

УСПЕХИ ХИМИИ

Т. XLII

1973 г.

Вып. 9

УДК 543.253;543.8.

ПОЛЯРОГРАФИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

С. И. Жданов

Кратко рассмотрены принципиальные вопросы, а именно: техника постановки полярографического эксперимента в органических средах; факторы, под влиянием которых полярографическое поведение изменяется при замене воды органическим растворителем; специфические особенности полярографического поведения неорганических и органических деполяризаторов.
Библиография — 42 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1698
2. Техника эксперимента	1699
3. Причины изменения поведения при переходе от водных к органическим средам	1702
4. Неорганические деполяризаторы	1705
5. Органические деполяризаторы	1705

1. Введение

Полярографический метод был открыт в 1922 г. известным чехословацким ученым, лауреатом Нобелевской премии Я. Гейровским при исследовании водных растворов. С помощью этого метода получено много ценной информации о механизме и кинетике электродных процессов в водных средах. Но уже вскоре после открытия метода оказалось необходимым применять и исследовать не только водные растворы, но и растворы в смесях воды с органическими растворителями и в чистых органических растворителях. Первоначально этот переход обуславливался ограниченной растворимостью в воде многих органических и неорганических (например, элементарная сера) веществ, исследование полярографического поведения которых представляло интерес. Однако в настоящее время необходимость применения органических растворителей в полярографии диктуется не только этим обстоятельством, но и ценностью информации о механизме и кинетике электродных процессов и о свойствах растворов, которую дает работа с органическими растворителями. Раскрытие механизма электрохимического восстановления и окисления многих классов органических соединений, генерация и исследование радикал-ионных состояний органических и неорганических (кислород, сера) соединений, установление дифференцирующего действия органических растворителей на сильные неорганические кислоты и другие удивительные результаты, полученные именно благодаря применению органических растворителей, поразили воображение и породили новый мощный поток исследований в этом направлении. В этой связи представляет интерес рассмотреть некоторые принципиальные моменты применения органических растворителей в полярографии. Более подробные конкретные сведения содержатся в многочисленных обзора, а также в монографии¹.

2. Техника эксперимента

Развитие работ по полярографии в органических средах стимулируется успехами в области химии и электрохимии органических растворителей и растворов в них²⁻⁵; синтезом новых органических растворителей с очень интересными свойствами (пропиленкарбонат — аprotонный растворитель с высокой диэлектрической постоянной; гексаметапол, в котором достаточно длительное время существуют сольватированные электроны и др.); созданием новой полярографической аппаратуры, в особенности потенциостатических приборов, с помощью которых можно регистрировать вполне удовлетворительные полярограммы, работая с растворами с невысокой электропроводностью.

Накоплен большой опыт работы с органическими растворителями. Первостепенное значение для полярографии в органических средах имеет чистота фонового электролита. На практике приходится освобождать его в основном от примесей электрохимически активных веществ (деполяризаторов) и доноров протонов, в частности от воды, если ставится эксперимент в аprotонных условиях. Очищенные растворители при хранении вновь накапливают нежелательные примеси в результате гигроскопичности и разложения. Поэтому целесообразно работать со свежеочищенными растворителями. В некоторых растворителях при хранении появляются перекисные соединения, которые дают четкие волны восстановления. Для тетрагидрофурана (ТГФ), например, считается лучшим способом освобождения от перекисей кипячение его с перманганатом калия⁶.

Растворимость кислорода в органических растворителях, как правило, выше, чем в воде и вытеснить его из органических сред труднее, чем из водных растворов. Скорость вытеснения растворенного кислорода возрастает при пропускании через исследуемый раствор инертного газа в виде мелких пузырьков. Это достигается применением пористых стеклянных пластинок на вводе инертного газа в ячейку. При этом электролитический водород и азот из баллонов следует освобождать от примесей кислорода путем дожигания на катализаторах или поглощением металлической медью или другими поглотителями. Значительно удобнее пользоваться аргоном, который не требуется дополнительно очищать, так как содержание в нем кислорода находится в допустимых пределах. Сульфит для освобождения растворов в органических растворителях от кислорода не применяется, так как он либо плохо растворим, либо медленно реагирует с кислородом.

Строгая осушка растворителей осуществляется с помощью энергичных осушителей — щелочных металлов, молекулярных сит, а также электролизом и т. п. с последующей ректификацией под пониженным давлением и в атмосфере инертного газа во избежание разложения и окисления, особенно применительно к растворителям, кипящим при высокой температуре.

Кристаллизационная вода соли, идущей на приготовление фонового электролита или являющейся деполяризатором, может сильно увлажнить электролит и свести все усилия по осушке растворителя на нет. Поэтому соли нужно сушить не менее тщательно. Последние следы влаги из солей удаляются с большим трудом. Для этого соли необходимо выдерживать длительное время в вакууме с нагревом и в присутствии сильных осушителей или переплавлять, желательно в вакууме. Но и при переплавке в вакууме не все соли полностью теряют влагу (например, в перхлорате лития остается еще 0,1% воды⁷). Поэтому в случае необходимости работать в максимально сухих условиях полезна обработка

готового электролита такими осушителями, как молекулярные сите или щелочные металлы. Соли сильно гидролизующихся поливалентных металлов (Ti, Zr, Hf, Th, Al и др.) высушить трудно, так как при обезвоживании кристаллогидратов таких солей они разлагаются с образованием трудно растворимых оксисолей. В таких случаях либо изучают поведение кристаллогидратов⁸, либо безводные соли синтезируют в условиях, исключающих попадание воды.

Абсолютированные растворители и растворы быстро поглощают влагу из окружающей среды. Поэтому лучше всего все операции с ними осуществлять в герметичных боксах в атмосфере сухого инертного газа.

Содержание воды в растворителях и растворах чаще всего определяют титрованием реактивом Фишера. Наш опыт показал, что значительно менее трудоемко и не менее точно воду можно определять по объему водорода, выделившегося при контакте порции раствора с гидридом кальция⁹. Предложен¹⁰ очень чувствительный ($\ll 0,01\%$) метод определения воды по реакции с тетраacetатом свинца. Выделившуюся PbO_2 определяют спектрофотометрически. Для определения малых концентраций воды методом газожидкостной хроматографии необходим чистый карбид кальция.

Перечисленные приемы обеспечивают приготовление растворов, содержание воды в которых удается снизить до уровня $10^{-4} M$ и ниже. Конечно, в большинстве случаев столь строгая осушка растворов не требуется, так как даже в больших количествах вода далеко не всегда влияет на полярограммы. Например, анион-радикал пиазтиола настолько медленно протонируется водой, что в смеси с диметилформамидом даже при содержании воды до 40 об. % первая волна восстановления пиазтиола до анион-радикала еще совсем не изменяется¹¹ и этот случай отнюдь не является исключительным. Нечувствительность многих электродных процессов к следам влаги позволяет работать с органическими растворителями в обычных лабораторных условиях. Так как многие приемы подготовки растворителя, солей и растворов трудоемки, то их следует применять только в случае необходимости.

Однако нередки и такие случаи, когда приходится применять весь арсенал средств для удаления влаги из растворов. Если деполяризатор реагирует с водой, то наличие следов воды приведет к снижению его концентрации и к возникновению других осложнений. На необходимость тщательной осушки аprotонных растворов по этой причине при исследовании металлоорганических соединений обратили внимание Десси и сотр.¹². Проведение экспериментов в максимально сухих условиях весьма желательно и потому, что они могут привести к обнаружению таких радикальных частиц, а также необычных валентных состояний элементов, которые в иных условиях слишком нестабильны.

В связи с выбором соли для приготовления фоновых электролитов необходимо отметить, что для оценки растворимости солей совершенно недостаточно ориентироваться на величины диэлектрических констант (ϵ) растворителей. Опыт показывает, что растворимость и сольватация часто зависят не только от полярности молекул растворителя, но и от специфического взаимодействия ионов с растворителем. Например, малополярный пиридин ($\epsilon=12,5$) является довольно хорошим растворителем для ионных солей, а формамид ($\epsilon=113$) по растворяющей силе солей только сравним с пиридином, но уступает воде⁸.

Сольватация катионов происходит путем координации с электронодонорными молекулами растворителя (отсюда высокая растворимость солей в пиридине), в то время как анионы, которые сами являются донорами электронов, могут сольватироваться электроноакцепторными моле-

кулами растворителя или благодаря образованию водородных связей. Так как последние энергетически слабее связей в сольватах катионов, то природа аниона оказывает сильное влияние на растворимость соли в целом. Растворимость галогенидов падает при переходе от иодидов к хлоридам, а фториды, как правило, плохо растворимы. Более растворимы перхлораты, нитраты, нитриты и роданиды, тогда как сульфаты, карбонаты, фосфаты, окислы и сульфида в общем нерастворимы⁸.

В полярографии в органических растворителях в качестве фоновых электролитов наиболее часто используют LiClO_4 , LiCl , иодид и перхлорат тетраалкиламмония, обладающие высокой растворимостью. Максимальный интервал потенциалов, в котором ртуть поляризуется идеально (полярографический интервал, обеспечивает перхлорат тетраалкиламмония). Так, в диметилформамиде (ДМФ) на фоне $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ можно работать в интервале потенциалов от +0,45 до —2,8 в относительно насыщенного каломельного электрода (насыщ. к. э.)⁸. Кроме того этот фоновый электролит интересен по той причине, что он обладает наименьшей склонностью к образованию ионных пар с ион-радикальными продуктами электродных реакций.

Электропроводность лучших электролитов в органических растворителях значительно уступает электропроводности водных растворов. Для большинства пар растворитель — соль существует оптимальная концентрация соли, обеспечивающая максимальную электропроводность раствора. Обычно это концентрация, близкая к 1 M, которую и желательно обеспечивать. Все же при малой ионизирующей силе растворителя даже довольно концентрированные растворы солей сравнительно слабо проводят ток, так как значительная часть ионов в них связана в ионные пары и не участвует в переносе тока через электролиты. По этой причине затруднительна работа с безводными растворителями типа ТГФ и диоксана. Часто возникает необходимость исправлять полярограммы на омическое падение напряжения в растворе (iR). Лучше всего это делать путем вычисления сопротивления ячейки (R) на требующийся момент жизни капли (t), исходя из удельного сопротивления электролита (ρ)¹³:

$$R = \frac{0,194\rho}{m^{1/3} t^{1/3}} \quad (1)$$

где m — это скорость истечения ртути из капилляра, г/сек. Можно воспользоваться обратимо разряжающимся пилотным ионом, потенциал полуволны ($E_{1/2}$) которого не зависит от собственной концентрации¹⁴. Применение капилляра Луггина—Габера в потенциометрической цепи, например, при работе с потенциостатическим полярографом может устраниТЬ только некоторую часть iR , так как большая часть iR сосредоточена вблизи капли¹³. Несколько лучшего элиминирования iR можно достичь расположением индикаторного, вспомогательного и стандартного электродов на одной линии, поместив индикаторный электрод между вспомогательным и стандартным.

Потенциостатические полярографы полностью устраняют влияние нестабильности потенциала ртутного дна как вспомогательного электрода, особенно сильной в присутствии перхлоратов. При регистрации полярограмм обычным полярографом во избежание растяжения волн, появления ложных перегибов, спадов тока и явлений гистерезиса необходимо потенциометром периодически измерять потенциал индикаторного электрода относительно надежного электрода сравнения и перестраивать поток полярограмму в линейной шкале потенциалов.

В качестве электродов сравнения при работе с органическими растворителями используют различные электроды первого и второго рода

либо в исследуемом растворе, либо выносные. Очень часто используют выносной водный каломельный электрод. В месте соприкосновения водного и неводного растворов возникает диффузионный скачок потенциала неизвестной величины. Это обстоятельство не имеет значения при сопоставлении поведения разных соединений в одном и том же растворителе, но оно препятствует количественному сопоставлению поведения одного и того же деполяризатора в разных растворителях. В этой связи может оказаться полезным электрод второго рода, например хлорсеребряный, помещенный в насыщенный раствор соли с общим анионом (хлоридом). Потенциал такого электрода не будет зависеть от состава среды, так как активность потенциалопределяющего иона будет оставаться постоянной^{15, 16}.

Предложено также использовать с этой целью несколько редокс-систем с большими одновалентными слабо сольватирующими катионами, потенциал которых в первом приближении можно считать независящими от природы растворителя. По предложению Плескова¹⁷ за стандарт принимают потенциал электрода Rb/Rb^+ , а Стрелов ввел в практику системы ферроцен/феррициний и кобальтоцен/кобальтициний^{3, 18}, из которых первая получила большее распространение. Необходимо, однако, помнить, что независимость потенциала такого электрода от природы растворителя является лишь некоторым приближением. Поэтому использование таких систем для выявления тонких эффектов недопустимо. Например, в водно-спиртовых растворах предельный ток катиона феррициния меняется не только вследствие изменения вязкости среды (η), но и из-за изменения степени сольватации¹⁹.

С помощью таких стандартных систем было установлено, что потенциал жидкостного соединения между водным насыщ. к.э. и ацетонитрилом, пропионитрилом, изобутиронитрилом, фенилацетонитрилом и ацетоном равен 0,25 в и эту величину просто нужно вычитать из величины потенциала, измеренного в органическом растворителе относительно водного насыщ. к.э.²⁰.

Для поляографии одним из важнейших свойств органического растворителя является его протонодонорная активность. По этому принципу растворители можно классифицировать на протонные, апротонные и непротонные²¹. Растворители являющиеся донорами протонов можно разбить на три группы: 1) гидроксильные растворители, к числу которых относятся вода, спирты, гликоли, фенолы; 2) протогенные растворители — это значительно более сильные кислоты, чем вода; 3) протофильтные растворители — это значительно более сильные основания, чем вода. Апротонные растворители, по определению, не обладают кислотными и основными свойствами, но в действительности, за исключением пиридина и подобных ему соединений, они (ДМФ, диметилсульфоксид (ДМСО) ацетонитрил, ТГФ и др.) все же проявляют слабые кислые или основные свойства. Например, ДМСО значительно более слабая кислота, чем вода, но сравним с ней по силе основности. Наконец, непротонные растворители вообще не имеют водорода в своей структуре (SO_2 , CCl_4) и они не могут действовать как Бренстедовские кислоты, но проявляют Люисовские кислотно-основные свойства.

3. Причины изменения поведения деполяризаторов при переходе от водных к органическим средам

При переходе от водных растворов к растворам в органических растворителях полярографическое поведение веществ изменяется под влиянием ряда факторов.

1. Так как поверхностное натяжение границы раздела ртуть—раствор зависит от состава раствора, то при замене растворителя становится иным период капания электрода (τ). Влияние τ на предельный диффузионный ток (i_d) полностью учитывается уравнением Ильковича и его модификациями. Изменение τ может несколько повлиять на потенциалы полуволны необратимых волн.

2. При переходе к другому растворителю изменяется вязкость среды, а это влечет за собой изменение коэффициентов диффузии. С помощью уравнений Ильковича и Стокса — Эйнштейна ($D = kT/6\pi\eta r$) легко показать, что

$$i_d \eta^{1/2} r^{1/2} = \text{const} \quad (2)$$

Систематические данные по влиянию состава растворителя на i_d через вариации D представлены в статьях Швабе^{22–24}. Как правило, i_d изменяется не только из-за изменения η , но и из-за изменения сольватации частиц деполяризатора (r).

3. Замена растворителя влияет на кислотно-основные и другие равновесия в растворе (сольватация, ассоциация, комплексообразование). Это обстоятельство обусловливает многие важные следствия:

а. Сила кислот и кислотных компонентов буферных смесей в органических растворителях, как правило, уменьшается и pH повышается. Потенциал полуволны обратимой волны восстановления с участием n ионов водорода и n электронов становится более отрицательным^{22–24}:

$$\frac{\partial E_{1/2}}{\partial p\text{H}} = -59,1 \frac{n}{v} \quad (3)$$

б. Ослабление сольватации деполяризатора ведет к сдвигу волны обратимого восстановления в положительном, а ослабление сольватации продукта — в обратном направлении оси потенциалов. Энергия взаимодействия с растворителем зависит от ϵ среды и размеров частицы (r). С учетом уравнения Борна для стандартного потенциала обратимого разряда катионов можно записать²⁵:

$$E_0 \approx E_{1/2} \approx A + eZ/2r\epsilon \quad (4)$$

Если принять, что r не зависит от состава среды, то есть пренебречь ролью специфического взаимодействия катиона с растворителем, то из уравнения (4) следует, что потенциал полуволны при уменьшении ϵ должен становиться менее отрицательным, а произведение $E_{1/2}\epsilon = \text{const}$. Однако на практике произведение $E_{1/2}\epsilon$ редко сохраняется постоянным; строго говоря, постоянным должно быть произведение $E_{1/2}\epsilon r$.

Ослабление сольватации деполяризатора уменьшает степень необратимости процесса и в органических растворителях нередко обратимо протекают такие процессы, которые в водных растворах полностью необратимы⁸.

в. Ослабление сольватации катионов фона усиливает ионные взаимодействия. Большой экспериментальный материал накоплен по влиянию природы и концентрации катионов фона на волны восстановления ароматических углеводородов в аprotонных растворителях, которое обусловлено образованием ионных пар с анион-радикалами и дианионами углеводородов^{26–30}. В результате образования ионных пар волны сдвигаются в сторону менее отрицательных потенциалов. Эффект тем значительнее, чем выше заряд аниона углеводорода (R^+ или R^{2+}) и катиона фона, меньше кристаллографический радиус катиона и выше его концентрация. Считается, что анион-радикалы не взаимодействуют с катионами тетраалкиламмония; наиболее сильно взаимодействуют дианионы

с ионами лития. Многозарядные катионы даже при малой концентрации вызывают очень сильное смещение волн. Так, $2 \cdot 10^{-3} M$ $\text{Nb}(\text{ClO}_4)_3$ сдвигает $E_{\frac{1}{2}}$ первой волны $3 \cdot 10^{-3} M$ хинона в ацетонитриле на 550 мв , а второй волны — на 950 мв ²⁸! Явление это, как и сольватация, подобно комплексообразованию и из сдвига $E_{\frac{1}{2}}$ по уравнению²⁸:

$$(E_{\frac{1}{2}})_K - (E_{\frac{1}{2}})_0 = \frac{RT}{F} \ln K_p + \frac{RT}{F} p \ln [\text{Me}^+] \quad (5)$$

можно рассчитать состав (p) и константу равновесия (K_p) образования ионной пары. Например, ассоциат анион-радикала антрахинона с ионом лития в ДМФ имеет состав $1:1$ и $K_p = 39 \text{ л/моль}$, а дианион ассоциирует с тремя ионами лития²⁸.

4. Адсорбция растворителя на ртути может тормозить тангенциальные движения поверхности электрода, а значит устраниТЬ полярографические максимумы. Максимумы подавляют, например, алифатические спирты^{22, 31}. Адсорбция растворителя в принципе может ингибировать перенос электронов.

5. Органический растворитель снижает адсорбируемость других веществ, в первую очередь органических, и тем самым может вызывать разнообразные эффекты:

а. Поверхностно-активные вещества, подавляющие полярографические максимумы в водных растворах, в органических растворителях в значительной мере теряют свою эффективность. Поэтому для устранения тангенциальных движений в органических растворителях приходится применять такие сильные поверхностно-активные вещества, как додецилсульфонат, солянокислый додециламин, додециламмоний-додецилсульфонат, стерилсульфопропионат и др.⁸.

б. В обратимых системах ослабление адсорбции деполяризатора и продукта реакции ведет к исчезновению адсорбционных предшествующих и последующих волн Бредички.

в. В случае автоингибиции, обусловленного адсорбцией деполяризатора или продукта реакции, ослабление адсорбции в органических растворителях приводит к повышению токов, т. е. к устранинию эффекта автоингибиции³².

г. Ослабление адсорбции деполяризатора обусловливает сдвиг необратимых волн восстановления в катодном направлении^{22–25, 33}.

д. Кинетические и каталитические поверхностные волны претерпевают в органических растворителях большие изменения также вследствие снижения поверхностной концентрации³³.

е. Снижение адсорбируемости в некоторых случаях изменяет механизм процесса. Стадинь и Кравис показали, что в водно-этанольных щелочных растворах первая четырехэлектронная волна нитробензолов разделяется на одно- и трехэлектронную волны. Раздвоение волны вызывается недостаточно быстрой протонизацией радикал-анионов, происходящей в поверхностном слое раствора, вследствие их десорбции³⁴.

ж. Устранение адсорбционных явлений органическими растворителями улучшает корреляции потенциалов полуволны с константами заместителя и позволяет более точно установить состав и прочность комплексов с лигандами, которые из водных растворов адсорбируются на ртути.

6. Органические растворители влияют на строение двойного электрического слоя. Это несомненно сказывается на кинетике электродных процессов с замедленным разрядом.

4. Неорганические деполяризаторы

Ионы щелочных металлов во многих органических растворителях восстанавливаются обратимо. Только ион Li^+ , наименее прочно сольватирующийся, обнаруживает некоторую необратимость³⁵. Большинство двухвалентных катионов является Льюисовскими кислотами и может сольватироваться основным растворителем. В аprotонных растворителях они сольватируются слабее, чем в воде, и восстанавливаются легче²⁰.

Легко гидролизующиеся многоразрядные ионы (Ti^{4+} , Th^{4+}) восстанавливаются в ацетонитриле значительно легче, чем в воде. Если в водных растворах волны приписываются разряду молекул воды, входящих в состав гидратных оболочек ионов, с выделением водорода, то в ацетонитриле торий, например, образует амальгаму, хотя и не с высоким выходом⁸.

Многие анионы в протонных растворителях стабилизируются водородными связями. В аprotонных растворителях такой возможности нет. Поэтому активность анионов в таких растворителях выше, чем, например, в воде. Стабилизация анионов в аprotонных растворителях может происходить путем взаимодействия с Бренстедовской (HX^{2-}) или с Льюисовской кислотой, т. е. с катионами. Прочность комплексов анионов с катионами в аprotонных растворителях значительно больше, чем в воде. Это видно из сдвига потенциала анодного растворения ртути в катодном направлении. Так, при концентрации аниона $10^{-3} M$ потенциал анодного растворения ртути сдвигается при переходе от воды к ацетонитрилу в присутствии OH^- -иона от 0,0 до $-1,16 \text{ в}$, в присутствии I^- -иона от $-0,1$ до $-0,71 \text{ в}$, в присутствии Cl^- -иона от $+0,1$ до $-0,61 \text{ в}$ ²⁰.

Особенно интересный результат был получен при исследовании восстановления кислорода в аprotонных растворителях. Методами поляографии, циклической вольтамперометрии и ЭПР установлено, что в ДМСО первая стадия заключается в переносе единственного электрона на молекулу кислорода с образованием супероксидного радикал-аниона $\text{O}_2^{\cdot-}$. Эта высокореакционная частица довольно стабильна в аprotонных растворителях. Любопытно, что в этих условиях электрон переносится почти обратимо, тогда как для водных растворов принимается, что лимитирующей стадией является перенос первого электрона³⁶.

Элементарная сера (S_8) на платиновом, графитовом и золотом электродах в ДМСО, ТГФ и ДМФ также подвергается однозлектронному восстановлению с образованием радикал-ионной частицы $\text{S}_8^{\cdot-}$, стабильной в течение нескольких суток³⁷. Со ртутью сера взаимодействует, образуя сульфид ртути. Поэтому на капельном ртутиом электроде механизм восстановления серы иной.

Замечательно, что в более слабо основных растворителях, чем вода и ДМСО, например, в ацетонитриле, происходит дифференциация сильных минеральных кислот. Хлорная, серная и соляная кислоты в воде дают идентичные волны выделения водорода, а в ацетонитриле — различные и они могут быть определены при совместном присутствии^{20, 21}. Между pK_a кислоты в воде (при $\text{pK} < 3$) и потенциалом полуволны волны выделения водорода в пиридине имеется линейная зависимость³⁸.

Применение органических растворителей в поляграфии перспективно для анализа металлов после экстракции их органическими растворителями без стадии реэкстракции.

5. Органические деполяризаторы

Применение аprotонных органических растворителей в поляграфии органических соединений привело к коренным изменениям наших

представлений о механизме и кинетике электродных процессов с их участием. Прежде, когда при исследовании в водных и водоподобных растворителях наблюдали многоэлектронные и полностью необратимые волны, полагали, что лимитирующей стадией является замедленный перенос первого электрона. Применение аprotонных растворителей позволило расчленить эти многоэлектронные процессы на отдельные элементарные стадии. Методами переменнотоковой полярографии и циклической вольтамперометрии показано, что именно первый электрон в органической электрохимии переносится неизмеримо быстро, а второй — иногда замедленно^{39, 40}. Причиной необратимости процессов в протонных растворителях являются вторичные химические реакции и главным образом реакции протонизации анион-радикалов и дианионов. Одним из немногих исключений на сегодня остается процесс восстановления галоидопроизводных, который и в аprotонных растворителях протекает необратимо. Представляется вероятным, однако, что и в этом случае причиной необратимости является разрыв связи углерод — галоид после переноса первого электрона или одновременно с этим актом, а не медленность собственно стадии переноса электрона.

В заключение необходимо отметить, что применение аprotонных растворителей и фоновых электролитов с катионами большого радиуса может обеспечить максимальную точность корреляций потенциалов полу волн с константами заместителей, так как только в таких условиях потенциал полу волнами наилучшим образом отражает сродство молекулы к электрону. Показано, что в протонных растворителях такие корреляции осложняются влиянием предшествующих и последующих химических реакций, а также одновременным переносом нескольких электронов^{41, 42}.

Из изложенного следует также, что применение аprotонных растворителей в переменнотоковой полярографии открывает новые большие возможности высокочувствительного анализа неорганических и органических соединений, поскольку во многих случаях в этих условиях процессы протекают обратимо.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. K. Mapp, K. K. Vagnes, *Electrochemical reactions in non-aqueous systems*, ed. by A. J. Bard, Marcel Dekker, N. Y., 1971.
2. Non-aqueous solvent systems, ed. by T. C. Waddington, Academic Press, London — New York, 1965.
3. The chemistry of non-aqueous solvents, ed. by J. J. Lagowski, Academic Press, London — New York, t. I: Principles and techniques, 1966; v. II: Acidic and basic solvents, 1967; v. III: Inert aprotic and acidic solvents, 1970.
4. C. K. Mapp, Non-aqueous solvents for electrochemical use, in: *Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, N. Y., 1969, v. III, p. 57.
5. Труды Междунар. коллоквиума по электрохимии в неводных средах (Париж, июль 1970), см.: *J. Electroanalyt. Chem.*, **29**, № 1 (1971).
6. J. Hakl, *Chem. Listy*, **61**, 536 (1967).
7. G. Pistoia, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 153 (1971).
8. F. Willeboordse, *Polarography in some non-aqueous solvents*, Thesis, University of Amsterdam, 1959.
9. Нефтепродукты, методы испытаний, ч. 2, ГОСТ 7822—55, Москва, Изд. Госкомитета стандартов, мер и измерительных приборов, 1965.
10. C. D. Thompson, F. D. Boggs, R. T. Foley, *Analyt. Chem.*, **42**, 1474 (1970).
11. S. I. Жданов, V. Sh. Tsveniashvili, Z. V. Todres, *J. Polarogr. Soc.*, **13**, 100 (1967).
12. R. E. Derry, W. Kitching, T. Chivers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 453 (1966).
13. Я. Гейровский, Я. Кута, Основы полярографии, «Мир», М., 1965, стр. 54.
14. С. Г. Майрановский, В. Н. Павлов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1669.
15. Р. С. Майзлиш, И. П. Твердовский, А. Н. Фрумкин, *ЖФХ*, **28**, 87 (1954).
16. С. И. Жданов, А. М. Хопин, Электрохимические процессы с участием органических веществ (Электрохимия), «Наука», М., 1970, стр. 41.
17. В. А. Плесков, *Усп. химии*, **16**, 254 (1947).

18. H. Schneider, H. Strehlow, J. Electroanalyt. Chem., **12**, 530 (1966).
19. С. Н. Жданов, А. Есимжанова, Coll. Cech. Chem. Commun., **36**, 990 (1971).
20. I. M. Kolthoff, Polarography 1964, Mac. Millan, London — Melbourne, 1966, v. I, p. 1.
21. P. J. Elving, M. S. Spritzer, Talanta, **12**, 1243 (1965).
22. K. Schwabe, Progress in polarography, ed. by P. Zuman, Intersci. Publs. New York — London, 1962, v. 1, p. 333.
23. К. Швабе, Труды 4-го совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 170.
24. K. Schwabe, Chem. Techn., **13**, 723 (1961).
25. А. П. Томилов, С. Г. Майрановский, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов, Электрохимия органических соединений, «Химия», Л., 1968, стр. 70.
26. L. Holleck, D. Becher, J. Electroanalyt. Chem., **4**, 321 (1962).
27. H. Berg, K. Gramatzky, Talanta, **12**, 1127 (1965).
28. M. E. Peover, J. D. Davis, Polarography 1964, Mac. Millan, London — Melbourne, 1966, v. II, p. 1003.
29. M. K. Kalinowski, Roczn. Chem., **45**, 469 (1971).
30. T. Fujinaga, K. Izutsu, T. Nomura, J. Electroanalyt. Chem., **29**, 203 (1971).
31. Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьевая, Полярографический анализ, Госхимиздат, М., 1959, стр. 619.
32. С. И. Жданов, А. М. Хопин, см. ⁶⁶, стр. 98.
33. С. Г. Майрановский, Катализитические и кинетические волны в полярографии, «Наука», М., 1966, стр. 248.
34. Я. П. Стадиль, И. Я. Кравис, см. ¹⁶, стр. 81.
35. В. А. Кузнецов, Н. Г. Василькевич, Б. Б. Дамаскин, Электрохимия, 5, 997 (1969).
36. D. L. Magicle, W. G. Hodgson, Analyt. Chem., **37**, 1562 (1965).
37. W. V. Meggitt, D. T. Sawyer, Inorg. Chem., **9**, 211 (1970).
38. P. J. Elving, J. Electroanalyt. Chem., **29**, 55 (1971).
39. С. И. Жданов, Усп. химии, **38**, 1390 (1969).
40. J. M. Saveant, J. Electroanalyt. Chem., **29**, 87 (1971).
41. Я. П. Стадиль, Э. С. Левин, Успехи электрохимии органических соединений, «Наука», М., 1966, стр. 82.
42. С. И. Жданов, А. А. Поздеева, И. Б. Хорошева, ЖОХ, **39**, 46 (1969).

Институт электрохимии
АН СССР, Москва