

ХРОНИКА

СОВЕЩАНИЕ ПО ПОЛЯРОГРАФИИ

В совещании по вопросам полярографии, организованном Комиссией по аналитической химии при Отделении химических наук Академии Наук СССР, 22—25 ноября 1944 г., приняли участие ученые и инженеры Москвы, Горького, Днепропетровска и других городов. На совещании было заслушано 20 докладов. Часть из них касалась развития полярографического метода анализа и перспективы его применения в контроле ряда производств. Совещание открылось докладом члена-корреспондента АН СССР А. П. Виноградова «Роль полярографии в системе современного анализа», в котором докладчик охарактеризовал полярографический метод как новый физико-химический метод анализа, успешно развивающийся и находящий широкое применение в контроле ряда производств, в научно-исследовательской работе химиков, биологов, медиков и других.

Докладчик наметил пути развития этого метода и те вопросы, которые требуют дальнейшего исследования в этой области.

Доклад кандидата химических наук Я. П. Гохштейна и доктора химических наук А. М. Дымова «Полярографический анализ в черной металлургии» осветил опыт применения полярографического метода анализа для контроля сырья производства черной металлургии и отдельных компонентов, входящих в состав черных металлов. Были указаны условия точного количественного определения железа в шлаках, титана в флюсах, огнеупорах, рудах и металлах. Особенно широкое применение нашел полярографический метод для контроля меди, никеля и кобальта в сталях. Определяется также молибден в сталях. Количественный контроль вольфрама и ванадия в сталях требует дальнейшего исследования. Фосфор в сталях может быть определен амперометрическим титрованием уранилацетатом. Возможно также определение фтора в шлаках амперометрическим титрованием нитратом тория.

Далее был заслушан доклад проф. С. А. Плетенева «Полярографические методы контроля производства в цветной металлургии», в котором докладчик привел обширный материал, продемонстрировавший преимущества полярографического метода контроля перед другими методами, а также возможность автоматического контроля при помощи полярографа. Полярографический контроль внедрен в ряде отраслей производства цветной металлургии. В цинковой промышленности анализируются руды, концентраты и хвосты на содержание кадмия и свинца, а также растворы и чушковый цинк на кадмий, медь и свинец. В чушковом кадмии определяют цинк, свинец и медь. В кобальтовой промышленности производится контроль растворов, а также гидроокиси и металлического кобальта на медь, никель и свинец. В никелевой промышленности контролируется содержание никеля и меди в рудах, хвостах и концентратах, а также содержание меди и свинца в электролитных ваннах, никелевых солях и металле. В медной промышленности полярографический метод применяется для анализа чушковой меди, латуни и других медных сплавов. В свинцовой промышленности ведется анализ свинца на содержание сурьмы, висмута, меди, никеля и цинка; в оловянной промышленности — анализ олова на содержание свинца, висмута, кадмия и цинка.

В докладе кандидата химических наук С. И. Сияжковой «Применение полярографического метода для анализа минерального сырья» был приведен большой литературный материал и опыт работы Лаборатории геохимических проблем им. акад. В. И. Вернадского АН СССР по применению полярографического метода для анализа ряда элементов в рудных и нерудных ископаемых, в солях и природных водах. Указаны были условия полярографического определения молибдена в рудах и концентратах, меди и никеля в медно-никелевых рудах, золота в рудах и слитках. Особенно подробно докладчик остановился на условиях определения меди, свинца, цинка, кадмия, никеля и кобальта в известняках, глинах, природных водах, где содержание этих элементов колеблется обычно в пределах 10^{-3} — 10^{-5} %. Разработанный в Лаборатории геохимических проблем полярографический метод с предварительным обогащением посредством осаждения рубеоноводородной кислотой (Cu, Ni, Co) или извлечения дитизоном (Pb, Cd, Zn) позволяет точное количественное определение малых количеств этих элементов. Щелочные металлы в природных водах также возможно определять полярографическим методом. Были указаны условия определения железа, алюминия и марганца в минералах, титана в каолинах и бокситах. Магний в доломитах определяется ампер-

метрическим титрованием с о-оксихинолином. Возможно определение иона сульфата в минеральных водах. Были приведены также условия восстановления элементов редкоземельной группы на ртутном капельном катоде, урана, рения, осмия и др.

Проф. М. Б. Нейман в своем весьма интересном докладе «Полярографический метод в органической химии» показал, как широко применяется полярографический метод для решения аналитических задач в органической химии, для исследования поведения органических молекул в растворе. До последнего времени исследовано электровосстановление на ртутном капельном катоде свыше 200 органических соединений. Для многих из них, например, непредельных и непредельных альдегидов, органических перекисей, непредельных углеводородов с сопряженной связью, нитропроизводных и ряда других, даны методы количественного определения. Докладчик на ряде примеров показал, что полярографический метод позволяет изучать гидратацию ряда соединений, равновесие между различными формами, наличие или отсутствие водородной связи, состояние абсорбированных молекул. Возможно также изучать посредством полярографического метода кинетику органических реакций на первой стадии развития процесса, когда концентрация продуктов реакции еще очень мала (10^{-6} — 10^{-8} г/мл).

Был заслушан также доклад доцента И. А. Коршунова «Применение полярографического метода титрования в промышленности», в котором приведен материал, характеризующий возможность применения ртутного капельного электрода в качестве индикатора. Этот способ титрования позволяет определить ионы хлора, серную кислоту, соли свинца, никеля, цинка, молибдена и др.

Инженер Т. П. Гаранина в своем докладе «Полярографический метод на заводе им. Сталина» поделилась своим опытом по внедрению этого метода для определения ряда компонентов гальванических ванн и сплавов. Полярографический метод применяется на этом заводе для определения титана в сталях и титановых сплавах и также никеля, марганца и других металлов в спецсталях.

Инженер Д. А. Вяхирев выступил с докладом «Опыт применения полярографического метода анализа в цехе покрытий при контроле электролитов гальванических ванн и металлопокрытий», в котором докладчик указал на преимущества полярографического метода при анализе никелевых ванн, никелевого купороса, электролитов ванн латунирования, ванн омеднения и цинкования, а также латунных осадков. Велось определение цинка, меди и свинца, а также сульфат-иона. Внедрение полярографического метода в контроль цехов металлопокрытия имеет большие перспективы.

Ст. научный сотрудник Д. Ф. Васильев в своем докладе «Опыт применения полярографии для исследования полинитросоединений» показал возможность качественного определения чистоты изомеров моонитротолуола, а также количественного определения одного из изомеров. При помощи полярографического метода возможно также определение растворимости изомеров моонитротолуола по высоте гребней максимумов. Полярографическое определение растворов пикриновой кислоты еще проще и производится в водных растворах на фоне различных электролитов.

Ряд работ, доложенных на совещании, был посвящен теоретическим вопросам полярографии.

Большой интерес вызвал доклад акад. А. Н. Фрумкина и доктора химических наук В. Г. Левича «Движение поверхности ртути в электрическом поле и полярографические максимумы», в котором была дана теория возникновения максимумов на кривых «сила тока — напряжение». Анализ условий движения поверхности ртути в электрическом поле, описанных впервые Христиансенom, с учетом роли конвективной электропроводности поверхности однозначно приводит к выводу о появлении максимума на кривой «сила тока — напряжение» как в случае положительно, так и в случае отрицательно заряженных поверхностей. Развитая теория охватывает также явления возникновения разности потенциалов при движении ртути, вызванной силой тяжести. Для этих случаев предложенная теория была количественно подтверждена.

В докладе кандидата химических наук А. Т. Крюковой и доктора химических наук Б. Н. Кабанова «Влияние процесса истечения ртути на форму полярографической волны» было показано, что в зависимости от разной скорости вытекания ртути из капилляра получаются кривые «сила тока — напряжение» разнообразной формы при полярографировании одного и того же раствора. Появляющиеся на полярографических кривых максимумы могут быть полярizationsонные и происходящие от вытекания ртути. Инверсия полярizationsонного эффекта на положительной и отрицательной ветви электрокапиллярной кривой приводит в первом случае к усилению «максимума вытекания», а во втором — к ослаблению его. Сочетание максимумов обоих видов обуславливает разнообразие форм полярографических кривых.

Далее был заслушан доклад доктора химических наук З. А. Иофа «Разряд ионов водорода на капельном катоде». Докладчик показал, что обычно снимаемая

кривая зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока в отсутствие концентрационной поляризации требует ряда поправок. В случае разряда ионов водорода в условиях концентрационной поляризации из теории замедленного разряда Фольмера — Фрумкина следует, что полярографическая волна должна быть симметрична и потенциал волны не должен смещаться от концентрации ионов водорода в растворе. Опытные данные находятся в согласии с теорией. Одновременно показано, что полного совпадения расчета с опытом ожидать нельзя, так как ряд условий в случае необратимо разряжающихся ионов несовместим с уравнением диффузии. А это приводит к выводу, что полярографическая волна не может служить для точного изучения закономерностей водородного перенапряжения на капельном катоде.

Доктор химических наук В. Г. Левич в своем докладе «Необратимые процессы на капельном ртутном электроде» рассмотрел реакции первого порядка, происходящие на каплюющем ртутном электроде, потенциал которого поддерживается постоянным. Докладчиком были приведены вычисления зависимости концентрации и плотности тока от времени, средних токов на капле и поляризационных кривых.

Несколько работ, доложенных на совещании, было посвящено исследованию процессов восстановления на ртутном капельном электроде и изучению комплексных ионов полярографическим методом. Кандидат химических наук С. И. Снякова в своей работе «Исследование восстановления урана на ртутном капельном катоде» показала, что механизм восстановления урана на ртутном капельном катоде весьма сложен ввиду образования комплексных соединений урана, мало устойчивых в растворах электролитов.

Кандидат химических наук Я. П. Гохштейн в своем сообщении «О восстановлении кислородсодержащих анионов на капельном ртутном катоде» дал схему восстановления хромат-иона в щелочной среде и показал, что молибден восстанавливается на капельном ртутном катоде в интервале рН 3,5—2 в виде аниона гексамолибденовой кислоты с тремя отрицательными зарядами. В более кислых растворах восстанавливается также комплексный катод молибдена.

Кандидат химических наук В. Ф. Торопова в своей работе «Изучение устойчивости комплексных ионов полярографическим методом» показала возможность применения полярографического метода для определения констант диссоциации комплексных ионов. Его применение основано на сдвиге потенциала выделения или восстановления ионов металла в растворе комплексной соли. Полярографический метод позволяет также установить состав комплексного соединения. Докладчиком изучалась устойчивость комплексов железа и меди с различными органическими кислотами и были получены весьма интересные выводы.

Последнее заседание совещания было посвящено конструкциям полярографов.

Проф. С. А. Стрелков сделал обзорный доклад «Современные конструкции полярографов», в котором изложил конструкции различных типов полярографов, начиная с ручных до более сложных с автоматической записью. Докладчик указал на те основные конструктивные элементы, которые должны быть приняты во внимание при организации производства автоматических полярографов.

Доцент И. А. Коршунов выступил с содокладом «Визуальный и автоматический полярограф Горьковского института химии»; инженер Е. А. Каневский — с содокладом «Дифференциальный полярограф конструкции автора».

По всем заслушанным докладам происходила весьма оживленная дискуссия.

С. И. Снякова

Ответственные редакторы акад. В. Г. Хлопин и проф. Б. М. Беркенгейм

Подписано к печати 26.IV. 1945 г. Объем 5½ п. л. + 1 вкл. Уч.-изд. л. 9,5
 А16672 Тираж 2500 экз. Заказ 179 Цена 8 руб.

2-типография издательства Академии Наук СССР.
 Москва, Шубинский пер. д. 10.