

УДК 547.185

ИЗУЧЕНИЕ ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТОВ С ПОМОЩЬЮ КИНЕТИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ ТОКОВ В ПОЛЯРОГРАФИИ

А. Кэлушару

Рассмотрены два типа химических реакций, используемых для изучения изотопных эффектов: реакции, предшествующие собственно электрохимической стадии, и реакции, сопровождающие эту стадию. В качестве примеров химических реакций первого типа приведены результаты исследования реакции дегидратации формальдегида; второго типа — окисление $Ti(III)$ до $Ti(IV)$ гидроксиламином и разложение перекиси водорода каталазой. Приведены результаты полярографического определения констант скорости реакций с участием изотопных молекул, на основании которых можно определить изотопный эффект соответствующей реакции, а также результаты определения констант равновесия как с помощью классической полярографии, так и осциллополярграфии с быстрой разверткой потенциала. Для определения констант равновесия использованы реакция кислотной диссоциации и реакция дегидратации формальдегида и на основании этих констант определен соответствующий термодинамический изотопный эффект. Установлено, что в случае реакции кислотной диссоциации имеет место прямой изотопный эффект, а в случае реакции дегидратации — обратный.

Показана возможность применения результатов изучения изотопии в случае каталитических токов в системе кобальт — нитрогидроксиламинат натрия — цистени в аммиачном буфере для определения изотопного состава воды. Сделан вывод, что полярографический метод дает широкие возможности для изучения как кинетических и термодинамических изотопных эффектов, так и изотопных эффектов растворителя.

Библиография — 44 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	221
II. Кинетические токи	222
1. Предшествующие реакции	222
2. Реакции, сопровождающие перенос электрона	230
III. Каталитические токи	234

I. ВВЕДЕНИЕ

Полярографический метод дает возможность определить константу скорости какой-либо химической реакции, если она сопряжена с процессом переноса заряда. С учетом последовательности по отношению к электродному процессу можно выделить следующие сопряженные реакции: реакции, предшествующие и сопровождающие катализ и последующие реакции. Теоретический анализ был выполнен для всех трех случаев, и табличные величины специальных функций дают возможность вычислить соответствующую константу скорости из экспериментальных данных для кинетических волн (общий литературный обзор приведен в книге¹). Если полярографический метод применяется для исследования химической реакции с участием изотопных молекул, атомов или ионов, то можно определить константу скорости реакции, соответствующей данным изотопным частицам; кроме того, из соотношения найденных констант скорости может быть определен кинетический изотопный эффект.

Первое исследование, посвященное использованию полярографических кинетических токов для определения изотопных эффектов, было опубликовано автором данного обзора в 1965 г.² Была изучена реакция разложения перекиси водорода (дейтерия) каталазой в ходе восстановления кислорода на ртутном капельном электроде. Позднее кинетические волны также использовались для исследования некоторых химических реакций, протекающих при участии изотопных молекул в легкой и тяжелой воде³⁻⁵.

Иной тип полярографических токов, а именно, каталитических токов разряда ионов водорода⁶⁻¹¹, был использован для изучения некоторых специальных изотопных эффектов^{12, 13}. Хотя в этом случае из экспериментальных данных нельзя определить констант скорости реакций, тем не менее найденные изотопные эффекты могут быть отнесены к кинетическим явлениям, особенно в связи с реакциями протонизации — депротонизации. В этом случае изотопный эффект выражается соотношением между числами ионов водорода и ионов дейтерия, которые принимают участие в реакции протонизации — депротонизации¹².

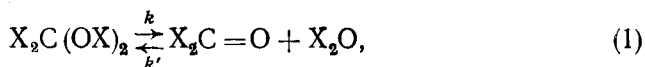
В настоящей статье представлены результаты, полученные при изучении некоторых типичных химических реакций с участием изотопных молекул. При изложении материала употребляется обычно используемая в полярографических работах классификация.

II. КИНЕТИЧЕСКИЕ ТОКИ

С целью определения изотопных эффектов были изучены только два типа химических реакций: реакции, предшествующие переносу заряда и реакции, сопровождающие этот процесс. Но именно в этих случаях число изученных реакций очень ограничено. Главной причиной этого можно считать трудности, встречающиеся при синтезе или дейтерировании больших и сложных органических молекул.

1. Предшествующие реакции

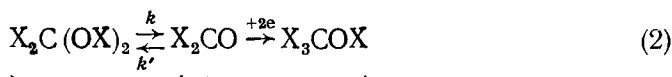
В качестве предшествующей реакции при определении изотопных эффектов мы выбрали только дегидратации формальдегида⁴:



где X — легкий (H) или тяжелый водород (D), а k и k' — константы скорости прямой и обратной реакций. Эта реакция является самой характерной для типа предшествующих реакций и дает возможность определить как термодинамические, так и кинетические изотопные эффекты. Из компонентов реакции (1) только альдегидная форма X_2CO является восстанавливающейся, потому что гидратированная форма — метиленгликоль $\text{X}_2\text{C}(\text{OX})_2$ не является деполаризатором. Поэтому в соответствии с уравнением (1) именно реакция дегидратации предшествует электрохимическому восстановлению альдегида.

В первой работе о полярографическом восстановлении формальдегида Ягода¹⁴ нашел, что формальдегид восстанавливается до метилового спирта с участием двух электронов. Этот результат был подтвержден другими исследователями¹⁵⁻¹⁸.

Общая реакция, протекающая на электроде, может быть описана следующим образом:



химическая стадия электрохимическая стадия

Химическая стадия может подвергаться кислотно-основному катализу, и при больших значениях pX ($pX > 13$) следует учитывать диссоциацию гидратированной формы. Изучение реакции (2) требует использования некоторых дейтерированных веществ. Ясно, что самым важным является получение $D_2C(OD)_2$; это вещество было получено⁴ при кислотном катализе обмена водорода, связанного с атомом углерода. Для кислотного катализа твердый параформ растворяли в 53%-ной D_2SO_4 . Концентрированный раствор дейтероформальдегида получали путем перегонки с растворением газообразного формальдегида в 99,5%-ной D_2O . Этот раствор снова перегоняли и окончательно получали раствор с общим содержанием формальдегида 1 М. Растворы NaOD получали по реакции металлического натрия с тяжелой водой. Дейтерированную борную кислоту D_3BO_3 получали растворением ангидрида борной кислоты в тяжелой воде. Содержание протонов определяли с помощью спектра ЯМР, оно оказалось достаточно малым по сравнению с количеством протонов в обычно используемой тяжелой воде (99,5% D_2O).

а) Термодинамические изотопные эффекты

Для определения константы скорости химической реакции, которая предшествует собственно электродной стадии, необходимо знать константу равновесия данной реакции¹. Вследствие кинетического эффекта, описываемого уравнением (2), невозможно определить равновесные концентрации негидратированной формы формальдегида с помощью классической полярографии. Поэтому следует исключить вклад самой химической реакции в общий ток. Эта задача была решена для обычного водородного формальдегида Валентой¹⁹, который использовал одноциклический метод осциллополярграфии с очень высокой скоростью изменения напряжения. Пользуясь тем же методом, Кэлушару и др.⁴ изучили системы, включающие легкий водород и дейтерий. Кривые $i-E$ приведены на рис. 1 для нормального (а) и тяжелого (б) водородов; видно, что при скорости изменения напряжения $s=4$ В/сек в легкой воде ток не имеет максимума, в то время как в случае тяжелой воды имеется небольшой пик, указывающий на вклад диффузии в восстановление негидратированного формальдегида. При более высокой скорости изменения напряжения диффузионный ток растет как в легкой, так и в тяжелой воде. Неожиданным является тот факт, что ток, контролируемый диффузией, в тяжелой воде достигается при меньших скоростях изменения напряжения, чем в легкой воде. При очень больших скоростях изменения напряжения ($s=320$ В/сек⁴, рис. 1, в) максимальные значения тока соответствуют аналитической концентрации свободной альдегидной формы, так как кинетическая составляющая полностью исключена. Зная равновесную концентрацию альдегида, можно вычислить константу равновесия реакции дегидратации формальдегида как в легкой, так и в тяжелой воде.

Концентрацию негидратированной формы в массе раствора можно найти из данных одноциклического метода осциллополярграфии, рассматривая высоту пика тока, контролируемого диффузией, как функцию $s^{1/2}$ (рис. 2). При малых значениях s изменение тока имеет кинетический характер, и различие между токами, соответствующими системам с легкой и тяжелой водой, мало, в то время как при больших скоростях из-

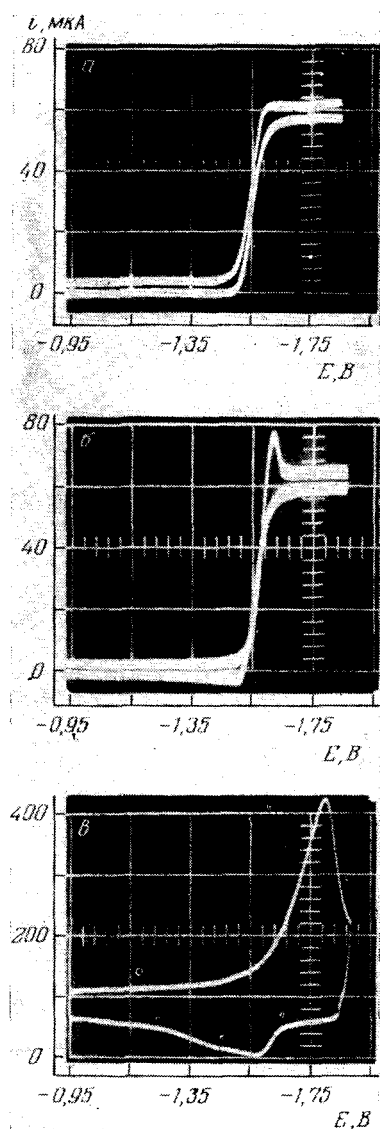


Рис. 1. Осциллографические кривые i — E -восстановления формальдегида при скорости изменения напряжения 4 В/сек (а, б) и 320 В/сек (в); начальный потенциал — 0,95 В; анод — насыщенный каломельный электрод; импульс в виде треугольника. Раствор: 0,03 М буры, 1,3 М КСl; а — 0,217 М H_2CO в H_2O ; б, в — 0,555 М D_2CO в D_2O . Характеристики капилляра: $m=0,227$ мг/сек, $t_1=48$ сек при $h=46$ см (m — скорость течения, t_1 — время капания)

менения напряжения оно становится значительным; как мы и предвидели, величины тока больше в тяжелой воде, чем в нормальной.

Соответствующие концентрации свободной альдегидной формы можно рассчитать из наклонов прямых, показанных на рис. 2. Расчет возможен, если предположить, что эта реакция восстановления является двухэлектронной, и использовать следующее уравнение, выведенное Делакеем²⁰:

$$i_p = 3,03 \cdot 10^5 n (\alpha n_\alpha)^{1/2} A D_b^{1/2} c_b s^{1/2},$$

где i_p — ток пика, А; n — число электронов, участвующих в суммарной реакции; n_α — число электронов, участвующих в стадии, определяющей скорость реакции; α — коэффициент переноса; A — площадь капли, см^2 ; D_b — коэффициент диффузии электроактивной формы, $\text{см}^2/\text{сек}$; c_b — концентрация, $\text{моль}/\text{см}^3$; s — скорость изменения напряжения, В/сек. На основании данных рис. 2 находим наклон прямой, т. е. $\text{tg } \varphi$:

$$\text{tg } \varphi = \Delta i_p / \Delta s^{1/2},$$

следовательно, концентрация негидратированной формы равна

$$c_{b, \text{H}_2\text{O}} = (\text{tg } \varphi) / 3,03 \cdot 10^5 n (\alpha n_\alpha)^{1/2} A D_b^{1/2}. \quad (3)$$

Из рис. 2 получаем: $(\text{tg } \varphi)_\text{H} = 6,3 \cdot 10^{-6}$ и $(\text{tg } \varphi)_\text{D} = 41,3 \cdot 10^{-6}$. Другие численные значения следующие: $n=2$; $\alpha=1,48$ ¹⁹; $n_\alpha=1$; $D_{b, \text{H}_2\text{O}}=1,22 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ ¹⁶; $D_{b, \text{D}_2\text{O}}=1,09 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ ²¹; $A=2,67 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ для скорости течения $m=0,227$ мг/сек и времени капания $t=20$ сек. Подставляя их в выражение (3), получаем концентрации формальдегида: $c_{b, \text{H}_2\text{O}}=0,94 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ и $c_{b, \text{D}_2\text{O}}=6,4 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. Аналитические концентрации равны $c_{b, t, \text{H}_2\text{O}}=0,217 \text{ М}$, и $c_{b, t, \text{D}_2\text{O}}=0,555 \text{ М}$. Тогда константы равновесия реакций дегидратации равны: $K_{h, \text{H}_2\text{O}}=4,33 \cdot 10^{-4}$ и $K_{h, \text{D}_2\text{O}}=1,15 \cdot 10^{-3}$.

Термодинамический изотопный эффект получается из соотношения этих двух констант:

$$K_{h, \text{H}_2\text{O}} / K_{h, \text{D}_2\text{O}} = 0,376$$

Очевидно, это и есть обратный изотопный эффект, который показывает, что формальдегид более гидратирован в тяжелой воде, чем в легкой.

Этот результат можно истолковать с учетом различия энергии химических связей изотопных молекул. Общую энергию молекулы можно выразить через сумму следующих величин:

$$E = E_v + E_{R,e} + E_{R,i} + E_{Tr} + E_{R,v} + E_{El} + E_k,$$

где индексы обозначают: v — колебания; R, e — внешнее вращение; R, i — внутреннее вращение, а именно колебание молекулы, которая связана с другой молекулой; Tr — смещение; R, v — вращательно-колебательное взаимодействие; El — электронная оболочка; k — атомное ядро.

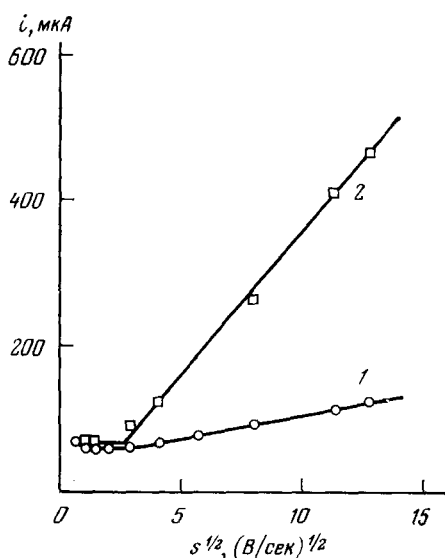


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость тока пика от скорости изменения напряжения s . Раствор: 0,03 М буре; 1,3 М КСl; 1 — 0,217 М H_2CO в H_2O ; 2 — 0,555 М D_2CO в D_2O

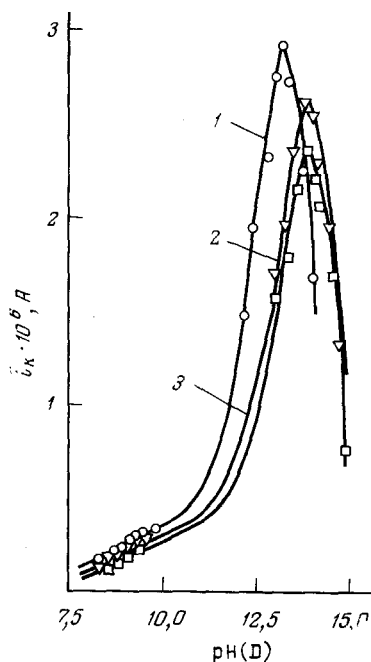


Рис. 3

Рис. 3. Средний предельный ток \bar{i}_{∞} в зависимости от $\text{pH}(\text{D})$ для полярографического восстановления формальдегида ($4 \cdot 10^{-3}$ М); 1 — H_2CO в H_2O ; 2 — H_2CO в D_2O ; 3 — D_2CO в D_2O . В области pH 7,5 — 10,0 — боратный буфер; 10,0 — 15,0 — едкий натрий; 20° С

Анализ атомных и молекулярных спектров позволил сделать вывод, что различие между электронными энергиями легкого и тяжелого водородов не может обусловить изотопный эффект, превышающий 0,5%. Следовательно, единственно возможной причиной изотопных эффектов можно считать молекулярные колебания²². Изотопные молекулы имеют одну и ту же химическую формулу, но вследствие различия их масс частоты колебаний и «нулевые» энергии также будут отличаться. Молекула, содержащая тяжелый изотоп, имеет «нулевую» энергию меньше чем содержащая легкий изотоп. Ясно, что энергия, необходимая для диссо-

циации каждой из этих изотопных молекул, различна, причем это различие зависит как от изменения энтальпии, так и энтропии.

В случае реакции дегидратации формальдегида главное значение имеет химическая связь между кислородом и водородом. В воде и в формальдегиде эта связь различна. В случае воды каждая молекула имеет три частоты колебания, в случае формальдегида их больше ($n > 3$). В молекуле воды частоты ν_i выше, чем в молекуле формальдегида²³. Нулевая энергия выражается формулой:

$$E^0 = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} h\nu_i$$

Из экспериментальных значений констант дегидратации следует, что:

$$E^0(\text{H}_2\text{O}) - E^0[\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2] > E^0(\text{D}_2\text{O}) - E^0[\text{D}_2\text{C}(\text{OD})_2]$$

или

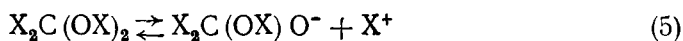
$$E^0[\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2] - E^0[\text{D}_2\text{C}(\text{OD})_2] < E^0(\text{H}_2\text{O}) - E^0(\text{D}_2\text{O}) = 3,55 \text{ ккал/моль}^{21} \quad (4)$$

Уравнение (4) хорошо согласуется с известным из химии изотопов правилом, которое гласит, что тяжелый изотоп идет предпочтительно в то химическое соединение, в котором он будет связан более прочно. Это правило применяется в предположении, что молекулы находятся на самом нижнем уровне колебательной энергии, а изменение энтропии незначительно.

Изотопный эффект водорода при комнатной температуре зависит главным образом от типа химической связи. Коэффициенты разделения, определяемые как $(\text{D}/\text{H})_{\text{соединение}}/(\text{D}/\text{H})_{\text{вода}}$, близки для соединений с подобными типами связей. Для спиртов этот коэффициент зависит от данной молекулы: в то время как для метилового спирта коэффициент разделения равен 1,0, для этилового спирта он равен 1,11. В связи с этим

следует отметить одно важное положение, а именно: самый большой изотопный эффект отмечается, когда изотопы рассматриваются в таких соединениях, в которых они имеют прочную химическую связь со свободным моноатомным элементом.

Мы уже отмечали, что при высоких значениях pX диссоциация молекул гидратированного формальдегида становится значительной:



Можно рассчитать константу диссоциации этой реакции, которая протекает при высоких pX , используя значения кинетических токов, определенных классическим полярографическим методом.

На рис. 3⁴ показана высота кинетических волн \bar{i}_k в зависимости от $pH(\text{D})$ в случае восстановления формальдегида в щелочной среде. Видно, что в отличие от диффузионных токов кинетические токи меньше в тяжелой воде, чем в легкой для H_2CO и еще меньше для D_2CO . Правильность этого результата проверяли, добавляя последовательно возрас-

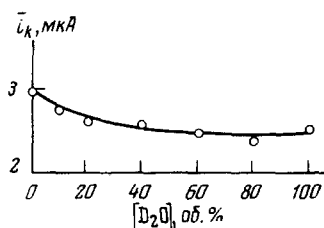


Рис. 4. Влияние содержания D_2O на кинетический ток восстановления $4 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_2\text{CO}$ в $0,15 \text{ M}$ едком натре (что соответствует максимуму тока на рис. 3)

тающие количества тяжелой воды при постоянной концентрации H_2CO и при значении pH, близком к значению, соответствующему максимуму кинетического тока (рис. 4). Экстраполяция кривой на 100%-ный D_2O согласуется в пределах экспериментальных ошибок с соответствующим максимальным значением на кривой 2 рис. 3.

Чтобы определить константу диссоциации K_a для реакции (5), использовали формулу, выведенную Веселым и Брличкой¹⁶:

$$K_a = \frac{[\text{X}^+]_M^{1/2}}{[\text{X}^+]_M^{1/2} + 2a},$$

где $[\text{X}^+]_M$ — концентрация H^+ или D^+ при максимальном \bar{i}_k (рис. 3); a — константа^{16a}, определяемая формулой:

$$a = \frac{\bar{i}_k}{(\bar{i}_d)_{b, aq} - \bar{i}_k} [\text{X}^+]^{1/2};$$

здесь $(\bar{i}_d)_{b, aq}$ — диффузионный ток, соответствующий общей постоянной концентрации недиссоциированной формы $\text{X}_2\text{C}(\text{OX})_2$. В области низких значений pH, где кислотная диссоциация формальдегида очень мала, диффузионный ток соответствует аналитической концентрации формальдегида и может быть рассчитан по уравнению Ильковича. В конечном счете получили следующие величины¹⁴: для H_2CO в H_2O , $K_a = 2,5 \cdot 10^{-14}$ ($\text{p}K_a = 13,6$); для H_2CO и D_2CO в D_2O , $K_a = 10^{-14}$ ($\text{p}K_a = 14$). Термодинамический изотопный эффект определяется отношением этих констант равновесия:

$$K_a(\text{H}_2\text{O})/K_a(\text{D}_2\text{O}) = 2,5 \quad (6)$$

В отличие от реакции дегидратации, в случае диссоциации формальдегида изотопный эффект является прямым, как и ожидали. Этот результат можно объяснить на основе разности ионных произведений легкой и тяжелой воды; $\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} = 14,167$ при 20°C ²⁴, а $\text{p}K_{\text{D}_2\text{O}} = 14,963$ при 20°C (вычислено из величины $\text{p}K$, полученной Абедем и др.²⁵ при 25°C). Вообще, константы кислотной диссоциации OH, NH, SH и CN в D_2O меньше, чем в H_2O ²⁶. Для слабых кислот экспериментально нашли, что значение отношения $K_{\text{H}}/K_{\text{D}}$ лежит в области от 2,5 до 3,9. Это хорошо согласуется с величиной, полученной с помощью выражения (6) для X_2COXO^- .

б. Кинетические изотопные эффекты

На основании данных, полученных методом классической полярографии, можно также определить произведение констант равновесия $K_{h, \text{x}_2\text{O}}$ и скорости дегидратации $k_{i, \text{x}_2\text{O}}$. Значение $K_{h, \text{x}_2\text{O}}$ определено выше и можно узнать соответствующую константу скорости по формуле, выведенной Вебером и Коутецким²⁷:

$$\frac{\bar{i}_k}{\bar{i}_d} = \frac{0,886 (K_h k_i t_1)^{1/2}}{1 + 0,886 (K_h k_i t_1)^{1/2}},$$

где t_1 — период капания, а \bar{i}_d — вычисленный ток, определяемый диффузией и соответствующий аналитической концентрации недиссоциированного формальдегида.

Общая константа скорости представляет собой сумму частных констант скорости реакции дегидратации формальдегида с участием воды,

ионов водорода, ионов гидроксила, кислотных (А) и щелочных (В) компонентов:

$$k = k_{X_2O} + k_{X^+}[X^+] + k_{OX^-}[OX^-] + \sum k_{XA}[XA] + \sum k_B[B],$$

В слабо щелочной среде боратного буфера можно пренебречь вкладом ионов X^+ и кислотных компонентов, и тогда константа скорости получается по более простой формуле:

$$k = k_{X_2O} + k_{X_2B_3^-}[X_2BO_3^-] + k_{OX^-}[OX^-].$$

Это выражение показывает, что зависимость $K_h \cdot k$ от $[X_2BO_3^-]$ линейна (членом $k_{OX^-}[OX^-]$ также можно пренебречь, рис. 5). Из пересечения этой прямой с осью ординат можно определить произведение $K_h \cdot k_{X_2O}$ (отрезок на оси ординат) и $K_h k_{X_2BO_3^-}$ (наклон). Значения этих произведений при 20° С приведены ниже:

Раствор	$10^4 \cdot K_h \cdot k_{X_2O}$ сек ⁻¹	$10^4 \cdot K_h \cdot k_{X_2BO_3^-}$ л/моль · сек	$K_h \cdot k_{OH^-}$ л/моль · сек
H ₂ CO в H ₂ O	15	8,5	0,279
H ₂ CO в D ₂ O	8	5,5	0,6666
D ₂ CO в D ₂ O	5,5	4,8	0,496

Соответствующие константы скорости, вычисленные с использованием определенных ранее констант равновесия реакции дегидратации равны:

X	$10^2 \cdot k_{X_2O}$ сек ⁻¹	$k_{X_2BO_3^-}$ л/моль · сек	$10^{-2} \cdot k_{OX^-}$ л/моль · сек
H	3,46	1,69	6,44
D	0,478	0,417	4,31

Кинетический изотопный эффект k_H/k_D при 20° С составляет:

k_i	k_{X_2O}	$k_{X_2BO_3^-}$	k_{OX^-}
k_H/k_D	7,25	4,7	1,5

Максимальный теоретически возможный кинетический изотопный эффект для изотопов водорода при 25° С равен 18²⁸, но полученные из эксперимента значения оказались в три раза меньше. Полученные результаты можно объяснить с учетом как электродной реакции, так и реакции среды. Из приведенных трех констант скорости та, которая соответствует растворителю (k_{X_2O}) определяется его природой. В случае реакции дегидратации формальдегида растворитель является как катализатором, так и реагирующим веществом. Поэтому следует ожидать более сильного изотопного эффекта для констант скорости k_{X_2O} , что и подтверждается экспериментом. В реакции гидратации — дегидратации имеет место разрыв связей ОН или OD. Максимальное теоретическое значение k_H/k_D , ожидаемое для такого процесса при 25° С, равно 10,6. На практике это значение может оказаться скомпенсированным в значительной степени другими изотопными эффектами. Для данной реакции и рассматриваемой константы k_{X_2O} главный изотопный эффект обусловлен переходом атома водорода и гидроксильной группы из связанного

состояния в воду. Для более полного рассмотрения вопроса следует также учитывать изменения в частоте колебаний системы, ангармоничность явления и либрацию молекул жидкой воды.

Изотопный эффект, соответствующий каталитической константе $k_{\text{H}_2\text{BO}_3^-}$, зависит, вероятно, от константы равновесия диссоциации борной кислоты в легкой и тяжелой воде. В литературе отсутствуют данные о величине этой константы в тяжелой воде. Относительно высокое значение изотопного эффекта обусловлено переходом иона водорода между молекулой воды и восстанавливающей частицей, т. е. процессом, составляющим стадию, которая определяет скорость всей реакции. Этот результат можно сравнить с изотопным эффектом ^{4,5} щелочного катализа ионизации ацетилацетоната ²⁹.

В случае константы k_{OH^-} изотопный эффект определяется диссоциацией а, следовательно, и силой щелочи, которая катализирует реакцию дегидратации формальдегида. Из рис. 3 можно видеть, что для этого процесса $pD > pH$. Относительно низкое значение изотопного эффекта в этом случае можно объяснить двухступенчатым механизмом этой реакции. Если на первой ступени, определяющей скорость всей реакции, не происходит разрыва связи, а имеет место только небольшое изменение системы, то можно заметить лишь вторичный изотопный эффект для общей реакции ³⁰. Более современное объяснение этого механизма дал Вестгаймер ³¹, который считает, что в той реакции, в которой определяющей ступенью является перенос протона, высокая несимметричность переходного состояния сводит изотопный эффект к массовому коэффициенту, т. е. $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1,4$.

Очевидно, аналогично могут быть изучены другие химические реакции, предшествующие собственно электродной реакции. Из веществ, содержащих гидратированную альдегидную группу и имеющих поведение, подобное формальдегиду, можно назвать следующие: пиридин-2-альдегид, пиридин-3-альдегид, пиридин-4-альдегид, глиоксалева кислота, пировиноградная кислота и т. д. Все эти вещества были уже изучены в нормальной воде ¹. Существует также группа веществ из этого же класса, которые не были изучены количественно: ацетальдегид, пропиональдегид, гликолевый альдегид, аллоксан, тетозы, галогенальдегиды, фталевый альдегид и мезоксалева, фенилпировиноградная, триметилпировиноградная и фенилглиоксалева кислоты.

Другой предшествующей химической реакцией является рекомбинация анионов с ионами водорода. Фенилглиоксалева кислота является восстанавливающейся, а борная кислота — невосстанавливающейся. Аналогичной реакцией является диссоциация комплексных соединений, из которых больше всех изучены реакции комплексов кадмия с нитрилотриуксусной кислотой. Моносахариды (особенно альдозы) составляют важный класс органических веществ, которые дают кинетические волны. Для всех указанных случаев при изучении изотопных эффектов самым большим затруднением является собственно синтез соответствующих изотопных молекул.

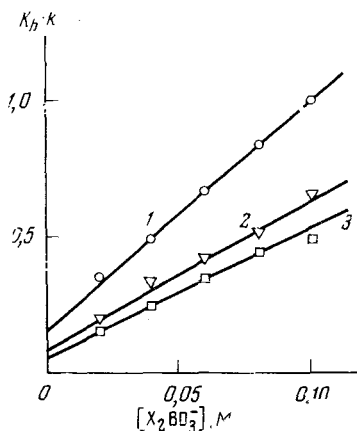


Рис. 5. Изменение значения $K_h \cdot k$ в зависимости от концентрации бора. Концентрация формальдегида $4 \cdot 10^{-3} M$; 1 — H_2CO в H_2O ; 2 — H_2CO в D_2O ; 3 — D_2CO в D_2O ; $20^\circ C$

2. Реакции, сопровождающие перенос электронов

В отличие от предшествующих реакций, при определении константы скорости реакций, сопровождающих перенос электрона, нет необходимости знать константы равновесия. Это существенно облегчает эксперимент, и данных только классической полярографии достаточно для расчета константы скорости. С целью определения кинетических изотопных эффектов были изучены следующие реакции: реакции окисления $Ti(III)$

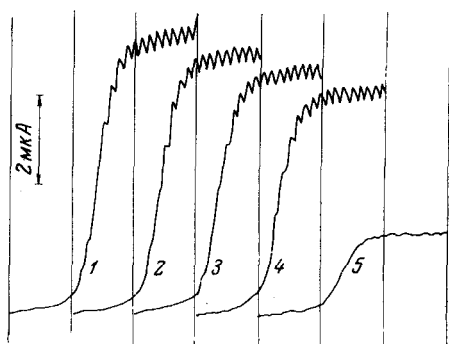


Рис. 6

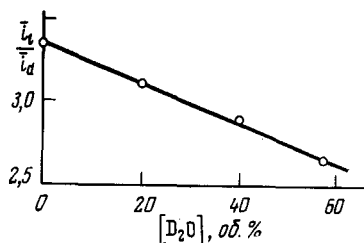


Рис. 7

Рис. 6. Влияние концентрации тяжелой воды на волну восстановления титана в присутствии гидроксилamina; $10^{-3} M TiCl_3$; $0,2 M H_2C_2O_4$; $0,0855 M NH_2ONHCl$; $[D_2O]$ в 10 мл раствора равна: 1 — 0; 2 — 2; 3 — 4; 4 — 5,8 мл; 5 — без гидроксилamina; $t_1 = 3,8$ сек; начальный потенциал 0 В; развертка по оси абсцисс — 200 мВ; анод — насыщенный каломельный электрод; $24,5^\circ C$

Рис. 7. Влияние концентрации дейтерия на отношение токов при $24,5^\circ C$

до $Ti(IV)$ нормальным и дейтерированным гидроксилaminом; такие же реакции окисления $Fe(II)$ до $Fe(III)$ и $Cr(II)$ до $Cr(III)$; разложение перекиси водорода и дейтерия каталазой.

а) Окисление $Ti(III)$ гидроксилaminом³

В присутствии гидроксилamina изменение предельного тока, соответствующее восстановлению $Ti(IV)$ до $Ti(III)$, носит кинетический характер³² благодаря химической реакции окисления $Ti(III)$ гидроксилaminом. Полярографическое исследование кинетики этой реакции впервые осуществлено в³². Определенная авторами константа скорости равна $k_{25^\circ C} = 42,1 \pm 1,5$ л/моль·сек, а энергия активации $E_H = 7,9$ ккал/моль. Делахей и др.³³, изучая эту реакцию хронопотенциометрическим методом, нашли, что константа скорости равна $k_{30^\circ C} = 301$ л/моль·сек. Тем же методом авторы работы³⁴ нашли $k = 42,0 \pm 1,7$ л/моль·сек. Другие исследователи³⁵, используя улучшенный хронопотенциометрический метод, нашли, что $k_{27^\circ C} = 32,0 \pm 2$ л/моль·сек. В работе³⁶, используя двухциклический хронопотенциометрический метод, найдено $k_{25^\circ C} = 43,4 \pm 1,1$ л/моль·сек, а энергия активации равна $E_H = 17,3$ ккал/моль.

Для изучения изотопного эффекта указанных реакций дейтерирования всех веществ осуществляли следующим образом: $TiCl_3$ растворяли в D_2O и затем к раствору добавляли дейтерированную щавелевую кислоту. Эту кислоту и гидроксилamin дейтерировали путем изотопного обмена и трех последовательных перекристаллизаций из тяжелой воды состава 99,9% D_2O . По мере того, как тяжелая вода постепенно замещает нормальную воду, наблюдается значительное уменьшение высоты

кинетической волны (рис. 6). Как видно из рис. 7, зависимость отношения i_l/i_d от количества D_2O линейна (i_l — предельный ток титана в присутствии гидроксиламина, а i_d — диффузионный ток в отсутствие гидроксиламина). Кинетический ток растет с увеличением концентрации гидроксиламина. То же самое происходит и с отношением i_l/i_d (рис. 8). Из данных рис. 8 следует, что при одной и той же концентрации гидроксиламина отношение токов всегда меньше в дейтериевой системе, чем в водородной. Но общий вид кривых в обеих системах одинаков.

Кинетический ток определяется скоростью реакции, чем и объясняется быстрый рост его предельного значения с повышением температуры. Степень этого изменения зависит от величины энергии активации, которую можно рассчитать с помощью хорошо известного уравнения Аррениуса:

$$\lg k = -0,43E/RT + \text{const.}$$

На рис. 9 представлены зависимости $\lg k$ от $1/T$ в случае окисления $Ti(III)$ до $Ti(IV)$ гидроксиламином для водородной и дейтериевой систем. На основании наклонов этих прямых получили следующие значения

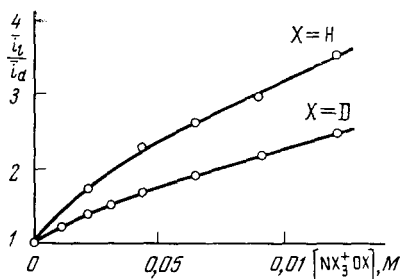


Рис. 8

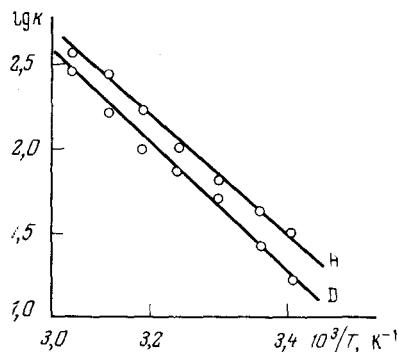


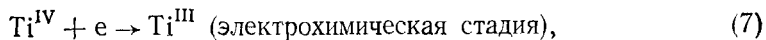
Рис. 9

Рис. 8. Зависимость отношения токов от концентрации гидроксиламина при 23° С

Рис. 9. Зависимость $\lg k$ от $1/T$ для реакции окисления $Ti(III)$ гидроксиламином в системе водорода и в системе дейтерия

ния энергий активации, $E_H = 16,7$ и $E_D = 17,6$ ккал/моль; эти значения сравнимы с опубликованными в³⁶. Следует отметить, что энергии активации водородной и дейтериевой систем очень близки. Это положение можно использовать при объяснении механизма реакции.

В исследуемом процессе протекают следующие реакции:



Ток, соответствующий реакции (7), растет благодаря протеканию реакции (8), которая определяет кинетический характер предельного тока. Так как измерения проводятся при избытке гидроксиламина, то реакция (8) является псевдомолекулярной, и можно применить метод расчета Коутецкого³⁷ для определения констант скорости химических реакций, сопровождающих электродный процесс. Этот расчет показывает, что отношение i_l/i_d является функцией χ_l , полученной по уравнению

$$\chi_l = k_X [NX_3^+OX] t_l.$$

Зависимость отношения i_i/i_d от $\chi_i^{1/2}$ изображена на рис. 10; использованы экспериментальные данные³ по окислению Ti(III) до Ti(IV) нормальным и дейтерированным гидроксиламином. При расчете получили следующие значения констант скорости при 23°С: $k_H=41,3\pm 1,5$ и $k_D=18,2\pm 0,8$ л/моль·сек. Кинетический изотопный эффект равен:

$$k_H/k_D = 41,3/18,2 = 2,26.$$

Изотопный эффект энергии активации реакции (8), найденный по уже указанным экспериментальным значениям, равен:

$$E_H/E_D = 16,7/17,6 = 0,946.$$

На основании уравнения Аррениуса в форме:

$$k_X = A_X \exp(-E_X/RT)$$

можно определить три изотопных эффекта: константы скорости, энергии активации и фактора частоты A_X . По экспериментальным значениям k_X и E_X можно рассчитать два первых изотопных эффекта. Изотопный

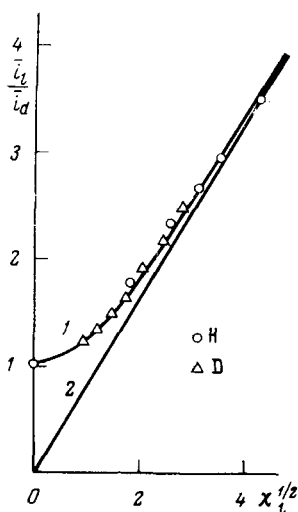


Рис. 10

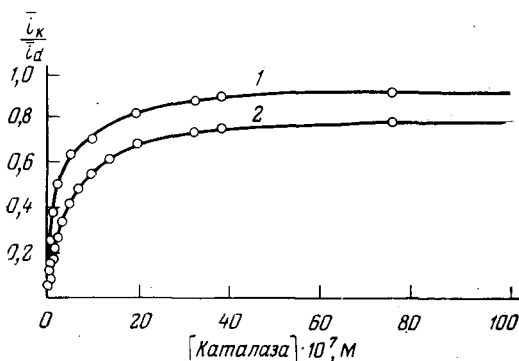


Рис. 11

Рис. 10. Изменение отношения \bar{i}_i/\bar{i}_d в зависимости от $\chi_i^{1/2}$ (1) и асимптотическое решение (2); $t_1=3,8$ сек; $k_H=41,3\pm 1,5$; $k_D=18,2\pm 0,8$ л/моль·сек; 23°С

Рис. 11. Зависимость отношения \bar{i}_H/\bar{i}_D от концентрации каталазы в фосфатных буферах Серензена в H_2O (1) и D_2O (2); $pH=pD=7,2$; $t_1=2,56$ сек

эффект, соответствующий частотному фактору A_X получаем по формуле

$$\frac{A_H}{A_D} = \frac{k_H}{k_D} \frac{\exp(-E_D/RT)}{\exp(-E_H/RT)} = 1,95.$$

Это значение показывает, что разница констант скорости реакций изотопных молекул в малой степени зависит от разницы их энергий активации. В то же время видно, что более низкая частота столкновений в случае тяжелого изотопа ведет к уменьшению константы скорости.

Для определения изотопных эффектов для реакций окисления F(II) до F(III) и Cr(II) до Cr(III) гидроксиламином⁵ использована та же ме-

тодика, что и при окислении Ti(III) до Ti(IV)³. Реакционная среда состояла из щелочного раствора триэтанолamina, который образует комплексы с железом и хромом. Дейтерирование используемых веществ проводилось так же, как в случае титана³. Что касается триэтанолamina, то он перекристаллизовывался несколько раз из тяжелой воды (ясно, что дейтерировался только подвижный водород).

Для реакции окисления Fe(II) получили следующие значения: $k_H = 205 \pm 25$ и $k_D = 151 \pm 25$ л/моль·сек. Отсюда кинетический изотопный эффект равен $k_H/k_D = 205/151 = 1,36$; энергии активации: $E_H = 14,15$ и $E_D = 15,55$ ккал/моль, а соответствующий изотопный эффект равен $E_H/E_D = 14,15/15,55 = 0,909$.

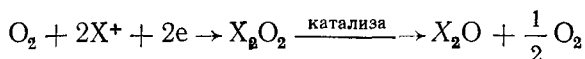
Это значение не компенсирует изотопного эффекта констант скорости. Если рассчитать изотопный эффект частотного фактора из уравнения Аррениуса, то получим $A_H/A_D = 1,35$.

Так же обстоит дело и с реакцией окисления Cr(II) до Cr(III) гидроксиламином. Найденные значения равны: $k_H = 274 \pm 29$, $k_D = 168 \pm 17$ л/моль·сек; $E_D = 12,4$, $E_H = 9,74$ ккал/моль, соответствующие изотопные эффекты $k_H/k_D = 274/168 = 1,63$; $E_H/E_D = 9,74/12,4 = 0,78$ и $A_H/A_D = 1,62$. Отсюда следует, что для такого типа реакций частота столкновений играет определяющую роль при кинетических изотопных эффектах.

б) Разложение перекиси водорода каталазой

При исследовании изотопных эффектов было рассмотрено также в качестве реакции, сопровождающей электродный процесс, разложение перекиси водорода каталазой. Полярографическое изучение гемопротеинов^{38, 39} показало, что эти вещества реагируют с перекисью водорода, образующейся в ходе катодного восстановления кислорода. Одна группа гемопротеинов реагирует с перекисью водорода, и получающиеся соединения могут восстанавливаться при потенциалах, лежащих между волнами кислорода и перекиси водорода. К этой группе принадлежат следующие гемопротеины: гемин³⁹, гемоглобин и цитохром²⁸. Каталаза отличается от гемопротеинов своим поведением³⁸, так как она разлагает перекись водорода. При этом процессе первая кислородная волна увеличивается по высоте, а волна перекиси водорода снижается, и в конечном счете обе волны сливаются в одну.

Коутецкий и др.⁴⁰ полярографически определили константу скорости разложения перекиси водорода каталазой. Теоретическая интерпретация была основана на предположении, что каталаза разлагает перекись водорода, образующуюся во время восстановления молекулярного кислорода, на два компонента: воду и кислород^{2, 40}:



Изучение протекания этой же реакции в тяжелой воде требует дейтерирования веществ². Синтез дейтерированных соединений мы прово-

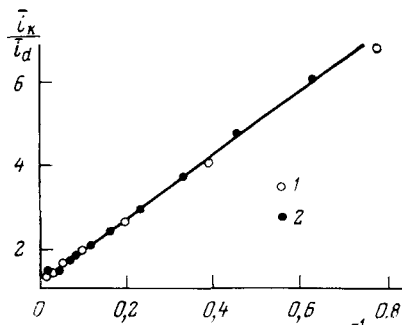


Рис. 12. Изменение соотношения \bar{i}_k/\bar{i}_d в зависимости от χ_i^{-1} ; линия — расчет по уравнению (9). Абсциссы экспериментальных точек рассчитались по значениям: 1 — H_2O_2 , $k^H = 1,72 \cdot 10^7$ л/моль·сек и 2 — D_2O_2 , $k^D = 5,29 \cdot 10^6$ л/моль·сек; $t_1 = 2,56$ сек

дили следующим образом. Дейтерофосфорную кислоту получали путем растворения P_2O_5 в тяжелой воде, а $NaOD$ — из металлического натрия и тяжелой воды. Ясно, что полностью дейтерированную каталазу получить невозможно; поэтому мы провели перекристаллизацию каталазы два раза из буфера с дейтерированным фосфатом. При такой процедуре дейтерировался только подвижный водород. Зависимость отношения i_h/i_d от концентрации каталазы в пределах от 0 до $1,05 \cdot 10^{-5}$ М представлена на рис. 11. Видно, что для обеих систем получаются кривые с подобным общим видом, хотя в D_2O процесс протекает медленнее.

Перемещение второй волны кислорода до совпадения с первой его волной в присутствии каталазы может быть объяснено двумя причинами⁴¹: при разложении перекиси водорода каталазой образуется молекулярный кислород, который восстанавливается в области первой волны; образующаяся перекись водорода на поверхности электрода реагирует с каталазой, а потом результирующее соединение восстанавливается на электроде тоже в области первой волны. Коутецкий и др.⁴⁰ считают, что первый механизм является более вероятным, так как этим путем можно получить хорошее согласие между полярографическим методом и методом осциллографической полярографии.

Согласно этому механизму, кинетический ток \bar{i}_k определяется скоростью образования кислорода во время каталитического разложения перекиси водорода и перекиси дейтерия. Если обозначить через k_x константу скорости бимолекулярной реакции разложения перекисей каталазой, то можно записать:

$$-\frac{d[X_2O_2]}{dt} = k_x [\text{кат}] \cdot [X_2O_2]_0,$$

и тогда скорость образования кислорода выражается в виде:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{2} k_x [\text{кат}] \cdot [X_2O_2]_0$$

Константу скорости можно рассчитать по формуле⁴⁰:

$$\frac{i_l}{i_d} = 1 + \frac{\chi_l}{7,42 + 1,25\chi_l}, \quad (9)$$

где

$$\bar{i}_l = \bar{i}_d + \bar{i}_k \text{ и } \chi_l = k_x \cdot [\text{кат}] \cdot t_1$$

Тогда константа скорости равна

$$k_x = \frac{7,42}{t_1 \cdot [\text{кат}]} \cdot \frac{\bar{i}_k}{(\bar{i}_d - 1,25\bar{i}_k)}$$

На рис. 12 представлена зависимость отношения \bar{i}_h/\bar{i}_d от χ_l . Найденные средние значения констант скорости равны²: $k_h = 1,72 \cdot 10^7$ и $k_D = 5,29 \cdot 10^6$ л/моль·сек. Получилось хорошее согласие между значением k_h , определенным нами, и той же величиной, полученной Коутецким и др.⁴⁰.

И, наконец, соотношение этих констант $k_h/k_D = 1,72 \cdot 10^7 / 0,529 \cdot 10^7 = 3,25$, характеризует кинетический изотопный эффект реакции разложения перекиси водорода каталазой.

III. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ТОКИ

Хотя каталитический разряд ионов водорода — очень важный электрохимический процесс, механизм этой реакции оставался длительное время объясненным неудовлетворительно. Система кобальт — нитрогид-

роксиламинный анион была первой, в которой изучалось образование разряжаемого кобальт-динитрогидроксиламинного комплекса с каталитическими свойствами⁴¹. На основе модели разряжаемого каталитического комплекса были выведены математические уравнения для каталитических волн и получено очень хорошее совпадение рассчитанных величин с экспериментальными⁴². Уравнения для каталитических волн в системе кобальт-цикloserин^{7, 8} были выведены в предположении, что активным началом в каталитическом разряде ионов водорода является комплекс кобальта с нулевым зарядом. Как в случае механизма с разрядом, так и в механизме без разряда, учитывалось число нейтрализуемых протонов в одной молекуле комплекса-катализатора. Таким образом, каталитический ток зависит от концентрации катализатора при данном потенциале и от каталитической активности, выраженной через число протонов, разряжаемых одной молекулой. Этот механизм оказался полезным для предсказания условий, в которых можно получить характерную для протеинов каталитическую двойную волну. На основании уравнения для каталитической волны n -ой степени^{6-8, 42} можно предположить, что, если в одном растворе существуют два комплекса с разными каталитическими свойствами, то будет регистрироваться двойная каталитическая волна. Экспериментальная проверка этой теории проведена для раствора, содержащего Co(III) , нитрогидроксиламинат натрия и цистеин в аммиачном буфере⁴³.

Хорошо известно, что в случае веществ, проявляющих каталитические свойства в присутствии кобальта (так называемые волны Брдички), в отличие от иона нитрогидроксиламината, величина волн водорода не зависит от давления. Такое поведение характерно для кинетических волн, т. е. для волн, определяющихся химическими реакциями, сопровождающими процесс переноса электрона. Но при изучении системы кобальт — цикloserин^{7, 8} обнаружено, что независимость величины общей каталитической волны водорода от давления обусловлена наложением двух каталитических волн водорода разного характера: типа «преднатриевой» волны и определяемой диффузией, вызванной разрядом водорода под действием комплекса кобальт — цикloserин. Разделение этой сложной волны на указанные компоненты получается при очень малых концентрациях кобальта. При повышенных концентрациях кобальта снижение первой волны при изменении высоты ртутного столба компенсируется увеличением второй. В конечном итоге получающаяся общая водородная волна не зависит от давления. Ясно, что данная независимость не является признаком кинетического характера полярографических волн типа Брдички. Поэтому любой механизм, в котором принимается характер таких сложных волн за кинетический, должен быть совершенно исключен при интерпретации процесса разряда водорода типа Брдички.

Другой важный тип каталитического разряда водорода недавно открыт⁹⁻¹¹ в растворах ацетатного буфера, содержащих никель и селеноцистеин^{9, 10} или нормальный цистеин¹¹ как катализатор в слабоокислой или нейтральной средах. Этот разряд водорода протекает в области каталитической предволны с потенциалом полуволны $\sim -1,14$ В относительно насыщенного каломельного электрода (нас. к.э.)⁹. Было доказано⁹, что в этом случае катализ протекает за счет частично протонированной формы комплекса никеля с селено- или сероцистеином нулевого заряда.

Если принять величину потенциала полуволны за критерий при классификации разрядов ионов водорода на ртутном капельном электроде, то можно указать на следующие волны: 1) каталитическая пред-

волна водорода при $-1,14 В$; 2) нормальная волна водорода при $-1,67 В$; 3) водородная волна Брдики от $-1,67$ до $-1,70 В$; 4) каталитическая преднатриевая волна водорода при $-1,90 В$ (нас. к. э.); 5) вторичный разряд водорода, начинающийся при $-2,63 В$ (по отношению к стационарному ртутному электроду в $10^{-3} М КСl$, за вычетом омического падения потенциала⁴⁴). Таким образом, процесс разряда водорода на ртутном капельном электроде оказывается довольно сложным.

Поскольку в каталитический разряд водорода вовлечены реакции протонизации — депротонизации и более или менее протонированные молекулы катализатора в свободной или связанной форме, следовательно, на каталитические волны водорода должно влиять замещение ионов водорода ионами дейтерия. С другой стороны, как было показано в первой части данной работы, константы диссоциации для нормальной и тяжелой воды различаются. Несмотря на сложность процессов, протекающих при каталитическом разряде водорода, можно охарактеризовать общий изотопный эффект (I) соотношением между числом протонов (N_H) и дейтронов (N_D), разряжающихся одной молекулой каталитического комплекса⁴²:

$$I = N_H/N_D;$$

N_H и N_D можно рассчитать по формулам для каталитических волн^{8, 42}.

Когда в механизме катализа водорода учитывается неразряжающий комплекс или комплекс с нулевым зарядом, то уравнение волн будет иметь вид⁸:

$$\bar{i}_t = \frac{\bar{i}_{d, Co(II)}}{1 + \exp[(\varepsilon - \varepsilon_{1/2, Co(II)}) \alpha_l n_l F/RT]} + \frac{\bar{i}_{l, H(0)}}{1 + \exp[(\varepsilon - \varepsilon_{1/2, H(0)}) \alpha_s n_s F/RT]} + \frac{\bar{i}_{l, pv}}{1 + \exp[(\varepsilon - \varepsilon_{1/2, pv}) \alpha_4 n_4 F/RT]} + \bar{i}_{el} \quad (10)$$

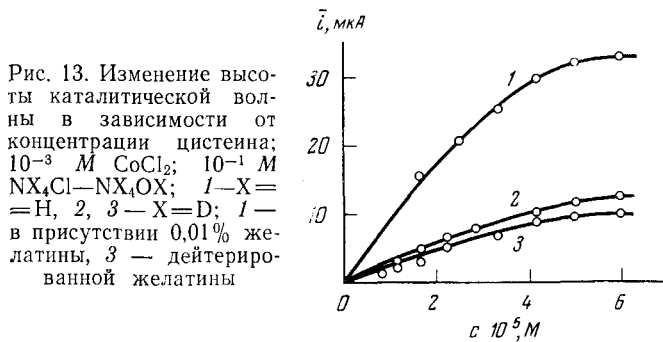
где \bar{i}_t — общий средний ток, $\bar{i}_{d, Co(II)}$ — диффузионный ток $Co(II)$, ε — потенциал электрода, $\varepsilon_{1/2, Co(II)}$ — экспериментальный потенциал полуволны кобальта, α_l — эффективный коэффициент перехода, n_l — валентность электродной реакции, F — число Фарадея, T — абсолютная температура, $\bar{i}_{l, H(0)}$ — имеет описанное выше значение, но относится к комплексу $Co(0)$ нулевого заряда, катализирующему разряд водорода. Индекс pv относится к каталитической преднатриевой волне, а \bar{i}_{el} — ток, соответствующий разряду ионов индифферентного электролита.

Величина N_X может быть рассчитана по значению $\bar{i}_{l, H(0)}$ с помощью уравнения (10), если известна концентрация комплекса нулевого заряда на поверхности электрода.

Когда разряжающийся комплекс участвует в механизме катализа водорода, уравнение волны запишется в виде^{2, 4, 6, 8}:

$$\bar{i}_t = \frac{\bar{i}_{l, Co}}{1 + \exp[(\varepsilon - \varepsilon_{1/2, Co}) \alpha_l n_l F/RT]} + \frac{\bar{i}_{l, k}}{1 + \exp[(\varepsilon - \varepsilon_{1/2, k}) \alpha_2 n_2 F/RT]} + 1 - \frac{1}{1 + \exp[(\varepsilon - \varepsilon_{1/2, k}) \alpha_2 n_2 F/RT]} \cdot \frac{N(\bar{i}_{l, k}/n_2)}{1 + \exp[(\varepsilon - \varepsilon_{1/2, c}) \alpha_3 n_3 F/RT]} + \frac{\bar{i}_{l, pv}}{1 + \exp[(\varepsilon - \varepsilon_{1/2, pv}) \alpha_4 n_4 F/RT]} + X \cdot c \cdot \exp[-(\varepsilon - \varepsilon_{1/2, el}) \alpha_{el} n_{el} F/RT]$$

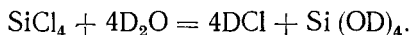
В этом уравнении индексы k и 2 соответствуют восстанавливающему комплексу, c и 3 — волне разряда водорода каталитическим комплексом; X — константа уравнения Ильковича и c — концентрация индифферентного электролита. Практически для расчета N_x необходимо учитывать только третий член уравнения (11). Такой расчет выполнен для водорода⁴² и дейтерия¹², для растворов кобальт — цистеин в аммиачном буфере.



В системе кобальт — цистеин проявился сильный изотопный эффект для волн, соответствующих каталитическому разряду ионов водорода. Как и в предыдущих случаях, для изучения изотопного эффекта необходимы дейтерированные соединения. Синтез ND_4OD проводили по реакции:



Затем ND_3 разделяли от $\text{Mg}(\text{OD})_2$ перегонкой и барботажом газов. Для получения DCl использовали реакцию:



Перегонкой азеотропной смеси $\text{DCl} \cdot \text{D}_2\text{O}$ разделяли от $\text{Si}(\text{OD})_4$ (как ND_4OD , так и DCl имеются также в продаже). Вещество ND_4Cl получали или при взаимодействии ND_4OD с DCl , или изотопным обменом между $\text{N}-\text{H}$ и D_2O при многократных перекристаллизациях. Дейтерирование подвижного водорода из желатины осуществляли путем повторных растворов в D_2O и выпариваний. Цистеин для D -системы перекристаллизовали три раза из раствора D_2O .

С помощью этих дейтерированных соединений можно получить волны, соответствующие каталитическому разряду дейтерия, и сравнить их с теми же волнами водорода. На рис. 13 показано экспериментально полученное изменение максимума тока на каталитических волнах в зависимости от концентрации цистеина. Токи оказываются значительно меньшими в системе D_2O . По экспериментальным данным вычислены значения $N_{\text{H}} = 740$ и $N_{\text{D}} = 238$. Отсюда:

$$I = N_{\text{H}}/N_{\text{D}} = 740/238 = 3,2.$$

Изотопный эффект еще более значителен в растворах, содержащих кобальт или никель (рис. 14) в отсутствие желатины. В качестве применения этого очень сильного изотопного эффекта было предложено полярографическое определение содержания D_2O в обогащенных системах¹³. Калибровочные графики для системы с кобальтом даны на рис. 15а, а для системы с никелем — на рис. 15б. Прямая линия получается, когда максимальный каталитический ток изображен в зависимости от содержания дейтерия. Точность аналитических определений равна точности

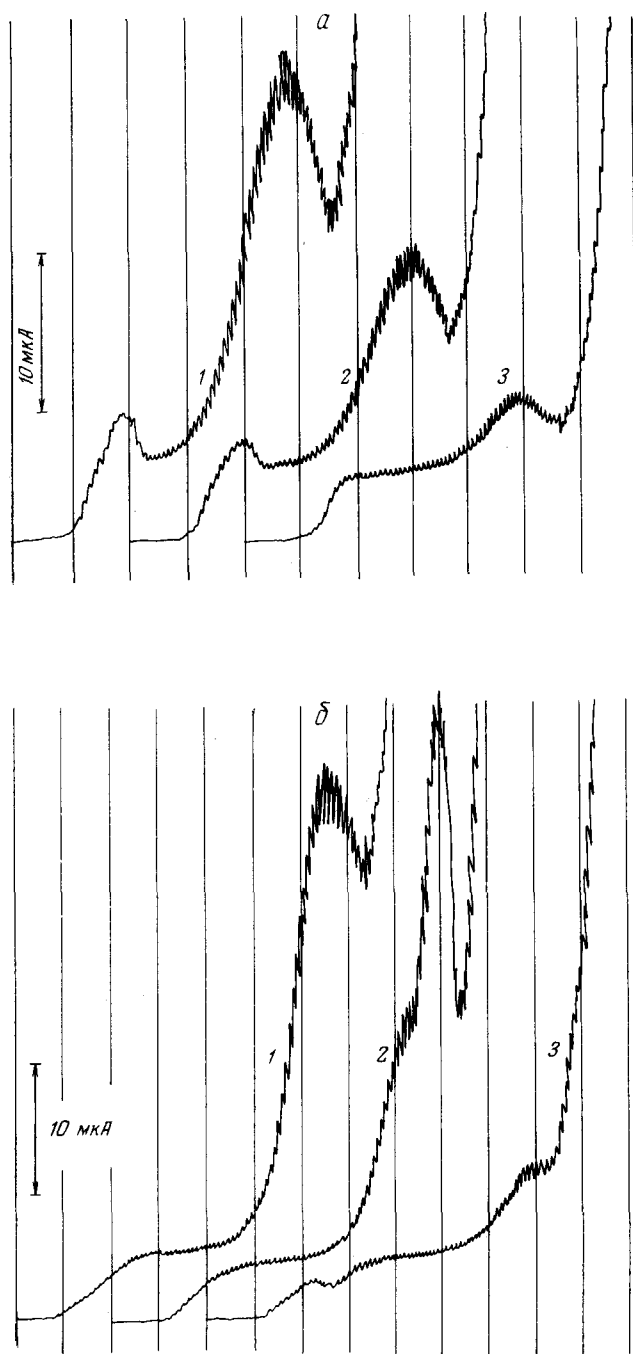


Рис. 14. Каталитический изотопный эффект в присутствии $10^{-3} M$ Co^{2+} (а) и Ni^{2+} (б); растворы: цистеин — $5 \cdot 10^{-5} M$ (а) и $3 \cdot 10^{-4} M$ (б); $0,1 M$ NH_4Cl ; $0,1 M$ NH_4OX ($X=H$ или D); начальный потенциал $-0,8 V$ (а) и $-0,4 V$ (б), развертка по оси абсцисс — $200 мВ$; анод — насыщенный каломельный электрод; содержание дейтерия: 1 — 0, 2 — 60, 3 — 100 об.%

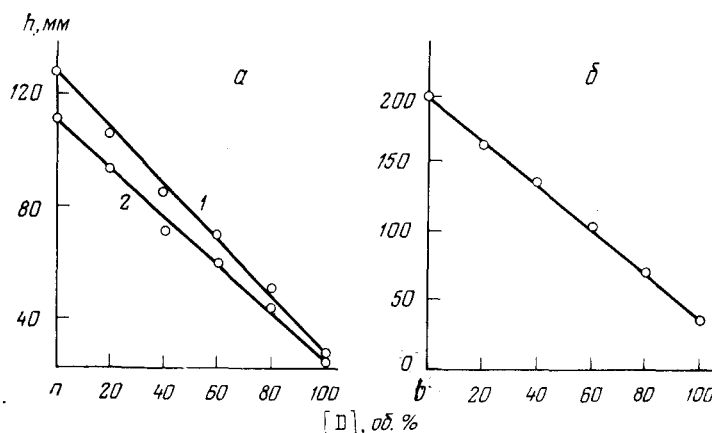


Рис. 15. Изменение высоты каталитической волны (h) в зависимости от содержания дейтерия в присутствии кобальта (а) и никеля (б). Растворы те же, что и на рис. 14; 1а — первая, 2а — вторая регистрации

полярографического метода (1—3%). Преимущество метода состоит в простоте процедуры и аппаратуры.

Изучение изотопии в случае каталитических токов является важным способом определения механизма этого основного типа полярографических токов. Явление сильного изотопного эффекта доказывает главную роль процессов протонизации — депротонизации и важность этой ступени, определяющей скорость общей реакции. Изотопия также выявляет значение водородного катализа, когда другие критерии непригодны для определения характера полярографической волны.

* * *

В заключение следует подчеркнуть, что, вопреки сложности рассмотренного явления, изучение изотопного эффекта с помощью кинетических и каталитических волн, представляет широкие возможности для понимания механизма многих реакций и в то же время показывает преимущество и возможности полярографического метода в этой области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Гейровский, Я. Кута. Основы полярографии, «Мир», М., 1965, стр. 316—401.
2. A. Căluseru, Coll. Czech. Chem. Commun., 30, 4061 (1965).
3. A. Căluseru, Isotopenpraxis, 4, 401 (1968).
4. A. Căluseru, I. Crisan, J. Kůta, J. Electroanal. Chem., 46, 51 (1973).
5. E. Saviuc, Doctoral Thesis, University of Bucharest, 1971.
6. A. Căluseru, J. Electroanal. Chem., 15, 269 (1967).
7. A. Căluseru, Compt. rend., 272, 891 (1971).
8. A. Căluseru, Electrochim. Acta, 17, 213 (1972).
9. A. Căluseru, V. Voicu, Experientia, 29, 140 (1973).
10. A. Căluseru, V. Voicu, J. Electroanal. Chem., 43, 257 (1973).
11. A. Căluseru, F. G. Banica, Там же, 55, 157 (1974).
12. A. Căluseru, J. Kůta, Compt. rend., 263, 841 (1966).
13. A. Căluseru, Rev. chim. minerale, 5, 387 (1968).
14. F. G. Jahoda, Coll. Czech. Chem. Commun., 7, 415 (1933).
15. R. Biber, G. Trümpler, Helv. Chim. Acta, (a) 30, 706 (1947); (b) 30, 791 (1947); (c) 30, 1109 (1947); (d) 30, 1286 (1947); (e) 30, 1543 (1947); (f) 30, 1860 (1947).
16. (a) K. Vesely, R. Brdicka, Coll. Czech. Chem. Commun., 12, 313 (1947); (b) R. Brdicka, Coll. Czech. Chem. Commun., 20, 387 (1955); (c) R. Brdicka, Z. Elektrochem., 59, 787 (1955). (d) R. Brdicka, L. Nemec. Rev. Polarogr. (Japan), 11, 5 (1963).
17. М. А. Лошкарев, А. И. Черников, Ж. физ. химии, 27, 1718 (1953).
18. S. Clarke, J. A. Harrison, J. Electroanal. Chem., 36, 109 (1972).

19. P. Valenta, Coll. Czech. Chem. Commun., 25, 855 (1960).
20. P. Delahay, J. Am. Chem. Soc., 75, 1190 (1953).
21. J. Kirschenbaum, Physical Properties and Analysis of Heavy Water. McGraw-Hill, N. Y., 1951.
22. J. Bigeleisen, Chemistry of Isotopes. Brookhaven Lecture Series, BNL (T-349), № 30, 1963.
23. E. S. Ebers, H. H. Nielsen, J. Chem. Phys., 6, 311 (1938).
24. D'Ans Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Bd I, Springer Verlag, Berlin, 1967, p. 626.
25. E. Abel, E. Bratu, O. Redlich. Z. phys. Chem., 137 A, 353 (1935).
26. P. Krumbiegel, Isotopieeffekte. Akad. Verlag. Berlin, 1970.
27. (a) J. Koutecký, Coll. Czech. Chem. Commun., 18, 597 (1953); (b) J. Weber, J. Koutecký, Там же, 20, 980 (1955).
28. J. Bigeleisen, Science, 110, 14 (1949); 147, 463 (1965).
29. A. V. Willi, Säurekatalytische Reaktionen in der organischen Chemie, F. Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1965.
30. K. B. Wiberg, Chem. Rev., 55, 713 (1955).
31. F. H. Westheimer, Там же, 61, 265 (1961).
32. A. Blažek, J. Koryta, Coll. Czech. Commun., 18, 326 (1953).
33. P. Delahay, C. Mattax, T. Berzins, J. Am. Chem. Soc., 76, 5319 (1954).
34. J. M. Saveant, E. Vianello, Electrochim. Acta, 10, 905 (1965).
35. J. H. Christie, G. Lauer, Anal. Chem., 36, 2037 (1964).
36. P. J. Lingane, J. H. Christie, J. Electroanal. Chem., 13, 227 (1967).
37. J. Koutecký, Chem. Listy, 47, 9 (1953); Coll. Czech. Chem. Commun., 18, 311 (1953).
38. R. Brdička, K. Wiesner, K. Schäferna, Vestn. Kralov. Ceske Společnosti Nauk, Trída Mat. Prirod., 1941, № 4; Naturwissenschaften, 31, 397 (1943).
39. R. Brdička, K. Wiesner, Naturwissenschaften, 31, 247 (1943); Vest. Kralov. Ceske Společnosti Nauk. Trída Mat. Prirod., 1943, № 18; Coll. Czech. Chem. Commun., 12, 39 (1947).
40. J. Koutecký, R. Brdička, V. Hanus, Coll. Czech. Chem. Commun., 18, 611 (1953); Chemistry, 47, 793 (1953).
41. A. Căluseru, J. Kuta, Nature, 207, 750 (1965).
42. A. Căluseru, Compt. rend., 262 C, 4 (1966); 262 C, 676 (1966).
43. A. Căluseru, Naturwissenschaften, 53, 475 (1966).
44. D. Ilkovič, Coll. Czech. Chem. Commun., 4, 480 (1932).

Институт атомной физики,
Бухарест, Румыния