

М. Н. Михайлова и М. Б. Нейман

Определение малых концентраций альдегидов и перекисей полярографическим методом

(Институт химической физики, Ленинград)

На ртутном капельном методе при определенных потенциалах, характерных для каждого вещества, способны восстанавливаться многие органические вещества.

Количество восстанавливающегося вещества можно определить по величине предельного диффузионного тока. Ильковичем (1) выведена следующая зависимость:

$$I = 0,63nFcD^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}}.$$

Для проверки формулы Ильковича мы производили неоднократно подсчет предельного диффузионного тока для растворов различных веществ. Вычисленные значения тока обычно хорошо совпадали с величинами, найденными экспериментально. Для примера в табл. 1 приведены данные для раствора ацетальдегида.

Таблица 1

C	D	m	t	$I_{набл}$	$I_{выч}$
0,0216	10^{-5}	0,00111	3	$0,8 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$

Как видно из табл. 1, вычисленное и наблюденное значения I хорошо совпадают.

Задачей настоящей работы являлась разработка метода определения минимальных концентраций альдегидов и перекисей.

С определением минимальных концентраций альдегидов приходится сталкиваться при анализе воздуха заводских и лабораторных помещений в связи с требованиями охраны труда, при различных физиологических исследованиях, при изучении начальных стадий окисления органических продуктов, при изучении процесса окисления в двигателях внутреннего сгорания и в ряде других случаев.

Определение небольших количеств перекисей также имеет значение при исследовании окислительных процессов в лаборатории.

Работа по определению перекисей и альдегидов полярографическим методом велась в нашей лаборатории А. А. Добринской (2).

Наименьшие концентрации веществ, которые были определены Добринской, лежат еще далеко от пределов чувствительности полярографического метода.

При исследовании сильно разбавленных растворов приходится работать с большими чувствительностями гальванометра, причем возникают большие трудности, связанные с восстановлением растворенного кислорода, который дает максимум в самом начале кривой и таким образом мешает определению других веществ.

Данная работа производилась на полярографе, изготовленном заводом «Геологоразведка» в Ленинграде. Максимальная чувствительность гальванометра 10^{-8} а/мм.

Электровосстановление ацетальдегида

Ацетальдегид восстанавливается из нейтрального или щелочного раствора при потенциале $-1,83$ в. Из кислого раствора ($pH < 4$) ацетальдегид не восстанавливается.

Способность ацетальдегида восстанавливаться на ртутном капельном катоде была изучена Смолером (3). Госман (4) полярографическим методом обнаружил присутствие ацетальдегида в этиловом эфире.

Совместное определение ацетальдегида и формальдегида было произведено Ягодой (5), который показал, что оба вещества полярографически легко определяются, если в качестве среды взять раствор щелочи. Поэтому в качестве индифферентной среды, в которой производилось определение ацетальдегида, был выбран 0,01 н. раствор NaOH. Была изучена зависимость высоты волны от концентрации CH_3CHO , причем раствор ацетальдегида разбавлялся до предела, ниже которого концентрацию ацетальдегида при данных условиях уже нельзя было определить, так как высота волны измерялась всего несколькими миллиметрами. В табл. 2 приведены полученные данные.

При постоянной чувствительности гальванометра высота волны восстанавливающегося

Таблица 2

Концентрация CH_3COH в %	Чувствительность гальванометра S	Высота волны h	$\frac{h}{S}$
0,095	1/150	56	8400
0,095	1/200	42	8400
0,076	1/150	46	6900
0,076	1/100	65	6500
0,047	1/75	51	3820
0,047	1/100	40	4000
0,024	1/50	37	1850
0,0095	1/15	53,5	804
0,0047	1/10	38	380
0,0047	1/20	20	400
0,0019	1/5	37	185
0,00095	1/5	19	95
0,00048	1/5	12	60
0,00024	1/5	7	35

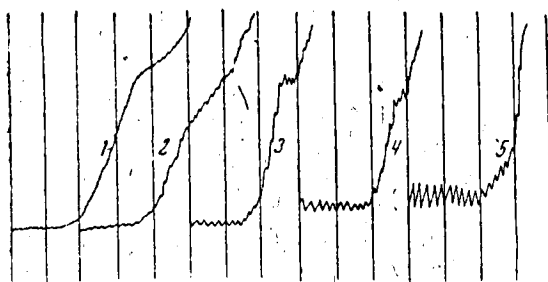


рис. 1. Полярограммы растворов ацетальдегида в 0,01 н. NaOH. Начало — 1,4 в. 1 — 0,095% CH_3CHO , $S = 1/150$; 2 — 0,0475% CH_3CHO , $S = 1/75$; 3 — 0,0095% CH_3CHO , $S = 1/15$; 4 — 0,0047% CH_3CHO , $S = 1/10$; 5 — 0,00095% CH_3CHO , $S = 1/5$

ацетальдегида прямо пропорциональна концентрации CH_3CHO в растворе.

Экспериментальные точки хорошо лежат на прямой, проходящей через начало координат, уравнение которой можно выразить следующим образом:

$$\frac{h}{S} = 8,6 \cdot 10^4 C_{\text{CH}_3\text{CHO}}$$

где h — высота волны, в мм,

S — чувствительность гальванометра,

$C_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ — концентрация ацетальдегида в весовых процентах.

Величина коэффициента $8,6 \cdot 10^4$ зависит от устройства капилляра.

На рис. 1 для примера приведено несколько полярограмм растворов CH_3CHO различной концентрации.

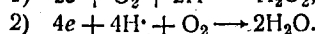
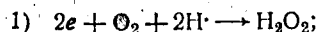
Так как кислород восстанавливается в начале кривой, то для того, чтобы при работах с большими чувствительностями гальванометра кислородная волна не мешала определению, начало полярографирования перенесено на — 1,4 в; при этом напряжении гальванометр устанавливался на нуль. Таким путем можно было снимать полярограммы при $1/5$ чувствительности гальванометра, не удаляя предварительно кислорода, и определять концентрации ацетальдегида до $2,4 \cdot 10^{-4}\%$ CH_3CHO в растворе.

Электровосстановление перекиси водорода

В случае определения перекиси водорода мы вели электролиз в кислой среде, так как перекиси в щелочной среде быстро разрушаются. Перекись водорода из кислого раствора восстанавливается при потенциале — 0,8 в (6, 7). В качестве индифферентного электролита был выбран буферный раствор $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$, pH которого был равен 4,3. Такой буферный раствор удобен, во-первых, тем, что не действует на поверхность анодной ртути, как это наблюдается, если электролиз вести в присутствии соляной кислоты. С другой стороны, pH, от которого зависит потенциал восстановления вещества, в буферных растворах не меняется от разбавления. Так как растворенный кислород в кислых растворах давал максимум на полярограмме и тем са-

мым мешал определению, его необходимо было предварительно удалить. Это было произведено довольно грубо путем разбавления перекиси водорода дистиллированной водой, которая перед этим кипятилась в течение 1—2 час. при одновременном пропускании углекислого газа.

Полярограмма буферного раствора, приготовленного на воде, из которой предварительно был удален кислород, приведена на рис. 2 (кривая 1). Кривая снята при чувствительности гальванометра $S = 1/5$. На кривой видны две волны, соответствующие восстановлению кислорода. Как известно, кислород восстанавливается в 2 фазы: сперва при — 0,1 в до перекиси водорода, а затем при — 0,8 в до воды:



Поэтому при снятии полярограммы перекиси водорода в присутствии кислорода получается волна вследствие восстановления находящейся в растворе перекиси водорода, а также вследствие восстановления кислорода. Чтобы получить высоту волны перекиси водорода, надо из общей высоты волны вычесть высоту кислородной волны. Измерив первую волну и зная соотношение между высотами первой и второй кислородных волн, можно вычислить высоту волны, появляющуюся в результате

Таблица 3

Концентрация H_2O_2 в %	H_1	H_2	$H_1 \cdot \frac{h_2}{h_1}$	$h_{\text{H}_2\text{O}}$	S	h/S
	в мм					в мм
0 (буферный раствор)	16	9	—	—	1/5	—
$1,8 \cdot 10^{-5}$	13,5	8,5	7,5	1	1/5	4,5
$1,8 \cdot 10^{-5}$	35,5	21	20	1	1/2	2
$9 \cdot 10^{-5}$	15	12	8,5	3,5	1/5	17,5
$45,2 \cdot 10^{-5}$	18,5	31,0	11,4	19,6	1/5	97
$22,6 \cdot 10^{-4}$	7	54,5	3,94	50	1/10	500
$11,3 \cdot 10^{-3}$	5	43,5	2,82	41	1/50	2050

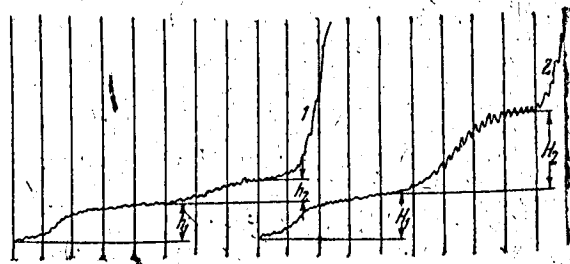


рис. 2. 1 — полярограмма буферного раствора 0,02 н. $\text{CH}_3\text{COONa} + 0,05$ н. CH_3COOH . Кислород предварительно удален, $S = 1/5$; 2 — полярограмма 0,00045% раствора H_2O_2 в буферном растворе, $S = 1/5$

2-й стадии восстановления кислорода в исследуемом растворе.

Обработка полярограммы перекиси водорода показана также на рис. 2.

Данные, полученные для перекиси водорода, приведены в табл. 3.

Минимальная концентрация перекиси водорода, которую еще возможно определить в данных условиях, составляет $2 \cdot 10^{-5}\%$ H_2O_2 , причем съемку полярограмм мы производили при чувствительности гальванометра $S = 1/2$.

Выводы

1. Предложен метод полярографического определения малых количеств веществ в присутствии больших концентраций веществ, восстанавливающихся при более положительных потенциалах.

Метод проверен для случая определения минимальных концентраций ацетальдегида в присутствии растворенного кислорода.

2. Доказана возможность определения небольших концентраций перекиси водорода в присутствии растворенного кислорода по разности высот полярографических волн.

3. Полярографический метод позволяет определять перекиси и альдегиды в количествах порядка 10^{-8} г.

Литература

1. Илькович, Journ. de Chimie phys., 35, 129, 1938.
2. А. А. Добринская и М. Б. Нейман, Заводская лаборатория, VIII, 3, 280, 1939.
3. С. Смолер, Chem. News, 142, 97, 1930.
4. Б. Госман, Collect. des travaux chimiques de Tchecoslav., 7, 467, 1935.
5. Ф. Ягода, Collect., 7, 415, 1935.
6. Я. Гейровский, Cas. Cescosl. Lékar-nictva, 7, 242, 1927.
7. Я. Гейровский, Archiv za Hemiju i farmaciju, 5, 163, 1931.

Н. А. Тананаев и В. Н. Подчайнова

Дробное открытие иона меди

(Аналитическая лаборатория Урамьского индустриального института, Свердловск)

Дробное открытие иона меди можно выполнить, исходя из величины L_p сульфидов.

Для сульфида меди $L_p = 8,5 \cdot 10^{-45}$. Очевидно, всяким сульфидом, имеющим большую величину L_p , можно осадить сульфид меди.

Наиболее подходящим для осаждения иона меди нужно признать сульфид кадмия, для которого $L_p = 5 \cdot 10^{-29}$. Он должен количественно осажждать ион меди, так как реакция $\text{CdS} + \text{Cu}^{++} \rightleftharpoons \text{Cd}^{++} + \text{CuS}$ имеет весьма большую величину константы:

$$K = \frac{L_p(\text{CdS})}{L_p(\text{CuS})} = \frac{5 \cdot 10^{-29}}{8,5 \cdot 10^{-45}} = 5,9 \cdot 10^{-15}.$$

На желтом или светлооранжевом фоне сульфида кадмия легко наблюдается черный сульфид меди. Сульфид кадмия должен индифферентно относиться к иону никеля, так как для сульфида никеля $L_p = 1,4 \cdot 10^{-24}$.

Последнее имеет весьма важное значение, так как ион никеля и его аммиачный комплекс своими аналогичными окрасками препятствуют открытию иона меди. Ввиду этого при открытии иона меди ион никеля должен отсутствовать.

Правда, вместе с сульфидом меди должны осаждаться (как это видно из сопоставления величин сульфидов) сульфиды висмута, серебра и ртути. Но три последних сульфида не мешают открытию иона меди, так как после обработки осадка царской водкой и аммиаком — только один ион меди даст комплексный аммиачный ион, окрашенный в интенсивно-фиолетовый цвет.

Экспериментальная проверка развитых теоретических положений требовала предварительного приготовления сернистого кадмия, растворов солей никеля и меди различных концентраций и растворов солей всех катионов, входящих в обычную систематику качественного анализа.

Сульфид кадмия лучше всего готовить действием избытка насыщенного раствора соли кадмия на насыщенный раствор сульфида натрия. Образующийся густой осадок хорошо перемешивают и промывают, путем декантации, горячей водой. Осадок, перенесенный в реактивную склянку и залитый водой, сохраняется без изменения своей реакционной способности в течение многих месяцев. Перед употреблением осадок избалтывают с водой; образовавшуюся суспензию сульфида кадмия вводят в требуемом количестве в испытуемый раствор.

Вначале было исследовано отношение сульфида кадмия к ионам никеля. Как и следовало ожидать, даже из насыщенных растворов соли никеля сульфид кадмия не осаждал иона никеля. Наоборот, ион меди весьма легко и быстро осаждается действием сульфида кадмия. Введенный в раствор соли меди сульфид кадмия сейчас же начинает темнеть. Если концентрация иона меди настолько мала, что раствор кажется совершенно бесцветным, то сульфид кадмия не окрашивается в темный цвет.

Чтобы убедиться, присутствовал ли ион меди в растворе, жидкость над осадком сливают, осадок переносят на фильтр и обраба-