

## ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВОССТАНОВЛЕНИЯ $\alpha$ -НИТРОЗО- $\beta$ -НАФТОЛА И НИТРОЗО- $\rho$ -СОЛИ МЕТОДОМ ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

Среди экспресс – методов химического анализа важное место занимают электрохимические методы, и, в первую очередь, полярографический анализ. В статье приводятся результаты изучения методом осциллографической полярографии некоторых аналитических реагентов. На основании исследования полярографических характеристик высказаны суждения о механизме процессов восстановления изучаемых веществ на ртутном капельном электроде в разработанных нами условиях.

В аналитической химии широкое применение нашли органические реагенты, в том числе  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол и нитрозо- $\rho$ -соль. Способность их образовывать прочные комплексы с рядом ионов металлов позволяет надеяться на возможность использования таких соединений для косвенного определения полярографических неактивных элементов [1].

Методом исследования выбрана осциллополярграфия, как наиболее современный и надежный метод вольтамперометрии [2]. Характерным для этого метода является не столько осциллографический способ регистрации, сколько круг наблюдаемых явлений. При помощи катодно-лучевой трубки запись вольтамперных кривых осуществляется в течение короткого промежутка времени, составляющего доли секунды. Это позволяет наряду с неподвижным электродом использовать капельный ртутный электрод. Вольтамперная кривая имеет восходящую часть с преобладающим влиянием кинетики и нисходящую, где ведущая роль принадлежит диффузии. Аналитическим сигналом является величина максимального тока ( $I_{\max}$ ), достигаемая при определенном потенциале ( $E_{I_{\max}}$ ).

Форма осциллополярграммы и зависимость положения каждого ее пика от скорости наложения потенциала является функцией типа изучаемого процесса и его особенностей. Эти особенности состоят в том, что электрохимический процесс может зависеть от скорости диффузии вещества к электроду или от предшествующей химической реакции, или сопровождаться адсорбцией. В свою очередь процессы, сопровождаемые диффузией, могут быть обратимыми и необратимыми, что зависит от соотношения скоростей переноса электронов.

Необратимыми электрохимическими процессами в полярографии считают такие процессы, при которых скорость подачи вещества к электроду сравнима со скоростью собственно электрохимической стадии или больше последней [3].

Термин «осциллополярграфическая обратимость» не означает полярографическую обратимость. В основе различия понятий лежит то время, которое необходимо для установления подвижного равновесия восстановленной и окисленной форм вещества с потенциалом электрода. В классической полярографии это время составляет 2 – 3 с, т. е. оно соизмеримо с периодом жизни капли. В осциллополярграфии интервал потенциалов, в котором поляризуется электрод, на экране регистрируется в течение 0,01 с, причем на электродный процесс приходится примерно 100-1000 мкс. Значит процессы должны достигать состояния равновесия за время меньшее, чем 1000 мкс.

Более высокая чувствительность и высокая разрешающая способность осциллографической полярографии, а также возможность этим методом решать ряд задач, не доступных методу классической полярографии, обусловили использование осциллополярграфии для изучения механизма процессов восстановления  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола и нитрозо- $\rho$ -соли.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### *Аппаратура, растворы, реагенты*

Исследования проводились на осциллографическом полярографе марки 02А. На приборе можно работать с жидкими и твердыми электродами, для чего предусмотрены режимы ждущей и непрерывной развертки.

Начальное поляризующее напряжение можно изменять в пределах от плюс 1,0 до минус 2,5 В, с амплитудой линейного напряжения от 0 до 3 В изменяя скорость подачи поляризующего напряжения от 0,125 до 16 В·с<sup>-1</sup>. Диапазон измерения тока имеет 13 фиксированных поддиапазонов от 0,1 до 100 мкА на 200 мм экрана трубки. Интервал времени (задержка) между отрывом предыдущей капли и началом изменения напряжения имеет 12 фиксированных значений от 0,5 до 14 с. Использовалась модифицированная ячейка [4], в которой электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод, а донная ртуть была заменена вторым каломельным электродом и спиралью из платиновой проволоки диаметром 0,3 мм, длиной 200 мм, подключенной к каломельному электроду через конденсатор емкостью 1600 пФ.

Рабочим электродом служила ртуть в виде капельного электрода, характеризующегося периодом капания ( $\tau$ , с). Использовали несколько таких электродов с  $\tau$  равными 5,6; 6,8; 7,2 с. Ячейка термостатировалась при  $25 \pm 0,5^{\circ}$  С. Измерение потенциала максимального тока проводилось при помощи потенциометра Р-300, вместо вмонтированного в осциллополюрограф вольтметра.

Оптимальные условия для снятия вольтамперной кривой определялись условиями задачи и включали в себя: выбор начального напряжения, амплитуды развертки и скорости подачи поляризующего напряжения, диапазона тока, времени задержки в режиме ждущей развертки.

Для измерения рН полярографируемых растворов использовали универсальный иономер ЭВ-74 со стеклянным электродом ЭСЛ-4307. В качестве электрода сравнения служил каломельный насыщенный электрод.

В работе использовались следующие растворы и реактивы: насыщенный раствор КСl, раствор желатины (1%), этиловый спирт-ректификат, раствор LiCl 0,5 М, буферные растворы различного состава, растворы  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола и нитрозо- $\rho$ -соли, исходный концентрации  $10^{-2}$  М, необходимые кислоты, щелочи, соли. Все используемые вещества имели марку х.ч. или ч.д.а. Органические реагенты очищались перекри-

сталлизацией и концентрация исходных растворов их устанавливалась иодометрическим методом [5]. Постоянная ионная сила растворов создавалась добавлением рассчитанного объема 1 М или 2 М раствора КСl. Ртуть предварительно очищалась по общепринятой методике. Критерием чистоты служило отсутствие анодных зубцов металлов-примесей на осциллополюрограмме при снятии анодной ветви.

Для удаления кислорода из раствора использовали азот, очищенный пропусканием через растворы перманганата, пирогаллола и дистиллированную воду.

С целью установления оптимальных условий полярографирования было изучено влияние концентрации этилового спирта на  $I_{\max}$  и  $E_{I_{\max}}$   $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола и нитрозо- $\rho$ -соли на фоне ацетатно-аммоний буферной смеси и на фоне хлорида лития. Прибавление в раствор этилового спирта улучшает условия снятия осциллополюрограмм, позволяет проводить измерения в более кислых растворах. Необходимость добавления спирта вызвана ограниченной растворимостью  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола в воде. Для возможности сравнения результатов обоих реагентов при прочих близких условиях все полярографируемые растворы содержали 10% спирта по объему.

#### *Результаты эксперимента и обсуждение*

В таблицах 1 – 4 приведены экспериментальные данные по исследованию изменения максимального тока ( $I_{\max}$ ) и его потенциала ( $E_{I_{\max}}$ ) от рН для  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола и нитрозо- $\rho$ -соли на фонах ацетатно-аммонийной буферной смеси и 0,5 М раствора хлорида лития.

На указанных фонах осциллополюрограммы  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола имеют два пика, причем на фоне буферных растворов при рН 3 и меньше (таблица 1) кривые имеют один, более отрицательный, пик. На фоне хлорида лития при рН  $\leq 4,7$  (таблица 3) проявляется также только один пик, с более электроотрицательным потенциалом.

Появление нового пика в более положительной области потенциалов при увеличении рН раствора может быть связано с ад-

сорбцией деполяритора или промежуточно-го продукта электрохимической реакции.

Максимальный ток  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафта на фонах ацетатно-аммонийной буферной смеси и хлористого лития (таблицы 1, 3) в определенных интервалах рН (соответственно 5-9 и 6-9) для второго пика меняется незначительно. Значение  $I_{\max}$  первой волны на ацетатно-аммонийном фоне в относительно широкой области рН (3-8) практически не изменяется, на фоне хлорида лития  $I_{\max}$  первой волны колеблется.

Отмеченное постоянство максимального тока на ацетатно-аммонийном фоне, вероятно, объясняется присутствием в растворе ионов  $\text{NH}_4^+$ , обладающих значительно лучшими протондонорными свойствами, чем ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Большая протондонорная активность ионов аммония объясняется главным образом резким повышением концентрации ионов аммония в прикатодном пространстве, где они участвуют в построении внешней обкладки двойного слоя [5, 6].

Было изучено также поведение  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафта в растворах с более широким интервалом рН, но на фонах различного состава буферных смесей, а именно:

- а) рН от 2,7 до 5,25; фон бифталатный;
- б) рН от 5,25 до 7,75; фон фосфатно-боратный;
- г) рН от 8,27 до 9,60; фон борно-щелочной.

На бифталатном фоне при рН менее 4,62 полярограмма имеет один пик с  $E_{\max}$  от -0,002 до -0,110 В и мало изменяющимся значением  $I_{\max}$ . При повышении рН и изменении состава фона наблюдается появление второго пика при более положительном потенциале. Сохраняется наблюдаемая ранее закономерность в изменении потенциала пика – рост значения  $E_{\max}$  с увеличением рН. Но  $I_{\max}$  при изменении состава фона колеблется значительно, что еще раз подтверждает вывод многих исследователей о необходимости поддержания определенного состава буферных растворов, особенно при изучении восстановления нитросоединений [5, 7].

Смещение потенциала пика от рН полярографируемого раствора также используют при объяснении механизма процессов восстановления. Для  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафта на

ацетатно-аммонийном фоне и с растворе 0,5 М LiCl смещение потенциала максимального тока на единицу рН колеблется в пределах 0,036 – 0,056 В для обоих ионов. На фоне буферных смесей различного состава это смещение значительно больше и составляет 0,090 – 0,096.

Смещение потенциала максимального тока на изученных буферных фонах свидетельствует о восстановлении  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафта с предшествующей протонизацией, которая в нейтральных и щелочных средах, вероятно, протекает под действием  $\text{H}_3\text{O}^+$  или  $\text{NH}_4^+$ .

Постоянство потенциала и тока пиков  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафта в слабокислых, нейтральных и щелочных растворах 0,5 М хлорида лития, видимо, объясняется восстановлением деполяритора в непротонированном состоянии.

Об этом может свидетельствовать также относительно высокое значение  $E_{\max}$  на фоне хлорида лития по сравнению с его значением на фоне буферных смесей даже при рН 4 – 5 (таблицы 1, 3).

Влияние рН на осциллополюрографическое поведение нитрозо- $\rho$ -соли изучали на фонах ацетатно-аммонийном и 0,5 М растворе хлорида лития. В изученном интервале рН (3 – 10) полярограммы имеют четко выраженные пики. При рН больше 5 на указанных фонах появляется второй пик в более положительной области. На фоне буферной смеси с повышением рН потенциалы обоих пиков смещаются в отрицательную область, причем более значительно, чем такое же смещение наблюдалось для  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафта. Зависимость от рН значения  $E_{\max}$  обоих пиков имеет линейный характер, а величина  $\Delta E_{\max} / \Delta \text{pH}$  соответствует 0,050 и 0,055 в для первого и второго пиков. На фоне хлорида лития в интервале рН 5 – 9 значения  $E_{\max}$  и  $I_{\max}$  остаются практически постоянными.

Полученные зависимости величины тока и потенциалов пиков нитрозо- $\rho$ -соли на буферных фонах объясняются восстановлением реагента с предшествующей протонизацией. А тот факт, что на фоне хлорида лития с изменением рН потенциал пика и величина тока остаются постоянными свиде-

Таблица 1. Зависимость  $I_{\max}$  и  $E_{\max}$   $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола от pH на фоне ацетатно-аммонийной буферной смеси. ( $c_{\alpha-i-\beta-i} = 4 \cdot 10^{-4}$ ;  $\tau = 7,2$  с)

pH	1 пик		2 пик		$\Delta E_{\max}$ , В
	$E_{\max}$ , В	$I_{\max}$ , мкА	$E_{\max}$ , В	$I_{\max}$ , мкА	
3,00 <sup>1</sup>			-0,073	22,5	
3,50	0,00	13,3	-0,158	22,3	0,158
3,90	0,00	13,5	-0,160	21,7	0,160
4,90	-0,0003	13,5	-0,162	32,3	0,159
5,10	-0,056	13,7	-0,206	32,2	0,150
6,00	-0,070	13,5	-0,213	32,4	0,143
7,00	-0,121	13,7	-0,300	33,0	0,179
8,10	-0,130	12,5	-0,311	32,3	0,181
8,90 <sup>1</sup>	-0,160		-0,352	32,5	0,197
9,80 <sup>2</sup>	-0,240		-0,452	31,5	0,212

Примечание: <sup>1</sup> – первый пик отсутствует  
<sup>2</sup> – точно измерить  $I_{\max}$  первого пика невозможно, так как искажена восходящая ветвь пика.

Таблица 2. Зависимость  $I_{\max}$  и  $E_{\max}$  нитрозо- $\rho$ -соли от pH на фоне ацетатно-аммонийной буферной смеси. ( $c_{n-p-c} = 4 \cdot 10^{-4}$ ;  $\tau = 7,2$  с)

pH	1 пик		2 пик		$\Delta E_{\max}$ , В
	$E_{\max}$ , В	$I_{\max}$ , мкА	$E_{\max}$ , В	$I_{\max}$ , мкА	
3,00			-0,080	10,95	
3,80			-0,124	15,45	
4,55			-0,173	15,30	
5,25			-0,215	15,90	
6,54	+0,003	7,0	-0,330	15,00	-0,333
7,07	-0,002	6,6	-0,332	13,35	-0,330
7,54	-0,010	6,6	-0,356	13,80	-0,346
8,70	-0,019	6,6	-0,380	13,80	-0,361
9,05	-0,020	6,5	-0,405	13,80	-0,380
9,59	-0,028	6,2	-0,420	13,80	-0,392

Таблица 3. Влияние pH раствора на  $I_{\max}$  и  $E_{\max}$   $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола на фоне 0,5 М LiCl. ( $c_{\alpha-n-\beta-n} = 1 \cdot 10^{-4}$ ;  $\tau = 6,8$  с)

pH	1 пик		2 пик		$\Delta E_{\max}$ , двух пиков
	$E_{\max}$ , В	$I_{\max}$ , мкА	$E_{\max}$ , В	$I_{\max}$ , мкА	
4,15			-0,353	5,8	
4,65			-0,365	9,6	
5,75	-0,138	4,5	-0,381	14,0	0,243
6,75	-0,136	7,2	-0,380	14,5	0,244
7,75	-0,136	6,6	-0,381	14,2	0,245
9,00	-0,138	7,7	-0,380	15,0	0,246
9,90	-0,145	6,0	-0,384	16,5	0,239

тельствует о восстановлении нитрозо- $\rho$ -соли в непротонированном состоянии.

На примере восстановления нитрозо- $\rho$ -соли на фоне ацетатно-аммонийных буферных смесей с pH 6,54 и 8,70 было рассмотрено влияние природы анионов и катионов на потенциал восстановления и максимальный ток деполяризатора. Обнаружено, что введение анионов смещает потенциал восстановления нитрозо- $\rho$ -соли к более отрицательным значениям в следующей последовательности Cl<sup>-</sup>

Таблица 4. Влияние pH раствора на  $I_{\max}$  и  $E_{\max}$  нитрозо- $\rho$ -соли на фоне 0,5 М LiCl. ( $c_{n-p-c} = 4 \cdot 10^{-4}$ ;  $\tau = 6,8$  с)

pH	$E_{\max}$ , В	$I_{\max}$ , мкА
4,00	-0,375	10,35
5,00	-0,400	15,00
6,10	-0,396	15,00
7,10	-0,400	15,00
8,00	-0,400	15,20
9,00	-0,400	15,20
10,00	-0,406	20,00
10,90	-0,450	25,20

$< \text{Br}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{I}^-$ . Наибольший сдвиг наблюдается при введении в раствор  $\text{I}^-$ ; анион  $\text{CNS}^-$  сдвигает пик к положительным потенциалам. Полученные данные вполне согласуются с рядом повышения адсорбционной способности анионов на ртути [7]. Влияние введения в раствор катионов дало следующую последовательность  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , причем смещение катионами  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  происходит к более положительным значениям,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  к более отрицательным.

Полученные данные подтверждают необходимость соблюдения постоянства состава полярографируемого раствора особенно для получения количественных характеристик.

Для подтверждения ранее высказанного предположения о механизме восстановления

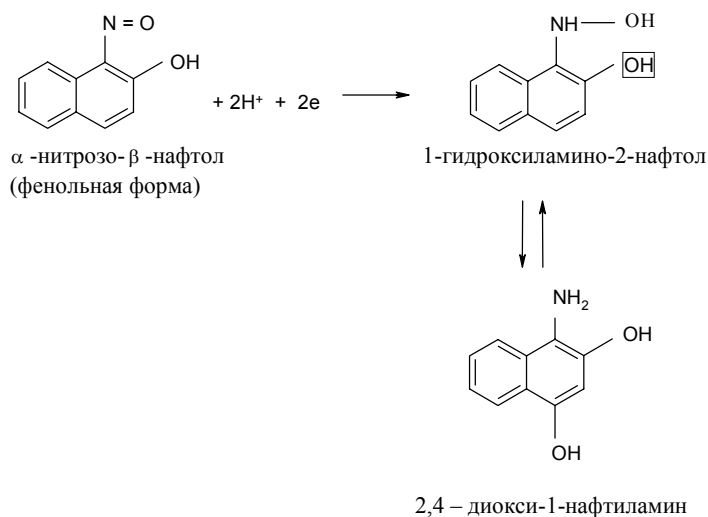


Рисунок 1.

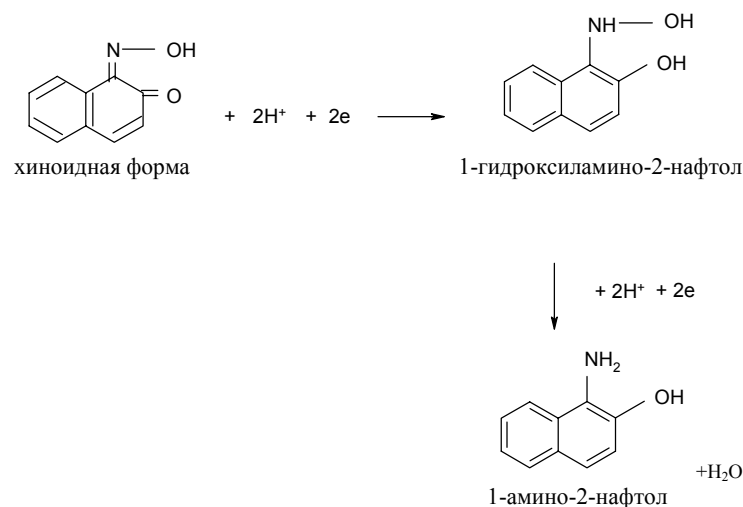


Рисунок 2.

$\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола и нитрозо- $\rho$ -соли использовали микрокулонометрический метод определения числа электронов, участвующих в электродной реакции.

Нами был применен метод Стромберга и Маркачевой, как более простой и часто применяемый при исследовании органических веществ [8].

Определение числа электронов проводили в нейтральных и слабощелочных средах, как более пригодных для количественных аналитических исследований.

Как показали данные измерений и расчетов восстановление  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола и нитрозо- $\rho$ -соли в нейтральных и щелочных средах на фоне буферных растворов притекает с затратой четырех электронов на каждую молекулу реагента.

Основываясь на всех выше приведенных нами результатах исследования и выяснения особенностей поведения  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола и нитрозо- $\rho$ -соли на ртутном капельном электроде можно предположить следующую схему восстановления.

Фенольная форма, характерная для слабокислых растворов  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола восстанавливается с участием протонов и двух электронов (рис. 1).

Дальнейшее восстановление в кислых средах не происходит, что объясняется устойчивостью продукта реакции. В щелочных средах происходит дальнейшее восстановление до ариламинофенолов.

Если учесть тот факт, что в щелочных средах  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола существует в хлоридной форме, то схему восстановления можно представить как показано на рис. 2.

Поскольку нитрозо- $\rho$ -соль является аналогом  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола и при исследовании на ртутном капельном электроде проявляет подобные свойства, можно считать что ее восстановление протекает по такой же схеме.

В кислых растворах (рис. 3).

В нейтральных и щелочных растворах процесс восстановления соответствует схеме (рис. 4).

Используя данные таблиц 1-4 следует сделать вывод о возможности количественного определения методом осциллографической полярографии  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола на ацетатно-аммонийном фоне при рН 5 – 9 и на фоне хлорида лития при рН 5,75 – 7,75 по второму пику. Для нитрозо- $\rho$ -соли количественные определения возможны на фоне ацетатно-аммонийной буферной смеси при рН 3,5 – 6,5 или 7 – 10,6 по второму пику, а также на фоне хлорида лития в интервале рН от 5 до 9.

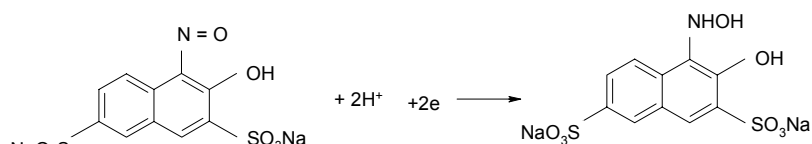


Рисунок 3.

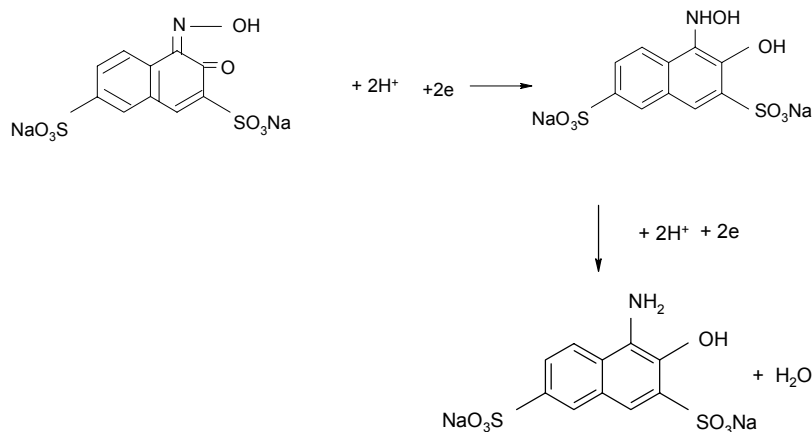


Рисунок 4.

**Список использованной литературы:**

1. Томилов А.П., Майрановский С.Г., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимия органических соединений. Л.: «Химия», 1968. С. 135.
2. Коваленко П.Н., Багдасаров К.Н. Физико-химические методы анализа. Ростов-на-Дону, 1966 г., 235 с.
3. Гейровский Я., Кута Я.. Основы полярографии. М.: «Мир», 1965., 340 с 4. Коваленко П.Н., Евстифеев М.М. Журн. аналит. химии, 1964. Т.19 №11 С. 1355.
5. Коростелев П.П. Приготовление растворов для аналитических работ. М.: изд-во АН СССР, 1962.
6. Ускова И.К., Халвина П.Д., Невоструев В.А. Журн. аналит. химии. 2006 Т. 61 №8 С.861.
7. Демин В.А., Каменев А.И., Соколов М.А., Агасян П.К. Вольтамперометрия органических и неорганических соединений. М.: «Наука», 1985. С. 210.
8. Стромберг А.Г., Маркачева Т.М. Журн. физ. химии. 1954. Т.28 С. 671.