

УДК 543.253 : 542.97 : 541.427.2

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ ТОКИ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

*Зайцев П. М., Жданов С. И., Николаева Т. Д.*

Рассмотрено состояние теории и практики очень важного направления в полярографии — каталитических токов окислителей-субстратов, нашедших за последние десять лет широкое применение в разработке высокочувствительных методов определения большого числа субстратов, катализаторов и полярографически неактивных лигандов. Уделено внимание проблеме электрокаталитического восстановления молекулярного азота с целью фиксации его в мягких условиях.

Систематизированы данные по ряду неорганических и органических субстратов и катализаторов — переносчиков электрона с электрона на субстрат. Библиография — 242 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	968
II. Каталитические токи окислителей . . . . .	977
III. Фиксация атмосферного азота — возможный путь использования каталитических токов субстратов . . . . .	983

### I. ВВЕДЕНИЕ

Каталитические токи в полярографии, обусловленные регенерацией деполяризатора посредством химической реакции, по-прежнему привлекают к себе большое внимание, в основном потому, что они позволяют значительно повысить чувствительность метода анализа и дают возможность определять электрохимически неактивные вещества. Однако значение каталитических токов выходит за рамки аналитических приложений полярографии. По существу данные явления лежат в основе метода кулонометрического титрования, процессов электрохимического синтеза с участием переносчиков электронов [1].

Весьма вероятно, что фиксация атмосферного азота, протекающая в клетках растений с участием специфических металлоферментов [2, 3], и многие окислительно-восстановительные реакции, лежащие в основе дыхания, окислительного фосфорилирования и других жизненно важных процессов, также протекают в условиях каталитического действия микроэлементов. По этой причине рассмотрение имеющихся данных по механизму возникновения каталитических явлений в полярографии, которому посвящен данный обзор, может представить общий интерес.

В обзоре рассмотрены в основном процессы восстановления субстрата металлами переменной валентности; каталитические системы с окислением субстрата, а также катализ лигандами (комплекс восстанавливается или окисляется легче, чем акваионы) и каталитическое выделение водорода не обсуждаются, поскольку оба эти случая достаточно хорошо освещены в обзорных статьях [4, 5] и монографиях [6, 7].

Каталитические токи рассматриваемого типа проявляются на полярограммах, как правило, в виде повышения одной из диффузионных волн металла-катализатора, и лишь в системах с перекисью водорода в качестве субстрата наблюдается появление отдельной волны восстановления перекисного соединения металла.

В простейшем случае механизма возникновения каталитического тока может быть представлен схемой:



в которой А — деполяризатор — окисленная форма катализатора; В — восстановленная форма катализатора; S — реагент (субстрат или субстрат-окислитель), участвующий в химической реакции регенерации деполяризатора. Каталитический ток определяется скоростью химической реакции (2). Для количественного описания каталитических токов, возникающих по этой схеме, сначала было предложено приближенное [8, 9], а затем и точное [10] решение, в основе которых лежит концепция протекания химической реакции регенерации деполяризатора в тонком слое раствора, прилегающем к электроду в условиях избытка субстрата.

При условии пренебрежения протекания реакции (2) в обратном направлении и при  $k[S]_0\tau > 10$ , точное решение приводит к асимптотическому уравнению

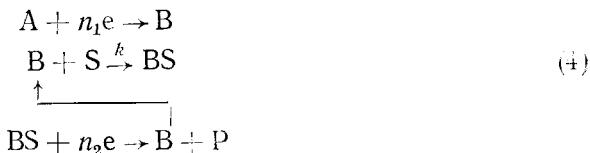
$$\bar{i}_k/\bar{i}_d = 0,81(k[S]_0\tau)^{1/2} \quad (3)$$

в котором  $\bar{i}_k$  — средний предельный каталитический ток;  $i_d$  — средний предельный диффузионный ток металла-катализатора;  $k$  — константа скорости прямой реакции (2);  $[S]_0$  — концентрация субстрата;  $\tau$  — период капания. В зависимости от природы реакции (2) в выражение в скобках уравнения (3) входят соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Состоянию теории и применению каталитических полярографических токов посвящены обзоры [4, 11—19]. Однако ознакомление с литературой показывает, что по ряду важных моментов ясности пока нет. В частности, не вполне ясны причины различия скоростей восстановления субстрата непосредственно на электроде и по реакции (2). Авторы работы [20] рассмотрели квантовомеханический подход Хаша и Маркуса к соотношению скоростей электронных переходов в гетерогенной и гомогенной реакциях. Обращалось [21] также внимание на электростатический фактор, который увеличивает скорость взаимодействия разно зарядных субстрата и катализатора.

За последние годы появились работы, в которых возникновение каталитических токов субстратов связывают с образованием комплекса состава BS и внутрекомплексным переносом электрона от восстановленной формы катализатора к субстрату. Такой механизм предлагается как для неорганических (системы W(VI) — ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> [22], Mo(VI) — ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> — миндалевая кислота [23]), так и для органических катализаторов (системы дитиокарбамилат — IO<sub>3</sub><sup>-</sup> [24], гемоглобин — H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и фталоцианин-тетрасульфонат железа (III) — O<sub>2</sub> [25]), а также для органических субстратов в системе Y(III) — L — ДМФА [26], в качестве которых выступают карбонильные соединения: бензофенон, бензальдегид и кетоновый альдегид.

В работах [16, 17, 27—30] предложен и развивается так называемый координационный механизм возникновения каталитических токов:



Согласно этому механизму, катализатор не является переносчиком электронов от электрода к субстрату; он лишь активирует субстрат, повышает его реакционную способность по отношению к восстановлению на катоде. Для описания предложенной схемы выведено соответствующее уравнение [16, 27—30], которое, несмотря на принципиальное различие механизмов, имеет вид, близкий к уравнению (3).

Для объяснения известного факта заметного изменения величины каталитического тока при введении в раствор комплексообразующих веществ в двух последних концепциях принимается образование тройного комплекса типа BLS. Не исключено и другое истолкование этого эффекта. Комплексообразование часто ускоряет протекание электрохи-

мической реакции (1) в обоих направлениях так, что необратимые реакции могут стать даже обратимыми. Это в принципе должно привести к ускорению и гомогенной реакции (2).

Внутрикомплексный электронный обмен является разумной альтернативой простому механизму по схеме реакций (1) и (2). Это касается координационного механизма, то, по нашему мнению, он аргументирован слабо. Во-первых, нет никаких прямых доказательств восстановления на электроде субстрата, входящего в состав комплекса. Во-вторых, большинство субстратов слишком слабо взаимодействует с металлом-комплексообразователем, чтобы так сильно изменить свою реакционную способность. Не ясно также, почему для возникновения каталитических токов существенно взаимодействие именно с восстановленной формой катализатора, а не с исходной, окисленной формой. Тем не менее координационный механизм не лишен внутренней логики. Формально системы с перекисью водорода ведут себя как бы в соответствии с координационной схемой: на электроде восстанавливаются перекисные соединения металлов.

Непременным условием появления каталитического тока субстрата является его большое электрохимическое перенапряжение. Многие органические соединения не обнаруживают каталитического эффекта [21] по той причине, что стадия переноса электронов в подавляющем большинстве случаев протекает быстро (без перенапряжения); причина же общей необратимости процесса восстановления органических соединений — последующие химические реакции, приводящие к образованию ковалентных, инертных связей C—H, C—C и др. В таких случаях нет возможности существенного ускорения переноса электрона на субстрат с участием катализатора — переносчика электронов. Каталитический эффект в полярографии могут обеспечить только такие соединения, при электрохимическом восстановлении которых замедленно протекает именно стадия переноса электрона. Восстановление субстрата могут ускорять катализаторы, имеющие достаточно высокий восстановительный потенциал и необходимую структуру. Катализаторы (из неорганических веществ — обычно переходные элементы) в водных растворах в зависимости от условий существуют в виде моно- или полимерных форм с различной степенью гидролиза [31—35]. От состояния катализатора зависит его активность [36—39].

Многообразие форм катализаторов и относительная малочисленность субстратов позволяет имеющейся в литературе материал сгруппировать по природе субстрата-окислителя.

## II. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ТОКИ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

### 1. Каталитические токи перекиси водорода

Каталитические токи  $H_2O_2$  для первого ряда переходных металлов представлены системами  $Ti(IV)—H_2O_2$  и  $Ti(IV)—H_2O_2—L$ , где L — ЭДТА, пирролотриацетат (HTA), сульфосалицилат (САЛ) и 4-(2-пирролидазо)-резорцин (ПАР) [40, 41];  $V(V)—H_2O_2—H_2SO_4$  [42],  $Fe(III)—H_2O_2—H_2SO_4$  [43—52],  $Fe(III)—H_2O_2—L$ , где L — бис-салицилальдегиддиамин и триэтаноламин [53] и  $Cu(II)—H_2O_2—L$ , где L —  $Cl^-$ ,  $\alpha,\alpha'$ -дипиридил [54, 55]. Второй ряд переходных металлов представлен первыми тремя членами:  $Zr(IV)—H_2O_2$  [56],  $Nb(V)—H_2O_2$  [57],  $Nb(V)—H_2O_2—H_2C_2O_4$  [58],  $Mo(VI)—H_2O_2—L$ , где L —  $H_2SO_4$  или ацетатная, фосфатная, бифтаратная буферные смеси [42, 59, 60]. Третий ряд переходных металлов представлен системами  $Hf(IV)—H_2O_2$  [61],  $Ta(V)—H_2O_2—H_2C_2O_4$  [62, 63],  $W(VI)—H_2O_2—L$ , где L —  $H_2SO_4$ ,  $H_2C_2O_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_3AsO_4$  [42, 64] и  $Os(VIII)—H_2O_2$  [65]. Для  $La(III)$  также наблюдается каталитическая волна восстановления  $H_2O_2$  [66].

При введении в водный раствор перекиси водорода перечисленных переходных металлов на полярограмме возникает каталитическая волна, высота которой значительно превышает диффузионный ток металла и

которая расположена при менее отрицательных потенциалах, чем волна некatalитического восстановления перекиси водорода и переходного элемента. Исключением является Os(VIII), для которого каталитическая волна  $\text{H}_2\text{O}_2$  совпадает с первой двухэлектронной волной ее восстановления [65]. Каталитическая волна  $\text{H}_2\text{O}_2$  имеет вид острого или сглаженного пика, который не обусловлен адсорбционными эффектами, так как при внесении в систему поверхностно-активных веществ максимум на полярографической волне не исчезает [42, 61]. Только для системы Fe— $\text{H}_2\text{O}_2$  [45–50] каталитическая волна имеет нормальную форму без максимума. Поэтому отнесение [67] систем M— $\text{H}_2\text{O}_2$  к группе с нормальным видом предельной площадки каталитического тока является некорректным.

Проверка теории Коутецкого [10] для случая каталитических токов системы Fe(III)— $\text{H}_2\text{O}_2$  показала ее справедливость [46]. Каталитический процесс в данной системе описывается схемой Габера — Вейса [68], в которой лимитирующей стадией является окисление Fe(II) до Fe(III) перекисью водорода с образованием радикалов  $\text{OH}^\cdot$ , также окисляющих Fe(II). Вногодствии эта схема была подтверждена и на примере сернико-кислых и азотиокислых растворов [69]. Наличие радикалов  $\text{OH}^\cdot$  в системе доказано многочисленными примерами понижения каталитического тока в присутствии различных органических веществ [45, 52] и мономеров [70–72], реагирующих с  $\text{OH}^\cdot$ .

Авторы работ [48–50, 53] для объяснения каталитических токов восстановления  $\text{H}_2\text{O}_2$  в сернико-кислых растворах системы Fe(III)— $\text{H}_2\text{O}_2$ —L предложили координационную схему их возникновения, заключающуюся в том, что полученное на электроде железо (II) образует с  $\text{H}_2\text{O}_2$  или  $\text{HO}_2^-$  промежуточный комплекс состава  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HO}_2^-)]^+$ , который быстро превращается в  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{O}]^{2+}$ , восстанавливающийся на электроде с регенерацией аквапона Fe(II). Медленной стадией процесса является образование промежуточного комплекса  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{O}]^{2+}$ , идентичного феррил-иону  $\text{FeO}^{2+}$ ; этот комплекс проявляет свойства, аналогичные свойствам радикала  $\text{OH}^\cdot$ . Как уже отмечалось, авторы не приводят прямых доказательств восстановления атома кислорода (перекиси водорода) в  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{O}]^{2+}$ .

Титан(IV) катализирует восстановление  $\text{H}_2\text{O}_2$ , но при более высоких значениях pH, чем другие многозарядные ионы, даже при использовании графитового врачающегося электрода [40]. Каталитический ток в системе Ti(IV)— $\text{H}_2\text{O}_2$  описывается теорией Коутецкого, лимитируется образованием  $\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)^{2+}$  и двухэлектронным восстановлением на электроде при pH 2–4 комплексного соединения  $[\text{TiO}(\text{HO}_2)]^+$ , выход которого увеличивается с ростом pH вследствие повышения степени кислотной диссоциации  $\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)^{2+}$ . Величина  $i_{\text{k}}$  зависит от природы лиганда: присутствие ЭДТА, САЛ и НТА приводит к увеличению  $i_{\text{k}}$ , а добавки ПАР — к его уменьшению.

Активирующее действие лигандов обусловлено образованием комплексов Ti(IV), которые реагируют с перекисью водорода быстрее, чем аквапоны  $\text{TiO}^{2+}$  [40]. Каталитическая активность лигандов увеличивается в следующем порядке: САЛ < НТА < ЭДТА, что объясняется увеличением прочности образующихся комплексов. Другие металлы подгруппы титана (цирконий [56] и гафний [61]) катализируют восстановление  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; легкость восстановления увеличивается в ряду  $\text{Ti} < \text{Hf} < \text{Zr}$ . Как и в случае титана [40], каталитический ток лимитируется скоростью образования промежуточного комплекса между цирконием [56] или гафинием [61] и перекисью водорода. Величина  $i_{\text{k}}$  в растворах Zr(IV) и Hf(IV) имеет максимальную величину (при pH 2,0 и 2,6) в условиях максимального выхода наиболее активных ионов циркония или гафния [73].

Металлы подгруппы ванадия (V, Nb, Ta) легко гидролизуются [34] и склонны к образованию многих перекисных комплексных соединений [74], имеющих различную каталитическую активность. Каталитические токи указанных элементов лимитируются скоростью образования перекисного соединения. В состав перекисных соединений ванадия(V) вхо-

дит от одной до четырех молекул  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{O}_2^{2-})$  [75]. Каталитические волны V, Nb, Ta имеют форму пика и наблюдаются при менее отрицательных потенциалах, чем волны металлов и некатализитического восстановления  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; величина  $E_{1/2}$  зависит от pH. Как и следовало ожидать, наблюдается сложная зависимость  $i_{\text{к}}$  от pH; каталитический ток имеет максимальную величину при следующих значениях pH:

Элемент	V(V)	Nb(V)	Ta(V)
pH	5,0	5,2	6,2

Такое поведение  $i_{\text{к}}$  для V(V) авторы [42] связывают с наличием его полимерных форм, проявляющих различную активность, а для Nb(V) и Ta(V) — с изменением их состава перекисных соединений [56]. Так как в работе [42] концентрация ванадия(V) была очень малой ( $8 \cdot 10^{-8} M$ ), то наличие максимума на кривой зависимости  $i_{\text{к}}$  от pH обусловлено вероятнее всего присутствием различных его гидролизованных мономерных форм, а не наличием в растворе полимерных форм. В присутствии щавелевой кислоты электродный процесс Nb(V) [58] и Ta(V) [62, 63] лимитируется образованием перекисного соединения состава  $[\text{HMO}_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_4]$ , восстанавливающегося с участием двух электронов до  $\text{HMO}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4$  (где M=Nb или Ta).

Наибольший интерес для изучения каталитических токов субстратов в присутствии элементов подгруппы хрома (Cr, Mo, W, U) представляют системы Cr(III)/Cr(II), Mo(VI)/Mo(V), Mo(V)/Mo(III), W(VI)/W(V) и U(IV)/U(III), обладающие восстановительными свойствами. Каталитические токи  $\text{H}_2\text{O}_2$  известны только для систем Mo(VI)— $\text{H}_2\text{O}_2$  [45, 59] и W(VI)— $\text{H}_2\text{O}_2$  [45]. Образование в растворах мономерных и полимерных форм Mo(VI) [31, 33, 76, 77] и W(VI) [31, 33, 78], а также ряда перекисных [76, 78, 79] и комплексных соединений различного состава обуславливают сложный ход зависимостей  $i_{\text{к}}$  от величины pH и концентрации катализатора. На основании этих представлений объясняется наличие максимума на кривой  $i_{\text{к}}—\text{pH}$  [45], зависимость его положения и интенсивности от природы буферного раствора [45], наличие максимума на кривой  $i_{\text{к}}—c_{\text{буф}}$  для фосфатного буферного раствора с pH 4,0 [59], а также уменьшение величины  $i_{\text{к}}$  при переходе от растворов  $\text{HClO}_4$  к растворам  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [45]. С этих же позиций объясняется уменьшение  $i_{\text{к}}$  в фосфатном буферном растворе с pH 4,9 [45] при переходе от ванадия к вольфраму.

Лимитирующей стадией является образование перекисного соединения, которое восстанавливается с участием двух электронов. Попытка [45] объяснить зависимость величины  $i_{\text{к}}$  от pH наличием различных полимерных форм, реагирующих с  $\text{H}_2\text{O}_2$  с неодинаковой скоростью, является, по нашему мнению, некорректной, так как концентрация Mo(VI) была настолько низкой ( $3,2 \cdot 10^{-6} M$ ), что Mo(VI) присутствует только в мономерной форме [33, 76]. Поэтому зависимость  $i_{\text{к}}$  от pH связана с наличием различных гидролизованных мономерных его форм, взаимодействующих с  $\text{H}_2\text{O}_2$  с различной скоростью.

Из подгруппы марганца (Mn, Te, Re) только для Te наблюдается каталитическая полярографическая волна восстановления  $\text{H}_2\text{O}_2$  [80]. Считается, что в гомогенной каталитической реакции  $\text{H}_2\text{O}_2$  окисляет образующийся Te(V) до Te(VII).

Металлы подгруппы платины (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) характеризуются высоким окислительным потенциалом, чрезвычайно высокой способностью к гидролизу и комплексообразованию [31, 79, 81—84], что осложняет наблюдение каталитических токов  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Рутений(VII) является более сильным окислителем, чем Os(VIII) [85], поэтому RuO<sub>4</sub> в отличие от OsO<sub>4</sub> не может обуславливать каталитические волны  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Аква- и гидроксокомплексы некоторых металлов группы платины, например Rh(II) и Ru(IV) [84, с. 99], проявляют чрезвычайную инертность к процессам замещения молекул воды во внутренней сфере иона на другие лиганды, чем, вероятно, и обусловлена немногочисленность

примеров каталитических токов в системах платиновый металл — окислитель; известны лишь два таких примера: Os(VIII) — H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [65, 86] и Ru(III) — NH<sub>2</sub>OH [87].

Каталитическая волна H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в растворах осмия(VIII) [65, 86] наблюдается в положительной области потенциалов; с ростом  $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$  величина  $i_{\text{k}}$  проходит через максимум. Электродный процесс определяется скоростью реакции окисления Os(VI) до Os(VIII) [65]. В небуферных растворах этот процесс лимитируется, возможно, образованием перекисного соединения состава OsO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [86].

Металлы подгруппы меди (Cu, Ag и Au) обладают большой склонностью к комплексообразованию. Соединения Ag(II), Ag(III) и Au(III) каталитической активности по отношению к реакции электрохимического восстановления H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> не проявляют, что объясняется их большой окисляющей способностью. Высокая скорость реакции обмена молекул воды в первой координационной сфере ( $k=8 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ ) аквакомплексов Cu(II) [35, с. 138] благоприятствует возникновению каталитических токов субстрата. Каталитическая волна в системе Cu(II) — H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [54] при pH < 7 расположена в области потенциалов первой одноЗлектронной волны восстановления меди(II) и описывается уравнением Коутенского [10]. Лимитирующей стадией является окисление Cu(I) перекисью водорода с образованием исходного деполяризатора и радикала OH<sup>·</sup>; OH<sup>·</sup> расходуется на окисление Cu(I) и Cl<sup>-</sup>.

В нейтральных небуферных хлоридных средах каталитическая волна охватывает обе волны восстановления Cu(II) [54], что, вероятно, связано с изменением состава приэлектродного слоя вследствие протекания окисления Cu(I). В этих условиях не исключена и возможность окисления образующейся металлической меди.

В ацетатной среде [55] каталитическая волна, имеющая форму максимума, возникает при более положительных (на 0,1 В) потенциалах, чем волна восстановления меди (pH 4,6), а в присутствии  $\alpha,\alpha'$ -дипиридила каталитическая волна совпадает с волной восстановления меди. Для описания каталитических токов в изученных системах [55] предложена (но не обоснована экспериментально) координационная схема.

Каталитический ток восстановления H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> наблюдается в растворах солей меди также и при анодных процессах. Найдено [87], что на месте анодного пика растворения амальгамы меди (при  $E = -0,18$  В) в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> или O<sub>2</sub> наблюдается максимум катодного тока. Это связано с тем, что каталитический ток восстановления H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> значительно (в 10—15 раз) больше анодного тока растворения меди. Каталитический ток восстановления обусловлен окислением образующейся Cu(I) до Cu(II), которая при потенциалах растворения амальгамы восстанавливается до Cu(I). Аналогичная картина наблюдается и для свинца [87—89], единственного представителя непереходных элементов, катализирующих восстановление H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. В электродный процесс возникновения каталитического тока входит реакция окисления перекисью водорода Pb(II), образующегося на электроде, до Pb(IV), который восстанавливается электрохимически до Pb(II) [87]. Каталитический ток H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> наблюдается также при восстановлении кислорода на платиновом [90] и золотом [91] микроэлектродах. Экзальтация предельного тока объясняется регенерацией кислорода по реакции окисления супероксид-иона перекисью водорода.

Таким образом, для многих систем возникновение  $i_{\text{k}}$  обусловлено образованием перекисных соединений (Ti, V, Mo, W, Nb, Hf, Zr, Ta), восстанавливающихся при менее отрицательных потенциалах, чем металл в высшей степени окисления. Лимитирующей является стадия образования перекисного соединения (комплекса). В ряде систем, включающих Cu, Pb, перекись водорода восстанавливается ионом металла-катализатора.

Каталитические токи H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> позволяют обнаруживать очень низкие концентрации катализаторов (от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $1 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ ) и находят широкое применение при определении ванадия [42], железа [45, 47, 50], меди

[55, 87], циркония [56], ниобия [57, 58], молибдена в почвах [59] и гранитах [60], гафния [61], tantalа [57, 62], вольфрама [42] и осмия [65, 86], технеция [79]. С высокой чувствительностью (до  $1 \cdot 10^{-6} M$ ) определяют молибден [92] и титан [41] (с применением графитового электрода); медь [87], свинец [87, 89] (в сочетании с методом амальгамной полярографии); кислород (с применением вращающегося платинового [90] или золотого [91] микроэлектродов). Каталитические токи  $H_2O_2$  с успехом использовались и для изучения комплексообразования tantalа со щавелевой кислотой [62] и вольфрама(VI) со щавелевой, фосфорной и мышьяковой кислотами [64].

## 2. Каталитические токи гидроксиламина

Окислительные свойства гидроксиламина [93, 94] также были использованы для получения его каталитических токов восстановления. Первый ряд переходных элементов представлен системами: Ti(IV) —  $NH_2OH$  —  $H_2C_2O_4$  [95]; Ti(IV) —  $NX_2OH$  (где X = H, D) [96, 97]; V(V) —  $NH_2OH$  [98]; Fe(III) —  $NH_2OH$  —  $N(CH_2CH_2OH)_3$ , [99]; Ni(II) —  $NH_2OH$  — CN [100]; Ni(II) —  $NH_2(CH_2)_2NH_2$  — CN [100]; второй ряд — системами: Nb(V) —  $NH_2OH$  [101, 102]; Ru(III) —  $NH_2OH$  [103]; для третьего ряда в литературе имеются данные только для вольфрама: W(VI) —  $NH_2OH$  [104]; W(VI) —  $NH_2OH$  — L, где L — аскорбиновая, салициловая кислоты, пиракатехин [105—107] и др. В случае титансодержащих систем каталитический ток лимитируется скоростью окисления ионов Ti(III) гидроксиламином с образованием Ti(IV) и радикала  $NH_2^\cdot$  и описывается теорией Коутецкого [10]. Доказательством этого служит совпадение значений констант скорости реакции окисления полученных химическим и полярографическим методами. Константа скорости окисления имела следующие значения: 42,0 [95], 41,3 [96], 42 [108], 32,0 [109], 43,4 л/моль с [110]. В пользу принятой схемы свидетельствуют также данные по синтезу  $\alpha$ -аминоянтарной кислоты из малениновой в условиях электрохимического генерирования радикалов  $NH_2^\cdot$  [111].

Каталитическое восстановление гидроксиламина в присутствии ванадия(V) в растворах с pH 1—5 представлено волной, расположенной на  $\sim 0,3$  В отрицательнее, чем значение  $E_{1/2}$  волн V(V) — V(IV) [98]. По мнению авторов работы [98], замедленной стадией процесса является образование комплекса между полимерным ванадием(V) и  $NH_3^+OH$ ; затем комплекс  $V(V)_n \cdot NH_3^+OH$  восстанавливается до V(V)<sub>n</sub> и  $NH_2^\cdot$ . С этим трудно согласиться, так как при потенциалах каталитической волны концентрация на электроде не связанного в комплекс V(V) равна нулю, и поэтому схема с участием V(V) вообще невозможна. По нашему мнению, регенерация деполяризатора обусловлена окислением образующегося V(IV) гидроксиламином. Введение в раствор ЭДТА и 1,2-трансдиаминциклогексантетраакетата уменьшает величину  $i_k$  вследствие образования каталитически неактивных комплексов.

В присутствии второго представителя подгруппы ванадия — ниобия каталитические волны гидроксиламина наблюдаются в солянокислых средах с большой концентрацией HCl [101, 102], в которых катализатор находится преимущественно в мономерной форме, проявляющей более высокую каталитическую активность, чем полимерные и коллоидные частицы. Возникновение каталитического тока авторы [101] объясняют на основе координационного механизма, в котором лимитирующей стадией является образование промежуточного комплекса  $Nb(IV) \cdot NH_3^+OH$ , восстанавливающегося до Nb(IV) и  $NH_4^+$ ; доказательства восстановления комплекса Nb(IV) ·  $NH_3^+OH$  не приводятся.

Каталитический ток гидроксиламина в системе Fe(III) —  $NH_2OH$  —  $N(CH_2CH_2OH)$  при потенциале окисления Fe(II) ( $-1,05$  В отн. н. к. э.) изучен в 0,01—4,00 M NaOH [99]. Лимитирующей стадией является окислительно-восстановительное взаимодействие Fe(II) с  $NH_2OH$ . Доказательством справедливости принятой схемы является совпадение констант скоростей реакции, полученных химическим и полярографическим

**Константы скорости реакций окисления с участием субстратов, рассчитанные из их катализитических полярографических токов в присутствии различных катализаторов и лигандов при 20—25° С**

Катализитическая система	Условия проведения реакции	$k_{\text{общ}}^*$ , л/моль·с	Ссылки
Fe(III)—H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	77,8	[46]
Fe(II)—H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60	[45, 46]
Fe(III)—H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,0165 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	69	[49]
Fe(III)—H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,26 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	54	[49]
Fe(II)—H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *	0,005—2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	59,0±5,5	[69]
Fe(III)—комплексон(IV)—H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH 2—5	10 <sup>3</sup>	[53]
Fe(III)—H <sub>2</sub> Citr—H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH 9	10 <sup>3</sup>	[53]
Fe(III)—(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> —H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH 5	10 <sup>3</sup>	[53]
Fe(III)—ПГ—H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH 7,6	10 <sup>5</sup>	[53]
Fe(III)—ПК—H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH 9	10 <sup>4</sup>	[53]
Fe(III)—АК—H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH 9	10 <sup>3</sup>	[53]
Fe(III)—САЛ—H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH 10,7	(48,00±1,55) · 10 <sup>2</sup>	[40]
Fe(III)—ЭДТА—H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH 2—5	10 <sup>4</sup>	[70]
Fe(III)—гемин—H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH 8—12	10 <sup>8</sup> —10 <sup>9</sup>	[44]
Fe(III)—катализаза—H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH 1—7	10 <sup>7</sup>	[44]
Fe(III)—БСЭД—H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH 10	10 <sup>7</sup>	[44]
Fe(III)—БСЭД—H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH 6—11	10 <sup>6</sup> —10 <sup>8</sup>	[53]
Fe(III)—ТЭА—H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH 14	10 <sup>6</sup>	[44]
Fe(III)—ТЭА—H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH 7—12	10 <sup>5</sup> —10 <sup>6</sup>	[53]
Ti(IV)—H <sub>2</sub> O—H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH 3,6	53	[40]
Ti(IV)—ЭДТА—H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH 3,6	(6±2) · 10 <sup>3</sup>	[40]
Ti(IV)—НТА—H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH 3,6	(2±1) · 10 <sup>3</sup>	[40]
Ti(IV)—САЛ—H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH 3,6	(3±2) · 10 <sup>2</sup>	[40]
Cu(II)—HCl—H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,1—1 M HCl	49	[54]
Cu(I)—HCl—H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *	0,1—1 M HCl	58	[54]
Cu(II)—dipy—H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH 4,6	4,6 · 10 <sup>4</sup>	[55]
Ti(IV)—H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> —ГА	0,2 M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	42	[95]
Ti(IV)—H <sub>2</sub> O—ГА	0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	41,3±1,5	[96]
Fe(III)—ТЭА—ГА	1 N NaOH	205±25	[97]
Fe(III)—ТЭА—ГА	0,1 N NaOH	595	[99]
Fe(III)—ТЭА—ГА	1 N NaOH	198±8	[99]
Nb(V)—HCl—ГА	4 M HCl	1	[101]
Nb(V)—HCl—ГА	8 M HCl	45	[101]
Nb(V)—HCl—ГА	11 M HCl	100	[101]
Ru(III)—(буфер Бриттона-Робинсона)—ГА	pH 6,7	3 · 10 <sup>3</sup>	[103]
W(VI)—АК (первая волна)—ГА	pH 2,0	4,25 · 10 <sup>2</sup>	[105]
W(VI)—АК (вторая волна)—ГА	pH 2,0	9,3 · 10 <sup>3</sup>	[105]
W(VI)—СК—ГА (первая волна)	pH 2,0	2,1 · 10 <sup>2</sup>	[105]
W(VI)—ПК—ГА (первая волна)	pH 2,0	4,6 · 10 <sup>2</sup>	[106]
W(VI)—ПК (вторая волна)—ГА	pH 2,0	1 · 10 <sup>4</sup>	[106]
Ti(IV)—H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> —KClO <sub>3</sub> **	0,4 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,25 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,5 · 10 <sup>4</sup>	[114]
Ti(IV)—H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> —KClO <sub>3</sub> **	0,2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,3 · 10 <sup>4</sup>	[115]
Ti(IV)—H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> —KClO <sub>3</sub> **	0,4 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,6 · 10 <sup>4</sup>	[116]
Ti(IV)—H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> —KClO <sub>3</sub> **	0,2 M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,34 · 10 <sup>4</sup>	[117]
Ti(IV)—H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> —KClO <sub>3</sub> **	0,2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,11 · 10 <sup>4</sup>	[118]
Ti(IV)—H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> —KClO <sub>3</sub> **	0,2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,35 · 10 <sup>4</sup>	[118]
Ti(IV)—H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> —KClO <sub>3</sub> **	0,2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,48 · 10 <sup>4</sup>	[119]
Ti(IV)—H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> —KClO <sub>3</sub> **	0,2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,34 · 10 <sup>3</sup>	[120]
Ti(IV)—H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> —KClO <sub>3</sub> **	0,4 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,68 · 10 <sup>4</sup>	[122]
Ti(IV)—H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> —KClO <sub>3</sub> **	0,2 M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,2 · 10 <sup>4</sup>	[122]
Ti(IV)—KClO <sub>3</sub> **	0,2 M HClO <sub>4</sub>	1,1 · 10 <sup>5</sup>	[126]
Ti(IV)—NaSCN—KClO <sub>3</sub> **	0,2 M HClO <sub>4</sub>	2,2 · 10 <sup>9</sup>	[126]

ТАБЛИЦА (ОХОНИИЕ)

Каталитическая система	Условия проведения реакции	$k_{\text{общ}}$ , л/моль·с	Ссылки
Ti (IV)—KClO <sub>3</sub>	0,1 M HClO <sub>4</sub>	$6 \cdot 10^4$	[130, 132]
Ti (IV)—H <sub>2</sub> Triox—KClO <sub>3</sub>	0,1 M HClO <sub>4</sub>	$6,9 \cdot 10^4$	[130, 132]
Ti (IV)—H <sub>3</sub> Citr—KClO <sub>3</sub>	0,1 M HClO <sub>4</sub>	$1,4 \cdot 10^4$	[130, 132]
Ti (IV)—H <sub>2</sub> Malic—KClO <sub>3</sub>	0,1 M HClO <sub>4</sub>	$1,3 \cdot 10^4$	[130, 132]
Ti (IV)—Tartr—KClO <sub>3</sub>	0,1 M HClO <sub>4</sub>	$1,4 \cdot 10^4$	[130, 132]
Ti (IV)—H <sub>2</sub> Malonic—KClO <sub>3</sub>	0,1 M HClO <sub>4</sub>	$0,57 \cdot 10^4$	[130, 132]
Ti (IV)—H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> —KClO <sub>3</sub>	0,1 M HClO <sub>4</sub>	$2 \cdot 10^4$	[130, 132]
Ti (IV)—ПК—KClO <sub>3</sub>	0,1 M HClO <sub>4</sub>	$5,2 \cdot 10^4$	[132]
Ti (IV)—H Mandelic—KClO <sub>3</sub>	0,1 M HClO <sub>4</sub>	$11 \cdot 10^4$	[132]
Ti (IV)—ОДФПК—KClO <sub>3</sub> <sup>**</sup>	pH 1,6	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^4$	[135]
Ti (IV)—ЭДТА—KBrO <sub>3</sub>	pH 3,3	$6,7 \cdot 10^4$	[133]
Ti (IV)—ОДФПК—KBrO <sub>3</sub> <sup>**</sup>	pH 2,6	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^4$	[135]
Mo (VI)—KClO <sub>3</sub>	0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1,5 \cdot 10^3$	[139]
Mo (VI)—KClO <sub>3</sub>	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1,3 \cdot 10^3$	[139]
Mo (VI)—H <sub>3</sub> Citr—KClO <sub>3</sub>	pH 1,1	$1,25 \cdot 10^3$	[144]
Mo (VI)—H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> —KClO <sub>3</sub>	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$(7,2 \pm 0,8) \cdot 10^4$	[145]
Mo (VI)—H <sub>2</sub> G'lucar—KClO <sub>3</sub>	pH 1,1	$7,6 \cdot 10^6$	[147]
Mo (VI)—HGI—KClO <sub>3</sub>	pH 1,7	$1,5 \cdot 10^5$	[148]
Mo (VI)—ПК—KClO <sub>3</sub>	pH 1,7	$8,9 \cdot 10^6$	[149]
Mo (VI)—H <sub>2</sub> Tartron—KClO <sub>3</sub>	pH 1,7	$(2,0 \pm 0,5) \cdot 10^6$	[153]
Mo (VI)—H <sub>2</sub> Malic—KClO <sub>3</sub>	pH 1,7	$1,3 \cdot 10^6$	[130]
Mo (VI)—H <sub>2</sub> Tartr—KClO <sub>3</sub>	pH 1,7	$8 \cdot 10^5$	[130]
Mo (VI)—KClO <sub>3</sub> —H <sub>2</sub> —Triox	pH 1,7	$7 \cdot 10^6$	[130]
Mo (VI)—KClO <sub>3</sub> —H Mandelic	pH 1,7	$2,2 \cdot 10^8$	[130]
Mo (VI)—NaClO <sub>4</sub>	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30	[138]
Mo (VI)—NaClO <sub>4</sub>	0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	34	[139]
Se (IV)—BrO <sub>3</sub> <sup>***</sup>	pH 3,6	$(4,6 \pm 2,9) \cdot 10^5$	[168]
W (VI)—ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	12 M HClO <sub>4</sub>	$1,35 \cdot 10^3$	[181]
Цистин—IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> <sup>****</sup>	pH 9,46	$(1,83 \pm 0,12) \cdot 10^4$	[184]
Цистин—IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> <sup>*****</sup>	pH 9,46	$(8,8 \pm 1,6) \cdot 10^4$	[184]
Mo (VI)—NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$2,5 \cdot 10^2$	[139]
Mo (VI)—NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$2,3 \cdot 10^2$	[139]
Cr (III)—NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	pH 5,0 при 0°C	35	[202]
U (IV)—NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	pH 6	$7,9 \cdot 10^6$	[197]
Cu (II)—S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	1 M KCl	$1,4 \cdot 10^3$	[206]
V (III)—V (IV)—H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH 2	19	[209]
Y (III)—бензофенон	0,1 M (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> в ДМФА	$(4,6 \pm 0,2) \cdot 10^3$	[27]
Y (III)—бензальдегид	0,1 M (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> в ДМФА	$(4,1 \pm 0,1) \cdot 10^3$	[27]
Y (III)—кротоновый альдегид	0,1 M (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> в ДМФА	$(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^3$	[27]

\* Коэффициенты скорости окисления перекисью водорода определены химическим методом.

\*\* Стехиометрический коэффициент реакции окисления равен 5,5.

\*\*\* Стехиометрический коэффициент реакции окисления равен 6.

\*\*\*\* Стехиометрический коэффициент реакции окисления равен 3.

\*\*\*\*\* Стехиометрический коэффициент реакции окисления равен 8. Для расчета константы скорости реакции окисления необходимо величину  $k_{\text{общ}}$  разделить на соответствующий стехиометрический коэффициент реакции окисления.

Обозначения: H<sub>3</sub> Citr — лимонная кислота; ЭДТА — этилендиаминететрауксусная кислота; ПГ — пирогаллол; ПК — пирокатехин; АК — аскорбовая кислота; БСЭД — бис-салцилальдегид-диамин; ТЭА — триэтанодамин; ИТА — интраплацетат; САЛ — сульфосалициловая кислота; циро —  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дигидриодил; ГЛ — гидроксиламин; СК — салициловая, H<sub>2</sub> Triox — триноксиутаровая, H<sub>2</sub> Malic — яблочная, H<sub>2</sub> Tartr — винная, H<sub>2</sub> Malonic — молочная, H<sub>2</sub> G'lucar — сахарная, HGI — гликолевая, H<sub>2</sub> Tartron — тартровая, H Mandelic — мандаральная, ОДФПК —  $\alpha$ -окси- $\alpha$ -дибутилфосфоноксидопропионовая кислота.

методами: при  $25^{\circ}\text{C}$  в 1 M NaOH они соответственно равны  $205 \pm 25$  [97] и  $198 \pm 8$  л/моль·с [99].

Каталитический ток гидроксиламина в системе Ni—CN— $\text{NH}_2\text{OH}$  [100] в нейтральных и щелочных средах объясняется участием Ni(I) и Ni(0). Величина  $i_{\text{k}}$  максимальна при pH 8,5—9,5. В этих условиях в системе содержится заметное количество гидролизованной формы  $\text{NiOH}^+$  ( $\text{p}K_1 = 9—9,5$  [33]). Поэтому, по нашему мнению, не исключено участие и указанной формы в реакциях, обусловливающих каталитический ток. При замене гидроксиламина на этилендиамин также наблюдается каталитический ток, но меньшей величины [100]. Таким образом, комплексы, включающие элементы с конфигурацией  $d^8$ , которые в соответствии с теорией кристаллического поля довольно инертны в реакции лигандного обмена [35], при введении одного или даже двух электронов проявляют достаточно высокую реакционную способность. Из элементов группы платины только в присутствии рутения(III) наблюдается каталитический ток гидроксиламина [103], который обусловлен окислением образующегося Ru(II) гидроксиламином и описывается теорией Коутецкого; константа скорости лимитирующей стадии этого процесса равна  $3 \cdot 10^3$  л/моль·с. Так как аква-комплексы Ru(II) инертны [31, с. 42], то наблюдаемая их реакционная активность, вероятно, связана с образованием смешанного комплексного соединения.

Отличительной особенностью вольфрама, единственного представителя третьего ряда переходных элементов, является наличие на полярограммах изученных систем двух каталитических волн гидроксиламина и каталитической волны ионов водорода [104—107]; возникновение каталитических волн гидроксиламина авторы объясняют на основе координационного механизма. Лимитирующей стадией для первой каталитической волны является переход промежуточного комплекса  $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{NH}_2\text{OH}$  вольфрама(V) в активированный комплекс  $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{NH}_3\text{O}^-$ , а для второй каталитической волны — стадия перехода промежуточного комплекса  $\text{HWO} \cdot \text{L} \cdot \text{NH}_3\text{OH}^+$  вольфрама(III) в активированный комплекс  $\text{HWOL} \cdot \text{NH}_3\text{O}$  [105, 106]. Для определения заряда частиц, участвующих в лимитирующей стадии, использовали зависимость скорости реакции (величины  $i_{\text{k}}$ ) от ионной силы [112]. Авторы работ [105, 106] не приводят прямых доказательств восстановления указанных частиц. Не исключено, что наблюдаемая сложная картина может быть связана с присутствием в растворе полимерных форм вольфрама, так как при изученных концентрациях ( $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л) значительная его доля находится в полимерной форме [78]. На это косвенно указывает и уменьшение числа каталитических волн с понижением концентрации W(VI) [105, 106].

Комплексообразование значительно влияет на активность катализатора в восстановительных процессах, которая также зависит и от природы окислителя. Так, активность аква-комплексов Fe(II) и Ti(III) при восстановлении  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{NH}_2\text{OH}$  сравнима, а триэтаноламиновые комплексы Fe(II) на три-четыре порядка активнее комплексов Ti(III) (таблица).

Каталитические волны гидроксиламина в аналитической практике в основном используются для анализа модельных растворов ниобия [101, 102], рутения [103], вольфрама [104, 106], а также полярографически неактивных ионов  $\text{CN}^-$  [100].

### 3. Каталитические токи хлорат- и бромат-ионов

Реакции окисления хлоратами, броматами, иодатами, перхлоратами и периодатами катализируются элементами с переменной валентностью (молибденом, осмием и др.) [113, с. 97, 607], что может привести к возникновению каталитического тока указанных окислителей в присутствии переходных элементов. В литературе описаны каталитические токи  $\text{ClO}_3^-$  и  $\text{BrO}_3^-$  с участием первого ряда переходных элементов, т. е. в системах:  $\text{Ti(IV)} - \text{ClO}_3^- - \text{L}$  [114—132],  $\text{Ti(IV)} - \text{BrO}_3^- - \text{L}$  [133—135],  $\text{V(V)} - \text{BrO}_3^- - \text{L}$  [136],  $\text{Fe(III)} - \text{ClO}_3^- - \text{L}$  [137],  $\text{Fe(III)} - \text{BrO}_3^-$  [138];

второго ряда: Mo(VI) — ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> — L [23, 139—164], Mo(VI) — BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> — L [165, 166] и третьего ряда: W(VI) — ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> — L [167]. Кроме того описана система и с участием непереходного элемента H<sub>2</sub>ScO<sub>3</sub> — ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> — L [168, 169].

Впервые катализитические токи ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> в системе Ti(IV) — ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> — H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> — H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> исследованы в [114]. Установлено, что в реакции восстановления ионов ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> участвует 5,5 молекул комплексов Ti(III). Константа окисления оказалась равной 1 · 10<sup>4</sup> л/моль · с; эта величина была подтверждена многими исследователями [115—124].

Вследствие того что константы скорости окисления хлоратом Ti(III) в HClO<sub>4</sub> и оксалатного комплекса Ti(III) в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> практически равны между собой (таблица), в реакции окисления, обусловливающей каталитический полярографический ток ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, участвуют аква-ионы Ti(III) [126].

В избытке щавелевой (H<sub>2</sub>Ox), лимонной (H<sub>2</sub>Citr), винной (H<sub>2</sub>Tart) кислот, ЭДТА и ионов CNS<sup>-</sup> титан(IV) восстанавливается за одну обратимую одноэлектронную волну при меньших отрицательных значениях потенциалов, чем в отсутствие перечисленных лигандов [39]. При малых концентрациях лигандов наблюдается предволна восстановления Ti(IV) (катализ лигандом). В присутствии KClO<sub>3</sub> увеличивается высота и волны аква-иона, и предволны [124—126]. Другие кислоты: дикарбоновая — малоновая (H<sub>2</sub>Malonic) и оксикарбоновые — яблочная, триоксиглутаровая (H<sub>2</sub>Triox), глюкаровая (*d*-сахарная), также проявляют каталитическую активность (катализ лигандом). В системах Ti(IV) — KClO<sub>3</sub> — L каталитический ток ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> накладывается на волну восстановления Ti(IV) → Ti(III) [127—132]. Величина  $i_{\kappa}$  максимальна при pH = 1—1,1, что объясняется участием частиц Ti(OH)<sup>3+</sup> [127]. При увеличении концентрации KClO<sub>3</sub> величина  $i_{\kappa}$  возрастает и достигает постоянного значения, а с ростом содержания лиганда проходит через максимум [124—125, 127, 128]. Каталитические волны в растворах Ti(IV) имеют обычную форму с хорошо выраженной площадкой предельного тока и описываются теорией Коутецкого [10].

Лимитирующими стадиями процессов являются окисление Ti(OH)<sup>3+</sup> [125—127, 130, 132] или его комплекса [128] хлорат-ионами. В случае малых концентраций лиганда, когда наблюдается предволна, в схемы возникновения каталитического тока входит окисление как аква-, так и комплексного иона титана(III) [124, 126], в котором изученные органические лиганды находятся в виде незаряженных частиц [125, 132]. Изученные лиганды (таблица) по возрастанию влияния на каталитический ток ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> в системе Ti(IV) — ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> — L можно расположить в ряд: H<sub>2</sub>Malonic < H<sub>2</sub>Malic < H<sub>2</sub>Tart < H<sub>2</sub>Citr < ОДФПК < H<sub>2</sub>Ox < Ph < H<sub>2</sub>O < < H<sub>2</sub>Triox < H Mandelic << CNS<sup>-</sup>. Значительное увеличение (на ~4 порядка) скорости окисления Ti(III)L при переходе от органического к неорганическому лиганду (CNS<sup>-</sup>), вероятно, связано с протеканием более быстрой реакции образования комплекса Ti(CNS)<sup>2+</sup> [126].

В системе Ti(IV) — KBrO<sub>3</sub> — ЭДТА величина  $i_{\kappa}$  уменьшается с ростом pH, а при pH ≥ 3 достигает постоянного значения, не зависящего от кислотности раствора [133].

Цирконий, как представитель титановой подгруппы, не дает каталитической волны BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> в присутствии ЭДТА [133].

В ацетатном буферном растворе с pH 5,0 на полярограмме ванадия(V) наблюдается каталитическая волна BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> с острым максимумом при E = 0 В [136], которая практически не изменяется при введении в раствор 0,05 M оксима резацетофенона (2,4-дигидроацетофенонооксима), образующего с V(V) комплексное соединение. Появлением этой волны, вероятно, связано с протеканием реакции окисления ионами BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> образующегося V(IV) до V(V), так как она расположена при потенциалах волны восстановления V(V) → V(IV). Каталитические точки ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> и BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> в системе Fe(III) — KCl [137, 138] обусловлены взаимодействием ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> и BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> с коллоидной гидроокисью Fe(OH)<sub>2</sub>.

Большая серия работ [23, 139—164] посвящена изучению каталитических токов  $\text{ClO}_3^-$  в присутствии Mo(VI). Впервые каталитические токи хлората в присутствии Mo(VI) изучали авторы работы [139] при различных концентрациях серной кислоты ( $0,01$ — $2\text{ M}$ ), хлората натрия ( $0,2$ — $1,2\text{ M}$ ) и молибдена(VI). В слабокислых растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (до  $0,1\text{ M}$ ) в отсутствие хлората восстановлению Mo(VI) до Mo(V) соответствует одна волна, а восстановлению Mo(V) до Mo(III) — две волны. В сильнокислых растворах ( $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} > 1\text{ M}$ ), наоборот, восстановление Mo(VI) до Mo(V) характеризуется двумя волнами, а восстановление Mo(V) до Mo(III) одной, что объясняется восстановлением различных гидролизованных форм Mo(VI) и Mo(V) [140]. В присутствии хлората наблюдаются две каталитические волны, которые обусловлены восстановлением хлорат-ионов образующимися на электроде формами Mo(V) и Mo(III). Скорость окисления Mo(III) до Mo(V) хлоратом, рассчитанная по [141], не зависит от  $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ .

В присутствии органических соединений (яблочной, винной, триокси-глутаровой, миндальной [130], лимонной [144], глюкаровой [147], гликолевой [148], тартрановой [153], щавелевой [145] и малоновой [143] кислот и пирокатехина [149]) полярограмма Mo(VI) при  $\text{pH}\ 1,7$  в системе  $0,1\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,2\text{ M Na}_2\text{SO}_4$  состоит из двух или трех волн. Каталитическая волна в виде пика расположена при потенциалах первой [143, 144, 147, 149, 153] или второй [148] волн восстановления Mo(VI), а в растворах щавелевой кислоты наблюдаются две каталитические пикообразные волны, соответствующие процессам регенерации Mo(VI) и Mo(V). Во всех случаях значение  $i_k$  проходит через максимум с ростом концентрации лиганда и  $\text{pH}$  раствора ( $\text{pH}_{\max} \sim 0,9$ — $1,0$ ). В случае щавелевой кислоты высоты первой и второй каталитических волн максимальны при  $0,1$  и  $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ . С ростом  $c_{\text{KClO}_3}$  величина  $i_k$  во всех случаях увеличивается и достигает предельного значения. Зависимость  $i_k$  от кислотности среды и других параметров объясняется различной каталитической активностью гидролизованных форм молибдена [23, 145, 161]. Многие исследователи [143—145, 147—149, 151—153] считают, что лимитирующей стадией процесса возникновения каталитических токов является окисление комплексного соединения Mo(V) хлорат-ионом. Но в некоторых работах [130, 155] предлагается координационная схема, согласно которой образующийся комплекс  $\text{Mo(V) L} \cdot \text{ClO}_3^-$  восстанавливается на электроде.

В порядке возрастания каталитической активности изученные органические лиганды можно расположить в следующей последовательности (таблица):  $\text{H}_2\text{O} \ll \text{H}_3\text{Citr} < \text{HG!} < \text{H}_2\text{Tart} < \text{H}_2\text{Malic} < \text{H}_2\text{Tartron} < \text{H}_2\text{Triox} < \text{H}_2\text{Glucar} < \text{Ph} \ll \text{H Mandelic}$ . Детальное исследование [23, 161] каталитических токов в присутствии миндальной кислоты (наиболее активного и сорбирующегося на поверхности ртути лиганда) показало, что каталитические токи описываются схемой, в которой медленное окисление различных комплексов молибдена(V), включающих хлорат-ион, протекает на поверхности электрода, а не в приэлектродном слое, как следует из теории Коутецкого [10].

К выводу о том, что реакция, обусловливающая каталитический ток хлората, протекает на поверхности электрода, пришли также авторы работы [167] при изучении системы W(VI) —  $\text{ClO}_3^-$ , в которой два каталитических пика, наблюдавшихся в присутствии псевдовольфрамата, обусловлены окислением соответственно  $\text{HW}_6\text{O}_{20}^{3-}$  и  $\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{20}^{2-}$ ; метавольфрамат не проявляет каталитической активности.

Интересен случай совместного действия солей молибдена(VI) и вольфрама(VI) на каталитические токи  $\text{ClO}_3^-$ . Первый каталитический пик  $\text{ClO}_3^-$ , обусловленный участием молибдена(V), при внесении вольфрама(VI) в раствор значительно возрастает. Это объясняется заметным вкладом вольфрама(V) в каталитическую активность образующейся гетерополикислоты вольфрама(VI) и молибдена(VI) [162].

При переходе от титана к молибдену каталитическая активность заметно увеличивается (таблица). Электрохимическое восстановление

$\text{BrO}_3^-$  катализируется молибденом(VI) в ацетатном буферном растворе с pH 5,0. В присутствии гидразона резацетафенонизониазина каталитическая волна сдвигается к более положительным потенциалам и имеет форму пика с  $E_{\text{n}} = -0,7$  В [165]. Возникновение каталитического тока  $\text{BrO}_3^-$  авторы [165] не объясняют.

Для непереходного элемента селена каталитический ток  $\text{BrO}_3^-$  в растворе с pH 2,5—4,0 наблюдается при потенциалах второй волны селена. Он соответствует окислению  $\text{H}_2\text{Se}$  до  $\text{Se}(0)$  [168, 169] и подчиняется теории Коутецкого.

Каталитические токи хлората были использованы для определения ионов  $\text{ClO}_3^-$  [114, 129], примесей титана в трихлорсилане [121], в металлическом алюминии марки Al 74<sup>a</sup>, в сталях [127, 131, 160], в природных водах и почвенных растворах [133, 163], в горных породах [158], в почвах [159], в чистых растворах [147, 148, 153], в технической серной кислоте [164], а также в вольфраме [162]. Кроме того, каталитические токи  $\text{ClO}_3^-$  широко используются для определения полярографически неактивных пирогаллола, салициловой, сульфосалициловой кислот и пирокатехина [123, 125, 149], лимонной [124], глюкаровой [147], гликоловой [148], тартроновой [153] и миндальной [156] кислот. По уменьшению величины каталитического тока определяют изоамиловый спирт, агар-агар [148], твин-80 [153] и фенол [157]. Наибольшее распространение в качестве лиганда в аналитических целях получила миндальная кислота [158—160, 163, 164].

Каталитические токи бромата используются для высокочувствительного определения титана [133, 134, 135], ванадия [136] и молибдена [165] в растворах, в биологических объектах [166] и селена [168, 169].

#### 4. Каталитические токи перхлорат-иона

Перхлораты в кислой среде имеют меньший стандартный окислительно-восстановительный потенциал, чем хлораты, что является одной из причин их низкой реакционной способности при комнатной температуре. Поэтому каталитические токи перхлората наблюдаются только для катализаторов с высокой активностью, к которым относятся молибден и вольфрам. Каталитические токи  $\text{ClO}_4^-$  в присутствии титана(IV) не наблюдаются вследствие небольшой скорости окисления титана(III) ионами  $\text{ClO}_4^-$ , при 40° С значения  $k = 8,9 \cdot 10^{-2}$  л/моль·с [170].

В системе Mo(VI)— $\text{ClO}_4^-$  каталитический ток наблюдали многие исследователи [139, 171—180]. Впервые это явление было обнаружено [171] при полярографировании Mo(VI) в растворах  $\text{HClO}_4$ .

Комплексообразование Mo(VI) и W(VI) с хлорид-ионом [176, 181] и карбоновыми кислотами (винной, лимонной и щавелевой) [180] приводит к уменьшению  $i_{\text{n}}$ . Для описания каталитического тока предложено много схем, согласно которым ток обусловлен окислением Mo(IV) [174, 175] или восстановлением на электроде комплекса Mo(V)· $\text{ClO}_4^-$  [176]; эти схемы недостаточно доказаны. Наиболее правильной, по нашему мнению, является предложенная в работе [139] схема, согласно которой ток обусловлен окислением Mo(III) перхлорат-ионом. Каталитический ток в системе W(VI)— $\text{ClO}_4^-$  соответствует реакции окисления образующегося на электроде W(V) перхлоратом [181].

Как видно из таблицы, активность молибдена и вольфрама при каталитическом восстановлении ионов  $\text{ClO}_4^-$  примерно одинакова. Каталитические токи перхлората позволяют определять Mo(VI) до концентрации  $1 \cdot 10^{-6}$  М [172—175]; для повышения чувствительности метода растворы полярографируют при 40° С [177] или используют переменнотоковую полярографию [182].

Для аналитических целей каталитические токи перхлоратов использовали при определении примесей молибдена в железе и сталях [182], в  $\text{HClO}_4$  [170], в растениях [173], в горных породах [174, 175], в различных промышленных и биологических объектах [177] и почвах [183].

## 5. Каталитические токи иодат- и периодат-ионов

Каталитические токи иодат- и периодат-ионов наблюдаются в системах с серусодержащими органическими веществами, такими как цистин [184], дитиокарбаминат и ксантоценат [24]. Для  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  каталитические эффекты в этих органических системах не возникают. В системе цистин —  $\text{IO}_3^-$ ( $\text{IO}_4^-$ ) каталитическая волна совмещается с первой волной восстановления цистина и имеет форму пика, высота которого максимальна при pH 8,6—9,2. Величина  $i_{\text{k}}$  может быть значительно повышена путем предварительного концентрирования цистина на стационарном ртутном микроэлектроде или введения ионов аммония или магния, проявляющих свойства активатора [37].

Электродный процесс описывается теорией Коутецкого и включает в качестве лимитирующей стадии окисление цистеина до исходного деполяризатора [185]. Введение  $\text{IO}_3^-$  в растворы диэтилдитиокарбамата (ДТК) и этилксантогената (ЭКГ), дающие анодные полярографические волны, при pH=7—11 приводит к появлению катодной каталитической волны при потенциалах  $-0,5 \div -0,6$  В, которая заметно больше анодной волны и обладает свойствами поверхностных волн [24]. Каталитические токи  $\text{IO}_3^-$  и  $\text{IO}_4^-$  позволяют определять очень низкие концентрации серусодержащих соединений: при использовании предварительного концентрирования цистина на стационарном ртутном микроэлектроде возможно его определение до  $10^{-8} \div 10^{-6}$  M [184].

Каталитический ток галогенатов и пергалогенатов имеет тенденцию к увеличению с ростом номера *d*-орбиты переходного элемента (таблица). В случае катализа непереходными элементами и органическими веществами каталитический ток наблюдается только для бромата, иодата и периода. При этом скорости восстановления субстратов высоки и сравнимы со скоростями, характерными для систем  $\text{Ti(IV)} - \text{ClO}_3^-$ ( $\text{BrO}_3^-$ ) — органический лиганд.

## 6. Каталитические токи нитрат- и нитрит-ионов

Каталитические токи нитрат- и нитрит-ионов наблюдаются в системах  $\text{V(V)} - \text{NH}_4\text{Cl}$  [186],  $\text{V(V)} - \text{ЭДТА}$  [187],  $\text{Cr(III)} - \text{глицин}$  [188],  $\text{Cr(III)} - \text{ЭДТА}$  [189], молибдена(VI) [139, 177, 180, 190—195] и урана(VI) [21, 196—202] в различных средах. Во всех изученных системах каталитические токи описываются теорией Коутецкого [10], а лимитирующей является реакция окисления нитрат- или нитрит-ионом продукта восстановления деполяризатора. В случае элементов первого переходного ряда (ванадия и хрома) окисляется  $\text{V(II)}$  или  $\text{Cr(II)}$  до ванадия(IV) или хрома(III). Доказательством принятой схемы является совпадение констант скоростей реакции окисления  $\text{Cr(II)}$ , полученных химическим и полярографическим методами [189].

Продуктом восстановления  $\text{NO}_3^-$  ионами  $\text{Cr(II)}$  является  $\text{NH}_4^+$  [189]. Для систем  $\text{Mo(VI)} - \text{NO}_3^-$  каталитическая волна в кислых сульфатных [139, 186, 192], перхлоратных [177] и хлоридных [192] растворах расположена при потенциалах второй волны  $\text{Mo(V)} \rightarrow \text{Mo(III)}$  и обусловлена окислением  $\text{Mo(III)}$  до  $\text{Mo(V)}$ . Нитрит-ионы в отличие от нитрат-ионов участвуют в окислении образующегося  $\text{Mo(V)}$  до  $\text{Mo(VI)}$  [192].

Каталитический ток в системах  $\text{U(VI)} - \text{NO}_3^-$ ( $\text{NO}_2^-$ ) обусловлен окислением образующегося  $\text{U(III)}$  до  $\text{U(IV)}$  [21, 196—202], а продуктом восстановления  $\text{NO}_3^-$  является гидроксиламин [203]. На примере системы  $\text{U(VI)} - \text{NO}_3^-$  [21] установлено, что на скорость реакций, обуславливающих каталитические токи, оказывает заметное влияние разноименность зарядов реагирующих частиц: субстрат имеет отрицательный заряд, а катализатор — положительный. Скорость реакций восстановления  $\text{NO}_3^-$  или  $\text{NO}_2^-$  в изученных системах (см. таблицу) с ростом номера *d*- или *f*-орбиты увеличивается, что вероятно, обусловлено образованием лабильных систем, способных более легко отдавать электроны при взаимодействии с окислителем.

В аналитических целях катализитические токи нитратов используют для определения примесей молибдена в технических и биологических объектах [177], в сталях и реагентах [193], в индии высокой чистоты [194], в продуктах эпоксидирования пропилена [195], для определения урана в очень низких концентрациях до ( $1 \cdot 10^{-8} M$ ) [195—197, 202], следов урана в горных породах и необработанных фосфатах [201], а также для определения  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$  [198].

## 7. Катализитические токи персульфат-ионов

Персульфат-ион  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  восстанавливается до  $\text{SO}_4^{2-}$  при положительных потенциалах с участием двух электронов [39]. Тормозящее действие на его восстановление оказывает специфическая адсорбция анионов  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  [204] или образование труднорастворимой пленки иодида ртути [205]. Хлорид-ионы дают такой же эффект [206]. В системе  $\text{Cu(II)} - \text{S}_2\text{O}_8^{2-} - \text{KCl}$  [206] наблюдается катализитическая волна, совпадающая с первой волной восстановления меди(II). Она описывается теорией Коутецкого и определяется скоростью реакции окисления  $\text{Cu(I)}$  персульфат-ионами с образованием  $\text{Cu(II)}$  и радикала  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , который расходуется на окисление  $\text{Cu(I)}$  или восстанавливается на электроде. Интересные явления наблюдались [207, 208] при изучении катализитических токов в системе  $\text{Cu(II)} - \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  в  $0,1 M \text{NaClO}_4 + 0,01 M \text{HClO}_4$ . В присутствии  $\text{As(III)}$  на полярограмме возникает минимум при  $E=0,1$  В, глубина которого растет с увеличением концентрации  $\text{As(III)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , метанола, этанола, пропанола и уменьшается в присутствии ацетонитрила, аллилацетона и  $\text{Fe(III)}$  [207]. В растворах  $\text{NaN}_3$ , содержащих  $1 M$  этилендиамина, в присутствии  $\text{As(III)}$  также наблюдается минимум в области потенциала восстановления комплекса меди с ЭДТА (при  $E \approx -0,5$  В). Для объяснения полученных данных предложена схема, в которой образующиеся радикал-анионы сульфата расходуются на окисление не только  $\text{Cu(I)}$ , но и  $\text{As(III)}$  и других изученных частиц [207, 208].

## 8. Катализитические токи ванадия(IV)

В описанных случаях возникновения катализитических токов окислителя субстрат-окислитель восстанавливается на электроде при значительно более отрицательных потенциалах, чем катализатор. Однако имеются системы, в которых часть окислителя восстанавливается при потенциалах предельного тока волны катализатора, а продуктом восстановления окислителя является сам катализатор, например система  $\text{V(IV)} - \text{V(III)} - \text{V(II)} - \text{H}_2\text{SO}_4$  [209]. На полярограмме  $\text{V(III)}$  имеется хорошо выраженная диффузионная волна с  $E_{1/2} \approx -0,5$  В. При внесении  $\text{V(IV)}$  волна восстановления  $\text{V(III)}$  становится плохо выраженной, а  $i_{\text{пп}}$  при потенциалах, соответствующих плато диффузионного тока  $\text{V(III)}$ , превышает сумму  $i_d(\text{V(III)})$  и тока восстановления  $\text{V(IV)}$  при этом потенциале. Катализитический ток обусловлен окислением  $\text{V(II)}$  до  $\text{V(III)}$  ионами  $\text{V(IV)}$ . Данный процесс ускоряется с ростом pH в интервале 0—1,3, что обусловлено различной окисляющей способностью катионов  $\text{VO}_2^{2+}$  и  $\text{V(OH)} \cdot \text{HSO}_4^{2+}$ , преобладающих в данных условиях. Катализитические токи, осложненные восстановлением самого окислителя, наблюдаются также в системе  $\text{Mo(VI)} - \text{V(V)} - \text{ЭДТА}$  при  $\text{pH}=4 \div 6$  [210].

В смеси  $\text{Mo(VI)}$  и  $\text{V(V)}$  в присутствии ЭДТА трехэлектронная волна молибдена(VI) повышается, а вторая волна восстановления ванадия(V), соответствующая процессу  $\text{V(IV)} \rightarrow \text{V(III)}$ , исчезает, что объясняется участием в катализитической реакции окисления  $\text{Mo(III)}$  ионов  $\text{V(V)}$  [210]. Однако с этим трудно согласиться, так как потенциал восстановления комплекса  $\text{V(V)} \cdot \text{ЭДТА}$  до  $\text{V(IV)} \cdot \text{ЭДТА}$  на  $\sim 0,7 \div 0,8$  В положительнее потенциала восстановления молибдена(VI). Наиболее вероятно участие в качестве окислителя комплексов  $\text{V(IV)}$ . Катализитические токи  $\text{V(IV)}$ , наблюдающиеся в системе  $\text{U(VI)} - \text{V(IV)}$  [211], используются для определения малых концентраций урана.

## 9. Каталитические токи серной и некоторых карбоновых кислот

Предельные токи восстановления двуокиси серы, брома и иода на фоне концентрированной серной кислоты имеют каталитическую природу [212], что обусловлено окислением продуктов электрохимического восстановления этих деполяризаторов до их первоначального состояния под действием серной кислоты.

Из карбоновых кислот в качестве субстратов-окислителей известны щавелевая и глиоксиловая кислоты [213]. Щавелевая кислота восстанавливается на ртутном капельном электроде до глиоксиловой кислоты [214]. В присутствии урана(VI) восстановление протекает при более положительных потенциалах с образованием гликолевой кислоты [213]. При этом каталитическая волна щавелевой кислоты совпадает со второй волной восстановления урана(VI):  $\text{UO}_2^+ + 2 \text{e} \rightarrow \text{U(III)}$ . Эта же каталитическая волна наблюдается и в присутствии глиоксиловой кислоты. Каталитический ток восстановления указанных кислот обусловлен реакцией их взаимодействия с U(III) и образованием гликолевой кислоты и U(IV). Последний электрохимически восстанавливается до U(III) и затем повторяются описанные реакции [213].

Каталитические токи в системе U(VI) — глиоксиловая кислота могут быть использованы для определения U(VI) и глиоксиловой кислоты [215].

## III. ФИКСАЦИЯ АТМОСФЕРНОГО АЗОТА — ВОЗМОЖНЫЙ ПУТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ТОКОВ СУБСТРАТОВ

Интенсивное развитие сельского хозяйства требует применения значительного количества минеральных удобрений. Так, с 1 июля 1938 г. по 30 июня 1939 г. в мире было произведено 9,2 млн. т [216], а в 1977—1978 гг. — 106,1 млн. т питательных элементов в расчете на N<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и K<sub>2</sub>O, в том числе 40,9 млн. т N<sub>2</sub> [217]. Современный потенциал мировой азотной промышленности обеспечивает всего лишь <10% потребности сельского хозяйства в азотных удобрениях [218].

Промышленные способы получения связанныго азота являются энергоемкими и проводятся при высоких температурах и давлениях, в то время как ферментативная фиксация азота<sup>1</sup> в природе осуществляется в очень мягких условиях. Следовательно, фиксация атмосферного азота в мягких условиях принципиально возможна и разработка промышленных процессов его фиксации — актуальная задача современной химической науки.

Фиксация атмосферного азота в мягких условиях относится к реакциям, катализируемым переносчиками электронов [219]. Поэтому представляет интерес рассмотреть их в условиях электрохимической регенерации медиаторов, а вместе с этим и каталитических токов молекулярного азота как субстрата. Впервые неферментативная фиксация азота в мягких условиях была описана в работе [220]. За короткий срок по этому вопросу было опубликовано значительное количество работ, обобщенных в обзорах [221—224].

Термодинамически возможные восстановительные процессы фиксации азота затруднены тем, что при разрыве тройной связи в молекуле N<sub>2</sub> наибольшая часть энергии (131 ккал [225] из 225 [226]) затрачивается на разрыв первой из связей. Поэтому при прямом восстановлении необходимо использовать особо сильные восстановители. Комплексообразование молекул азота с переходными элементами [227, 228] позволяет более равномерно распределить энергию разрыва π-связей в молекуле N<sub>2</sub> по стадиям.

Восстановление азота может протекать ступенчато с участием двух, четырех и шести электронов с образованием соответственно N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

<sup>1</sup> Под фиксацией азота понимается процесс с полным или частичным разрывом связи N≡N.

и  $\text{NH}_3$ . Наиболее энергетически выгодным является четырехэлектронный процесс восстановления азота до гидразина [222]. Система  $\text{N}_2$  — восстановитель (переходный элемент и другие) при условии электрохимической генерации восстановителя подобна уже рассмотренным системам, в которых наблюдаются каталитические токи субстратов-окислителей. Не исключено поэтому, что изучение каталитических токов окислителей, в том числе и молекулярного азота, может уточнить механизм процесса фиксации азота или позволит найти новые принципы выбора азотфиксаций систем, «работающих» в мягких условиях.

Авторы работы [220], которые при комнатной температуре и в аprotонных (эфирных и углеводородных) средах наблюдали фиксацию азота, применяли такие сильные восстановители, как  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  и (*изо*- $\text{C}_4\text{H}_9$ ) $\text{Al}$ . Фиксация азота наблюдалась в присутствии солей переходных элементов ( $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{WCl}_5$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ). При гидролизе образующихся продуктов выделялся аммиак. В работах многих исследователей, обобщенных в [221—224], применялись кроме указанных и другие переходные элементы (V, Mn, Co, Zr, Ru, Os, Nb) в качестве катализаторов, а восстановителями были щелочные, щелочноземельные (Mg), редкоземельные (La, Ce) металлы, нафталиды и гидриды щелочных металлов [219, 222—224] и амальгама натрия [229]; использовалось также электрохимическое восстановление [230—234]. При гидролизе продуктов азотфиксаций систем, как и следовало ожидать, получали гидразин и аммиак. В изученных системах переходные элементы играют роль катализатора или, в редких случаях, роль и катализатора и восстановителя (например, система V(II) — Mg(II) —  $\text{N}_2$ ) [235, 236]. Кatalитическое действие переходного элемента проявляется при строго определенном сочетании условий: стандартный потенциал восстановителя должен быть больше или равен потенциальному катализатора и больше потенциала гидразина; восстановитель должен обладать специфической активностью по отношению к азоту [222].

В изученных условиях стадия активации азота заключается в образовании биядерного комплекса состава  $\text{MN}_2\text{M}$  [237], в котором переходный элемент M находится в  $d^1$ - или  $d^3$ -состоянии. В последующих актах происходит перенос электронов от восстановителя к активированному азоту. Этот механизм совпадает с механизмом каталитического восстановления азота в биологических процессах, катализируемых нитрогеназой [219, 222] и другими ферментами [238, 239]. В электрохимических системах катод является универсальным восстановителем, на котором можно создавать любые потенциалы для восстановления веществ, в том числе и молекулярного азота. Поэтому не случайно для изучения фиксации азота исследователи прибегают к использованию электрохимических методов [230—234], включая и полярографию.

Фиксация молекулярного азота также изучалась методом молекулярных орбиталей (МО) на примере реакции в модельных смесях  $[\text{N}_2 + \text{H}]^+$ ,  $[\text{N}_2 + \text{H}^+]^+$  и  $[\text{N}_2^- + \text{H}^+]^-$  [240].

Приведенный выше механизм фиксации азота может обеспечить появление его каталитического полярографического тока. Исследовано полярографическое поведение систем: V(II) — пирокатехин [241] и Mo(III) — Mg(II) — Na(Hg) [242], фиксирующих азот. Отсутствие в литературе данных по каталитическим полярографическим токам молекулярного азота как субстрата-окислителя в азотфиксаций системах, вероятно, связано с тем, что скорость окисления промежуточного комплекса переходного металла молекулярным азотом не столь велика, чтобы быть заметной в условиях полярографирования. Однако в принципе в определенных условиях каталитический полярографический ток молекулярного азота можно будет наблюдать и использовать как индикатор выбора условий фиксации азота.

Таким образом, в качестве катализатора реакций, обусловливающих каталитические полярографические токи субстратов, выступают переходные и некоторые непереходные элементы. Кatalитическая активность

неорганического катализатора возрастает с увеличением номера его *d*-орбиты. Комплексообразование в большинстве случаев приводит к увеличению активности катализатора; однако иногда имеет место и обратное явление.

Для многих катализаторов максимальная активность наблюдается при значениях рН, близких к величине р<sub>K</sub> их гидролиза, что может быть использовано для оценки активности и степени участия в катализическом процессе различных гидролизованных форм катализатора.

Свойства субстратов-окислителей проявляют  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$ , V(V), V(IV),  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{COHCOOH}$ , непредельные, галогенорганические, серу- и аминосодержащие соединения. Наиболее сильные окислители можно расположить в следующий ряд в порядке повышения их реакционной способности:  $\text{ClO}_4^- < \text{NH}_2\text{OH} < \text{NO}_2^- < \text{NO}_3^- < \text{H}_2\text{O}_2 < \text{S}_2\text{O}_8^{2-} < \text{IO}_4^- < \text{IO}_3^- < \text{BrO}_3^- < \text{ClO}_3^-$  (таблица).

Возникновение катализических токов в большинстве рассмотренных случаев обусловлено протеканием реакции окисления восстановленной формы катализатора субстратом в приэлектродном слое или на поверхности электрода. В случае систем с перекисью водорода не исключена возможность восстановления на электроде субстрата, находящегося в комплексном соединении с одной из форм катализатора.

Катализитические токи нашли широкое применение в аналитической практике при анализе примесей катализатора, субстратов, полярографически неактивных веществ, образующих с катализатором комплексные соединения и при исследовании комплексообразования. Не исключена возможность использования катализитических токов и при изучении процессов фиксации молекулярного азота в мягких условиях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. М.: Мир, 1965, с. 560.
2. Уильямс Д. Металлы жизни. М.: Мир, 1975, с. 236.
3. Яцимирский К. Б. Введение в бионеорганическую химию. Киев: Наукова думка, 1976, с. 115.
4. Будников Г. К., Троепольская Т. В., Уханович Н. А. Электрохимия хелатов металлов в неводных средах. М.: Наука, 1980, с. 192.
5. Турьян Я. И. Успехи химии, 1973, т. 42, с. 969.
6. Турьян Я. И. Химические реакции в полярографии. М.: Химия, 1980, с. 336.
7. Майрановский С. Г. Катализитические и кинетические волны в полярографии. М.: Наука, 1966, с. 288.
8. Brdicka R., Wiesner K. Naturwiss., 1943, B. 31, S. 277.
9. Wiesner K. Z. Elektrochem., 1943, B. 49, S. 164.
10. Koutecky J. Coll. Czech. Chem. Commun., 1953, v. 18, p. 311.
11. Brdicka R., Koutecky J. J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 907.
12. Brdicka R. Advances in Polarography. London: Pergamon Press, 1960, v. 2, p. 655.
13. Koutecky J., Koryta J. Electrochim. Acta, 1961, v. 3, p. 318.
14. Brdicka R., Hanus V., Koutecky J. Progress in Polarography. New York: Intersci. Publ., 1962, v. 1, p. 145.
15. Синякова С. И. Современные методы анализа. Методы исследования химического состава и строения вещества. М.: Наука, 1965, с. 192.
16. Синякова С. И., Милявский Ю. С. Заводск. лаб., 1971, т. 37, с. 1153.
17. Синякова С. И., Торопова В. Ф., Милявский Ю. С., Анисимова Л. А. Успехи и перспективы развития полярографического метода (Пленарные доклады на V Всесоюзн. совещ. по полярографии). Кишинев: Штиинца, 1972, с. 117.
18. Чикрызова Е. Г. В сб.: Новые направления в полярографическом методе. Кишинев: Штиинца, 1975, с. 46.
19. Милявский Ю. С. Электрохимия, 1979, т. 15, с. 644.
20. Andrieux C. P., Dumas-Bouchiat J. M., Saveant J. M. J. Electroanalyst. Chem., 1978, v. 87, p. 39, 55; v. 88, p. 43.
21. Николаева Т. Д., Жданов С. И., Зайцев П. М. Электрохимия, 1979, т. 15, с. 1642.
22. Hodara I., Glasner A. Electrochim. Acta, 1970, v. 15, p. 923, 931.
23. Зайцев П. М., Зайцева З. В., Жданов С. И., Николаева Т. Д. Ж. аналит. химии, 1980, т. 35, с. 1951.
24. Торопова В. Ф., Полякова Ю. Н., Мовчан Н. И. Изв. вузов, химия и хим. технол., 1979, т. 22, с. 302.
25. Brezina M., Khalib W., Koryta I., Musilova M. J. Electroanalyst. Chem., 1977, v. 77, p. 237.
26. Скобочкина Ю. П., Тимофеева З. Н. Электрохимия, 1980, т. 16, с. 1206.
27. Милявский Ю. С. Там же, 1974, т. 10, с. 449.

28. Шайн Р. А., Мильяуский Ю. С. Там же, 1975, т. 11, с. 770.
29. Мильяуский Ю. С. Там же, 1976, т. 12, с. 1499.
30. Мильяуский Ю. С., Турьян Я. И. Деп. ВИНИТИ № 1219-78.
31. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969, ч. 3, гл. 29 и 30.
32. Яцимирский К. Б., Алексеева И. И. Изв. вузов, химия и хим. технол., 1958, т. 1, с. 53.
33. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979, с. 192.
34. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. М.—Л.: Химия, 1966, с. 623.
35. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1971, с. 592.
36. Марк Г., Рехниц Г. Кинетика в аналитической химии. М.: Мир, 1972.
37. Бончев П. Комплексообразование и катализитическая активность. Активирование гомогенно-катализитических реакций в растворах. М.: Мир, 1975, с. 272.
38. Яцимирский К. Б. Кинетические методы анализа. М.: Химия, 1967, с. 200.
39. Kolthoff I. M., Lingane J. J. Polarography. New York — London: Intersci. Publ., 1952, v. 1, p. 420.
40. Торопова В. Ф., Заббарова Р. С. Изв. вузов, химия и хим. технол., 1969, т. 12, с. 1487.
41. Торопова В. Ф., Векслена В. А., Човных Н. Г. Ж. аналит. химии, 1971, т. 26, с. 2132.
42. Kolthoff I. M., Parry E. P. J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 5315.
43. Brdička R., Tropp C. Biochem. Z., 1957, S. 289, 301.
44. Brdička R., Wiesner K. Coll. Czech. Chem. Commun., 1947, v. 12, p. 39.
45. Kolthoff I. M., Parry E. P. J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 3718.
46. Pospíšil Z. Coll. Czech. Chem. Commun., 1953, v. 18, p. 337
47. Riha I., Serak L. Ibid., 1955, v. 20, p. 640.
48. Синякова С. И., Мильяуский Ю. С. Ж. неорг. химии, 1967, т. 12, с. 663.
49. Мильяуский Ю. С., Синякова С. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, с. 2384.
50. Мильяуский Ю. С., Синякова С. И. Ж. аналит. химии, 1968, т. 23, с. 1188.
51. Конеко Н., Ноцаки К., Озаки Т. Rev. Polarogr. (Japan), 1977, v. 23, p. 17.
52. Конеко Н. Ibid., 1978, v. 24, p. 73.
53. Мильяуский Ю. С., Синякова С. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, с. 988.
54. Kolthoff I. M., Woods R. J. Electroanalyt. Chem., 1966, v. 12, p. 385.
55. Мильяуский Ю. С., Хусид Я. Б. Ж. аналит. химии, 1974, т. 29, с. 2359.
56. Шарипов Р. К., Сонгина О. А. Там же, 1964, т. 19, с. 1322.
57. Kennedy I. H. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 1590.
58. Шарипов Р. К., Сонгина О. А. Ж. аналит. химии, 1965, т. 20, с. 683.
59. Самохвалов С. Г. Агрономия, 1965, № 5, с. 118.
60. Шарипова Н. С., Ибраева Н. Ж. Сборник работ по химии. Алма-Ата: Казахск. ун-т, 1973, вып. 3, с. 211.
61. Шарипов Р. К., Сонгина О. А. Ж. аналит. химии, 1966, т. 21, с. 800.
62. Бударин Л. И., Румянцева Т. И., Шерина Г. Г. Там же, 1964, т. 19, с. 470.
63. Бударин Л. И., Румянцева Т. И., Шерина Г. Г. Изв. вузов, химия и хим. технол., 1964, с. 715.
64. Яцимирский К. Б., Бударин Л. И. Ж. неорг. химии, 1962, т. 7, с. 1824.
65. Kolthoff I. M., Parry E. P. Analyt. Chem., 1953, v. 25, p. 188.
66. Henne M. T., Collat J. W. J. Electroanalyt. Chem., 1964, v. 7, p. 359.
67. Мильяуский Ю. С. Электрохимия, 1979, т. 25, с. 644.
68. Haber F., Weiss I. Naturwiss., 1932, B. 20, S. 948.
69. Куликов И. А., Колтунов В. С., Марченко В. И., Милованова А. С., Никишова Л. Н. Ж. физ. химии, 1979, т. 53, с. 647.
70. Matyška B., Duškova D. Coll. Czech. Chem. Commun., 1957, v. 22, p. 1747.
71. Matyška B. Ibid., 1957, v. 22, p. 1758.
72. Matyška B., Dousek F. P. Ibid., 1958, v. 23, p. 1044.
73. Елинсон С. В., Петров К. И. Аналитическая химия циркония и гафния. М.: Наука, 1965, с. 240.
74. Гибало Н. М. Аналитическая химия ниобия и tantalа. М.: Наука, 1964, с. 352.
75. Kowarzth O. W., Hunt I. R. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1979, p. 1388.
76. Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 302.
77. Шарипова Н. С. Сборник работ по химии. Алма-Ата: Мин. высш. и средн. спец. образования Казах. ССР, 1973, вып. 3, с. 217.
78. Бусев А. И., Иванов В. М., Соколова Т. А. Аналитическая химия вольфрама. М.: Изд-во АН СССР, 1976, с. 240.
79. Sillen L. G., Martel A. Stability Constants of Metal-Ion Complexes, London: Chem. Soc., Spec. Publ. № 17, 1964.
80. Спицын В. И., Кузина А. Ф., Жданов С. И., Каймин И. В. Ж. неорг. химии, 1970, т. 15, с. 1290.
81. Автократова Т. Д. Аналитическая химия рутения. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 264.
82. Гинзбург С. И., Гладышевская К. А., Езерская Н. А., Прохофьева И. В., Федорова А. Н., Ивонина О. М., Федоренко Н. В. Руководство по анализу платиновых металлов и золота. М.: Наука, 1965, с. 314.
83. Бимши Ф. Аналитическая химия благородных металлов. М.: Мир, 1969, т. 1, с. 297; т. 2, с. 400.

84. Гинзбург С. И., Езерская Н. А., Прокофьева И. В., Федоренко Н. В., Шленская В. И., Беленький Н. К. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972, с. 614.
85. Вдовенко В. М., Лазарев Л. Н., Хворостин Я. С. Радиохимия, 1965, т. 7, с. 232; 1965, т. 8, с. 637.
86. Furman D. L. Atomic Abs. Newsletter, 1969, v. 8, p. 105.
87. Синякова С. И., Маркова И. В., Галероян Н. Г. Тр. комиссии по аналит. химии АН СССР, 1965, т. 15, с. 164.
88. Strud F. Coll. Czech. Chem. Commun., 1939, v. 11, p. 391.
89. Синякова С. И., Шень Юй-чи. Докл. АН СССР, 1960, т. 131, с. 101.
90. Kolthoff I. M., Jordan I. J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 570, 4801.
91. Kolthoff I. M., Jordan I. Analyt. Chem., 1952, v. 24, p. 1071.
92. Торопова В. Ф., Човных И. Г., Векслена В. А., Ващенко В. В. Ж. аналит. химии, 1970, т. 25, с. 464.
93. Kertenacker A., Werner I. Z. anorg. Chem., 1896, B. 11, S. 111.
94. Stachler A. Ber., 1904, B. 37, S. 4732.
95. Blažek A., Koryta J. Coll. Czech. Chem. Commun., 1953, v. 18, p. 326.
96. Calusaru A. Isolopopraxis, 1968, B. 4, S. 401.
97. Кэлшару А. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 221.
98. Попель А. А., Заббарова Р. С., Хазиева З. Н. Изв. вузов, химия и хим. технол., 1978, т. 31, с. 855.
99. Koryta J. Coll. Czech. Chem. Commun., 1954, v. 19, p. 666.
100. Торопова В. Ф., Аверко-Антонович А. А. Ж. аналит. химии, 1972, т. 27, с. 116.
101. Синякова С. И., Степанова Н. К. Там же, 1968, т. 23, с. 1405.
102. Szűcs P., Lovasi I. Kohašz. Iapok, 1965, v. 8, p. 369.
103. Erch-Kang Wang, Wei-Chin Sung Ilua Hsueh Iisueh Rao, 1965, v. 31, p. 384; C. A., 1966, v. 64, p. 7360.
104. Вахобова Р. У., Никитина Е. В., Рачинская Г. Ф. Докл. АН Тадж. ССР, 1975, т. 18, с. 40.
105. Рачинская Г. Ф., Вахобова Р. У., Милявский Ю. С. Ж. аналит. химии, 1976, т. 29, с. 1482.
106. Рачинская Г. Ф., Вахобова Р. У., Милявский Ю. С. Там же, 1976, т. 29, с. 1712.
107. Вахобова Р. У., Рачинская Г. Ф., Лыкова Ф. П., Милявский Ю. С. VII Всесоюзн. совещ. по полярографии. Тезисы докл. Тбилиси, 1978, с. 255.
108. Saveant J. M., Vianello E. Electrochim. Acta, 1965, v. 10, p. 905.
109. Christie J. H., Lauer J. Analyst. Chem., 1964, v. 36, p. 2037.
110. Lingane J. J., Christie J. H. J. Electroanalyt. Chem., 1967, v. 13, p. 227.
111. Farnia G., Sandona G., Vianello E. Ibid., 1978, v. 88, p. 147.
112. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1974, с. 592.
113. Колътгоф И. М., Белич Р., Стенгер В. А., Мотсуяма Дж. Объемный анализ, т. 3. М.: Госхимиздат, 1961, с. 840.
114. Koryta J., Tenygl I. Coll. Czech. Chem. Commun., 1954, v. 19, p. 839.
115. Koryta J. Ibid., 1955, v. 20, p. 1125.
116. Micka K. Ibid., 1963, v. 28, p. 1978.
117. Smith D. E. Analyst. Chem., 1963, v. 35, p. 602, 610.
118. Kao Hung, Chang Tsow-shien, Chang Wen-bin Scientia sinica, 1964, v. 13, p. 1411.
119. Chang Tsow-shien, Chen Huoq-yan, Zhou Ziaog-dzon Acta scient. natur. univ. Nankin., 1965, v. 9, p. 80.
120. Kao Hung, Chang Tsow-shien, Huang Wen-yn Scientia sinica, 1965, v. 14, p. 193.
121. Супин Г. С. Методы анализа химических реактивов и препаратов. М.: Изд. ИРЕА, 1966, вып. 13, с. 132.
122. Tanako K., Moriwhara K., Nakaho K. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec. 1965, v. 90, p. 478.
123. Nakano K., Tanako K., Myron X. Japan. Anal. 1970, v. 19, p. 1680.
124. Турьян Я. И., Саксин Е. В. Ж. аналит. химии, 1970, т. 25, с. 998.
125. Саксин Е. В., Турьян Я. И. Там же, 1970, т. 25, с. 2362.
126. Турьян Я. И., Саксин Е. В. Электрохимия, 1971, т. 7, с. 86.
127. Чикрызова Е. Г., Машинская С. Я. Ж. аналит. химии, 1971, т. 26, с. 1105.
128. Чикрызова Е. Г., Машинская С. Я. Там же, 1972, т. 27, с. 1960.
129. Чикрызова Е. Г., Машинская С. Я. Там же, 1981, т. 36, с. 1301.
130. Чикрызова Е. Г., Кириак Л. Г., Машинская С. Я., Бардина С. М. В сб.: Вопросы кинетики и катализа. Иваново: Ивановск. политехи. ин-т, 1976, с. 42.
131. Чикрызова Е. Г., Машинская С. Я. Заводск. лаб., 1974, т. 40, с. 1442.
132. Чикрызова Е. Г., Машинская С. Я. В сб.: О повышении чувствительности полярографических методов. Кишинев: Штиница, 1976, с. 13.
133. Торопова В. Ф., Заббарова Р. С. Ж. аналит. химии, 1970, т. 25, с. 1059.
134. Торопова В. Ф., Векслена В. А., Човных И. Г. Там же, 1972, т. 27, с. 346.
135. Мифтахова А. Х., Заббарова Р. С., Сабитова З. А., Торопова В. Ф. Изв. вузов, химия и хим. технол., 1976, т. 19, с. 1364.
136. Rao V. S. N., Rao S. B. Talanta, 1979, v. 26, p. 502.
137. Himento S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 49, p. 2451.
138. Rao V. S. N., Rao S. B. J. Electroanalyt. Chem., 1977, v. 78, p. 379.
139. Kolthoff I. M., Hodara I. Ibid., 1963, v. 5, p. 2.
140. Kolthoff I. M., Hodara I. Ibid., 1962, v. 4, p. 369.
141. Delahey P., Stiehl J. L. J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 3500.
142. Kyriacou D. Analyst. Chem., 1969, v. 41, p. 844.

143. Чикрызова Е. Г., Кирияк Л. Г. Ж. аналит. химии, 1972, т. 27, с. 1747.
144. Кирияк Л. Г., Чикрызова Е. Г. Изв. АН Молд. ССР, сер. биол. и хим. наук, 1973, № 2, с. 59.
145. Чикрызова Е. Г., Бардина С. М. В кн.: Теория и практика полярографического метода анализа. Кишинев: Штиинца, 1973, с. 3.
146. Бардина С. М., Чикрызова Е. Г., Берсукер И. Б. Тезисы докл. XII Всесоюзн. Чугаевского совещ. по химии комплексных соединений. Новосибирск, 1973, с. 199.
147. Чикрызова Е. Г., Кирияк Л. Г. Ж. аналит. химии, 1974, т. 29, с. 899.
148. Чикрызова Е. Г., Бардина С. М. Там же, 1974, т. 29, с. 2414.
149. Чикрызова Е. Г., Кирияк Л. Г. Там же, 1974, т. 29, с. 2420.
150. Чикрызова Е. Г., Нгуян ван Нам Ж. общ. химии, 1974, т. 46, с. 1331.
151. Чикрызова Е. Г., Кирияк Л. Г., Машинская С. Я., Бардина С. М. В кн.: Новости полярографии. Тезисы докл. VI Всесоюзн. совещ. по полярографии. Рига: Зинатне, 1975, с. 199.
152. Бардина С. М., Чикрызова Е. Г. Там же, с. 248.
153. Чикрызова Е. Г., Бардина С. М., Попович Г. А. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 2317.
154. Пахомова К. С., Волкова Л. П. Ж. аналит. химии, 1976, т. 31, с. 958.
155. Кирияк Л. Г., Чикрызова Е. Г. В кн.: Кинетика и механизм гетерогенных и гомогенных химических процессов. Кишинев: Штиинца, 1977, с. 24.
156. Бардина С. М., Чикрызова Е. Г. Ж. аналит. химии, 1978, т. 33, с. 358.
157. Чикрызова Е. Г., Кирияк Л. Г. В сб.: VII Всесоюзн. совещ. по полярографии. Тезисы докл. Тбилиси, 1978, с. 255.
158. Белова Т. Я., Волкова Л. П., Пахомова К. С. Заводск. лабор., 1978, т. 44, с. 1176.
159. Давлетчина Р. Ф., Воробьевна Л. А., Белова Т. Я., Волкова Л. П., Пац Р. Г. В сб.: Научные доклады высшей школы. Биологические науки, 1978, № 11, с. 136.
160. Бардина С. М., Чикрызова Е. Г., Ковригин В. А. Заводск. лаб., 1979, т. 46, с. 201.
161. Зайцев П. М., Жданов С. И., Зайцева З. В., Николаева Т. Д. Ж. аналит. химии, 1980, т. 25, с. 1763.
162. Kolthoff I. M., Hodara J. J. *Electroanalyt. Chem.*, 1963, v. 5, p. 165.
163. Гольдберг Е. Х., Давлетчина Р. Ф. В сб.: Методы аналитического контроля окружающей среды. Материалы семинара. М.: Московский Дом научно-технич. пропаганды, 1980, с. 108.
164. Зайцев П. М., Дергачева Е. Н. Методы анализа и контроля качества продукции в химической промышленности. М.: НИИТЭХИМ, 1980, вып. 4, с. 38.
165. Murali M. K., Rao S. B. *Fresenius Z. anal. Chem.*, 1980, B. 303, S. 121.
166. Торопова В. Ф., Векслена В. А., Ващенко С. А., Китаева Л. Н. В сб.: Новости полярографии. Тезисы докл. VI Всесоюзн. совещ. по полярографии. Рига: Зинатне, 1975, с. 183.
167. Hodara J., Glasner A. *Electrochim. Acta*, 1970, v. 15, p. 923, 931.
168. Торопова В. Ф., Копылова О. В. Ж. аналит. химии, 1977, т. 32, с. 1159.
169. Торопова В. Ф., Полякова Ю. Н., Копылова О. В., Филиппова Н. И. В сб.: VII Всесоюзн. совещ. по полярографии. Тезисы докл. Тбилиси, 1978, с. 247.
170. Duke F. R., Quinney P. R. J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 3800.
171. Holtje V., Geyer R. Z. *anorg. Chem.*, 1941, B. 246, S. 258.
172. Haight G. P., Jr. *Analyt. Chem.*, 1951, v. 23, p. 1505.
173. Jones J. B. *Anal. Chim. Acta*, 1954, v. 10, p. 584.
174. Синякова С. И., Глинкина М. И. Ж. аналит. химии, 1956, т. 11, с. 544.
175. Синякова С. И., Глинкина М. И. Тр. IV Совещ. по электрохимии. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 201.
176. Haight G. P., Jr. *Acta Chem. Scand.*, 1961, v. 15, p. 2012.
177. Stach B., Schöne K. *Microchim. Acta*, 1977, B. 11, S. 565.
178. Haight G. P., Jr., Sager W. F. J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 6056.
179. Haight G. P., Jr. *Anal. Chem.*, 1953, v. 25, p. 642.
180. Zahow E. W., Robinson R. I. J. *Electroanalyt. Chem.*, 1962, v. 3, p. 263.
181. Laitinen H. A., Ziegler W. A. J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 3045.
182. Tokio Ф., Такахико М., Хитоси И. J. Iron. and Steel Inst., Japan, 1964, v. 50, p. 2119, РЖХим, 1966, 3Г118.
183. Большаков В. А., Столлов Г. П. Почвоведение, 1964, № 5, с. 95.
184. Торопова В. Ф., Полякова Ю. Н., Копылова О. В., Мунина И. П. Ж. аналит. химии, 1978, т. 33, с. 1370.
185. Benesch B., Benesch R. J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 5877.
186. Johnson M. J., Robinson R. I. *Analyt. Chem.*, 1952, v. 24, p. 366.
187. Bauman F. J. *Electroanalyt. Chem.*, 1963, v. 6, p. 245.
188. Hamm R. E., Witrow C. D. *Analyt. Chem.*, 1955, v. 27, p. 1913.
189. Tanaka N., Ho T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1966, v. 39, p. 1043.
190. Гохштейн Я. П. Тр. Комиссии по анализ. химии. М.: Изд-во АН СССР, 1949, т. 11 (V), с. 54.
191. Nichols M. L., Rogers L. H. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1944, v. 16, p. 137.
192. Chow D. T., Robinson R. I. *Analyt. Chem.*, 1953, v. 25, p. 1493.
193. Violanda A. T., Cooke W. D. *Ibid.*, 1964, v. 36, p. 3287.
194. Бикбулатова Р. У., Синякова С. И. Ж. аналит. химии, 1964, т. 19, с. 1434.
195. Соколов А. В., Сучкова Г. Я., Глазкова Л. С. Тр. НИИ синтетич. спиртов и органич. продуктов, 1974, вып. 6, с. 211; РЖХим., 1975, 15Г70.
196. Kolthoff I. M., Harris W. E., Matsujama G. J. Am. Chem. Soc., 1944, v. 66, p. 1782.
197. Harris W. E., Kolthoff I. M. *Ibid.*, 1945, v. 67, p. 1484.
198. Keilin K., Otvos I. W. *Ibid.*, 1946, v. 68, p. 2665.

199. Collat I. W., Lingane J. J. *Ibid.*, 1954, v. 76, p. 4214.
200. Koryta J. Coll. Czech. Chem. Communis, 1955, v. 20, p. 667.
201. Jang G., Ochsenfeld W., Habashi F. Fresenius Z. analyt. Chem., 1959, B. 171, S. 27.
202. Murota T. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1960, v. 81, p. 1240.
203. Алексперов А. И., Жданов С. И. Ж. неорг. химии, 1960, т. 5, с. 1543.
204. Калиш Т. В., Фрумкин А. И. Ж. физ. химии, 1954, т. 28, с. 473.
205. Kolthoff I. M., Okinaka Y. J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 47.
206. Kolthoff I. M., Woods R. *Ibid.*, 1966, v. 88, p. 1371.
207. Woods R., Kolthoff I. M. Analyt. Chem., 1966, v. 38, p. 1297.
208. Woods R., Kolthoff I. M., Meehan E. J. Inorg. Chem., 1965, v. 4, p. 697.
209. Oliver J., Russ J. J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 1699.
210. Kennedy J. H., Jensen K. Analyt. Chem., 1965, v. 37, p. 310.
211. Синякова С. И. В кн.: Аналитическая химия урана. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 165.
212. Vlcek A. A. Coll. Czech. Chem. Communis., 1951, v. 16, p. 465.
213. Николаева Т. Д., Жданов С. И. Электрохимия, 1978, т. 14, с. 1127.
214. Майрановский С. Г., Страдынь Я. П., Безуглый В. Д. Полярография в органической химии. Л.: Химия, 1975, с. 352.
215. Николаева Т. Д., Жданов С. И. Ж. аналит. химии, 1979, т. 34, с. 326.
216. Агрономия. Ред. Смирнов В. П., Петербургский А. В. М.: Колос, 1975, с. 512.
217. Annual Fertilizer Review, 1978, FAO. Roma, 1979.
218. Broomhead J. I. Recent Chemistry of Nitrogen Fixation, Search, 1975, B. 6, S. 238; РЖХим., 1976, 1Л29.
219. Шилов А. Е. В сб.: Проблемы химической кинетики. М.: Наука, 1979, с. 180.
220. Вольпин М. Е., Шур В. Б. Докл. АН СССР, 1964, т. 156, с. 1102.
221. Chatt J., Richards R. Z. The Chemistry and Biochemistry of Nitrogen Fixation. London: Plenum Press, 1971, p. 57.
222. Шилов А. Е. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 863.
223. Hidoi Mesanobu. J. Japan Chem., 1978, v. 32, p. 184; РЖХим., 1978, 21Б1070.
224. Kenkichi S. Титаниуму дзирокопиуму, 1978, v. 26, p. 83; РЖХим., 1978, 20Б1172.
225. Лихтенштейн Г. И., Шилов А. Е. Ж. физ. химии, 1970, т. 44, с. 849.
226. Веденеев В. И., Гуревич Л. В., Кондратьев В. Н., Медведев В. А., Франкевич Е. Л. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 216.
227. Бородюко Ю. Г., Шилов А. Е. Успехи химии, 1969, т. 38, с. 761.
228. Allen A. D., Harris R. O., Loescher B. R., Stevens I. R., Whiteleg R. N. Chem. Rev., 1973, v. 73, p. 11.
229. Диценко Л. П., Овчаренко А. Г., Шилов А. Е., Шилова А. К. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 1078.
230. Van Tamelen E. E., Akermann B. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 4492.
231. Зуева А. Ф., Ефимов О. Н., Стыркас А. Д., Шилов А. Е. Ж. физ. химии, 1972, т. 44, с. 760.
232. Кулановская С. И., Царев В. Н., Ефимов О. Н., Шилов А. Е. Электровосстановление азота в гомогенной среде, включающей Ti(III) и Mo(III). Препринт ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1977; РЖХим., 1978, 3Б1408.
233. Кулановская С. И., Царев В. Н., Ефимов О. Н., Шилов А. Е. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 1045.
234. Dickson C. R., Nozik A. J. J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 8007.
235. Шилов А. Е. Кинетика и катализ, 1970, т. 11, с. 305.
236. Денисов Н. Т., Шувалова Н. И., Шилов А. Е. Там же, 1973, т. 14, с. 1325.
237. Denisov N. T., Shilov A. E., Shuvanova N. I., Panova T. P. React. Kinet. and Catal. Letters, 1975, v. 2, p. 237.
238. Шилов А. Е. В сб.: XI Менделеевский съезд по общ. и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений, № 3. М.: Наука, 1975, с. 175.
239. Лихтенштейн Г. И. Там же, с. 182.
240. Pelikan P., Haring M., Ceppan M., Breza M. J. Mol. Catal., 1979, v. 5, p. 349; РЖХим., 1979, 17Б990.
241. Стрелец В. В., Ефимов О. Н., Никонова Л. А., Золотовицкий Я. М. Электрохимическое исследование системы V(II) — пирокатехин, восстанавливающей молекулярный азот. Препринт ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1975; РЖХим., 1976, 10Б1511.
242. Зуева А. Ф., Ефимов О. Н., Стрелец В. В. Электрохимия, 1979, т. 15, с. 232.

НИИ по удобрениям и инсектофунгицидам, Москва  
Всесоюзный научно-исследовательский  
институт химических реагентов  
и особо чистых химических веществ, Москва