949). <sup>33</sup> Р. И. Векслер, Биохимия **14**, 341 (1949). <sup>34</sup> И. Е. Эльпинер, Усп. совр. биол. **23**, 161 (1947). <sup>35</sup> И. А. Коршунов и С. А. Ермолаева, ЖОХ **17**, 181 (1947). <sup>36</sup> А. А. Добринский, М. Б. Нейман, Л. И. Полканова и Р. В. Проценко, ДАН **63**, 549 (1948). <sup>37</sup> V. Wawzonek, R. Elving и J. Mandel, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **19**, 161 (1947). <sup>38</sup> R. Biebrer и G. Trümpler, Helv. Chim. Acta **30**, 706 (1947). <sup>39</sup> K. Vesely и R. Brdicka, Coll. Czech. Chem. Com. **12**, 213 (1947). <sup>40</sup> R. Biebrer и G. Trümpler, Helv. Chim. Acta **30**, 971 (1947). <sup>41</sup> А. М. Кузнецкий и И. Е. Эльпинер, Биохимия, **12**, 509 (1947). <sup>42</sup> M. E. Runner, M. L. Kilpatrick и E. C. Wagner, J. Am. Chem. Soc. **69**, 1406 (1947). <sup>43</sup> М. Б. Нейман, Л. И. Кузнецова, И. Б. Рабинович и А. В. Рябов, Зав. лаб. **15**, 1280 (1949). <sup>44</sup> И. А. Коршунов и Л. Н. Сазанова, ЖФХ **23**, 1299 (1949). <sup>45</sup> М. И. Гербер, З. Б. Кузнецова и М. Б. Нейман, Ж. анал. хим. **4**, 103 (1949). <sup>46</sup> R. Brdicka и K. Wiesner, Coll. Czech. Chem. Com. **12**, 138 (1947). <sup>47</sup> А. Г. Стромберг и А. И. Зелянская, Ж. анал. хим. **4**, 286, (1949). <sup>48</sup> Т. А. Крюкова, Зав. лаб. **14**, 767 (1948). <sup>49</sup> М. Л. Лоскарев и А. Крюкова, ЖФХ **23**, 209 (1949). <sup>50</sup> М. Б. Нейман и М. А. Шубенко, Зав. лаб. **14**, 394 (1948). <sup>51</sup> J. V. Conn, Anal. Chem. **20**, 585 (1948). <sup>52</sup> J. M. Kolthoff и F. A. Bovey, Anal. Chem., **19**, 498 (1947). <sup>53</sup> Ю. И. Вайштейн, Реф. докл. по эл.-хим. методам анализа, изд. АН СССР, стр. 53, 1949. <sup>54</sup> В. Эршлер, ЖФХ **22**, 683 (1948). <sup>55</sup> К. Розенталь и Б. Эршлер, ЖФХ **22**, 1344 (1948). <sup>56</sup> J. Neugebauer, F. Sorm, J. Forejt, Coll. Czech. Chem. Com. **12**, 11 (1947). <sup>57</sup> R. Delaunay, J. Phys. Chem. **1279** (1949). <sup>58</sup> В. И. Гибкин, А. А. Добринская и М. Б. Нейман, Зав. лаб. **5**, 1229 (1939). <sup>59</sup> М. Б. Нейман и А. А. Долженкова, Зав. лаб. **16**, 7 (1950). <sup>60</sup> Я. П. Гохштейн, Ж. анал. хим. **3**, 198 (1948). <sup>61</sup> Е. М. Скобец и Н. С. Кавецкий, Зав. лаб. **15**, 1299 (1949). <sup>62</sup> Б. А. Циммергайт, Зав. лаб. **15**, 1370 (1949). <sup>63</sup> Е. М. Скобец, И. Д. Панченко и В. Д. Рябов, Зав. лаб. **14**, 1307 (1948). <sup>64</sup> А. М. Занько, Доповіді Академії Наук УРСР **6**, 27 (1940). <sup>65</sup> W. Furness, P. Crawshaw и W. Davis, Analyst **74**, 629 (1949).