

А. А. Добринская и М. Б. Нейман

Полярографический метод определения органических перекисей

(Институт химической физики, Ленинград)

Полярографический метод анализа является мощным средством исследования в различных областях неорганической и органической химии.

Подавляющее большинство работ в этой области посвящено решению вопросов неорганического анализа.

Однако и в области органической химии полярографический метод имеет ряд важных достижений.

Многие органические соединения восстанавливаются на ртутном капельном катоде при характерных потенциалах, что позволило разработать методику их количественного определения.

До настоящего времени исследовано электровосстановление нитросоединений (1), некоторых непредельных кислот (2), альдегидов (3), кетонов и их галлондопроизводных (4), алкалоидов (5) и некоторых соединений, содержащих серу. Применение полярографического метода в фармацевтической химии описано в недавно вышедшей монографии Мааса (6).

Основные преимущества полярографического метода — высокая чувствительность, короткое время, требующееся для проведения анализа, и возможность определения отдельных компонентов без предварительного разделения сложной смеси.

Благодаря указанным особенностям, полярографический метод в комбинации с другими методами анализа может значительно облегчить и ускорить работу исследователя, имеющего дело со сложными органическими смесями.

В работах по холоднопламенному окислению углеводов (7) нам неоднократно приходилось анализировать продукты реакции, представляющие собой сложные смеси органических кислородосодержащих соединений.

Имея в виду широко применять полярографический метод в этих и некоторых других работах, ведущихся в нашей лаборатории, мы приступили к систематическому исследованию вопроса о применении полярографического метода в органической химии.

Особенно ценно применение полярографического метода в случае анализа тех органических соединений, которые не могут быть надежно определены другими методами.

К числу таких соединений можно отнести органические перекиси и гидроперекиси, которые, несомненно, играют важную роль в окислительных процессах (8).

До настоящего времени опубликовано несколько полярографических работ, в ко-

торых затрагивается вопрос об определении перекисей.

Гейровский (9, 10) определил потенциалы восстановления перекиси водорода в кислых и щелочных растворах. Госман (11) полярографическим методом исследовал условия разрушения органических перекисей, образующихся при автооксидации этилового эфира. Петрачек (12) определил содержание активного кислорода в фармацевтическом препарате «Ихтоксиле» и исследовал кинетику расходования активного кислорода «Ихтоксила» в присутствии кровяной сыворотки.

Экспериментальная часть

Электровосстановление перекиси водорода

По данным Гейровского (9) перекись водорода восстанавливается в кислых растворах при 0,8 в, в щелочных растворах при 1,1 в.

Нижеописанные опыты были поставлены в связи с тем, что в литературе отсутствуют точные указания условий, в которых следует вести количественное определение перекиси водорода. Опыты показали, что щелочная реакция растворов неблагоприятна для количественных определений перекиси водорода, которая сравнительно быстро распадается в этих условиях. Наилучшие результаты были нами получены при съемке полярограмм растворов перекиси водорода в 0,01 н. соляной кислоте. На рис. 1 для примера приведено несколько полярограмм растворов H_2O_2 различной концентрации. Потенциал восстановления H_2O_2 в 0,01 н. HCl в согласии с данными Гейровского оказался, равным, примерно, 0,8 в. Если концентрация перекиси водорода в растворе превышает 0,005%, то съем-

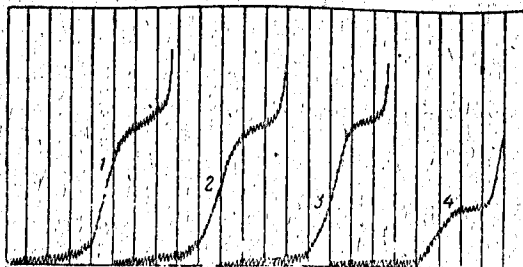


Рис. 1. Полярограммы растворов перекиси водорода в 0,01 н. HCl: 1 — 0,009% H_2O_2 ; $s = 10$; 2 — 0,018% H_2O_2 ; $s = 5$; 3 — 0,025% H_2O_2 ; $s = 4$; 4 — 0,036% H_2O_2 ; $s = 1,25$.

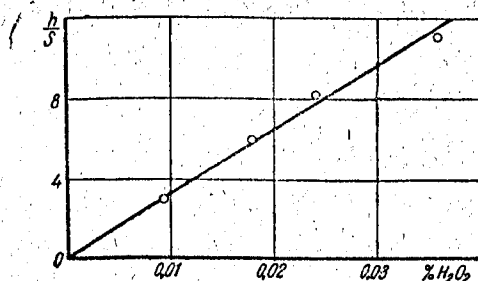


Рис. 2. Зависимость высоты волны от концентрации растворов H_2O_2 в 0,01 н. HCl

ку полярограмм можно производить при низкой чувствительности гальванометра $s=1-10^1$.

При этих условиях можно не удалять растворенного в исследуемой жидкости кислорода. Если раствор содержит менее 0,005% H_2O_2 , необходимо удалить кислород продуванием водорода и работать с большей чувствительностью гальванометра. При постоянной чувствительности гальванометра s высота волны, связанной с восстановлением перекиси водорода в воду, прямо пропорциональна концентрации перекиси водорода в растворе. Это видно из рис. 2, где на оси ординат отложена высота волны h при чувствительности гальванометра $s=1$, а на оси абсцисс — концентрация перекиси водорода в весовых процентах. Экспериментальные точки лежат на прямой, проходящей через начало координат и описываемой уравнением:

$$\frac{h}{s} = 320 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}, \quad (1)$$

где h — высота волны в мм, s — чувствительность гальванометра, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ — концентрация H_2O_2 в весовых процентах.

Разумеется, величина входящего в формулу (1) коэффициента пропорциональности 320 зависит от устройства прибора. Илькович (13) вывел формулу, показывающую, как должен изменяться этот коэффициент при изменении диаметра капилляра и скорости истечения ртути, а Павлов (14) показал, что в некоторых случаях величина коэффициента зависит также от концентрации кислоты или соли, добавленной для уменьшения удельного сопротивления раствора.

Если считать, что надежное определение по полярограмме может быть сделано, если высота волны $h > 2$ мм, то при максимальной чувствительности гальванометра $s=250$ в условиях, когда применима формула (1), можно обнаружить наличие в растворе H_2O_2 при концентрации $C_{\text{H}_2\text{O}_2} \geq 2,5 \cdot 10^{-5} \%$. Следовательно при применении микрометодики возможно определение $2,5 \cdot 10^{-8}$ г H_2O_2 .

Электровосстановление гидроперекиси метила

Гидроперекись метила была приготовлена по Рихе и Гитцу (15) из диметилсульфата и перекиси водорода.

В щелочных и нейтральных растворах гидроперекись метила разлагается весьма быстро, особенно в присутствии ртути. Поверхность ртутного электрода в сосуде для электролиза тотчас по вливании раствора гидроперекиси покрывается пузырьками газа. В щелочных и нейтральных растворах нам не удалось получить воспроизводимых полярограмм. В кислых растворах перекись разлагается гораздо медленнее и дает отчетливые волны на полярограммах.

Большую часть опытов мы провели с растворами гидроперекиси метила в 0,01 н. HCl .

Потенциал восстановления гидроперекиси метила равен 0,6 в, как видно из рис. 3, где для образца приведено несколько снятых нами полярограмм.

В связи с малой стабильностью гидроперекиси метила мы снимали полярограммы не позже чем через 30–40 мин. после приготовления раствора. При соблюдении этого условия нам удалось получить удовлетворительно воспроизводимые данные.

При концентрациях гидроперекиси, больших 0,02%, можно снимать полярограммы

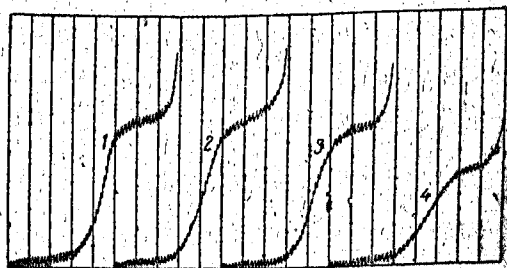


Рис. 3. Полярограммы растворов гидроперекиси метила в 0,01 н. HCl . 1 — 0,019% CH_3OOH ; $s=6$; 2 — 0,038% CH_3OOH ; $s=3$; 3 — 0,052% CH_3OOH ; $s=1,5$; 4 — 0,1% CH_3OOH ; $s=0,6$

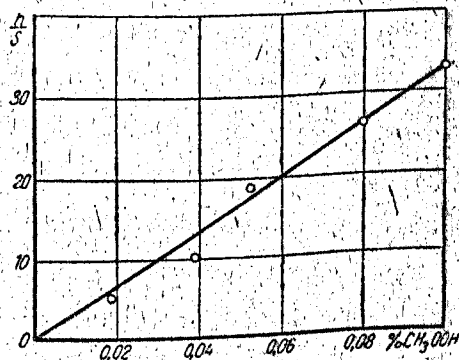


Рис. 4. Зависимость высоты волны от концентрации растворов CH_3OOH в 0,01 н. HCl

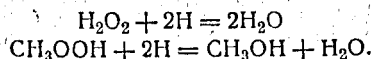
¹ Здесь и в дальнейшем значение $s=1$ отвечает чувствительности гальванометра $25 \cdot 10^{-7}$ в/мм.

в присутствии кислорода. При меньших концентрациях необходимо удалять кислород из раствора и работать при чувствительности гальванометра $s > 5$. На рис. 4 изображена зависимость высоты волны h при постоянной чувствительности гальванометра $s = 1$ от концентрации гидроперекиси метила в растворе 0,01 н. HCl.

Как видно из рис. 4, зависимость $\frac{h}{s}$ от C_{CH_3OON} может быть выражена уравнением

$$\frac{h}{s} = 330 C_{CH_3OON}; \quad (2)$$

которое в пределах погрешности измерений совпадает с уравнением (1), полученным нами для растворов H_2O_2 . Повидимому, восстановление H_2O_2 и CH_3OON на ртутном капельном катоде идет аналогичным путем:



Минимальная концентрация гидроперекиси метила, при которой еще возможно ее полярографическое определение, составляет 10^{-7} — 10^{-8} г/мл.

Электровосстановление диэтилперекиси

Диэтилперекись приготавлилась из диэтилсульфата и перекиси водорода по Байеру и Виллигеру (16).

Полученный нами в результате фракционирования продукт кипел под атмосферным давлением при 63 — 64° и содержал 98% перекиси этила, как показало определение по Виланду и Франку (17).

Показатель преломления перекиси n_D^{20} был равен 1,37008, что практически совпадает с определенным Рихе показателем преломления чистой перекиси этила $n_D^{20} = 1,37018$. Проведенные нами опыты пока-

зали, что определение диэтилперекиси наиболее удобно производить в растворе 0,01 н. HCl. В этих условиях получаются воспроизводимые полярограммы, причем потенциал восстановления перекиси этила лежит при $-0,7$ в. В щелочной среде перекись этила восстанавливается при более отрицательном потенциале — около 1,0 в.

На рис. 5 для сравнения приведены полярограммы растворов H_2O_2 , CH_3OON и $C_2H_5OO-C_2H_5$ в 0,01 н. HCl. Благодаря различию потенциалов восстановления возможно полярографическое определение упомянутых перекисей при их одновременном присутствии в смеси. Как следует из наших опытов, перекись этила может быть определена, если ее концентрация в растворе превышает 10^{-7} г/мл.

Полярографическое определение перекисей в сложных органических смесях

Описанные выше опыты позволяют думать, что полярографический метод определения органических перекисей во многих случаях может дать лучшие результаты, чем известные в настоящее время химические методы анализа. Его преимущества бесспорны, если для исследования имеются лишь небольшие количества жидкости с низким содержанием перекиси или если приходится анализировать сложные смеси. Указанные условия как раз имеют место при лабораторном изучении химических процессов, происходящих в холодном пламени. Мы произвели ряд опытов по полярографическому анализу сложных конденсатов, полученных в нашей лаборатории при холоднотепловом окислении углеводородных отходов промышленности СК (18) и уксусного альдегида (19).

Во всех случаях на полярограммах ясно видны волны перекиси и альдегидов.

Для примера на рис. 6 приведена одна из снятых нами полярограмм холоднотеплового конденсата, полученного при окислении $CH_3C(=O)H$ (кривая 4). На этом же рисунке для сравнения приведены полярограммы растворов чистых $CH_3C(=O)H$ (кривая 1), $HCOOH$ (кривая 2) и $C_2H_5OOC-C_2H_5$ (кривая 3) в 0,1 н. растворе едкого натра.

Как видно из рис. 6, на полярограмме холоднотеплового конденсата ясно видны волны, отвечающие электровосстановлению перекиси (при $-1,0$ в), формальдегида (при $-1,5$ в) и уксусного альдегида (при $-1,6$ в).

На основании полученных нами результатов можно рекомендовать полярографический метод для качественного и количественного определения перекисей при лабораторных исследованиях, а также в тех отраслях химической промышленности, где применяются органические перекиси (например, для ускорения полимеризации) или где они образуются в результате окислительных процессов.

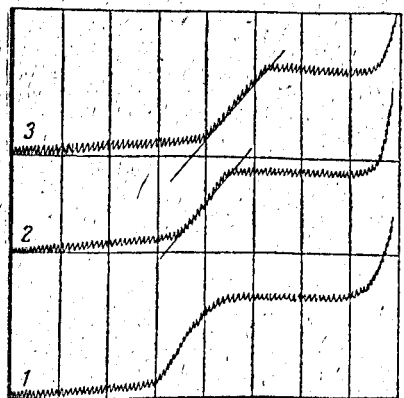


Рис. 5. Полярограммы растворов перекисей в 0,01 н. HCl: 1 — CH_3OON ; 2 — $C_2H_5OOC-C_2H_5$; 3 — H_2O_2 .

Литература

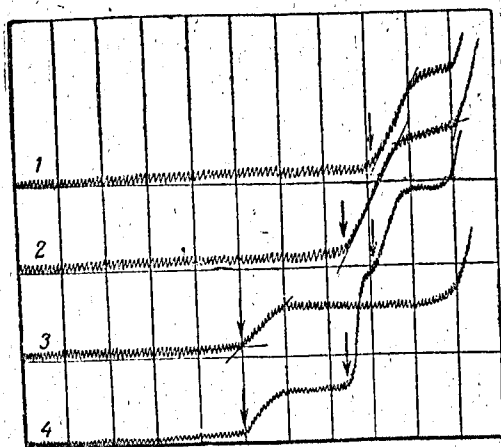


Рис. 6. Полярограммы растворов различных веществ в 0,1 н. NaOH. 1 — CH_3CHO ; 2 — HCHO ; 3 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_3$; 4 — 2% раствор конденсата, полученного при холодно-пламенном окислении ацетальдегида

В частности, полярограф может найти широкое применение при исследовании окисления альдегидов, крекинг-бензинов, масел, основных и побочных продуктов промышленности СК и ряда фармацевтических препаратов.

Работу в этом направлении мы продолжим.

В заключение мы считаем своим долгом выразить благодарность И. Е. Старику и А. С. Смагной за содействие и помощь, оказанные при проведении настоящей работы.

1. M. Schikata, Trans. Far. Soc., 21, 42 и 53, 1925.
2. Schwer, Chem. Listy, 26, 485, 1932.
3. F. Jahoda, Coll. Czech. Chem. Comm., 7, 415, 1935.
4. Winkel u. Proschke, Angew. Chemie, 50, 18, 1937.
5. Pech, Coll. Czech. Chem. Comm., 6, 126, 1934.
6. J. Maas, De polarographische Methode von het pharmaceutischen onderzoek. Amsterdam, 1937.
7. М. Нейман, Успехи химии 7, 341, 1938.
8. Сборник трудов перекисной конференции. Проблемы кинетики и катализа. Вып. 4. ЛОНТИ, 1939.
9. J. Heyrovsky, Cas. Ceskosl. Lékárnictva, 7, 242, 1927.
10. J. Heyrovsky, Archiv za kemiju i farmaciju, 5, 163, 1931.
11. B. A. Gosman, Almanach II Sjesdu Slovanského lekarnictva v Praze, 1931.
12. E. Petracek, Cas. csl. lékárnictva, 12, 265, 1932.
13. D. Ilkovic, Journ. Chimie Physique, 35, 129, 1938.
14. Павлов, Журнал общей химии, 7, 2246, 1937.
15. A. Riche u. F. Hitz, Ber., 62, 2458, 1929.
16. A. Baeyer u. Villiger, Ber., 34, 738, 1901.
17. Wieland u. Frank, Ann., 469, 257, 1928.
18. В. И. Гиубкин и М. Б. Нейман, Химия твердого топлива, 9, 151, 1938.
19. Б. В. Айвазов, Acta physicochim., 8, 617, 1938.

В. М. Прихня

Количественное определение свинца в воздухе при помощи дитизона

(Центральная санитарно-гигиеническая лаборатория, Баку)

Для проведения оздоровительных мероприятий и объективной оценки их эффективности необходим быстрый и чувствительный метод анализа воздуха на содержание свинца и его соединений в виде пыли и паров.

Самым чувствительным из методов определения свинца в воздухе является нефелометрический, который дает возможность определять абсолютные количества свинца в пределах 0,01—0,1 γ. При очень малом содержании свинца точность определения невелика. Большинство других методов недостаточно чувствительно и поэтому требует просасывания больших объемов воздуха (до 10 м³), что сильно усложняет определение.

В поисках наиболее чувствительного метода для количественного определения свинца мы остановились на дитизоне (дифенилтиокарбазоне), который мы с успехом применяли для определения малых количеств свинца и меди в пищевых продуктах. Дитизоновый метод (1, 2) дает возможность определять с достаточной точностью ничтожные количества свинца (до 0,5 γ) и, кроме того, при заборе пробы можно ограничиваться просасыванием небольших объемов воздуха или пользоваться эвакуированными баллонами.

Определение свинца в воздухе складывается из двух операций: 1) поглощение пыли из определенного объема воздуха и 2) определение количества свинца в ней.