

## **ПРЕДИСЛОВИЕ**

Среди множества синтетических продуктов и материалов, производимых современной химической промышленностью, большое значение имеют новые органические растворители, появление которых открыло важные перспективы и перед химиками-технологами, занятыми поиском путей и методов интенсификации химических превращений в промышленности, и перед химиками-исследователями, заинтересованными в более глубоком проникновении в химизм процессов, протекающих в растворах.

Появление новых растворителей открыло также важные перспективы перед электрохимической наукой, методы которой лежат в основе целого ряда разделов современной техники и химического анализа и широко используются для исследования кинетики и механизма процессов, протекающих в растворах электролитов.

За последние 15 лет значительно увеличилось число исследований в области электрохимии неводных растворов. Возросший интерес к этому разделу электрохимии обусловлен как его большим значением для дальнейшего развития теории электродных процессов, так и все более широким использованием неводных растворителей в электрохимической технологии. Наблюдаемый в последние годы заметный рост числа исследований в области электрохимического и коррозионного поведения металлов в органических растворителях вызван все более широким применением последних в качестве технологических сред, в связи с чем большое значение приобрели вопросы защиты химического оборудования от коррозии в агрессивных органических средах.

Исследование неводных растворов имеет свои особенности и специфические трудности, исключающие возможность непосредственного использования экспериментальных методов и приемов, разработанных при исследовании водных растворов. Несмотря на это, в отечественной литературе практически отсутствуют монографии, в которых были бы обобщены сведения о химических и физических свойствах современных полярных органических растворителей и об экспериментальной технике проведения электрохимических измерений в этих растворителях, равно как и об успешном изучении электродных процессов, протекающих на границе раздела металл — неводный раствор. В то же время за последние несколько лет в мировой литературе был опубликован ряд обзоров по упомянутым проблемам. Издание сборника таких обзоров должно существенно восполнить указанный пробел и стимулировать интерес к этому новому и перспективному направлению современной химической науки. Обзоры, включенные в настоящий сборник, собраны с таким расчетом, чтобы читатель получил представление о физических и химических свойствах органических растворителей, применяемых в электрохимических исследованиях, о технике проведения соответствующих измерений, а также о наиболее существенных результатах исследований в этих средах. [Я. Колотыркин]

## I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы по мере возрастания интереса к неводным растворителям традиционная электрохимическая практика использования водных или водно-неводных смесей для достижения адекватной растворимости претерпела изменения. Это явилось следствием того, что применение определенных растворителей значительно увеличило число возможных электрохимических реакций и позволило изменять условия их протекания, что в свою очередь облегчило исследование их механизма.

Характерно, что некоторые неводные жидкости — гораздо более сильные растворители, чем вода (особенно для органических и металлоорганических соединений). Многие из них с большим трудом, чем вода, окисляются или восстанавливаются, что обуславливает стабильность этих растворителей в более широкой области потенциалов. Значительное число соединений, электрохимически инертных в воде, может стать реакционноспособным в других растворителях, в то время как соединения, реагирующие с водой, например щелочные металлы, могут быть стабильными в них.

Возможность варьирования условий протекания реакции особенно важна для неорганической электрохимии, так как позволяет исследовать эффекты сольватации и диссоциации. Возможность изменения кислотности растворителя или его склонности подвергаться ионным или свободнорадикальным превращениям может оказаться полезной при изучении сопряженных химических реакций, характерных для органических электрохимических процессов.

Из опыта применения неводных растворителей в электрохимии следует, что не существует идеального растворителя. Однако имеются определенные физические и химические свойства, которые должны учитываться при выборе растворителя. Эти свойства могут широко изменяться при переходе от одного соединения к другому; соответственно для какого-то частного случая определенный растворитель может оказаться намного более подходящим, чем другие.

Поскольку электрохимические измерения возможны при наличии электролитической проводимости, важнейшей характеристикой растворителя является диэлектрическая постоянная.

Большинство органических растворителей имеет более низкую по сравнению с водой (80) диэлектрическую постоянную и поэтому хуже растворяет неорганические соли. Исключение составляют некоторые N-замещенные амиды, диэлектрические постоянные которых больше 100. В общем случае во избежание экспериментальных осложнений необходимы растворители с диэлектрическими постоянными больше 10. Растворители с более низкими диэлектрическими постоянными, как, например, диметоксиэтан (3,5), также могут быть использованы, но здесь для достижения приемлемой проводимости раствора требуется довольно высокая концентрация фонового электролита.

Область температур, в которой применяемые растворители находятся в жидком состоянии, изменяется в весьма широких пределах. Обычно из соображений удобства выбирают соединение, находящееся в жидком состоянии при

комнатных температурах. Однако в ряде случаев приходится пренебрегать соображениями удобства и использовать растворители с низкой температурой кипения, например аммиак, или соединения с высокой температурой плавления, например сульфолан.

Удобнее работать с растворителем, имеющим низкое давление паров при рабочих температурах. Это исключает необходимость принимать меры, предотвращающие потерю растворителя за счет испарения. Поскольку для предупреждения попадания загрязнений из атмосферы часто все же используются закрытые системы, указанное обстоятельство не играет существенной роли. Вместе с тем применение более летучего растворителя может облегчить препаративную работу, так как в этом случае перегонку растворителя можно проводить без снижения давления.

По вязкости растворители могут различаться между собой примерно на порядок величины. Использование растворителя с низкой вязкостью особенно удобно при проведении крупномасштабных работ, когда желательно обеспечить быстрый транспорт реагирующих частиц к электроду. В вольтамперометрических и хронопотенциометрических измерениях массоперенос диффузией легче поддерживать в вязких средах. По запаху и токсичности полярные растворители очень сильно различаются между собой. Однако при работе с закрытыми системами эти свойства могут и не иметь большого значения. Защитное оборудование, облегчающее безопасную работу с растворителями, часто доступно промышленным лабораториям. Во многих же научно-исследовательских лабораториях технике безопасности уделяется недостаточно внимания. Возможно, это связано с тем, что обычно сотрудники лабораторий настолько кратковременно соприкасаются с вредными объектами, что последствия слабой защиты остаются незаметными. Элементарная забота об их здоровье требует сокращения до минимума продолжительности контакта с химическими веществами независимо от того, осуществляется ли он посредством кожи или путем вдыхания соответствующих паров. С этой точки зрения использование неводных растворителей представляет специальную проблему, так как даже в исследовательских лабораториях они могут применяться в значительных количествах и в течение длительного времени. Приведенные здесь сведения о токсичности растворителей взяты из 7-го издания «The Merck Index, 1960, Merck and Co., Rahway, N. J.»

При написании настоящего обзора автор ставил своей целью обобщить доступную ему часть информации о неводных растворителях, которая может представлять интерес для потребителя. В обзоре растворители разбиты на восемь категорий: нитрилы, амиды, амины, эфиры, кислоты, спирты, серосодержащие соединения и группа смешанных растворителей.

Кратко рассмотрены индивидуальные химические и физические свойства каждого растворителя с указанием области его применения. Отдельно изложены данные по фоновым электролитам и описаны известные из литературы электроды сравнения. Указаны доступные области потенциалов для различных используемых электродов и по возможности природа реакций, ответственных за ограничения области потенциалов. Описаны рекомендуемые методы очистки растворителей.

Соответствующие физические свойства растворителей собраны в приложении 1 (в конце обзора), куда включены данные по температуре кипения, температуре замерзания, давлению паров, плотности, показателю преломления, вязкости, диэлектрической постоянной и дипольному моменту растворителей.

Во многих случаях ограниченная растворимость или доступность области потенциалов для работы с неорганическими солями вынуждает использовать тетраалкиламмониевые соли. За исключением солей особой «полярнографической» чистоты, тетраалкиламмониевые соли необходимо предварительно очищать.

## **II. НИТРИЛЫ**

Нитрилы с низким молекулярным весом обладают свойствами, благодаря которым они могут быть хорошо использованы в качестве растворителей электролитов. Они совершенно инертны и с большим трудом окисляются и восстанавливаются электрохимически. В случае насыщенных нитрилов фактором, ограничивающим рабочую область потенциалов, по-видимому, всегда является фоновый электролит или электрод. Преимущество нитрилов состоит также в том, что они, будучи хорошими растворителями для спектроскопических измерений, могут быть использованы в большей части спектра от 200 до 2000 нм.

Из всех неводных растворителей ацетонитрил наиболее широко применяется и, вероятно, наиболее интенсивно изучается. Остальные нитрилы не обладают особыми преимуществами по сравнению с ацетонитрилом; интерес к ним в основном вызван тем, что их использование позволяет осуществлять замену растворителя без существенных изменений условий опыта. Так, например, поддерживая более или менее постоянными другие условия опыта, можно изменять значение диэлектрической постоянной. Возможное влияние растворителя на продукты реакции можно легко обнаружить из данных по изменению структуры растворителя.

В этом разделе рассматриваются ацетонитрил, нитрилы пропионовой, фенилуксусной, изомазляной, бензойной и акриловой кислот. Нитрил изомазляной кислоты, который, очевидно, еще не использовался в качестве растворителя электролитов, может оказаться подходящим для этой цели. Сведения о нем приведены в приложении 1.

### **A. Ацетонитрил**

Ацетонитрил,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , служит превосходным растворителем для многих полярных и ионных органических соединений, а также для ряда неорганических солей. Он смешивается с водой. Насыщенные углеводороды и такие пространственные соли, как хлорид и сульфат натрия, не растворимы в ацетонитриле. Растворы с концентрацией до 0,05 М обладают достаточно высокой проводимостью (диэлектрическая постоянная ацетонитрила равна 37). Растворитель с большим трудом подвергается окислению и восстановлению. Во всех известных случаях появление анодных и катодных предельных токов обусловлено разрядом фонового электролита. Константа автопротолиза ацетонитрила составляет  $3 \cdot 10^{-27}$  [1] (в списке литературы на стр. 70 литературные источники разбиты по разделам).

Ацетонитрил находится в жидком состоянии в удобной для работы области температур (от  $-45$  до  $+82$  °С), относительно легко очищается и не разлагается при хранении после очистки. Он токсичен, а давление его паров достаточно велико, чтобы создать потенциальную опасность достижения предельно допустимой концентрации, равной  $20 \text{ млн}^{-1}$  [2]. Как растворитель ацетонитрил особенно удобен для обработки реакционных смесей с целью идентификации или выделения продукта. Достаточно высокое давление паров при комнатной температуре позволяет легко отделить ацетонитрил выпариванием. Ацетонитрил весьма эффективно можно использовать для спектроскопических измерений, так как он полностью прозрачен в видимой и ближней ультрафиолетовой областях. Приготовленные обычным методом жидкие образцы при толщине кюветы 1 см обладают 90%-ной трансмиссией в области от 1900 до 2000 А [3]. Ацетонитрил может быть использован в кюветах толщиной 1 см с вычитанием фона чистого, растворителя в ближней ИК-области до 2 мкм. Он характеризуется интенсивным поглощением в области спектра между 170 и 173 нм. Как растворитель для инфракрасных измерений ацетонитрил мало подходит для области поглощения хлорида натрия.

Для ЯМР-спектроскопии доступен  $\text{CD}_3\text{CN}$ , который дает лишь очень слабые спектры для остаточного протонированного вещества. Обычный ацетонитрил является подходящим растворителем для ЭПР-спектроскопии, так как в этом растворителе ион-радикалы более стабильны, чем в воде; кроме того, благодаря более низкому значению диэлектрической постоянной этого растворителя конструирование соответствующей кюветы и работа с ней проще, чем в случае водных растворов. При газовом хроматографическом анализе реакционных смесей ацетонитрил может быть причиной многих трудностей. В силу своей полярности ацетонитрил дает «трудные» остатки («хвосты») на многих типах хроматографических колонок. При использовании колонок, предназначенных для полярных соединений, возникновение таких «хвостов» не является проблемой, однако растворитель уносится вместе с соединениями среднего молекулярного веса.

**1. Фоновые электролиты.** Лишь немногие неорганические соединения могут быть использованы в качестве фоновых электролитов в ацетонитриле. Хорошо растворяются в нем перхлораты натрия и лития, а также минеральные кислоты. Хлорид лития растворим до концентрации 0,025 М. Насыщенные растворы тетрафторбората натрия обладают достаточной проводимостью, что позволяет применять их для электрохимических измерений. До концентрации по меньшей мере 0,1 М в ацетонитриле растворимы следующие соединения: хлорид тетраметиламмония (ХТМА), бромид тетраэтиламмония (БТЭА), иодид тетрапропиламмония (ИТПА), иодид тетрабутиламмония (ИТБА), тетрафторбораты тетраэтиламмония, тетрабутиламмония, тетраизоамиламмония и перхлораты тетраалкиламмония по крайней мере с пятью углеродными алкильными группами. Система  $\text{NaClO}_4\text{-CH}_3\text{CN}$  представляется удобной для проведения реакции окисления на ртутном катоде при контролируемом потенциале.  $\text{NaClO}_4$  разлагается при очень высоких анодных потенциалах. Использование ртути как вспомогательного электрода имеет то преимущество, что протекающая на ней катодная реакция образования амальгамы натрия не дает ни газооб-

разных, ни растворимых в растворителе продуктов и, следовательно, не вызывает дальнейших осложнений.

Для проведения восстановительных реакций в качестве фоновых электролитов обычно применяются галогениды с серебряным вспомогательным электродом, что позволяет сдвинуть лимитирующий катодный потенциал к высоким значениям. На вспомогательном электроде выделяется галогенид серебра, который, хотя и несколько растворим, обычно не дает осложнений. В случае хлоридов и бромидов, подобно водным растворам, большинство солей остается связанным с анодом. Если перхлорат тетраэтиламмония (ПТЭА) выступает в роли среды для восстановительных реакций, то катодная реакция сопровождается выделением триэтиламина и газов - по-видимому, смеси водорода и метана.

**2. Электроды сравнения.** Наиболее широко используется водный насыщенный каломельный электрод (НКЭ), соединенный с исследуемым раствором с помощью различного рода солевых мостов. Потенциалы могут быть выражены относительно НКЭ даже тогда, когда они измерены относительно иного электрода сравнения. Подобная практика удобна тем, что облегчает сравнение данных, полученных из различных источников. Однако как использование водного электрода сравнения, так и пересчет потенциалов может служить объектом критики. За исключением тех случаев, когда обработка данных проводится по методу Плескова [4] или Штрелова [5], сравнение данных, полученных для различных растворителей и отнесенных к водному электроду, безусловно, дает не больше информации, чем можно получить при использовании отдельных электродов сравнения. Если данные относятся лишь к одному растворителю, то применение водного электрода сравнения может оказаться полезным в условиях постоянства и воспроизводимости потенциала на границе контакта растворителей.

Коци и Падманабхан [1] исследовали возможность использования водного НКЭ в качестве электрода сравнения для проведения измерений в ацетонитриле. Они отметили склонность потенциала электрода к смещению на 40 мВ за относительно малый промежуток времени и установили причину этого сдвига: изменение диффузионного потенциала, вызванного осаждением из находившегося в контакте с ацетонитрилом водного раствора хлорида калия и дегидратацией агар-агаровой пробки, служившей границей раздела между растворителями. Поскольку было найдено, что через электрод сравнения не протекает сколько-нибудь заметного тока, отпадает необходимость в крайне низком сопротивлении; следовательно, указанного явления можно избежать, используя различные, не включающие агар-агара границы раздела и исключая такие сочетания электролитов, которые образуют осадки.

Ларсон и сотр. [6] отметили зависимость диффузионного потенциала от состава раствора. Используя различные по составу и концентрации инертные электролиты, авторы измерили разность потенциалов между электродом  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  и водным НКЭ и показали, что она существенна. Их результаты представлены в табл. 1. По-видимому, этим обстоятельством часто пренебрегают, так как в литературе приводятся результаты измерений без упоминания истинной природы диффузионного потенциала. Необходимо отмечать факт пересече-

та и давать соответствующую поправку при отнесении потенциала применяемого рабочего электрода сравнения к какому-либо другому электроду сравнения.

Появления диффузионного потенциала можно избежать, если использовать электрод сравнения, изготовленный на основе ацетонитрила. Наиболее распространенный в воде полуэлемент Hg/HgCl<sub>2</sub> работает в ацетонитриле неудовлетворительно вследствие диспропорционирования хлорида ртути. Аналогично ведет себя и система Hg/HgSO<sub>4</sub>. Система Ag/AgCl не функционирует в ацетонитриле так же успешно, как в воде, из-за растворимости хлорида серебра, особенно в присутствии избытка хлорида.

Таблица I

Взаимосвязь электродов сравнения, используемых с ацетонитрилом

Система <А>	Система «В»	E <sub>A</sub> в	отно- сительно температу- ра
Ag/0,1M AgNO <sub>3</sub> //0,1M LiClO <sub>4</sub>	НКЭ	0,305	6
Ag/0,1M AgNO <sub>3</sub> + 0,1M LiClO <sub>4</sub> //0,1M LiClO <sub>4</sub>	НКЭ	0,320	6
Ag/0,1M AgNO <sub>3</sub> + 0,5M LiClO <sub>4</sub> //0,5M LiClO <sub>4</sub>	НКЭ	0,308	6
Ag/0,01M AgNO <sub>3</sub> //0,1M LiClO <sub>4</sub>	нкэ	0,259	6
Ag/0,01M AgNO <sub>3</sub> + 0,1M LiClO <sub>4</sub> //0,1M LiClO <sub>4</sub>	НКЭ	0,267	6
Ag/0,1M AgNO <sub>3</sub> //0,1M NaClO <sub>4</sub>	нкэ	0,301	6
Ag/0,01M AgNO <sub>3</sub> //0,1M NaClO <sub>4</sub>	нкэ	0,253	6
Ag/0,1M AgClO <sub>4</sub> + 0,5M NaClO <sub>4</sub> //0,5M NaClO <sub>4</sub>	нкэ	0,301	6
Ag/0,1M AgNO <sub>3</sub> //0,1M ПТЭА	нкэ	0,336	6
Ag/0,1M AgNO <sub>3</sub> + 0,1M ПТЭА//0,1M ПТЭА	нкэ	0,337	6
Ag/0,01M AgNO <sub>3</sub> //0,1M ПТЭА	нкэ	0,291	6
Ag/0,01M AgNO <sub>3</sub> + 0,1M ПТЭА//0,1M ПТЭА	нкэ	0,291	6
Ag/0,1M AgNO <sub>3</sub>	нкэ	0,337	6
Hg/0,01M AgNO <sub>3</sub>	нкэ	0,300	6
Ag/AgCl (нас.) + Me <sub>3</sub> EtNCl (нас.)	Ag/0,01M AgNO <sub>3</sub>	—0,638	8
Ag/0,01M AgNO <sub>3</sub>	нкэ	0,29	8
Ag/AgCl (нас.) + LiCl (нас.)/LiCl (нас.)	нкэ	-0,190 <sup>а)</sup>	10
Ag/0,10M AgClO <sub>4</sub> //0,5M NaClO <sub>4</sub>	нкэ	0,302	11
Ag/0,10M AgNO <sub>3</sub> //0,1M NaClO <sub>4</sub>	нкэ	0,30	12

а) Знак потенциала электрода не дается; однако с точки зрения авторов работы [8] ч автора настоящего обзора следует давать отрицательный знак.

Плесковым [4] был предложен и в дальнейшем нашел широкое применение электрод Ag/Ag<sup>+</sup> с использованием нитрата или перхлората серебра. В ацетонитриле эта система обратима с высоким током обмена, подчиняется уравнению Нернста и стабильна [7].

Если необходим электрод, способный пропускать ток без заметной поляризации, то следует применять систему Ag/AgCl. Попов и Гешке [8] показали, что эта система может работать стабильно только при обеспечении постоянства концентрации хлорида. Для получения фиксированной концентрации хлорида авторы использовали насыщенные растворы умеренно растворимой соли

хлорида триметилэтиламмония. При 25 °С этот электрод является 0,015 М в отношении AgCl и 0,118 М в отношении хлорида триметилэтиламмония. Потенциал электрода изменяется менее чем на 1 мВ при прохождении тока силой в 100 мкА в течение 20 мин. Хансельман и Штреули [9], а также Ведель и Трёмийон [10] использовали подобные электроды с большим успехом с раствором хлорида лития, чем с раствором хлорида триметилэтиламмония. Результаты сравнения этих электродов приведены в табл. 1.

**3. Границы стабильности растворов:** Область потенциалов, которая может быть использована при работе с ацетонитрильными растворами, была определена применительно к различным условиям. Соответствующие данные собраны в табл. 2.

При разумных допущениях в отношении неточностей, связанных с электродом сравнения, существенные расхождения в табл. 2 можно обнаружить лишь по анодному пределу стабильности NaClO<sub>4</sub> на платине. Величина 1,8 В по НКЭ дается Кольтгоффом и Коци [13], а 2,4 В относительно электрода Ag/0,01 М AgClO<sub>4</sub> для перхлоратных растворов вообще - Бийоном [7]. Используя для пересчета величину 0,26, для предельного анодного потенциала получим 2,7 В по НКЭ. Соответствующая величина, найденная из кривой Ловеландом и Димелером [11], должна быть близкой к 2,3В по НКЭ. Используя циклическую вольтамперометрию, эти авторы наблюдали фоновый разряд для NaClO<sub>4</sub> на платине при 2,5 В относительно электрода Ag/0,1 М AgNO<sub>3</sub> или 2,8 В по НКЭ. С помощью кулонометрии при контролируемом потенциале плотности фоновых токов порядка 20 мкА/см<sup>2</sup> были получены при 2,3 В по НКЭ. Приблизительно такой же предел стабильности раствора обнаружен и с электродами из зеркально-гладкого угля.

Реакции, лимитирующие стабильность растворов ацетонитрила, изучались разными исследователями. Бийон [7] сообщил, что в растворах солей натрия стабильность при катодной поляризации платиновых электродов обусловлена реакцией восстановления ионов натрия, которые в дальнейшем реагируют с растворителем или со следами воды, образуя цианид натрия, газообразный водород и метан. Автор настоящего обзора также наблюдал указанные реакции. В случае ртутных катодов образуется амальгама натрия, не взаимодействующая с ацетонитрилом. Бийон [7] утверждает, что нон лития восстанавливается до металла, который не реагирует с ацетонитрилом. Мейелл и Бард [15], исследуя восстановление четвертичных аммониевых солей, содержащих фенильную группу, нашли, что процесс восстановления протекает до образования третичного амина.

Менее ясна природа реакций, лимитирующих стабильность этих растворов при анодной поляризации. Шмидт и Ноак [16]

**4. Очистка растворителя.** В качестве примесей в ацетонитриле могут присутствовать вода, ненасыщенные нитрилы, ацетамид, ацетат аммония, уксусная кислота, альдегиды, амины и аммиак. Очистка обычно производится при помощи повторной перегонки с пятиокисью фосфора [2]; может быть получен растворитель высокой чистоты, но при этом расходуется много времени и растворителя. Нагревание в контакте с P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> вызывает экстенсивную полиме-

ризацию. Перегонку нельзя рассматривать как эффективный метод очистки ацетонитрила от целого ряда нежелательных примесей.

После детального изучения этого вопроса Коци и сотр. [19] описали несколько методов очистки данного растворителя. Для общих целей ими рекомендована следующая процедура: растворитель в течение 2 дней перемешивается в контакте с гидридом кальция (10 г/л), после чего декантируется и подвергается фракционной перегонке с  $P_2O_5$  (5 г/л). Образующийся продукт в течение нескольких часов нагревается с обратным холодильником над гидридом кальция (5 г/л), а затем подвергается медленной фракционной перегонке. Качество получаемого продукта контролируется в первую очередь при помощи постоянноточной полярографии (для определения ненасыщенных нитрилов), а затем титрованием по методу Фишера на содержание воды. При полярографии этого продукта на капельном ртутном электроде (КРЭ) с использованием фонового электролита ПТЭА возникают очень низкие остаточные токи вплоть до потенциала -2,8 В по НКЭ, что сравнимо с лучшими данными, найденными другими авторами (табл. 2).

Описанный метод предназначен прежде всего для приготовления растворителя для полярографических исследований и поэтому не предусматривает удаление следов ароматических углеводородов. Однако эти примеси нежелательны при использовании растворителя для ультрафиолетовой спектроскопии или анодной электрохимии. Предпочтительнее других, по-видимому, метод очистки, предложенный О'Доннеллом и сотр. [3]. Этот метод сводится к тому, что 4 л коммерческого ацетонитрила вместе с 25 мл хлористого бензола нагреваются с обратным холодильником в течение 1 ч. Если концентрация влаги в исходном материале превосходит 0,2%, то ее следует удалить путем предварительной перегонки. Обычно содержание воды в коммерческом растворителе не превышает этого уровня. Перегонка проводится со скоростью 5-10 мл/мин в приемник, содержащий 10 мл воды для гидролиза остаточного хлористого бензола. После этого добавляется 40 г карбоната натрия и производится нагрев с обратным холодильником в течение 2 ч, затем осуществляется быстрая перегонка. К полученному продукту добавляется 25 г карбоната натрия и 50 г перманганата калия и образующаяся смесь в течение нескольких часов при одновременном перемешивании нагревается до температуры несколько ниже температуры кипения и быстро перегоняется в приемник с предохранительной трубкой для изоляции растворителя от окружающей атмосферы. Дистиллят слегка подкисляют с помощью концентрированной серной кислоты для осаждения аммиака, который образуется в предыдущей стадии очистки. Перегонка осуществляется осторожно через 30-плиточный дефлегматор с коэффициентом дефлегмации 20: 1. Дистиллят отбирается со скоростью 10 мл/ч.

При последней перегонке остаточная вода удаляется в виде азеотропной смеси с ацетонитрилом (предельная температура кипения 76,0 °С при 14,2%  $H_2O$ ). В нашей практике было принято отбрасывать дистиллят, получаемый при температуре ниже температуры кипения ацетонитрила (82,0 °С при 760 мм). Обычно это количество достигало 100 мл при исходном количестве 4 л. Затем дистиллят анализировался с помощью ультрафиолетовой спектроскопии; при 2000 А в кювете толщиной 1 см поглощение продуктом составляло менее 1,00.

Время выдержки растворителя, необходимое для получения удовлетворительного ультрафиолетового поглощения, изменялось при переходе от одной партии растворителя к другой. Во многих случаях растворитель был готов к употреблению практически сразу после удаления азеотропной смеси.

Содержание воды в растворителе удобно контролировать с помощью газовой хроматографии. Обычно используется колонка размером 1,8 м X 6,35 мм, заполненная адсорбентом типа «Porapak Q». При 175°C проба объемом 50 мкл ацетонитрила с 2,2 мМ воды дает пик величиной 0,1 мВ на катарометре с чувствительными элементами фирмы «Gow Mac» типа W при токе 150 мА.

Для осушки растворителя можно использовать различные методы. При относительно низком содержании воды эффективна прямая перегонка с использованием достаточно хорошей колонки. С помощью стеклянного сосуда, в котором в течение нескольких месяцев хранился ацетонитрил, мы обнаружили, что продукт, полученный при помощи описанной выше процедуры, содержал около 1 мМ воды без какой-либо дополнительной обработки. Для удаления больших количеств воды азеотропная смесь ацетонитрила с водой не пригодна из-за низкого содержания воды. К тому же температура ее кипения приближается к температуре кипения ацетонитрила. Более эффективна перегонка с хлористым метиленом, так как и это вещество (т. к. 41,5°C), и его азеотропная смесь с водой (т. к. 38,1°C при 1,5% H<sub>2</sub>O) легко отделяются от ацетонитрила при малых потерях последнего. Молекулярные сита (тип 3A) можно эффективно использовать для осушки ацетонитрила, однако их нельзя применять для осушки соответствующих растворов с фоновым электролитом, поскольку калий, содержащийся в молекулярных ситах, обменивается с катионом электролита и осаждается на поверхности молекулярных сит, что приводит к уменьшению проводимости раствора. Для очистки ацетонитрильных растворов NaClO<sub>4</sub>, БТЭА и ПТПА в нашей лаборатории с успехом был применен следующий метод: предварительно взвешенная соль в течение нескольких часов прокаливается в вакууме при температуре 150 °С. Соответствующий сосуд был снабжен притертым шлифом, который позволял непосредственно соединять его с колонкой с молекулярным ситом (тип «Linde 3A»; 25,4 мм x 1,2 м); через колонку раствор просачивался со скоростью 1 мл/мин. Электролизер высушивался в вакуумной печи и снабжался шлифами, при помощи которых его можно было соединять с вакуумной линией и сосудом с растворителем так, что, используя давление чистого азота, можно было обеспечить перекачку растворителя без контакта с атмосферой. Электролизер также снабжался перегородками для добавления или отбора проб с помощью шприца. Этим методом содержание воды в реакционном сосуде при концентрации соли 0,1 М удалось снизить почти до 1 мМ.

### **Б. Пропионитрил**

Пропионитрил, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CN, имеет достаточно высокую диэлектрическую постоянную (27), относительно высокое давление паров при комнатной температуре и характеризуется широкой областью температур, в которой находится в жидком состоянии (от -92 до +97 °С). Этот растворитель использовался при полярографии ряда щелочных, щелочноземельных и переходных металлов [1].

Пропионитрил очень похож на ацетонитрил, поэтому применяется наряду с ним или вместо него. Однако Пропионитрил обладает лучшими спектрофотометрическими свойствами, что характерно для насыщенных нитрилов.

**1. Электроды сравнения.** В качестве электрода сравнения при работе с пропионитрилом практически использовался только водный НКЭ. По-видимому, можно применять все электроды сравнения, пригодные для ацетонитрильных растворов.

**2. Границы стабильности растворов.** За исключением данных по полярографии  $\text{Li}^+$ , потенциал полуволны которого составляет  $-1,82$  В по НКЭ, и  $\text{Ag}^+$ , потенциал полуволны которого равен  $+0,54$  В по НКЭ, в литературе отсутствуют сведения по этому вопросу. Вероятно, границы стабильности пропионитрильных растворов будут близки к соответствующим границам для других насыщенных нитрилов.

**3. Очистка растворителя.** Коммерческий растворитель фракционно перегоняется с  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Используется фракция с температурой кипения  $95-96$  °С при давлении  $735$  мм [1]. В тех случаях, когда важно исследовать анодные реакции или ультрафиолетовое поглощение, может оказаться полезной обработка смесью хлористого бензола с перманганатом, которая применялась для ацетонитрила и изобутиронитрила [2].

## **В. Фенилацетонитрил**

Фенилацетонитрил,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$ , обладает высокой вязкостью ( $1,93$  сП при  $25$  °С) и низким давлением паров при комнатной температуре. Находится в жидком состоянии в удобной для работы области температур (от  $-24$  до  $+233$  °С). Диэлектрическая постоянная составляет  $18,7$ , что несколько меньше, чем у других нитрилов с низким молекулярным весом. Этот растворитель использовался при полярографии ряда ионов металла на КРЭ [1]. Однако детальное изучение его свойств с точки зрения использования в электрохимических системах не проводилось. Ионы щелочных и щелочноземельных металлов можно исследовать в этом растворителе полярографическим методом. По-видимому, фенилацетонитрил нельзя применять для большого числа неорганических соединений.

**1. Фоновые электролиты.** Использовался  $0,1$  М раствор ПТЭА.

**2. Электроды сравнения.** При работе с этим растворителем применялся лишь водный НКЭ с соответствующим солевым мостом.

**3. Границы стабильности растворов.** В литературе отсутствуют данные по этому вопросу. Можно ожидать, что границы стабильности растворов фенилацетонитрила сравнимы с соответствующими границами для растворов изобутиронитрила.

**4. Очистка растворителя.** После фракционной перегонки под вакуумом (т. к.  $100$  °С при давлении  $8$  мм) фенилацетонитрил пропускать через колонку с активированной окисью алюминия.

## **Г. Изобутиронитрил**

По многим свойствам изобутиронитрил,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCN}$ , очень похож на ацетонитрил. Так, оба эти растворителя находятся в жидком состоянии в близ-

ких областях температур (от  $-72$  до  $+104^{\circ}\text{C}$ ), однако диэлектрическая постоянная изобутиронитрила (20) несколько меньше. Он нерастворим в воде и слабо растворяет большинство солей. Токсичен, проникает в тело через дыхательные пути и кожу. По своим оптическим свойствам сходен с ацетонитрилом. Использовался в качестве растворителя при полярографии ряда щелочных, щелочноземельных и переходных металлов на КРЭ [2] и при окислении амидов на платине [1]. Опубликованы [3] сравнительные данные по полярографии неорганических соединений в изобутиронитриле и других нитрилах. Изобутиронитрил является удобным заменителем ацетонитрила, особенно для электродных реакций органических соединений. Нерастворимость изобутиронитрила в воде облегчает удаление фонового электролита при образовании нерастворимых в воде реагентов. Реакции, протекающие с участием растворителя, очевидно, аналогичны для обоих нитрилов. Замена одного растворителя другим может помочь при исследовании механизма реакций.

**1. Фоновые электролиты.** В изобутиронитриле вполне растворимы  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{AgClO}_4$  и  $\text{AgNO}_3$ . В качестве фоновых электролитов использовались соли  $\text{NaClO}_4$ , БТЭА, ИТБА, ИТПА и ПТЭА, растворимые до концентрации 0,05 М.

**2. Электроды сравнения.** Использовался водный НКЭ; однако в этом случае необходима осторожность при выборе солевого моста [2]. Кроме того, применялся электрод  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  в виде системы [1]  $\text{Ag}/0,1 \text{ M AgNO}_3, \text{Me}_2\text{CHCN}$ .

**3. Границы стабильности растворов.** Показано [2], что при использовании КРЭ изобутиронитрильный раствор ПТЭА стабилен в пределах от  $+0,67$  до  $-2,82$  В по НКЭ. Область анодных потенциалов на платиновом электроде простирается до  $+1,7$  В по НКЭ [1]. Стабильность растворов, очевидно, лимитируется теми же реакциями, что и в случае растворов ацетонитрила.

**4. Очистка растворителя.** Аналогично ацетонитрилу изобутиронитрил очищался обработкой смесью хлористого бензола с перманганатом калия [4]; 1 ем образца очищенного растворителя дает 35% пропускания при 200 нм. Благодаря большим размерам молекул изобутиронитрил в отличие от ацетонитрила или солевых растворов в изобутиронитриле можно успешно очистить молекулярными ситами типа 4А.

#### Д. Бензонитрил

Бензонитрил во многих отношениях похож на ацетонитрил. Он химически совершенно инертен - медленно реагирует с кислотами, основаниями и воздухом. Имеет более высокую температуру кипения ( $191^{\circ}\text{C}$ ), значительно более низкое давление паров и очень сильный запах. У бензонитрила более низкая диэлектрическая постоянная (25,6), а неорганические соединения растворяются в нем хуже, чем в ацетонитриле. Очень токсичен. Симптомы отравления такие же, как и при отравлении цианистым водородом.

До сих пор бензонитрил преимущественно использовался в электроаналитической химии или электрохимии органических соединений. Это обусловлено наличием примыкающего к нитрилу фенильного кольца и отсутствием альфа-водорода, что выгодно отличает его от других нитрилов. Благодаря этим особенностям бензонитрил является удобным растворителем для обнаружения электролитически генерированных радикалов. Бензонитрил применялся в каче-

стве растворителя при полярографии [1]; в нем можно получить полярограммы для активных металлов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , но не для  $\text{K}^+$  и четвертичного аммониевого иона вследствие низкой растворимости соответствующих солей. Бензонитрил использовался также для анодного окисления алифатических аминов [2]. По-видимому, применение этого растворителя, связанное с большими трудностями, не дает каких-либо преимуществ по сравнению с ацетонитрилом.

**1. Фоновые электролиты.** Использовались следующие соли:

ПТЭА (0,1 М), ПТПА (0,27 М),  $\text{LiClO}_4$  (0,1 М) и  $\text{NaClO}_4$  (0,098 М).

**2. Электроды сравнения.** Вероятно, применялся только водный НКЭ [1].

**3. Границы стабильности растворов.** Этот вопрос подробно не исследовался. Были измерены потенциалы полувольт в растворах ПТЭА до -1,8 В по НКЭ [1]. Ригер и соотр. [3] исследовали восстановление бензонитрила в диметилформамиде на ртутном электроде. Авторы нашли, что в результате одноэлектронного восстановления образуется красно-оранжевого цвета анион-радикал с временем полураспада 20 мин при потенциале -2,74 В относительно электрода  $\text{Ag}/0,1 \text{ M AgClO}_4$ , 0,1 М ПТПА,  $\text{HCONMe}_2$ . При электролизе ПТПА на ртутном электроде в катодном пространстве образуется ярко-красный продукт с временем жизни более 1 ч [2].

Хотя количественные данные отсутствуют, в настоящее время автор склонен думать, что в анодной области бензонитрил менее устойчив, чем ацетонитрил.

**4. Очистка растворителя.** Описано несколько методов очистки, правда, без надежной аналитической проверки [4]. Ларсон и Ивамото [1] осушали бензонитрил над  $\text{CaSO}_4$  в течение нескольких дней, а затем перегоняли его со свежей порцией  $\text{CaSO}_4$ . Затем продукт повторно перегонялся с  $\text{P}_2\text{O}_5$  до появления в колбе черного осадка. Остаточная концентрация воды составляла 0,01 М. Однократная перегонка химически чистого бензонитрила дает продукт, содержащий примерно до 1% примеси с низкой температурой кипения, что можно обнаружить с помощью газовой хроматографии [2].

## Е. Акрилонитрил

Акрилонитрил во многих отношениях похож на остальные нитрилы с низкими молекулярными весами. Он обладает относительно высокой диэлектрической постоянной (38), умеренной вязкостью и находится в жидком состоянии в удобной для работы области температур (от -83 до +79°C). Акрилонитрил отличается от многих нитрилов наличием сопряженной ненасыщенной связи, благодаря которой соединение химически и электрохимически реакционно-способно. Акрилонитрил очень токсичен; максимальная допустимая концентрация составляет  $20 \cdot 10^{-4} \%$ . К тому же он имеет относительно высокое давление паров. Акрилонитрил прозрачен в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра. Поглощение наблюдается при 240 нм [1].

Использование этого растворителя ограничивается в основном его химической активностью. У акрилонитрила ярко выраженная тенденция к полимеризации по свободнорадикальному механизму, что затрудняет работу с ним в отсутствие ингибиторов. Если применять акрилонитрил в качестве растворите-

ля, в частности для органических реакций, то процесс полимеризации может катализироваться электрохимически генерируемыми промежуточными частицами. Как растворитель акрилонитрил использовался для полярографического восстановления перхлоратов переходных металлов [2]. В роли фонового электролита в ацетонитриле выступал только ПТЭА, а в роли электрода сравнения - водный НКЭ.

**1. Границы стабильности растворов.** Предельный катодный потенциал для акрилонитрильных растворов ПТЭА (фоновый электролит) на КРЭ составляет -1,5 В по НКЭ. Несомненно, что реакцией, лимитирующей стабильность, в данном случае является восстановление, обусловленное наличием ненасыщенной связи. Основным продуктом, служащим подходящим источником протона, должен быть пропионитрил. Данные по анодной границе стабильности растворов акрилонитрила отсутствуют; однако если использовать платину в качестве анода и перхлорат в качестве фонового электролита, то акрилонитрильный раствор должен оставаться стабильным при достаточно положительных потенциалах, так как нитрильная группа должна способствовать деактивации сопряженной связи в отношении процессов окисления.

### **III. АМИДЫ**

Поскольку амиды с низким молекулярным весом имеют высокие диэлектрические постоянные, а N-метилзамещенные соединения даже превосходят в этом отношении воду, они представляют особый интерес. К тому же амиды очень устойчивы к электролитическому восстановлению, что позволяет осуществлять в этих средах катодные реакции в широкой области потенциалов. Менее пригодны амиды для изучения анодных процессов. Наиболее распространенным соединением этой группы является диметилформамид, по сравнению с которым другие амиды в большинстве случаев не обладают заметными преимуществами.

#### **А. Диметилформамид**

Диметилформамид (ДМФ) широко используется как растворитель электролитов и особенно как среда для исследования восстановления органических соединений. Методы очистки и свойства этого растворителя обсуждаются в работах [1-3].

Диметилформамид (диэлектрическая постоянная 37) хорошо растворяет большое число полярных и неполярных органических соединений. Он также должен хорошо растворять многие неорганические перхлораты, особенно щелочных и щелочноземельных металлов, иодиды щелочных и щелочноземельных металлов и хлористый литий. Остальные хлориды растворимы умеренно; растворимы и нитраты, но они разлагаются. Особый интерес к ДМФ был проявлен со стороны полярографистов, так как в нем можно измерять потенциалы полуволн ряда активных металлов, чего нельзя сделать в водных растворах, а также вследствие лучшего по сравнению с водой поведения капельного ртутного электрода в ДМФ при высоких катодных потенциалах [4]. ДМФ находится в жидком состоянии в удобной для работы области температур (от -61 до +153° С). Имеет низкое давление паров при комнатной температуре. Это обстоятель-

ство облегчает обращение с растворителем в открытых сосудах, но осложняет процесс перегонки. ДМФ можно использовать в качестве среды в абсорбционной спектроскопии в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра (ниже 270 нм). ДМФ сильно раздражает кожу, глаза и слизистую оболочку. Вдыхание паров с концентрацией  $1 \cdot 10^{-2}$  % ДМФ представляет опасность для жизни животных.

**1. Фоновые электролиты.** Использовались следующие соли:  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{LiCl}$ , галогениды тетраалкиламмония, перхлораты и фторбораты тетраалкиламмония; БТЭА растворим до 0,1 М; ИТБА и ПТЭА более удобны, так как их растворы готовятся быстрее.

**2. Электроды сравнения.** Применяемые обычно в водных растворах электродные пары  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  и  $\text{Hg}/\text{Hg}^+$  в ДМФ ведут себя неудовлетворительно. Был использован электрод  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , но, по сообщению разных исследователей, ионы  $\text{Ag}^+$  постепенно восстанавливаются диметилформамидом, что обуславливает нестабильное поведение электрода. Неудовлетворительное поведение электрода  $\text{Hg}/\text{Hg}^+$  вызвано медленным диспропорционированием  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  в ДМФ. Однако, по данным Гивена и сотр. [5], аноды со стационарным ртутным электродом стабильны в галогенидных растворах в ДМФ. Эти авторы показали, что реакции на поверхности ртути в галогенидных растворах в ДМФ включают растворение ртути и образование комплексов  $\text{Hg}^{2+}$  [6].

В иодидных растворах продуктом растворения является  $\text{HgI}_4^{2-}$  а в хлоридных - вероятно, образуется смесь комплексов  $\text{Hg}^{2+}$ . Стабильность потенциала стационарного ртутного электрода обычно приписывают тому, что ион галогена связывает ртуть по мере ее растворения в процессе снятия полярограмм, что предотвращает рост активности ионов  $\text{Hg}^{2+}$ .

Недавно были описаны две системы сравнения, используемые в ДМФ с солевым мостом. Электродная пара в виде системы  $\text{Na-Hg}$  (нас.)/ $\text{NaClO}_4$  (нас.),  $\text{HCONMe}_2$  рекомендована Мак-Мастерсом и сотр. [7]. По сообщению этих авторов, подобный электрод обладает температурным коэффициентом 2,3 мВ/°С и позволяет стабильно измерять потенциал в течение месяцев.

Мерплъ [8] рекомендовал использовать пару  $\text{Cd-Hg}/\text{Cd}^{2+}$  Как показали его исследования, системы  $\text{Cd-Hg}$  (нас.)/ $\text{CdCl}_2$  (нас.),  $\text{CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  (нас.),  $\text{NaCl}$  (нас.),  $\text{HCONMe}_2$ ;  $\text{Cd-Hg}$  (нас.)/ $\text{CdCl}_2$  (нас.),  $\text{NaCl}$  (нас.),  $\text{NaClO}_4$  (нас.),  $\text{HCONMe}_2$  ведут себя обратимо и их потенциалы хорошо воспроизводятся. Он нашел, что цепи, состоящие лишь из  $\text{CdCl}_2$  и  $\text{NaCl}$ , в контакте с амальгамой кадмия ведут себя лучше, чем цепи, содержащие перхлораты. Наблюдается меньшая флуктуация потенциала при изменении температуры. Для получения воспроизводимых результатов необходимо, чтобы концентрация воды поддерживалась постоянной. Однако использование гидратированного  $\text{CdCl}_2$  более желательно, поскольку такие электроды обладают меньшим перенапряжением при прохождении заданного тока, чем электроды с безводным  $\text{CdCl}_2$ . В том случае, когда нужно исключить ионы хлора, в качестве электролита в солевом мосте может быть применен  $\text{NaClO}_4$ .

По сравнению с электродом, основанным на использовании системы  $\text{Na}/\text{Na}^+$ , описанный электрод кажется более удобным в обращении, так как при

работе с ним отпадает необходимость в строгой защите от атмосферных загрязнений.

Таблица 3

Область рабочих потенциалов в диметилформамиде

Фоновый электролит	Рабочий электрод	Электрод сравнения	Область потенциалов, В	Литература
NaNO <sub>3</sub>	КРЭ	Na—Hg/NaClO <sub>4</sub>	2,48—0,16	7
ПТЭА	КРЭ	Na—Hg/NaClO <sub>4</sub>	От +2,42 до —0,78	7
ПТЭА	Hg	нкэ	От +0,5 до -3,0	3
ПТЭА,	Pt	нкэ	От +1,6 до —2,1	3
NaClO <sub>4</sub>	Hg	нкэ	От +0,5 до -2,5 (?)	3
ИТБА	Hg	нкэ	От —0,4 до —3,0	11
ПТБА	Hg	нкэ	От +0,5 до -3,0	11
ПТБА	Pt	нкэ	От +1,5 до —2,5	11
NaClO <sub>4</sub>	Pt	нкэ	От +1,6 до —1,6	11

**3. Границы стабильности растворов.** Литературные данные по этому вопросу представлены в табл. 3. В целом по устойчивости к восстановлению ДМФ сравним с ацетонитрилом и диметилсульфоксидом, но обладает большей склонностью к процессам окисления. Лимитирующей реакцией при анодной поляризации с ртутным электродом является растворение, ртути. В случае платиновых электродов в перхлоратных растворах стабильность ограничивается реакцией окисления растворителя. Эта реакция, изученная О'Доннеллом и Манном [9], а также Виско [3], включает стадию отрыва электрона от азота амида, за которой следует стадия потери протона с образованием радикала HCON(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>; последний далее реагирует на электроде или с другими компонентами системы. В растворах NaClO<sub>4</sub> в ДМФ это приводит к образованию протонированного ДМФ, который способен восстанавливаться подобно кислоте. За исключением тех случаев, когда используется неорганический фоновый электролит, стабильность раствора в катодной области лимитируется реакциями восстановления растворителя [3]. Например, если судить по потенциалам восстановления алкилбромидов, то доступная область потенциалов в ДМФ шире, чем в ацетонитриле. Поскольку в ацетонитрильных растворах, по-видимому, происходит восстановление электролита, удивительно, что этого не происходит в ДМФ. Известно, что содержание воды до 3 мл в 25 мл ДМФ не влияет на потенциалы разложения.

**4. Очистка растворителя.** Получение ДМФ высокой чистоты - довольно сложная задача. В процессе перегонки растворитель разлагается при температуре кипения. Кислоты и основания даже при комнатной температуре катализируют этот процесс разложения, при котором образуются диметиламин и окись углерода. Проблема очистки ДМФ была тщательно исследована Томасом и Роккоу [1]. Авторы предложили четыре метода очистки и определяли качество продукта по его удельной электропроводности и содержанию примесей, которые рассматривались как примеси воды. Во всех случаях большое количество воды удалялось в виде азеотропной смеси с избытком бензола (т. к. бензола 80,2 °С, т. к. азеотропа 69,2 °С при 8,83% H<sub>2</sub>O). В первом методе этот продукт сушился безводным MgSO<sub>4</sub> и затем перегонялся в вакууме. Вторым методом

включал повторное встряхивание с окисью бария и последующую перегонку при давлении 15-20 мм. В третьем методе продукт сушился путем встряхивания с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и перегонялся при давлении 5-10 мм. Четвертый метод предусматривал обработку полученного первым методом продукта трифенилхлорсиланом. Эта смесь выдерживалась при 120-140 °С в течение 24 ч, а затем перегонялась при давлении 5 мм. Удельная электропроводность (в  $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) этих продуктов и содержание примесей (% воды) в них соответственно составляли:  $(0,9-1,5)\cdot 10^{-7}$  и 0,01;  $(0,4-1,0)\cdot 10^{-7}$  и 0,001-0,005;  $(0,3-0,9)\cdot 10^{-7}$  и 0,005-0,007;  $(0,6-1,35)\cdot 10^{-7}$  и  $<0,001$ .

Следует отметить, что измерение электропроводности не дает какой-либо информации относительно ковалентных примесей. Колориметрический анализ показал отсутствие диметиламина. Было достоверно установлено, что наличие ВаО не вызывает образования диметиламина, а наличие  $\text{CaH}_2$ , КОН и NaOH вызывает даже при комнатной температуре. Поскольку вода взаимодействует с ДМФ, ее нельзя удалить перегонкой.

Бруммер [10] описал более простой метод, при помощи которого можно получить продукт с более низкой проводимостью [ $(0,2-0,5)\cdot 10^{-7}$   $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ]. Коммерческий ДМФ сушился в течение 3 дней несколькими порциями молекулярных сит типа 4А. Затем сифонировался через колонку с ситами и подвергался фракционной перегонке при давлении 2 мм в токе азота. Критерием чистоты растворителя служила его проводимость; она составляла  $0,8\cdot 10^{-7}$   $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . В качестве осушающего вещества Виско [3] использовал безводный  $\text{CuSO}_4$ , что позволило также удалить амины.

Однако ни в одной из цитированных работ не был проведен полный анализ примесей. Наибольшее внимание было уделено ионным примесям, которые могут влиять на проводимость растворителя. Следует признать справедливым, что достаточно хорошие результаты получаются при использовании свежеприготовленного, химически чистого ДМФ. Например, величины фоновых токов при вольтамперометрии или суммарного заряда при предварительном электролизе при контролируемом потенциале для таких растворителей выше, чем для очищенных, но не настолько, чтобы помешать получению нужной информации. Более того, доступные исследованию области потенциалов сравнимы в обоих случаях.

### **Б. Диметилацетамид**

По химическим и физическим свойствам диметилацетамид (ДМА) несколько похож на диметилформамид. Растворитель находится в жидком состоянии в удобной для работы области температур (от -20 до +165°С) и обладает высокой диэлектрической, постоянной (39). Смешивается с водой. В литературе имеется лишь одно упоминание об использовании ДМА в качестве растворителя электролитов [1]. В нем проводилась полярография Тl, Pb, Cd и Zn на КРЭ. Диметилацетамид может служить эффективным, заменителем диметилформамида. Например, если необходимо установить, не являются ли продукты реакции производными растворителя, то можно заменить ДМФ на ДМЛ без существенных изменений других условий.

**1. Фоновые электролиты.** В качестве фонового электролита в литературе упоминается только  $\text{NaClO}_4$ .

**2. Electrodes сравнения.** В литературе нет данных относительно электродов сравнения для этого растворителя.

**3. Границы стабильности растворов.** Исследовался процесс анодного окисления ДМА на платине в ацетонитриле [2]. При циклической вольтамперометрии ДМА пик тока наблюдался при 1,32 В по НКЭ, что сравнимо с соответствующей величиной. (1,51 В), полученной в тех же условиях в ДМФ. Отсюда можно сделать некоторые выводы о границах стабильности растворов на основе ДМА при анодной поляризации; о границах стабильности растворов при катодной поляризации доступных сведений нет.

Как следует из данных газового хроматографического анализа [3], основной примесью в коммерческом ДМА является вода. Ее удаляют повторным испарением растворителя вместе с хлористым метиленом.

### **В. N-Метилформамид**

N-Метилформамид обладает самой высокой диэлектрической постоянной (182,4) из всех рассматриваемых растворителей. Этот растворитель находится в жидком состоянии в удобной для работы области температур (от  $-5,4$  до  $+131$  °С) и характеризуется умеренной вязкостью (1,65 сП при 25 °С). Несмотря на подобные свойства, N-метилформамид очень редко использовался в качестве растворителя электролитов. Единственной информацией о N-метилформамиде является краткое сообщение Хале и Парсонса [1] о его применении при полярографическом восстановлении  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  на КРЭ.

**1. Фоновые электролиты.** Использовался  $\text{KNO}_3$ . Несомненно, для этой цели пригодны и многие другие соли.

**2. Electrodes сравнения.** Применялся стационарный ртутный электрод. Потенциалы отсчитывались относительно потенциала полуволны  $\text{Tl}^+$  в N-метилформамиде.

**3. Границы стабильности растворов.** Сведения по этому вопросу отсутствуют. Следует ожидать некоторой аналогии с поведением ДМФ.

**4. Очистка растворителя.** Метод очистки N-метилформамида описан Френчем и Гловером [2]. Растворитель встряхивается вместе с  $\text{P}_2\text{O}_5$ , пропускается через стеклянный фильтр, а затем трижды перегоняется с  $\text{P}_2\text{O}_5$  в вакууме (т.к. 51°С при давлении 1 мм) и дважды без  $\text{P}_2\text{O}_5$ . При хранении N-метилформамид разлагается.

### **Г. N-Метилацетамид**

Этот растворитель представляет особый интерес вследствие высокой диэлектрической постоянной (165 при 40°С). В остальном он менее удобен для препаративных или полярографических целей. N-Метилацетамид находится в жидком состоянии в несколько неудобной для работы области температур (30—206 °С). Его очень трудно очистить и хранить. N-Метилацетамид растворяет большое число неорганических и органических соединений, однако область рабочих потенциалов в нем не шире, чем в воде.

**1. Фоновые электролиты.** Специально упоминались следующие вспомогательные электролиты: БТЭА, ПТЭА, KCl, KI и NH<sub>4</sub>Cl.

**2. Электроды сравнения.** Селлерс и Леонард [1] использовали стационарный ртутный электрод в растворах БТЭА. Электрод оставался стабильным, а его показания - воспроизводимыми после снятия одной или двух полярограмм. Природа анодной реакции, по-видимому, не исследовалась. По данным Кнехта и Кольтгоффа [2], электрод Ag/Ag<sup>+</sup> в виде системы Ag/AgCl (нас.), NaCl (нас.), CH<sub>3</sub>CONHMe ведет себя стабильно и воспроизводимо. Хлористый натрий, вероятно, вводился для обеспечения постоянства концентрации ионов хлора и стабильности потенциала, хотя авторы этот вопрос не обсуждали. Был использован также водный НКЭ с солевым мостом из KCl и агар-агара.

**3. Границы стабильности растворов.** Для исследования стабильности растворов различных электролитов на КРЭ Кнехт и Кольтгофф измерили потенциалы деполяризации в 0,01-0,1 М растворах ПТЭА в N-метилацетамиде. Эти данные приведены в табл. 4. В случае КРЭ потенциалопределяющие реакции в области анодной поляризации включают реакцию растворения электрода, а потенциалопределяющие катодные реакции могут включать разряд катионов. Реакции с ионами тетраалкиламмония, по-видимому, аналогичны процессам, протекающим в соответствующих растворах в ДМФ или ацетонитриле.

Природа реакций в N-метилацетамиде на платиновых электродах, вероятно, не исследована. Ситуация в этой области напоминает ситуацию с ДМФ. На основании анализа данных по окислению амидов на платиновых электродах в ацетонитриле можно предположить, что предельный анодный потенциал для N-метилацетамида должен быть более положительным, чем для ДМФ. Потенциалы пиков циклической вольтамперометрии в ДМФ и N-метилацетамиде составляют соответственно 1,51 и 1,81 В по НКЭ.

*Таблица 4*

Потенциалы деполяризации в n-метилацетамиде [2]

Ион	Потенциал <В> по НКЭ	
	анодный	катодный
ClO <sub>4</sub>	0,35	
Cl <sup>-</sup>	0,00	
Br <sup>-</sup>	-0,15	
I <sup>-</sup>	-0,40	
H <sup>+</sup>		-1,53
HO Ac		-1,70
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		-1,85
Ca <sup>2+</sup>		-2,00
Na <sup>+</sup>		-2,10
K <sup>+</sup>		-2,10
Mg <sup>+</sup>		-2,40
Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup>		-2,75

а) Потенциал полуволны для сильной кислоты,

**4. Очистка растворителя.** Тщательно изучив вопрос о приготовлении чистого N-метилацетамида, Кнехт и Кольтгофф [2] предложили два метода очистки, которые, по их мнению, дают одинаковый результат. В обоих методах

вначале предусматривается синтез N-метилацетамида из уксусной кислоты и метиламина. Этот синтез осуществляется путем нагревания в течение 12-15 ч с обратным холодильником избытка ледяной уксусной кислоты с 40%-ным водным раствором метиламина. Затем реакционная смесь перегоняется до тех пор, пока температура не достигнет 130°C.

Согласно первому методу, перегонка этой неочищенной смеси проводится в атмосфере азота с отбором фракции с температурой кипения 204-206 °С. Получающийся продукт содержит три основные примеси: уксусную кислоту, метиламин и неидентифицированное вещество X, очевидно какой-то амин. Это вещество удаляется неоднократной экстракцией с петролейным эфиром. Для разделения фаз в процессе экстракции необходимо добавлять воду; однако эта вода вместе с избытком петролейного эфира может быть удалена перегонкой при условии, что температура будет ниже 130 °С. Затем в полученный продукт добавляется концентрированная серная кислота (10 мл/л) и перегоняется при давлении 3-5 мм (т. к. ~80°C). Метиламин остается в колбе в виде сульфата, а вода и петролейный эфир разделяются еще в начале перегонки. В присутствии большого количества воды эту стадию нужно повторить, так как гидролиз N-метилацетамида катализируется кислотами.

Удаление остаточной уксусной кислоты осуществляется путем выдерживания смеси в течение нескольких часов в контакте с СаО. Образующаяся смесь фильтруется и перегоняется в вакууме. Следует отметить, что до добавления СаО необходимо целиком удалить метиламин, так как последний катализирует разложение N-метилацетамида. Кипячение при атмосферном давлении в контакте с СаО вызывает быстрое разложение M-метилацетамида, причем образуются аммиак и метиламин. Уксусную кислоту и метиламин нельзя удалять с помощью перегонки при атмосферном давлении, вероятно, потому, что при этих условиях ацетат метиламмония в равновесии с этими двумя компонентами разлагается.

Согласно второму методу, образование указанной выше примеси X предупреждается тем, что температура перегонки поддерживается выше 130 °С. В результате такой менее эффективной перегонки в продукте остается большое количество уксусной кислоты, которую можно удалить при добавлении  $K_2CO_3$ ; при этом образуется КОАс, который легче фильтруется, чем Са (ОАс)<sub>2</sub>, образующийся при использовании в этой стадии СаО. Полученную смесь N-метилацетамида и воды затем можно разгонять в вакууме.

Предложен полярографический метод оценки чистоты растворителя. Присутствие уксусной кислоты в продукте -можно обнаружить по появлению катодной волны примерно при -1,8 В по НКЭ, а присутствие метиламина - по появлению анодной волны вблизи 0,35 В, если в качестве фонового электролита используется ПТЭА.

При хранении в течение 1 мес на воздухе при температуре 40-50 °С происходит разрушение N-метилацетамида, по-видимому, вследствие окисления воздухом.

## **Д. Формамид**

Форма́мид обладает необычной диэлектрической постоянной (110), существенно превосходящей диэлектрическую постоянную воды. Этот растворитель находится в жидком состоянии в удобной для работы области температур (2,5-193 °С) и имеет низкое давление паров при комнатной температуре. По вязкости он превосходит ДМФ (3,3 сП по сравнению с 0,80 сП для ДМФ). В отличие от ДМФ форма́мид лишь эпизодически применялся в качестве растворителя электролитов, причем область рабочих потенциалов в форма́миде оказалась уже, чем в ДМФ. Более высокая диэлектрическая постоянная вообще не дает особых преимуществ форма́миду перед ДМФ, так как диэлектрическая постоянная последнего также достаточно велика, чтобы обеспечить адекватную проводимость растворов. В основном с помощью форма́мида можно варьировать условия опыта путем изменения определенных свойств растворителя. Форма́мид - хороший растворитель для различных неорганических соединений, включая хлориды, нитраты и сульфаты ряда переходных и щелочноземельных металлов. Подобно воде, форма́мид растворяет более полярные органические соединения и смешивается с водой; он очень гигроскопичен и легко гидролизуется с образованием уксусной кислоты и аммиака. Форма́мид использовался и в качестве растворителя при полярографии на КРЭ некоторых переходных элементов и ряда органических соединений.

**1. Фоновые электролиты.** Применялись растворы следующих солей:  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{KNO}_3$ . По-видимому, можно также использовать многие тетраалкиламмониевые соли.

**2. Электроды сравнения.** Наряду с водным НКЭ применялся электрод  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  [1]. Однако поведение этого электрода детально не исследовалось; зная его неустойчивость в растворах ДМФ, такое исследование необходимо провести перед использованием в форма́миде.

**3. Границы стабильности растворов.** Было показано, что катодный предел стабильности растворов  $\text{KNO}_3$  и  $\text{KCl}$  на КРЭ соответствует потенциалу -1,69 В по НКЭ [2]. Однако установлено, что появление этого предела скорее вызвано восстановлением муравьиной кислоты, чем самого растворителя или фонового электролита. Для растворов  $\text{NaClO}_4$  предельный потенциал был найден равным -1,6 В по НКЭ, что, видимо, обусловлено восстановлением ионов натрия [3]. В литературе отсутствуют данные по анодным границам стабильности форма́мидных растворов. Поскольку первичные амиды окисляются труднее, чем вторичные или третичные, следует ожидать, что область стабильности форма́мидных растворов окажется шире, чем растворов ДМФ.

**4. Очистка растворителя.** Приготовление очень чистого форма́мида - довольно сложная задача. Этот растворитель отличается значительной гигроскопичностью и нестабильностью. К тому же при тщательном изучении выяснилось, что фракционная перегонка не позволяет получать растворитель высокой чистоты [4]. Следы воды вызывают гидролиз растворителя с образованием аммиака и муравьиной кислоты; последнюю нельзя отделить путем перегонки. Для разделения муравьиной кислоты растворитель нейтрализовался с помощью раствора  $\text{NaOH}$  с контролем по бромтимоловому синему и для отгонки воды и аммиака выдерживался при пониженном давлении при 80-90 °С. Операция повторялась четыре или пять раз до полной нейтрализации продукта, после чего

он перегонялся в вакууме при 80-90°C. Дистиллят нейтрализовался и повторно перегонялся. Полученный продукт подвергался фракционной перекристаллизации для удаления воды и двуокиси углерода. Удельная электропроводность конечного продукта составляла  $(1-2) \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ; он неустойчив при хранении.

Очистка формамида для электрохимических целей осуществлялась при помощи двух вакуумных перегонок при 2-3 мм [3]. Было показано, что присутствие 3 мл воды в 25 мл формамида не влияет на результаты полярографических измерений. Эти опыты проводились в растворах с  $\text{NaClO}_4$  в качестве фонового электролита. В более устойчивых к восстановлению растворах, вероятно, будут получены другие результаты.

#### IV. АМИНЫ

Растворители типа аминов - аммиак, этилендиамин и гексаметилфосфорамид - представляют особый интерес, так как в этих средах возможно образование в значительных количествах сольватированных электронов. Эти соединения чрезвычайно устойчивы к восстановлению, хотя не всегда удобны для проведения окислительных реакций. Некоторые реакции, например восстановление бензола, которые нельзя проводить в других растворителях, успешно протекают в растворах электрохимически генерированных электронов. Этилендиамин и гексаметилфосфорамид находятся в жидком состоянии в более удобной области температур, чем аммиак; в других отношениях свойства этих растворителей весьма схожи. В последующее рассмотрение включен также морфолин. Хотя в литературе отсутствуют четкие данные, все же можно предположить, что и морфолин образует растворы сольватированных электронов. По сравнению с этилендиамином морфолин, по-видимому, не обладает особым преимуществом.

Пиридин интересен как умеренно инертный основной растворитель. Его рабочая анодная область шире, чем у других основных растворителей.

##### A. Аммиак

В качестве растворителя электролитов, особенно при проведении восстановительных процессов, аммиак эпизодически использовался в течение первых лет нашего столетия. Наиболее удивительным его свойством, безусловно, является область температур, в которой растворитель находится в жидком состоянии (от  $-77,7$  до  $-33,4$  °C). Это свойство определяет выбор аммиака в качестве среды для образования соединений, нестабильных при обычных температурах [1-4]. Интерес, который возник в последнее время к аммиаку, обусловлен его способностью образовывать стабильные растворы электронов наряду с тем фактом, что такие растворы могут быть получены и электрохимическим методом. Аммиак - амфотерный растворитель с ионным произведением  $1,9 \cdot 10^{-33}$  [12]. Это токсичная жидкость; максимальная допустимая концентрация составляет  $1 \cdot 10^{-2} \%$ , при концентрации выше  $0,53 \cdot 10^{-2} \%$  опасна для жизни человека.

Во избежание потерь этого растворителя и загрязнения среды необходимо при работе с ним применять вакуумную технику. Поскольку подобные проблемы встают и в случае других неводных растворителей, само по себе это не является неудобством, присущим только аммиаку. Методы работы с соот-

ветствующими растворами и электродами описаны детально [4, 5, 8-11]. Однако сохранение при атмосферном давлении постоянства температуры в требуемой области связано с известными трудностями. В настоящее время сконструированы и коммерчески доступны термостаты, способные обеспечить постоянство температуры в нужной области [5, 6]. В литературе описаны различные конструкции бань, обеспечивающих постоянную температуру [6, 7]. Можно также использовать бани со смесью вязкой жидкости с твердым веществом. В области температур, в которой аммиак находится в жидком состоянии, затвердевают следующие соединения: этилендихлорид ( $-35,6^{\circ}\text{C}$ ), хлорбензол ( $-45,2^{\circ}\text{C}$ ), хлораль ( $-57,5^{\circ}\text{C}$ ), хлороформ ( $-63,5^{\circ}\text{C}$ ) и этилпропионат ( $-73,9^{\circ}\text{C}$ ). Эвтектики, плавившиеся в этой области температур, включают следующие смеси: 58,8%  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - 41,2% льда ( $54,9^{\circ}\text{C}$ ) и 100 мл  $\text{CS}_2$  - 70 мл  $\text{Me}_2\text{CO}$  ( $-43,5^{\circ}\text{C}$ ).

Аммиак - довольно универсальный растворитель органических и неорганических соединений, за исключением более сильных по сравнению с ионом аммония кислот. Иодиды и нитраты щелочных металлов растворяются хорошо, хлориды хуже, а сульфаты полностью нерастворимы. В качестве фоновых электролитов по крайней мере при концентрации 0,1 М использовались  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KJ}$  и  $\text{NaClO}_4$ . Возможно, что  $\text{LiClO}_4$  или  $\text{LiJ}$  также подойдет для приготовления фоновых электролитов. Для расширения области рабочих потенциалов применялись иодиды тетраалкиламмония; однако эти соли растворяются весьма умеренно: 0,0057 и 0,0042 М при  $-36^{\circ}\text{C}$  соответственно для ИТБА и ИТМА.

**1. Электроды сравнения.** Поскольку низкие рабочие температуры не позволяют использовать в жидком аммиаке водные электроды сравнения, опыты проводились или при неконтролируемом потенциале, или с электродами сравнения на основе жидкого аммиака. Было показано, что система  $\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}$  стабильна и обратима в жидком аммиаке [13]. Потенциал полуэлемента  $\text{Pb}/0,1 \text{ н. Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_3$  в этом растворителе составляет 0,31 В относительно обратимого водородного электрода. Лайтинен и сотр. [5, 8] использовали стационарный ртутный электрод в качестве электрода сравнения при полярографии в жидком аммиаке, сравнивая его потенциал с потенциалом электрода  $\text{Pb}/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Они нашли, что потенциал стационарного ртутного электрода в контакте с насыщенным раствором ИТБА составляет 0,318 В относительно электрода  $\text{Pb}/0,1 \text{ н. Pb}(\text{NO}_3)_2$ , что анодной реакцией стационарного ртутного электрода в растворах ИТБА в  $\text{NH}_3$  является окисление ртути до  $\text{Hg}^{2+}$

### **Б. Этилендиамин**

В качестве растворителя этилендиамин особенно интересен для катодного восстановления неорганических соединений. Важно то, что этилендиамин весьма схож с аммиаком. Так, например, в нем могут образовываться растворы электронов, а ртуть может служить электронным электродом. По сравнению с аммиаком этилендиамин находится в жидком состоянии в более удобной для работы области температур ( $11-117^{\circ}\text{C}$ ) и имеет относительно низкое давление паров при комнатной температуре ( $\sim 10 \text{ мм}$ ). Несмотря на низкую диэлектрическую постоянную (12), этилендиамин растворяет с одинаковым успехом как

органические, так и многие неорганические соединения, особенно перхлораты и нитраты. Подобно аммиаку, этилендиамин не совсем подходит для проведения реакции электролитического окисления, однако для восстановительных процессов он вполне пригоден. Так, в этой среде можно исследовать полярографическое восстановление ионов щелочных металлов от лития до цезия и аммония [1]. Этилендиамин очень хорошо растворяется в воде.

**1. Фоновые электролиты.** Использовались следующие соединения:  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{LiCl}$ , БТМА, нитрат тетраэтиламмония (НТЭА), карбонат тетраэтиламмония (КТЭА), ПТЭА, ИТПА и иодид триэтилизопентиламмония.

**2. Электроды сравнения.** Наряду с водным каломельным электродом применялся стационарный ртутный электрод. Потенциал последнего понижается в присутствии двухвалентных ионов ртути, так как соли одновалентной ртути диспропорционируют в этилендиаминах. Шёбер и Гутман [2] нашли, что потенциал стационарного ртутного электрода в 0,29 М растворе  $\text{LiCl}$  (нас.) составляет +0,12 В относительно водного нормального КЭ при 25 °С. Шаап и сотр. [1] установили, что ионы  $\text{Tl}^+$  восстанавливаются обратимо в этилендиаминах, и использовали потенциал полуволны в качестве потенциала сравнения. Авторы отметили, что потенциал стационарного ртутного электрода в 0,29 М растворе  $\text{LiCl}$  составляет 0,188 В относительно потенциала полуволны  $\text{Tl}^+$  при 25 °С. Шаап и сотр. [3] создали этилендиаминовый электрод сравнения, имеющий практическое значение:  $\text{Zn-Hg(нас.)}/\text{ZnCl}_2(\text{нас.})$ , 0,25 М  $\text{LiCl}$ ,  $(\text{NH}_2\text{CH}_2)_2$ . При 25 °С потенциал этого электрода равен -1,10В относительно водного НКЭ, -1,27В относительно стационарного ртутного электрода в 0,25 М растворе  $\text{LiCl}$  в этилендиаминах и -1,28В относительно стационарного ртутного электрода в 0,1 М растворе  $\text{NaNO}_3$  в этилендиаминах. Этот электрод был использован Стернбергом и сотр. [4].

**3. Границы стабильности растворов.** В катодной области граница стабильности растворов зависит от природы фонового электролита. Шёбер и Гутман определили на КРЭ предельные потенциалы для ряда солей тетраалкиламмония.

Как было показано, лимитирующей реакцией является восстановление катиона или растворение электронов. Растворы, содержащие ионы  $\text{Li}^+$ , окрашивались в голубой цвет, подобно растворам ионов щелочных металлов в жидком аммиаке [5]. Эти растворы могут восстанавливать бензол и тетралин, что невозможно в ацетонитриле или диметилформамиде. Реакции протекают на платиновых, графитовых и углеродных катодах. Растворы, содержащие ИТБА, не окрашиваются в голубой цвет, однако восстановление тетралина происходит и в этом случае, хотя и с более низким выходом по току, чем в растворах  $\text{LiCl}$ . В растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  тетралин не восстанавливается. На основании этого, по-видимому, можно сделать некоторые выводы относительно значения потенциала, при котором растворение электронов становится существенным. Потенциалы полуволны для реакции восстановления ряда ионов представлены в табл. 7.

Сведения о величине анодного предельного потенциала отсутствуют. В качестве некоторого ориентира можно использовать данные, полученные в нашей лаборатории, согласно которым основание пика на кривой циклической

вольтамперометрии этилендиамина на платине в растворе  $\text{NaClO}_4$  в ацетонитриле наблюдается при потенциале 0,3 В относительно электрода  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$ .

**4. Очистка растворителя.** Этилендиамин очищают повторной перегонкой с обратным холодильником и перегонкой с натрием в токе водорода [1,2]. По данным Шёбера и Гутмана, удельную проводимость растворителя можно существенно уменьшить, если стеклянную посуду предварительно промыть чистым этилендиамином.

### **В. Гексаметилфосфорамид**

Гексаметилфосфорамид,  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ , является довольно вязкой полярной жидкостью, которая образует достаточно стабильные растворы электродов [1]. Эта жидкость - прекрасный растворитель как для металлоорганических и некоторых органических соединений, так и для щелочных металлов. Однако в литературе отсутствуют сведения об использовании чистого растворителя для электрохимических целей. Он применялся в смеси с этанолом для восстановления ионов  $\text{Li}^+$  и тетралина [2]. Были изучены свойства смеси гексаметилфосфорамида с водой [3].

**1. Фоновые электролиты.** Использовались следующие соли:  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ , ПТЭА и ПТБА.

**2. Электроды сравнения.** Использовался электрод  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  в виде  $\text{Ag}/0,001$  н.  $\text{AgNO}_3$ , 0,5 н.  $\text{NaClO}_4$ ,  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ , для которого уравнение Нернста соблюдалось в области концентрации ионов  $\text{Ag}^+$   $(0,01-5) \cdot 10^{-4}$  н. Он оставался стабильным в течение нескольких месяцев. Электрод  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  оказался неудовлетворительным вследствие образования растворимых хлоридных комплексов.

**3. Границы стабильности растворов.** Области рабочих потенциалов на платиновых электродах исследовались Дюбуа и сотр. [3]. Они нашли, что в случае перхлоратов натрия, лития и тетраалкиламмония анодный предел стабильности наступает при 0,75 В относительно электрода  $\text{Ag}/0,01$  н.  $\text{AgNO}_3$ . Катодный предел зависит от природы катиона и концентрации воды. Наиболее широкая область была получена для растворов, содержащих ионы  $\text{Li}^+$  (катодный предел равен -3,6В), наименее широкая - для ионов  $\text{Na}^+$  (-2,4В) и тетраалкиламмония (-1,1В). Природа предельного потенциала в анодной области не была исследована. Однако приведенное значение потенциала хорошо совпадает с потенциалом окисления четвертичных аминов. Катодная реакция включает разряд катионов. Низкое значение потенциала для ионов тетраалкиламмония необычно. Возможно, этот случай аналогичен наблюдаемому с нитрометаном, где низкий предел стабильности в катодной области связан с реакцией самого растворителя.

**4. Очистка растворителя.** Гексаметилфосфорамид очищался двойной перегонкой в вакууме (т. к. 97-102 °С при 6 мм). Дистиллят собирался над молекулярными ситами без контакта с атмосферой. После добавления небольшого количества металлического натрия растворитель должен сохранять голубую окраску по меньшей мере в течение 12 ч [4].

### **Г. Морфолин**

Морфолин - тетрагидро-1,4-оксазин,  $C_4H_8NO$  - довольно вязкий основной растворитель с низкой диэлектрической постоянной (7,33). Он растворяет разнообразные соли щелочных, щелочноземельных, редкоземельных и переходных металлов и сам неограниченно растворяется в воде. В качестве растворителя морфолин применялся для полярографического восстановления щелочных, щелочноземельных и некоторых переходных элементов [1,2]. В литературе отсутствуют данные об использовании этого растворителя для полярографии органических соединений. Трудно предположить, что морфолин окажется подходящим растворителем для исследования анодных реакций.

**1. Фоновые электролиты.** В морфолине достаточно хорошо растворимы следующие соли: ИТБА,  $LiI$ ,  $LiNO_3$ ,  $NH_4NO_3$  и  $NH_4Cl$ .

**2. Электроды сравнения.** В литературе сообщалось только об использовании водного нормального КЭ с соответствующим солевым мостом [1].

**3. Границы стабильности растворов.** Область рабочих потенциалов на КРЭ в растворе ИТБА простирается от -0,6 до -3,0В относительно нормального КЭ [1]. Природа реакций, лимитирующих область рабочих потенциалов, в литературе не обсуждалась. Однако не вызывает сомнения тот факт, что в анодной области при использовании КРЭ лимитирующей реакцией является растворение ртути. Лимитирующей реакцией в катодной области будет, по-видимому, разряд фонового электролита.

Сведений о величине предельного анодного потенциала для платиновых или других инертных электродов в литературе нет, хотя известно, что вторичные алифатические амины весьма легко окисляются, так что анодная область стабильности, очевидно, не велика.

**4. Очистка растворителя.** Метод приготовления морфолина для электрохимических целей описан Гутманом и Недбалеком [1]. Коммерческий морфолин сначала подвергается тщательной фракционной перегонке. Образующийся продукт очищается далее путем превращения его в кислую оксалатную соль, которая кристаллизуется; 375 г  $H_2C_2O_4 \cdot H_2O$  растворяется в 1600 мл этанола, при перемешивании по каплям добавляется 250 г морфолина. Осажденный из раствора кислый оксалат дважды перекристаллизовывается из 60%-ного раствора этанола и сушится при  $110^\circ C$  (т. п.  $197^\circ C$ , с разложением) в течение 12 ч. Этот продукт растворяется в 700 мл концентрированного водного раствора КОН и образующийся раствор подогревается. От основного раствора отделяется верхний слой морфолина и сушится над твердым КОН. Морфолин нагревается с обратным холодильником в течение 8 ч и затем операция повторяется. Наконец, раствор перегоняется при давлении азота 1 атм (т. к-  $129^\circ C$ ).

#### Д. Пиридин

Пиридин - единственный ароматический растворитель, пригодный для электрохимических целей. Он, безусловно, представляет собой достаточно сильное основание, которое способно образовывать с ионами металлов льюисовские кислоты - основные аддитивные соединения. Хотя пиридин имеет довольно низкую диэлектрическую постоянную (12), он весьма универсальный растворитель. В нем растворимы многие соли, причем их растворы обладают низким сопротивлением. Пиридин находится в жидком состоянии в области

температур от  $-41$  до  $+115^{\circ}\text{C}$  и характеризуется умеренно низким давлением паров при комнатной температуре. По вязкости он подобен воде и растворяется в ней в любых пропорциях. Пиридин использовался в качестве среды для электролитического окисления и восстановления неорганических и органических соединений на ртутном, платиновом и графитовом электродах. Из пиридиновых растворов были электроосаждены следующие элементы: Li, Na, K, Cu, Ag, Mg, Ca, Ba, Zn, Pb и Fe [1]. Имеются некоторые указания на образование растворов электронов в пиридине [2].

**1. Фоновые электролиты.** Использовался ряд соединений, включая  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiClO}_4$ , ИТБА, БТЭА, БТПА, пикрат тетрабутиламмония,  $\text{KSCN}$ ,  $\text{NaI}$  и  $\text{NaBPh}_4$ .

**2. Электроды сравнения.** Было показано, что электрод  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ведет себя обратимо в пиридине [3]. Он используется в качестве опытного электрода сравнения [1]. Найдено, что потенциал электрода  $\text{Ag}/1\text{M AgNO}_3$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  относительно водного НКЭ составляет  $0,09\text{В}$ . С успехом использовался стационарный ртутный электрод, потенциалы которого были измерены в различных электролитах относительно описанного выше электрода  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Получены следующие данные:  $-0,45\text{В}$  для  $0,1\text{ M LiCl}$ ;  $-0,45\text{ В}$  для  $0,3\text{ M LiCl}$ ;  $-0,09\text{В}$  для  $0,1\text{ M LiNO}_3$ ;  $-0,65\text{В}$  для  $0,15\text{ M ИТБА}$

**3. Границы стабильности растворов.** Результаты определения области рабочих потенциалов приведены в табл. 8.

Лимитирующие катодные реакции при наличии ионов металлов включают осаждение металла. Возможно, разряд ионов происходит и в случае солей тетраалкиламмония. В присутствии кислот может образоваться ион пиридиния. Было найдено, что это справедливо для уксусной, бензойной, трифторуксусной, фталевой, салициловой и серной кислот, а также для 2,4-дихлорфенола: наблюдалось восстановление иона пиридиния, которое, как можно предполагать, включает разряд катиона с образованием нейтрального радикала; последний в дальнейшем димеризуется. Фенол не подвергается такому превращению, поэтому он может быть, по-видимому, использован в качестве электрохимически инертного донора протона в пиридине подобно тому, как это имело место в ацетонитриле или диметилформамиде.

Лимитирующая анодная реакция в растворах галогенидов включает окисление иона галогена. В растворах пикратов и перхлоратов на графитовом, а также платиновом электроде образуется коричневый продукт. По цвету это соединение похоже на продукт окисления пиридина персульфатом, который представляет собой соль N-пиридилпиридина.

**4. Очистка растворителя.** Установлено, что пиридин реактивной чистоты вполне пригоден для электрохимических целей. Вода удаляется встряхиванием с молекулярными ситами типа 4 А. Сухой растворитель не реагирует с металлическим калием в течение нескольких часов.

## V. ЭФИРЫ

В этом разделе рассматриваются тетрагидрофуран, 1,2-диметоксиэтан, 1,4-диоксан, диэтиловый эфир и 1,2-эпоксидбутан. Морфолин уже обсуждался в разделе аминов. Эфиры - довольно универсальные растворители для органиче-

ских соединений. Подобно аммиаку и аминам, эфиры образуют голубые растворы с щелочными металлами, хотя последние гораздо меньше растворимы в эфирах, чем в аминах. Эфиры также восстанавливаются с большим трудом. К тому же они труднее окисляются, что благоприятствует расширению области рабочих потенциалов. Наибольшее неудобство при работе с эфирами связано с их низкой диэлектрической постоянной и малой химической стабильностью.

### **А. Тетрагидрофуран**

Тетрагидрофуран - окись тетраметилена,  $C_4H_8O$  - широко используется в качестве среды для органических реакций, так как он является прекрасным растворителем для многих органических соединений и в то же время сам инертен, особенно в отношении восстанавливающих агентов. Тетрагидрофуран применялся при полярографии на КРЭ и при крупномасштабном электролизе. Однако поведение КРЭ в этих условиях не совсем удовлетворительно [1]. Вследствие относительно небольшого пограничного натяжения на границе раздела фаз ртуть - тетрагидрофуран образующиеся капли ртути имеют малый размер, а скорость капания нежелательно высока. Это приводит к возникновению широких максимумов, которые трудно подавить. Другое заметное осложнение связано с низкой диэлектрической постоянной тетрагидрофурана (7,4), из-за которой растворы в этом растворителе обладают высоким сопротивлением.

Тетрагидрофуран находится в жидком состоянии при весьма низких температурах (от  $-108$  до  $+65$  °С), имеет высокое давление паров при комнатной температуре и очень токсичен; концентрация выше  $2 \cdot 10^{-3}$  % опасна для жизни. Он хорошо растворяется в воде и образует с ней азеотропную смесь (т. к.  $60$  °С, 6%  $H_2O$ ).

**1. Фоновые электролиты.** Выбор подходящих фоновых электролитов ограничен. Использовались следующие соли:  $LiClO_4$ ,  $NaClO_4$  и ИТБА.

**2. Электроды сравнения.** Применялся электрод  $Ag/Ag^+$  [1, 2] в виде  $Ag/AgClO_4$  (нас.), 0,3 М  $LiClO_4$ ,  $C_4H_8O$ . Показано, что этот электрод является стабильным и обратимым электродом сравнения. Растворимость  $AgNO_3$  в тетрагидрофуране намного ниже, чем растворимость  $AgClO_4$ .

**3. Границы стабильности растворов.** Данные по этому вопросу приведены в табл. 9. На ртутном и серебряном электродах лимитирующие анодные реакции обусловлены растворением электродного материала. Найдено, что в случае ртути эта реакция идет с образованием  $Hg_2I_2$  в растворе ИТБА и  $HgO$  в растворе  $LiClO_4$  [2]. На платиновом электроде лимитирующая анодная реакция в растворе ИТБА вызвана окислением иодида до иода. Предполагают, что в случае платины в растворе  $LiClO_4$  реакция протекает с образованием перхлоратного радикала, однако по-видимому, этот процесс не исследован подробно [2]. Лимитирующие катодные реакции включают все стадии восстановления ионов  $Li^+$  или  $Na^+$  до металлического состояния или разряд ионов тетраалкиламмония.

**4. Очистка растворителя.** Подобно другим эфирам, тетрагидрофуран при контакте с атмосферой образует перекись. При выпаривании с целью осушки это вещество сильно взрывается. Для приготовления чистого тетрагид-

рофурана рекомендуется следующая процедура [2]. Для устранения перекисных соединений растворитель выдерживают в течение нескольких дней в контакте с КОН. Затем перегоняют с натриевой проволокой, а дистилят выдерживают в течение нескольких дней в контакте с натрийнафталином. Наконец, растворитель перегоняют непосредственно в электролитическую ячейку. Все указанные операции проводятся в атмосфере сухого аргона.

При приготовлении растворителя для реакции окисления при контролируемом потенциале в лаборатории автора настоящего обзора использовалась более простая процедура. Растворитель реактивной чистоты нагревали в течение нескольких часов с обратным холодильником над  $\text{LiAlH}_4$ , а затем тщательно фракционировали путем перегонки. Были обнаружены малые примеси эфиров, которые не оказывали влияния при электрохимических измерениях. При хранении растворителя в плотно закрытом сосуде, находящегося, однако, в контакте с окружающей атмосферой, тетрагидрофуран приходил в негодность после трех дней хранения [3].

### **Б. 1,2-Диметоксиэтан**

Диметоксиэтан - весьма инертный растворитель, который находится в жидком состоянии в достаточно удобной области температур (от  $-58$  до  $+85$  °С). Для использования в электрохимии диэлектрическая постоянная диметоксиэтана необычайно низка (3,5). Однако все же возможно приготовление проводящих растворов. По-видимому, особенно интересен тот факт, что, подобно аммиаку и некоторым аминам, диметоксиэтан может растворять электроны. Следовательно, восстановление может протекать в большей степени как гомогенная реакция с электролитически генерированными растворами электронов, а не как гетерогенная реакция, связанная с непосредственным переносом электронов с электрода на восстанавливаемую частицу. Диметоксиэтан плохо растворяет неорганические соединения, но применяется для растворения ряда металлоорганических соединений [2,3]. Смешивается с водой.

**1. Фоновые электролиты.** Вследствие низкой диэлектрической постоянной выбор подходящего фонового электролита весьма ограничен. Использовались ПТБА, растворимый до концентрации 0,8 М, и  $\text{NaClO}_4$ , растворимый до концентрации 1 М. Неудовлетворительно ведут себя ПТЭА, ПТПА и БТЭА.

**2. Электроды сравнения.** В качестве электрода сравнения, вероятно, использовался только электрод  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  Гоффман и сотр. [2] применяли этот электрод в виде  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3(\text{нас.})$ , 0,1 М ПТБА,  $(\text{MeOCH}_2)_2$ . Они нашли, что такой электрод ведет себя обратимо и стабильно, и имеет потенциал 0,627 В относительно водного НКЭ. Десси и сотр. [1] использовали серебряный электрод в виде  $\text{Ag}/0,001 \text{ M AgClO}_4$ , 0,1 М. ПТБА,  $(\text{MeOCH}_2)_2$ .

**3. Границы стабильности растворов.** Гоффман и сотр. [2] показали, что при работе с КРЭ пригодная для поляризации область потенциалов в растворе ПТБА простирается от +0,65 до -2,95 В по НКЭ. Согласно Десси и сотр. [1], в аналогичных условиях раствор стабилен в пределах от +0,9 до -3,6 В относительно электрода  $\text{Ag}/\text{AgClO}_4$ . Область стабильности, определенная циклической вольтамперометрией на амальгамированном платиновом электроде, простиралась до -4 В относительно электрода  $\text{Ag}/0,01 \text{ M AgNO}_3$ , 0,1 М ПТБА [3].

На платиновом электроде соответствующая область доходит в анодном направлении до 1 В.

**4. Очистка растворителя.** Диметоксиэтан выдерживался с  $\text{CaH}_2$ , а затем нагревался с обратным холодильником над  $\text{LiAlH}_4$ . До употребления растворитель хранился над  $\text{LiAlH}_4$  и перегонялся в токе азота [1-3]. Эффективность метода не исследовалась, однако с помощью вольтамперограмм мы обнаружили адсорбирующие примеси.

### **В. 1,4-Диоксан**

Диоксан использовался довольно широко, особенно Хойтинком и сотр. [1], для полярографического восстановления углеводов. Они применяли смесь диоксана с водой (75 и 96% диоксана); вода вводилась для повышения проводимости раствора. Поскольку диоксан имеет очень низкую диэлектрическую постоянную (2,2), он мало пригоден для употребления в неразбавленном виде. После того как ацетонитрил и диметилформамид нашли широкое применение, интерес к диоксану заметно уменьшился.

**1. Фоновые электролиты.** Был использован 0,175 М раствор ИТБА в смеси диоксана с водой.

**2. Electroды сравнения.** По-видимому, нет указаний на использование в этом случае какого-либо неводного электрода сравнения. Применялся стационарный ртутный электрод в растворах ИТБА. Было найдено, что потенциал этого электрода относительно водного НКЭ составляет -0,562 В при 25 °С.

**3. Границы стабильности растворов.** При работе с КРЭ область рабочих потенциалов смеси диоксан (96%) -вода простирается до -2,3 В по НКЭ. В области потенциалов от -2,3 до -2,8 В КРЭ ведет себя нестабильно. Отсутствуют данные об использовании этого растворителя для проведения окислительных реакций.

**4. Очистка растворителя.** Для полярографических целей диоксан готовился путем продолжительного (24 ч) нагрева с обратным холодильником и последующей перегонки. Для приготовления растворителя наилучшего качества, пригодного для спектроскопических измерений, применялась очень трудоемкая и длительная процедура, однако получающийся продукт был не достаточно стабилен при хранении.

### **Г. Диэтиловый эфир**

В качестве растворителя диэтиловый эфир эпизодически использовался для потенциометрического титрования или электролиза, как правило, реактивов Гриньяра или аналогичных металлоорганических соединений. Однако он не совсем удовлетворяет необходимым требованиям, так как характеризуется низкой диэлектрической постоянной (4,3), что исключает возможность получения достаточно проводящих растворов, и необычайно высоким давлением паров. По-видимому, этот эфир не обладает какими-либо преимуществами, благодаря которым он мог бы получить широкое распространение в качестве растворителя электролитов.

Для электролиза применялся электрод сравнения [1] Ag/AgCl (нас.), 3 М AlCl<sub>3</sub>, 0,75 М LiCl, а для потенциометрического титрования [1] - аналогичный электрод Ag/AgBr.

В качестве электролитов использовались MgBr<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> и смеси AlCl<sub>3</sub> с LiCl (марки «реактивы Гриньяра»). Наиболее подходящим из них оказался смешанный электролит AlCl<sub>3</sub>-LiCl. Было установлено, что область рабочих потенциалов простирается от + 1,35 до -0,60 В относительно электрода Ag/AgCl. В катодной области лимитирующая реакция приводила к образованию этилена и водорода. На аноде образовывалась коричневая жидкость, вероятно, органического происхождения.

#### **Д. 1,2-Эпоксидбутан**

1,2-Эпоксидбутан, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O, во многих отношениях похож на тетрагидрофуран. Главное преимущество при его использовании - более широкая область рабочих потенциалов. Кислоты, включая и льюисовские, такие, как Mg<sup>2+</sup> и Ag<sup>+</sup>, вызывают полимеризацию. Соли лития, включая LiAlH<sub>4</sub>, довольно хорошо растворимы. Получаемые при этом растворы обладают почти таким же сопротивлением, как и аналогичные растворы в тетрагидрофуране.

В качестве фонового электролита использовался LiClO<sub>4</sub>.

**1. Электроды сравнения.** Для этого растворителя не было предложено подходящих электродов сравнения. Применялся электрод Ag/AgNO<sub>3</sub> с соответствующим солевым мостом [1].

**2. Границы стабильности растворов.** Для окислительного электролиза с платиновым анодом этот растворитель применялся вплоть до потенциала 1,6 В по НКЭ. При катодной поляризации при использовании платинового катода и LiClO<sub>4</sub> в качестве фонового электролита лимитирующая реакция включает осаждение металлического лития.

**3. Очистка растворителя.** Для очистки 1, 2-эпоксидбутана использовалась следующая процедура [1]: сначала растворитель разгонялся в контакте с LiAlH<sub>4</sub> с обратным холодильником в течение нескольких часов, а затем тщательно перегонялся. Для указанного выше применения растворитель оставался пригодным при хранении его над металлическим цинком в течение нескольких месяцев.

## **VI. КИСЛОТЫ**

Уксусная кислота, ангидрид уксусной кислоты, муравьиная кислота и метансульфоновая кислота не являются широко распространенными в электрохимии растворителями. Обычно они представляют интерес только в том случае, когда требуется сильнокислая среда.

### **А. Уксусная кислота**

Поскольку уксусная кислота достаточно неудобна в работе, использование ее в качестве растворителя имеет смысл лишь тогда, когда это дает существенные преимущества по сравнению с другими, менее ядовитыми соединениями. В электрохимии ее применяли в трех различных областях: кислотно-основном титровании, полярографии на КРЭ и как растворитель для реакции

анодного ацетоксилирования. К важнейшим свойствам растворителя, используемого при титровании, особенно при кулонометрической генерации титрованного раствора и потенциометрическом определении конца титрования, относятся диэлектрическая постоянная, кислотность и основность и константа ионного произведения. Уксусная кислота интересна в первую очередь своей кислотностью. По сравнению с другими кислотами, применение которых возможно для этих целей, например серной и муравьиной, уксусная кислота характеризуется лучшим сочетанием свойств. Ее диэлектрическая постоянная ниже, чем у этих двух кислот, но она не настолько мала, чтобы затруднить проведение электрохимических измерений. Хотя по кислотности уксусная кислота уступает указанным кислотам, все же она достаточно сильная кислота и способна титровать многие слабые основания. Уксусная кислота имеет намного меньшую константу автопротолиза ( $2,5 \cdot 10^{-13}$ ) [2], благодаря чему она гораздо более удобная среда для титрования.

Как умеренно хороший растворитель для различных неорганических катионов уксусная кислота была использована при полярографии на КРЭ многих из них [2-7], а также некоторых органических соединений [8]. При полярографии соединений, восстанавливающихся при более положительных потенциалах, чем потенциал электрокапиллярного максимума (-0,3 В по НКЭ), наблюдается широкий максимум [4-7]. Так же как и в воде, это явление приписывают эффектам вытекания.

В последнее время значительное внимание было уделено анодному ацетоксилированию органических соединений. Хотя эти реакции часто проводились в среде метанола или ацетонитрила, ряд работ был выполнен в уксусной кислоте [10-13]. Обычно в качестве фонового электролита используется NaOAc или NH<sub>4</sub>OAc. Реакция включает анодное окисление субстрата до катиона, который реагирует с присутствующим в растворе ацетатом.

Хотя уксусная кислота имеет весьма низкую диэлектрическую постоянную, в ней можно растворять некоторые соли до довольно высоких концентраций. Однако сопротивление полученных растворов на два порядка выше, чем сопротивление ацето-нитрильных растворов в тех же условиях. В литературе в качестве фоновых электролитов упоминаются следующие соли: LiCl, HCl, KCl, ZnCl<sub>2</sub>, NaClO<sub>4</sub>, Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOAc и NH<sub>4</sub>OAc..

**1. Электроды сравнения.** Было показано, что в уксусной кислоте хлоранильный (тетрахлорбензохиноновый) электрод ведет себя обратимо и стабильно [9]. Потенциал этого электрода сравнивался с потенциалом стационарного ртутного электрода, который и служил реальным электродом сравнения. Аналогичным образом использовался и водородный электрод [14]. Позже было найдено, что соли одновалентной ртути стабильны и нерастворимы в уксусной кислоте, что позволяет рассматривать эту систему как аналог водного НКЭ. Чигалик и Симек [2] применяли систему Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (нас.), LiCl (нас.), HOAc, которая, по их мнению, ведет себя обратимо и стабильно. При поляризации током (плотность тока 10 мкА/см<sup>2</sup>) перенапряжение на электроде достигает 2,5 мВ. Потенциал электрода составляет -0,055 В относительно водного НКЭ. Матер и Ансон [1] для кулонометрического кислотно-основного титрования использовали систему Hg/Hg<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub> (нас.), NaClO<sub>4</sub> (нас.), HOAc в качестве электрода

сравнения. При изучении реакции анодного окисления на платиновых электродах Зальцберг и сотр: [12] в качестве электрода сравнения применяли электрод  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  в виде системы  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (нас.),  $\text{KCl}$  (нас.),  $\text{HOAc}$ . Как и с другими растворителями, использовался также водный НКЭ с соответствующими солевыми мостами для предотвращения загрязнения водой.

**2. Границы стабильности растворов.** Доступная область потенциалов в катодном направлении при работе с ртутным электродом была установлена по хлоранильному электроду сравнения [5]. При пересчете относительно водного НКЭ было найдено, что предельный потенциал составляет  $-1,7$  В. При использовании трудно восстанавливаемых фоновых электролитов лимитирующей реакцией будет, по-видимому, разряд ионов водорода.

По данным Эберсона и Ниберга [13], предельный анодный потенциал на платиновом аноде в растворе  $0,5$  М  $\text{NaOAc}$  в  $\text{HOAc}$  составляет  $2,0$  В относительно водного НКЭ. Зальцберг и сотр. [12] сообщили, что предельный анодный потенциал равен  $1,70$  В относительно электрода  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ .

**3. Очистка растворителя.** Чигалик и Симек [2], а также Коултер и Ивamoto [7] нагревали с обратным холодильником ледяную уксусную кислоту реактивной чистоты над трехокисью хрома в течение нескольких часов, а затем перегоняли. Далее следовала обработка триацетилборатом [4, 7] и, наконец, перегонка. С помощью титрования по методу Фишера и газового хроматографического анализа было установлено, что продукт содержит  $1 \cdot 10^{-2}$  М воды. Перед применением уксусной кислоты для вольтамперометрии Эберсон и Ниберг [13] подвергли ее трехкратному фракционному вымораживанию. Для препаративных целей они использовали кислоту реактивной чистоты сразу после ее получения, подобно тому как это делали другие исследователи даже для вольтамперометрии или полярографии.

## Б. Ангидрид уксусной кислоты

Хотя ангидрид уксусной кислоты, несомненно, является неприятным растворителем, все же он обладает рядом интересных свойств. Его диэлектрическая постоянная ( $20,7$ ) достаточно велика, чтобы относительно легко проводить электрохимические измерения. Ангидрид находится в жидком состоянии в удобной для работы, области температур (от  $-73,0$  до  $+140,0$  °С). Однако гораздо важнее то, что он дает возможность работать в необычайно широкой области потенциалов. Использовался при кулонометрическом титровании слабых оснований [1, 2] и полярографии катионов [3].

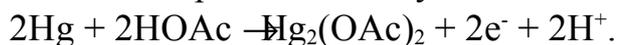
Согласно имеющимся данным, в качестве фоновых электролитов в этом растворителе могут быть использованы  $\text{NaClO}_4$  и  $\text{LiClO}_4$ . Для восстановительных реакций подходят растворы ацетатов щелочных металлов, но они ограничивают интервал рабочих потенциалов в анодной области (см. ниже).

**1. Электроды сравнения.** Матер и Ансон [4] использовали тот же электрод  $\text{Hg}/\text{Hg}_2(\text{OAc})_2$ , что и в уксусной кислоте [2]:  $\text{Hg}/\text{Hg}_2(\text{OAc})_2$  (нас.),  $\text{NaClO}_4$  (нас.),  $\text{HOAc}$ . Пикон [5] предложил электрод  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  в виде системы  $\text{Ag}/10^{-2}\text{M}$   $\text{AgClO}_4$ ,  $10^{-4}\text{M}$   $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{Ac}_2\text{O}$ .

**2. Границы стабильности растворов.** Для установления области рабочих потенциалов и природы лимитирующих реакций в этом растворителе Ма-

тер и Ансон [4] использовали хронопотенциометрию на платине. Они нашли, что кажущийся предельный потенциал в катодной области в растворах  $\text{NaClO}_4$ - $\text{HOAc}$ - $\text{Ac}_2\text{O}$  близок к  $-3,0$  В относительно электрода  $\text{Hg}/\text{Hg}_2(\text{OAc})_2$  и определяется восстановлением  $\text{HOAc}$  до газообразного водорода и ионов ацетата. В отсутствие  $\text{HOAc}$  кажущийся предельный потенциал близок к  $-9,0$  В. По их мнению, из этой величины не более 2 В обусловлены омическими потерями при измерениях. В этих условиях лимитирующей реакцией является восстановление натрия, который в дальнейшем реагирует с растворителем.

Исследование анодной реакции выявило ее сложность. На ртутном электроде с  $\text{NaClO}_4$  в качестве фонового электролита в присутствии некоторого количества  $\text{HOAc}$  протекает следующая анодная реакция:



Эта реакция была положена в основу кулонометрических кислотно-основных определений [1,2]. Однако анодная генерация кислоты на платиновых электродах идет лишь с 95%-ным выходом по току. Основными реакциями, по-видимому, являются



Ацетоксильные радикалы очень быстро разлагаются на окись углерода и метильный радикал, причем последний, вероятно, димеризуется с образованием этана, а ион  $\text{Ac}^+$  реагирует с уксусной кислотой:



Такая последовательность реакций дает по одному протону на каждый электрон. Осложнения возникают вследствие конденсации ионов  $\text{Ac}^+$  с ангидридом уксусной кислоты с образованием основного продукта. Это имеет место, когда концентрация  $\text{HOAc}$  вблизи электрода становится слишком малой, чтобы обеспечить прохождение реакции (7); протекающая при этом реакция, по-видимому, аналогична той, которая наблюдается при добавлении хлорной кислоты к ангидриду уксусной кислоты и которая приводит к образованию окрашенного продукта.

Пикон [5] определил область рабочих потенциалов в ангидриде уксусной кислоты на различных электродах. Результаты измерений приведены в табл. 10. Из величин анодных и катодных предельных потенциалов на платиновых электродах следует, что даже в «нейтральных» растворах присутствует некоторое количество уксусной кислоты.

Величина предельного анодного потенциала зависит от природы рабочего электрода. В случае платины наблюдается рассмотренное выше окисление растворителя. В случае серебра происходит окисление электрода с образованием растворимого  $\text{AgClO}_4$ . В случае золота или ртути окисление электрода также сопровождается образованием нерастворимых соединений  $\text{Au}(\text{OAc})_3$  и  $\text{Hg}_2(\text{OAc})_2$ .

**3. Очистка растворителя.** Здесь рассматривался коммерческий растворитель реактивной чистоты, не подвергавшийся дальнейшей очистке.

## В. Муравьиная кислота

Муравьиная кислота - умеренно сильная кислота с высокой диэлектрической постоянной (56). Она находится в жидком состоянии в удобной для работы области температур (8,3-100 °С), но обладает крайне высоким давлением паров и довольно высокой вязкостью (1,966 сП при 25 °С). Работать с муравьиной кислотой очень неудобно. Она нестабильна, при комнатной температуре медленно разлагается на окись углерода и воду, весьма гигроскопична.

Муравьиная кислота - хороший растворитель для многих неорганических и органических соединений. Она имеет относительно высокую константу автопротолиза ( $6,3 \cdot 10^{-7}$ ) и не является сильным комплексообразователем неорганических катионов. Безусловно, она непригодна как растворитель для оснований или таких восстанавливающихся соединений, как иодиды и нитраты. Использовалась при полярографии переходных металлов на КРЭ [1].

**1. Фоновые электролиты.** Соединения, использованные в качестве фоновых электролитов, включают NaOOCN, NH<sub>4</sub>OOCN (очень гигроскопичен), NaF, NaBr, KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,

**2. Электроды сравнения.** Использовался электрод Hg/Hg<sup>+</sup> в виде системы Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (нас.), KCl (нас.), HCOOH. Указывалось, что такой электрод медленно выходит из строя [2]. Более подходящим электродом сравнения оказался хингидронный электрод, состоящий из 0,05 М хингидрона и 0,25 М NaOOCN. Было показано, что потенциал этого электрода не зависит от изменения концентрации хингидрона или соли. Поляризация током 40 мкА в течение 1 ч не оказывает существенного влияния на потенциал. Перенапряжение электрода изменяется линейно с током в интервале от 0 до 1,4 В. Электрод является обратимым, стабильным и неполяризуемым независимо от того, проводятся ли полярографические измерения в условиях перемешивания азотом или нет. При 25 °С потенциал хингидронного электрода составляет 0,5384 В по НКЭ в муравьиной кислоте.

**3. Границы стабильности растворов.** На КРЭ в растворе NaOOCN область рабочих потенциалов простирается от +0,2 до -0,8 В по НКЭ в муравьиной кислоте [1]. Было показано, что на платиновом электроде в растворе NaOOCN анодная область простирается до 1,4 В относительно стационарного ртутного электрода.

Лимитирующая катодная реакция на ртути, по-видимому, включает восстановление ионов Na<sup>+</sup>. На платине в присутствии NaOOCN происходит восстановление ионов водорода [3]. Возможно, что более широкая область рабочих потенциалов будет наблюдаться на ртути с другими катионами. Лимитирующей анодной реакцией является окисление муравьиной кислоты до двуокиси углерода и йода водорода.

**4. Очистка растворителя.** Муравьиная кислота реактивной чистоты сушилась над безводным CuSO<sub>4</sub> в течение 2 дней при постоянном перемешивании. Затем осуществлялась фракционная перегонка при 20 °С и давлении 20 мм. Дальнейшая очистка проводилась методом фракционного вымораживания. Продукт содержал 0,07% воды и хранился при температуре -10 °С [2].

## Г. Метансульфоновая кислота

Метансульфоновая кислота,  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{H}$ , использовалась как очень кислый растворитель электролитов. Она находится в жидком состоянии при достаточно высоких температурах (т.з.  $20^\circ\text{C}$ ) и, по-видимому, имеет довольно высокие диэлектрическую постоянную и константу автопротолиза. Применялась при полярографии на КРЭ и крупномасштабном электролизе на ртутном и платиновом электродах [1].

**1. Фоновые электролиты.** Скорость автопротолиза метансульфоновой кислоты достаточно высока, чтобы обходиться без вспомогательного электролита. Добавка хлористого аммония, который реагирует с растворителем с образованием хлористого водорода и метансульфоната аммония, уменьшает сопротивление раствора.

**2. Electrodes сравнения.** Использовался стационарный ртутный электрод. Подробного исследования стабильности этого электрода, очевидно, не проводилось.

**3. Границы стабильности растворов.** На КРЭ был достигнут максимальный катодный потенциал  $-0,835\text{ В}$  относительно стационарного ртутного электрода. По-видимому, лимитирующая реакция включает разряд ионов водорода. Анодная реакция на стационарном ртутном электроде приводит к образованию нерастворимого метансульфоната одновалентной ртути.

**4. Очистка растворителя.** Растворитель очищался фильтрацией технически чистого материала и четырехкратной перегонкой при давлении  $1\text{ мм}$  (т.к.  $120^\circ\text{C}$ ).

## **VII. СПИРТЫ**

Из всех спиртов лишь метанол нашел широкое применение как растворитель электролитов. В общем спирты являются довольно универсальными растворителями, а по своему электрохимическому поведению весьма схожи с водой. Обычно они применяются или в чистом виде, или в смеси с водой для повышения растворимости органических соединений по сравнению с растворимостью в чистой воде. С широким внедрением ацетонитрила и диметилформамида необходимость в подобном использовании спиртов практически отпала. В этом разделе будут рассмотрены метанол, этанол и глицерол. Данные по н-пропанолу, пропанолу-2, м-бутанолу, м-пентанолу, этиленгликолю, этоксиэтанолу и метилэтоксиэтанолу приведены в приложении 1.

### **A. Метанол**

Метанол широко используется в препаративной электрохимии, например для проведения реакции анодного декарбоксилирования и анодного метоксилирования. Эпизодически растворитель применялся также при полярографии на КРЭ. Метанол не пригоден в качестве растворителя для вольтамперометрии на платиновом микроэлектроде или кулонометрии при контролируемом потенциале на том же электроде. Метанол находится в жидком состоянии в удобной для работы области температур (от  $-98$  до  $+64^\circ\text{C}$ ). Имеет весьма высокое давление паров и достаточно высокую диэлектрическую постоянную (33). Максимальная допустимая концентрация составляет  $2 \cdot 10^{-2}\%$ . Хотя по своему поведению метанол похож на воду, он сильнее растворяет различные органические

соединения. Метанол подходит как растворитель для ультрафиолетовой спектроскопии; поглощение наблюдается при 210 нм. Главное применение метанола связано с тем, что он хорошо растворяет сильноосновные электролиты КОН, NaOH, KOMe и NaOMe. Для растворения очень неполярных соединений используются смеси метанола с бензолом.

**1. Фоновые электролиты.** Можно использовать широкий круг соединений. Особо отмечались следующие: КОН, KOMe, NaOMe, NaClO<sub>4</sub>, БТЭА, ИТЭА, LiCl и NH<sub>4</sub>Cl.

**2. Электроды сравнения.** Использовался электрод Hg/Hg<sup>+</sup> как в виде резервуара ртути с раствором галогенида, так и в виде отдельного полуэлемента Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (нас.), KCl (нас.), CH<sub>3</sub>OH. Подробное исследование стабильности и обратимости этого электрода, очевидно, не проводилось. Аналогично применялся электрод Ag/Ag<sup>+</sup> в виде полуэлемента Ag/0,1M AgNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH [1].

**3. Границы стабильности растворов.** Применительно к КРЭ доступная область потенциалов была исследована Роджерсом и Кипнесом [2], которые обнаружили наличие предельных токов при -2,2 В относительно стационарного ртутного электрода в растворе БТЭА и при -2,1 В относительно того же электрода в растворе LiCl. Они попытались использовать платиновый микроэлектрод для циклической вольтамперометрии в метанольном растворе БТЭА; при этом наблюдались относительно большие фоновые токи.

В анодной области аналогичные опыты проводились с платиновыми микроэлектродами в метанольных растворах NaClO<sub>4</sub>. И эти результаты были неудовлетворительными. Наблюдались очень большие токи; при добавке некоторых реакционноспособных соединений нельзя было получить нормальных вольтамперометрических кривых. Несколько более удовлетворительные данные найдены при анодном окислении на большом платиновом электроде с использованием потенциостата [3]. На кривых ток - напряжение наблюдались фоновые токи даже вблизи 0,0 В относительно электрода Ag/AgNO<sub>3</sub>, которые на один или два порядка превосходили соответствующие величины для ацетонитрила, измеренные в тех же условиях. С ростом потенциала ток закономерно увеличивается. Очевидно, это явление может объяснить неудовлетворительное поведение растворителя при циклической вольтамперометрии.

**4. Очистка растворителя.** Поскольку коммерческий метанол весьма высокого качества, его используют без какой-либо предварительной обработки. Возможными примесями могут быть ацетон, метилаль, метилацетат, формальдегид, этанол, ацетальдегид, эфир и вода. Воду можно удалить нагреванием с обратным холодильником вместе с эквивалентным количеством металлического магния. Осушка инициируется добавкой малых количеств иода (0,5 г I<sub>2</sub> на 5 г Mg). При выдерживании раствора реакция возникает спонтанно и протекает бурно и экзотермически [4]. Анализ воды в метаноле удобно проводить газовым хроматографическим методом. Хроматографирование на колонке длиной 1,8 м, заполненной «Porapak Q», при 100 °С дает хорошее разделение воды от воздуха, СО<sub>2</sub> и метанола.

## Б. Этанол

То обстоятельство, что этанол очень похож по своим свойствам на воду, по-видимому, объясняет относительно слабый интерес к нему как растворителю электролитов. Он имеет довольно высокую диэлектрическую постоянную (24) и находится в жидком состоянии в удобной для работы области температур. Легко очищается. И все же его нельзя считать типичным универсальным растворителем, а область рабочих потенциалов, которая, очевидно, не была определена, вероятно, мало отличается от соответствующей области для метанола и воды. Этанол использовался при полярографии неорганических соединений [1,2] и при анодном этоксилировании [3].

**1. Фоновые электролиты.** Использовались следующие соли: LiCl, LiClO<sub>4</sub>, LiBr, KOEt и KOH.

**2. Электроды сравнения.** Успешно применялся электрод Ag/AgCl [4].

**3. Очистка растворителя.** Абсолютированный этанол обрабатывался металлическим магнием, предварительно активированным иодом, затем производилась фракционная перегонка. Концентрация остаточной воды составляла приблизительно 0,01 М.

### **В. Глицерол**

Глицерол (глицерин) является очень вязкой жидкостью (945 сП при 25 °С) и находится в жидком состоянии при довольно высоких температурах (18-290°C). Имеет очень низкое давление паров при комнатной температуре и высокую диэлектрическую постоянную (42). Весьма гигроскопичен. Нетоксичен. Использовался в качестве растворителя при полярографии различных соединений на КРЭ [1, 2]. Очевидно, основная причина проявляемого интереса к этому растворителю - его высокая вязкость.

**1. Фоновые электролиты.** Упоминается лишь LiCl.

**2. Электроды сравнения.** Использовался электрод Ag/Ag<sup>+</sup> в виде полуэлемента Ag/AgCl (нас.), 1 М HCl, глицерол. Электрод применялся в области температур от 70 до 130 °С [2]. При температурах выше 130°C потенциал электрода не воспроизводится.

**3. Очистка растворителя.** Глицерол перегонялся при 140-150 °С и давлении 3 мм.

## **VIII. СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ**

В этом разделе рассматриваются диметилсульфоксид, сульфолан, диметилсульфон и двуокись серы. Наиболее широко из этих соединений используется диметилсульфоксид, являющийся универсальным, подробно исследованным растворителем. Другим растворителям уделялось относительно - меньше внимания, за исключением двуокиси серы, обладающей чрезвычайно неприятными свойствами.

### **А. Диметилсульфоксид**

Диметилсульфоксид (ДМСО) - особенно удобный растворитель для электролитов, так как имеет высокую диэлектрическую постоянную (47). ДМСО - необычайно универсальный растворитель для органических и неорганических соединений; он достаточно устойчив к процессам окисления и восстановления,

вследствие чего область рабочих потенциалов в этом растворителе довольно широка. По использованию ДМСО как растворителя опубликованы обзоры Кольтгоффа и Редди [1], Батлера [2], Шлёфера и Шафернихта [3], а также Джонса и Фритше [4]. Наиболее полным является обзор Батлера.

ДМСО - очень полярная, ассоциированная жидкость, которая сильно сольватирует многие неорганические ионы. Находится в жидком состоянии в области температур от 18 до 189 °С. В целом в нем очень хорошо растворяются иодиды, бромиды, хлориды, перхлораты и нитраты. Фториды, сульфаты и карбонаты не растворяются. Как это обычно бывает в неводных растворах, из солей щелочных металлов лучше всего растворяются соли лития, а хуже - соли калия. Однако  $\text{KClO}_4$  достаточно растворим, чтобы использовать его в качестве фонового электролита. Из щелочных металлов калий и натрий быстро реагируют с ДМСО, но литий реагирует очень медленно, если вообще вступает в реакцию. Из низкомолекулярных соединений растворяются следующие классы соединений: спирты, альдегиды, кетоны, эфиры, сложные эфиры, а также гетероциклические и ароматические соединения. Парафины и высшие спирты нерастворимы. ДМСО смешивается с водой.

Чистый растворитель не обладает запахом, по-видимому, не токсичен. Однако он очень быстро проникает в кожу. Более того, он может внести с собой растворенные вещества, которые в других условиях не могли бы проникнуть в организм. Следовательно, растворы ДМСО могут оказаться очень опасными. Растворитель имеет весьма высокую температуру кипения и низкое давление паров при комнатной температуре. Вязкость несколько выше, чем у других широко применяемых растворителей. Его оптические свойства несколько уступают свойствам диметил-формамида и сильно - ацетонитрила. Его можно использовать в области спектра от 350 до 2200 нм [3].

**1. Электроды сравнения.** Как обычно, большинство исследователей использовали водный НКЭ с соответствующими солевыми мостами для предотвращения попадания воды. Электроды  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{I}_2$  неудовлетворительны, так как галогениды одновалентной ртути диспропорционируют [5,6]. Хлориды, бромиды и иодиды серебра хорошо растворимы при избытке соответствующего галогенида. Их можно применять в электродах сравнения лишь при условии, что будет поддерживаться постоянная концентрация галогенида [6]. Согласно Джонсону и сотр. [8], потенциал электрода  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (нас.),  $\text{KCl}$  (нас.), ДМСО составляет 0,30 В по НКЭ при комнатной температуре. Мак-Мастере и сотр. [9] использовали электрод  $\text{Zn-Hg}$  (нас.) /  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{Me}_2\text{SO}$  (нас.). Они нашли, что температурный коэффициент такого электрода составляет 2,2 мВ/°С, а потенциал его равен -1,08 В относительно водного НКЭ [2].

Смирл и Тобиас [5] обнаружили, что из металлов, образующих амальгамы, которые не реагируют с ДМСО, только  $\text{TlCl}$  и  $\text{TlI}$  слегка растворимы. Авторы исследовали электроды, содержащие  $10^{-2}$  М таллия в ртути, в контакте с  $\text{LiCl}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{InCl}_3$ . Все электроды вели себя удовлетворительно. Воспроизводимость потенциалов составляла 0,03 мВ, а в случае  $\text{LiCl}$  - 0,01 мВ. Равновесие устанавливалось очень быстро и сохранялось по меньшей мере в течение 1 нед. При поляризации до 10 мВ, вызванной током 0,2 мкА, гистерезис

зиса не наблюдалось. Для исследования термодинамических свойств растворов в ДМСО авторы рекомендовали электрод Тl-Hg/TlCl.

Когли и Батлер [10] нашли, что электрод, содержащий до 40% амальгамы таллия, в контакте с 0,5 М раствором LiCl в ДМСО имеет ток обмена порядка  $7,3 \cdot 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>. Равновесие между двумя идентичными электродами после поляризации током  $10^{-4}$  А/см<sup>2</sup> восстанавливалось в пределах 0,01 мВ в течение нескольких минут. Аналогично электрод, состоящий из 2,0 мол.% Li-Hg/0,5 М LiCl, обладает током обмена  $5,4 \cdot 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>, и гистерезис после анодной или катодной поляризации током  $10^{-4}$  А/см<sup>2</sup> составляет менее 0,02 мВ. После хранения в течение нескольких недель наблюдалось слабое разложение.

**2. Фоновые электролиты.** Растворяющая способность ДМСО достаточно высока, поэтому выбор фонового электролита здесь менее ограничен, чем в других неводных растворителях. В литературе имеются указания об использовании следующих солей: NaClO<sub>4</sub>, LiCl, NaNO<sub>3</sub>, KClO<sub>4</sub>, NaOAc, БТЭА, ПТБА, ИТБА и НТЭА. По-видимому, подходят любые галогениды или перхлораты низших производных тетраалкиламмония.

**3. Границы стабильности растворов.** Данные о доступной области потенциалов в растворах ДМСО приведены в табл. 11. Аналогичная картина наблюдалась для других растворителей. Следует отметить, однако, что KClO<sub>4</sub> очень сильно растворяется. В этом растворе интервал потенциалов в анодной области такой же, как и в других перхлоратах или нитратах, между тем в катодной области интервал рабочих потенциалов шире по сравнению с другими соединениями, за исключением солей тетраалкиламмония. Соль KClO<sub>4</sub> считается удобным электролитом, так как ее легко получить и хранить в чистом виде.

Природу лимитирующей реакции на платиновом катоде исследовали Джордано и сотр. [б]. В присутствии ионов натрия и при плотности тока ниже 1 мА/см<sup>2</sup> образуется смесь из 75% водорода и 25% метана. Авторы относят это за счет химической реакции электролитически восстановленного натрия с растворителем. При этом в катодном пространстве образуется полимерный материал. Природа лимитирующей реакции в анодной области, вероятно, не изучена.

**4. Очистка растворителя.** Основными примесями в коммерческом ДМСО реактивной чистоты являются вода и диметил

Таблица 11

Область рабочих потенциалов в диметилсульфоксиде

Фоновый электролит	Рабочий электрод	Электрод сравнения	Область потенциалов, В	Литература
NaClO <sub>4</sub>	Hg	нкэ	От +0,15 до — 1,90	1
ПТЭА или ПТЭА	Hg	нкэ нкэ	От +0,25 до -2,80	1 1
NaClO <sub>4</sub>	Pt		От +0,70 до -1,85	
KClO <sub>4</sub>	Hg	нкэ	От +0,20 до -1,84	11
KClO <sub>4</sub>	Hg	нкэ	От +0,30 до -1,88	4
ПТБА	Hg	нкэ	От +0,30 до -3,00	11
ПТБА	Hg	нкэ	От +0,37 до -2,70	4
ИТБА	Hg	нкэ	От -0,41 до — 2,85	4

LiCl	Hg	нкэ	От —0,21 до —2 17	4
НТЭА	Hg	нкэ	От —0,20 до — 274	12
NaNO <sub>3</sub> NaClO <sub>4</sub>	NaOAc Hg Hg Pt	нкэ нкэ нкэ <sup>а)</sup>	От +0,31 до -1,85 От —0,10 до — 1,96 До -1,86	4 4 6
NaI NaNO <sub>3</sub>	Pt Hg	НКЭ <sup>а)</sup> НКЭ <sup>б)</sup>	До -1,81 От +0,25 до -1,91	6 9
ПТЭА	Hg	НКЭ <sup>б)</sup>	От +0,28 до -2,77	9

а) Измерено относительно электрода Ag/AgCl; исправлено путем прибавления величины -0,46 В

б) Измерено относительно электрода Zn-Hg (нас.)/Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4Me<sub>2</sub>SO; исправлено путем прибавления величины -1,08В.

сульфид. Для многих целей достаточно удалить воду. Например, будут оставаться очень низкими и полярографические фоновые токи без дополнительной очистки. Для очистки ДМСО использовались многочисленные методы, которые включали или обработку неводного растворителя сильным основанием, или его вакуумную перегонку, или обе процедуры вместе; ценность многих из них сомнительна.

Кольтгофф и Редди [1] отметили, что нагревание ДМСО с обратным холодильником над СаО или ВаО вызывает его разложение. Как показали Гутман и Шёбер [13], применение Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> и натрия также не дает удовлетворительных результатов. Гораздо больше подходит литий, который обычно реагирует с растворителем очень медленно. Нагревание с обратным холодильником над СаН<sub>2</sub> вызывает разложение [14].

Для очистки ДМСО Кольтгофф и Редди [1] встряхивали растворитель в течение ночи вместе с прокаленной хроматографически чистой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Затем жидкость декантировали без контакта с атмосферой и перегоняли в вакууме. Процесс повторялся до получения продукта, удельная электропроводность которого составляла  $2 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , а содержание воды было меньше 0,01%.

Эффективность методов очистки ДМСО проверялась газовым хроматографическим методом [15]. Для анализа воды и других примесей успешно использовался сорбент, приготовленный на основе тефлонового порошка (6 меш) и «Carbowax К-1450» (10%) в качестве неподвижной жидкой фазы. Было найдено, что фракционная перегонка непригодна для повышения чистоты растворителя. Аналогичные данные получены в нашей лаборатории. Анализ воды проводился при 150°С на колонке длиной 0,6 м, заполненной порошком «Рогарак Q». Растворитель нагревался с обратным холодильником над СаН<sub>2</sub> и фракционно перегонялся. Присутствовавшие низкотемпературные примеси не удалялись при перегонке. Даже в тех случаях, когда обработка СаН<sub>2</sub> не применялась, фракционная перегонка оказывалась неэффективной, что наводит на мысль о частичном разложении растворителя при одной перегонке.

Более эффективная очистка наблюдалась при медленном замораживании примерно 80% объема емкости. После удаления жидкости твердая фракция расплавлялась, добавлялся бензол. (50 мл/л) и образующаяся смесь перегоня-

лась для удаления воды. Оставшийся ДМСО быстро перегонялся в вакууме. Полученный таким способом продукт содержал некоторое количество воды, однако концентрация других низкотемпературных примесей была низкой. По-видимому, более сухой растворитель можно получить, обрабатывая его перед перегонкой молекулярными ситами типа 5А.

### **Б. Сульфолан**

Сульфолан - двуокись тетрагидротиофена-1,1,  $C_4H_8SO_2$  - имеет относительно высокую диэлектрическую постоянную (44) и является химически инертным растворителем. Он характеризуется низкой температурой плавления (в жидком состоянии находится в области температур 28-285 °С), может быть использован в электрохимических экспериментах при температуре, близкой к 40 °С. Сульфолан применялся при полярографии 22 неорганических соединений на КРЭ и вращающемся платиновом электроде [1]. С помощью измерения проводимости было найдено, что в сульфолане некоторые соединения сильно ионизированы [2].

**1. Фоновые электролиты.** Использовались 0,1 М растворы следующих солей:  $LiClO_4$ ,  $NaClO_4$  и ПТЭА.

**2. Электроды сравнения.** Использовался электрод  $Ag/Ag^+$  в виде системы  $Ag/AgCl$  (нас.), КТЭА (нас.)/0,1 М ПТЭА,  $C_4H_8SO_2$ .

**3. Границы стабильности растворов.** В растворе  $NaClO_4$  на КРЭ область рабочих потенциалов простирается от +1,2 до -1,3 В относительно электрода  $Ag/AgCl$ , а в растворе ПТЭА на КРЭ - соответственно от +1,2 до -2,3В. В растворе  $NaClO_4$  на платине эта область простирается от +3,3 до -1,3 В относительно того же электрода. Природа лимитирующих реакций не обсуждалась. Учитывая, что область рабочих потенциалов относительно широка, можно предположить, что имеет место разряд электролита [1].

**4. Очистка растворителя.** Рекомендуются следующая процедура [1]. Растворитель перегоняют в вакууме при температуре ниже 100 °С вместе с твердым  $NaOH$ . Операция повторяется для смеси с концентрированной серной кислотой и перекисью водорода и еще раз с твердым  $NaOH$ . Наконец, растворитель дважды перегоняется с  $CaH_2$ .

### **В. Диметилсульфон**

Диметилсульфон как растворитель для электрохимических измерений весьма неудобен, так как находится в жидком состоянии при очень высоких температурах (111-233 °С). Имеет достаточно высокую диэлектрическую постоянную (37). Он представляет собой необычайно слабое основание по сравнению с другими растворителями электролитов и является очень слабым комплексообразователем для неорганических катионов. Использовался при полярографии  $Pb$  и  $Cd$  на КРЭ [1].

**1. Фоновые электролиты.** Использовались растворы следующих солей:  $LiClO_4$ ,  $LiNO_3$  и ПТБА.

**2. Электроды сравнения.** Было найдено, что электрод  $Ag/Ag^+$  в виде системы  $Ag/0,01$  М  $AgClO_4$ , 2М  $LiClO_4$ ,  $Me_2SO_2$  ведет себя обратимо и стабильно. Электрод применялся при 25 °С.

**3. Границы стабильности растворов.** В растворе  $\text{LiClO}_4$  на КРЭ доступная область потенциалов простирается от +0,5 до -2,2 В относительно электрода  $\text{Ag}/\text{AgClO}_4$ . Лимитирующая реакция включает восстановление  $\text{Li}^+$ . В случае ПТБА граница может быть расширена в катодной области до -3 В.

**4. Очистка растворителя.** Растворитель перекристаллизовывался из горячей воды и затем дважды из метанола. Получающийся продукт вначале сушился на воздухе, а затем в вакууме при комнатной температуре в течение 6 ч. Содержание воды было меньше 0,01%.

### Г. Двуокись серы

Двуокись серы представляет интерес как пример растворителя, не содержащего водород, особенно эффективного для стабилизации свободных радикалов и обладающего достаточно высокой диэлектрической постоянной (18 при  $-21^\circ\text{C}$ ). Она находится и в жидком состоянии в неудобной для работы области температур (от  $-73$  до  $-10^\circ\text{C}$ ). Проблемы, связанные с использованием  $\text{SO}_2$  в качестве растворителя электролитов, подробно исследованы Элвингом и сотр. [1]. Они столкнулись с трудностями при выборе подходящего индикаторного электрода, электрода сравнения и фонового электролита.

КРЭ неудовлетворительно функционирует в двуокиси серы. Постоянные трудности возникали из-за засорения капилляра, текучести и неравномерного роста капель. Более удовлетворительные результаты при вольтамперметрических измерениях были получены при использовании цилиндрического платинового электрода. В качестве электродов сравнения применялись как каломельный электрод, так и электрод  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ; оба они слегка поляризуются при использовании в двух электродных цепях.

Главная трудность связана с выбором подходящего фонового электролита. После тщательного изучения проблемы так и не был найден электролит, обеспечивающий проводимость и значительную область рабочих потенциалов. Эти сложности ограничивают усилия по использованию двуокиси серы в качестве растворителя электролитов.

## IX. СМЕШАННЫЕ. РАСТВОРИТЕЛИ'

Эта группа растворителей включает пропиленкарбонат, нитрометан, хлористый метилен, ацетон, бензоат тетрагексиламмония и тетраметилкарбамид. Ни один из них не применялся широко в качестве растворителя электролитов. Однако все указанные растворители могут быть легко использованы для этой цели, а пропиленкарбонат и нитрометан очень полезны для практических целей, так как имеют довольно высокую диэлектрическую постоянную и относительно инертны.

### А. Пропиленкарбонат

Пропиленкарбонат - 4-метилдиоксолон-2,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$  - имеет высокую диэлектрическую постоянную (69) и находится в жидком состоянии в удобной для работы области температур (от  $-49$  до  $+242^\circ\text{C}$ ). Он является эффективным растворителем для широкого круга органических и неорганических соединений. Смешивается с многими распространенными растворителями. Не очень

токсичен, стабилен и легко очищается. Однако он более реакционноспособен, чем насыщенные нитрилы. Свойства пропиленкарбоната описаны в бюллетене «Джефферсон кемикал компани» [1]. Обзор по использованию пропиленкарбоната в электрохимии, особенно для электрохимической генерации катионных радикалов, был сделан Нельсоном и Адамсом [2]. Конуей и соотр. [3] изучили анодное окисление эфира муравьиной кислоты в пропиленкарбонате. Опубликована библиография правительственных сообщений [5].

**1. Фоновые электролиты.** Использовался лишь раствор ПТЭА в пропиленкарбонате. Для уменьшения сопротивления раствора применялся 0,25 М раствор этой соли.

**2. Электроды сравнения.** Наряду с водным НКЭ использовался только водородный электрод [3].

**3. Границы стабильности растворов.** В растворе ПТЭА на платиновых электродах область рабочих потенциалов простирается от +1,7 до -1,9 В по НКЭ. На ртутном электроде эта область заключена между +0,5 и -2,5 В по НКЭ [2], а на электродах из угольной пасты - между +0,86 и -0,6 В по НКЭ [4]. Природа лимитирующих реакций не исследовалась.

**4. Очистка растворителя.** Рекомендуемая процедура очистки пропиленкарбоната включает двойную перегонку растворителя в вакууме (т.к. 110°C при 10 мм). Продукт выдерживается в атмосфере азота над молекулярными ситами. Нагревания выше 200 °С следует избегать, так как при этих температурах следы кислот или оснований могут промотировать разложение пропиленкарбоната до окиси пропилена, пропиональдегида, аллилового спирта и двуокиси углерода.

## Б. Нитрометан

Нитрометан - апротонный растворитель, с помощью которого можно проводить измерения в широкой области потенциалов. Он находится в жидком состоянии в интервале температур от -29 до +101°C. Диэлектрическая постоянная нитрометана (37) выше, чем у большинства органических растворителей. Несмотря на это, нитрометан очень хорошо растворяет органические соединения. Кроме того, он реагирует с кислотами и щелочами. Этот растворитель применялся для окисления и восстановления органических соединений, особенно активных соединений хлора, например трихлоризоциановой кислоты, которая реагирует со многими другими растворителями [1].

**1. Фоновые электролиты.** Использовались растворы следующих солей:  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , КТМА, ПТЭА, нитрата трибутилэтиламмония и иодида трибутилэтиламмония.

**2. Электроды сравнения.** Коки и Серве [2] изучили электрод  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  в нитрометане. Полуэлемент  $\text{Ag}/\text{AgClO}_4$ , 0,1 М  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  успешно и обратимо функционировал при концентрациях  $\text{AgClO}_4$  от  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$  М. В качестве опытного электрода сравнения авторы применяли электрод  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  в виде  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (нас.), КТМА (нас.), 0,09 ПТМА,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . Как и в ацетонитриле, растворимость  $\text{AgCl}$  в нитрометане выше при избытке хлора, чем в чистом растворителе; это, по-видимому, вызвано образованием хлоридных комплексов. Для получения стабильного потенциала сравнения необходимо поддержи-

вать концентрацию ионов хлора постоянной, что в указанном электроде сравнения зависит от КТМА. Потенциал этого электрода составляет  $-0,35\text{В}$  относительно водного НКЭ при  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

**3. Границы стабильности растворов.** Вурхис и Шурдак [1] показали, что в растворе КТМА в нитрометане катодный предельный ток на платине наблюдается при  $-1,0\text{ В}$  по НКЭ, а в растворе  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  и  $\text{LiClO}_4$  - при  $-2,6\text{ В}$  по НКЭ. Катодный предел весьма чувствителен к концентрации воды. В растворе КТМА в присутствии  $0,03\%$  воды предельный потенциал на платине составляет  $-0,4\text{ В}$  по НКЭ.

Коки и Серве [2] получили аналогичные данные. Они нашли, что катодный предел на платине в растворе  $\text{LiClO}_4$  соответствует  $-2,4\text{ В}$  относительно электрода  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , а в растворах  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  и ПТБА - соответственно  $-2,2$  и  $-1\text{ В}$ . В присутствии лития и магния потенциалопределяющей реакцией было восстановление катионов. Более низкий предельный катодный потенциал для растворов солей тетраалкиламмония совершенно не свойствен. В большинстве растворителей эти фоновые электролиты обеспечивают максимальную широкую область рабочих потенциалов. При крупномасштабном электролизе в нитрометане Коки и Серве получили доказательство образования метазонат-иона:  $\text{NO}_2\text{-CH}_2\text{-CH=NO}^-$ . Это - соль метазоновой кислоты, которая образуется в водной среде из кислотной формы нитрометана при действии основания. Как правило, катодный процесс в небуферированных средах дает щелочные растворы. Вполне возможно, что небольшие количества воды будут оказывать существенное влияние на этот процесс.

В растворах КТМА и  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  на платине анодный предел наступает соответственно при  $0,92$  и  $2,2\text{ В}$  по НКЭ [1]. В растворах КТМА лимитирующей реакцией является окисление иона хлора, а в растворах  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  лимитирующая реакция сопровождается образованием на электроде непроводящей пленки. С этими данными примерно согласуются соответствующие данные Коки и Серве: предельный потенциал  $-3\text{ В}$  относительно электрода  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  для растворов  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  и ПТБА.

Для серебряного электрода Коки и Серве [2] обнаружили следующие области рабочих потенциалов: от  $+1,1$  до  $-2,45\text{В}$  для  $\text{LiClO}_4$  и от  $+1,1$  до  $-0,5\text{ В}$  для солей тетраалкиламмония (относительно электрода  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ), а при работе с КРЭ - соответственно от  $+1,15$  до  $-1,2\text{ В}$  и от  $+1,15$  до  $-0,85\text{ В}$  (также относительно электрода  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ). В растворах  $\text{LiClO}_4$  между  $-0,3$  и  $-0,8\text{В}$  наблюдается широкий пик, который не элиминируется при очистке растворителя и фонового электролита. В случае серебряного и ртутного электродов потенциалопределяющей анодной реакцией является растворение электрода.

**4. Очистка растворителя.** Очистка нитрометана - очень сложная задача. Не легко получить чистый растворитель, который к тому же был бы стабильным при хранении [3]. Перегонка при атмосферном давлении вызывает медленное разложение. Шифф и сотр. [4] рекомендуют перегонку растворителя при давлении  $4\text{-}6\text{ см}$  с последующим повторным фракционным вымораживанием. Они считают, что проводимость нитрометана не может служить хорошим критерием его чистоты, и в качестве такого критерия предложили использовать плотность растворителя. Согласно этим авторам, преобладающие примеси

уменьшают плотность нитрометана. Наиболее очищенный ими продукт имел плотность 1,13124 г/см<sup>3</sup> при 25 °С. Качество продукта ухудшается при хранении. Рекомендуется защищать растворитель от света.

### **В Хлористый метилен**

Хлористый метилен, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, использовался в качестве растворителя электролитов при проведении как окислительных, так и восстановительных реакций, хотя по своим свойствам он не очень подходит для этих целей. Хлористый метилен находится в жидком состоянии в несколько неудобной для работы области температур (от -97 до +40 °С), имеет довольно высокое давление паров (400 мм при 24 °С) и низкую диэлектрическую постоянную (9). Все же он является апротонным растворителем, в котором можно проводить электролиз [1]. Кроме того, как оказалось, радикалы ароматических углеводородов более стабильны в хлористом метиле, чем в более распространенных растворителях [2, 3].

**1. Фоновые электролиты.** Применялся ПТБА. Поскольку ПТЭА недостаточно растворим, он не может быть хорошим фоновым электролитом.

**2. Электроды сравнения.** Использовался водный НКЭ. Попытки применить электрод Ag/Ag<sup>+</sup> в хлористом метиле окончились неудачно из-за низкой растворимости ионов серебра.

**3. Границы стабильности растворов.** Данные относительно областей рабочих потенциалов в хлористом метиле приведены в табл. 12. Поскольку двузамещенные галогениды легко восстанавливаются, катодная область рабочих потенциалов не очень широка. Так, потенциал полуволны хлористого метилена в смеси диоксана (75%) с водой составляет -2,33 В по НКЭ [4]. В анодной области реакция должна быть сложнее. Окисление алкилхлорида, очевидно, не исследовалось; однако было показано, что окисление алкилиодида приводит к образованию иода и углеводорода [5]. После окисления амина в хлористом метиле образуется анодный продукт, который пахнет хлором и реагирует с ионами иода [6].

### **Г. Ацетон**

В качестве растворителя электролитов ацетон использовался лишь эпизодически. Он находится в жидком состоянии в удобной для работы области температур (от -95 до +56 °С), имеет достаточно высокую диэлектрическую постоянную (21). При комнатной температуре ацетон характеризуется высоким давлением паров и низкой вязкостью. С ним можно работать в относительно широкой области катодных потенциалов и в достаточно широкой области анодных потенциалов. Главное неудобство при использовании ацетона - его склонность к полимеризации, которая катализируется как кислотами, так и основаниями. Это очень затрудняет очистку и длительное хранение ацетона. Кроме того, из-за указанных особенностей его нельзя применять при проведении реакций, в которых образуются кислые или основные продукты. Это было особенно заметно, когда пытались осуществить крупномасштабный электролиз в ацетоне.

Ацетон - хороший растворитель для многих органических и умеренно хороших для многих неорганических соединений. Его можно использовать при полярографии всех щелочных металлов, магния и редкоземельных элементов на КРЭ. Склонность к полимеризации ограничивает его использование в кислотах и основаниях. В качестве фоновых электролитов использовались 0,1 М растворы ПТЭА,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$  и  $\text{LiNO}_3$ .

**1. Электроды сравнения.** Обычные электроды сравнения, основанные на использовании серебра и ртути, нельзя применять в ацетоне, так как ионы серебра катализируют полимеризацию, а хлорид одновалентной ртути диспропорционирует. Однако найдено, что система  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{Me}_2\text{CO}$  стабильна, воспроизводима, обратима и не поляризуется обычными полярографическими токами [1]. Был использован также водный НКЭ.

**2. Границы стабильности растворов.** Коци и Сиао [2], используя ацетон при полярографии активных металлов на КРЭ, нашли, что в растворах ПТЭА предельный потенциал равен -2,46 В относительно водного НКЭ. В нашей лаборатории ацетон применялся для окисления на платиновом аноде, причем предельный анодный потенциал в растворе  $\text{NaClO}_4$  оказался равным +1,6 В относительно водного НКЭ [3].

**3. Очистка растворителя.** Коммерческий ацетон имеет достаточно высокую чистоту, однако дальнейшее повышение чистоты, особенно в отношении содержания воды, весьма затруднительно. Предложено несколько методов очистки. Коци и Сиао [2] сушили ацетон над безводным  $\text{CaSO}_4$  (25-50 г/л) в течение 2 нед и затем перегоняли со свежей порцией  $\text{CaSO}_4$  (10 г/л). При этом концентрация воды в конечном продукте была равна 15-25 мМ. Воду удаляли также перегонкой с  $\text{P}_2\text{O}_5$  [4]. В этом случае остаточная концентрация воды составляла 0,001%. Однако такая очистка вызывала полимеризацию. Для удаления воды растворитель перколировали через молекулярные сита типа 5А [3].

#### **Д. Бензоат тетрагексиламмония**

Бензоат тетрагексиламмония при комнатной температуре представляет собой вязкую жидкость, которую можно применять в качестве растворителя и фонового электролита. Это эффективный растворитель для различных органических соединений. Он довольно устойчив к восстановлению, что расширяет границы его применения. Использовался при восстановлении кислорода, фумаровой кислоты, бензофенона, антрацена и  $\beta$ нафтола [1]. Бензоат тетрагексиламмония растворяет менее 1% воды. Тoluол и четыреххлористый углерод смешиваются с ним. Смесь бензоата тетрагексиламмония с толуолом (75:25) дает удовлетворительные результаты при электрохимических исследованиях. Сопротивление смеси составляет 3,8 кОм по сравнению с 1,6 кОм для чистого растворителя. Вязкость, которая для чистого растворителя совпадает с вязкостью глицерола, существенно уменьшается при добавке толуола.

**1. Фоновые электролиты.** Растворитель одновременно является солью. Дополнительный электролит не требуется.

**2. Электроды сравнения.** Использовался водный электрод сравнения  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , 1 М  $\text{NaCl}$  с соответствующим солевым мостом.

**3. Границы стабильности растворов.** Область рабочих потенциалов на КРЭ простирается от +0,2 до -2,6 В относительно электрода Ag/AgCl. Анодный предел обусловлен растворением ртути, а катодный - восстановлением катиона. На платиновом электроде соответствующая область заключена между +0,3 и -1,2В относительно электрода Ag/AgCl.

**4. Очистка растворителя.** Свежеосажденный AgO (0,15 М) добавлялся несколькими порциями в перемешиваемый 0,052 М раствор иодида тетрагексилламмония в 150 мл смеси метанола с водой (80:20). Отфильтрованный без отделения гидроокиси тетрагексилламмония, раствор нейтрализовался химически чистой бензойной кислотой, растворенной в 80%-ном метаноле. Растворитель выпаривался при комнатной температуре при давлении от  $10^{-1}$  до  $10^{-2}$  мм. Продукт - бледно-желтая масляная жидкость - сушился над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> или Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в вакууме в течение 1 дня. Анализы указывали на наличие полугидрата. Попытки удалить воду нагреванием в вакууме при 100 °С в течение 10 мин или продолжительной сушкой над Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в вакууме при комнатной температуре привели к разложению растворителя.

### Е. Тетраметилкарбамид

Исследование 1,1,3,3-тетраметилкарбамида, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O, проводилось для определения возможности его использования в качестве растворителя электролитов [1,2]. Он является хорошим растворителем для органических и ковалентных неорганических соединений. Было обращено внимание на то, что молекулярная структура этого растворителя подобна структуре диметилформамида. Сопротивление растворов в тетраметилкарбамиде на два порядка выше, чем аналогичных ацетонитрильных растворов. На основании полярографии ряда органических и неорганических соединений и крупномасштабного электролиза хлористого бензоила был сделан вывод, что тетраметилкарбамид не обладает существенными преимуществами в сравнении с диметилформамидом.

**1. Фоновые электролиты.** Использовались 0,1-0,2 М растворы NaNO<sub>3</sub>, ПТБА и ИТБА.

**2. Электроды сравнения.** Применялись водный НКЭ и стационарный ртутный электрод.

**3. Границы стабильности растворов.** На КРЭ в растворе NaNO<sub>3</sub> доступная область потенциалов простирается от +0,3 до -1.80 В по НКЭ, а в растворе ПТБА - от +0,25 до -2,20 В относительно стационарного ртутного электрода.

**4. Очистка растворителя.** Растворитель сушился над безводным K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, а затем фракционно перегонялся в вакууме. Использовалась фракция, кипящая при 68 °С и давлении 20 мм.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*К разд. II, А*

1. Coetzee / . F., Padmanabhan J. R., J. Phys. Chem., 66, 1708 (1962).
2. Weissberger A., Proskauer E. S., Riddick J. A., Toops E. E., /л, Organik Solvents, Wiley (Interscience), New York, 1955, p. 435.
3. O'Donnell / . f. Ayres I. T., Mann C. K., Anal. Chem., 37, 1161 (1965).
- 4 Плесков В. А. ЖФХ, 22, 351 0948).

- 5 Koepp H. M., Wendt H., Strehlow H., Z. Elektrochem, **64**, 438 (1960).
- 6 Larson R. C., Iwamoto R. T., Adams R. N., Anal. Chim. Acta, **25**, 371 (1961).
- 7 Billon P., J. Electroanal. Chem., **1**, 486 (1960).
- 8 Popou A. I., Geske D. H., J. Am. Chem. Soc., **79**, 2074 (1957).
- 9 Hanselman R. B., Streuli C. A., Anal. Chem., **28**, 916 (1956).
- 10 Vedel J., Tremillon B., J. Electroanal. Chem., **1**, 241 (1960).
- 11 Loueland J. W., Dimeter G. R., Anal. Chem., **33**, 1197 (1961).
- 12 Mann C. K.; Anal. Chem., **36**, 2424 (1966).
- 13 Kolthoff I. M., Coetzee J. F., J. Am. Chem. Soc., **79**, 870 (1957).
- 14 O'Donnell I. F., unpublished data, 1965.
- 15 Mayell J. S., Bard A. J., J. Am. Chem. Soc., **85**, 421 (1963).
- 16 Schmidt H., Noack J., Z. Anorg. Allgem. Chem., **296**, 262 (1958).
- 17 Russell C. D., Anal. Chem., **35**, 1291 (1963).
- 18 Wawzonek S., Berkey E. W., Berkey R., Runner M. E., J. Electrochem. Soc., **102**, 235 (1955).
- 19 Coetzee J. F., Cunningham G. P., McGuire D. K.; Padmanabhan G. R., Anal. Chem., **34**, 1139 (1962).
- 20 O'Donnell J. F., Mann C. K., J. Electroanal. Chem., **13**, 157 (1967).

#### К разд. II, Б

1. Larson R. C., Iwamoto R. T., J. Am. Chem. Soc., **82**, 3526 (1960).
  2. O'Donnell I. F., Ayres J. T., Mann C. K., Anal. Chem., **37**, 1161 (1965).
- К разд. II, Б 1. Larson R. C., Iwamoto R. T., J. Am. Chem. Soc., **82**, 3526 (1960).

#### К разд. II, Г

1. O'Donnell J. F., Ph. D. thesis, Florida State-University, Tallahassee, 1966.
2. Coetzee J. F., Hedrick J. L., J. Phys. Chem., **67**, 221 (1963).
3. Coetzee J. F., McGuire D. K.; Hedrick J. L., J. Phys. Chem., **67**, 1814 (1963).
4. O'Donnell J. F., Ayres J. T., Mann C. K., Anal. Chem., **37**, 1161 (1965).

#### К разд. II, Д

1. Larson R. C., Iwamoto R. T., J. Am. Chem. Soc., **82**, 3239 (1960).
2. Barnes K. K.; Mann C. K., unpublished data, 1967.
3. Rieger P. H., Bernal I., Reinmuth W. H., Fraenkel G. K., J. Am. Chem. Soc., **85**, 683 (1963).
4. Weissberger A., Preskauer E. S., Riddick J. A., Toops E. E., Jr., Organic Solvents, Wiley (Interscience). New York, 2nd ed., **1955**, p. 438.

#### К разд. II, Е

1. The Chemistry of Acrylonitrile, American Cyanamid Co, New York, 2nd ed., 1959.
2. Larson R. C., Iwamoto R. T., J. Am. Chem. Soc., **82**, 3526 (1960).

#### К разд. III, А

1. Thomas A. B., Rochow E. G., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1843 (1957).
2. Brown G. H., Ai-Urfali R., J. Am. Chem. Soc., **80**, 2113 (1958).
3. Visco R. E., Spring Meeting, The Electrochemical Society, May 1967, Dallas.
4. Lambert F. L., Anal. Chem., **30**, 1018 (1958).
5. Given P. H., Peover M. E., Schoen J., J. Chem. Soc., **1958**, 2674.
6. Given P. H., Peover M. E., Nature, **182**, 1226 (1958).
7. McMasters D. L., Dunlap R. B., Kuempel J. R., Kreider L. W., Shearer T. R., Appl. Chem., **39**, 103 (1967).
8. Marple L. W., Anal. Chem., **39**, 844 (1967).
9. O'Donnell I. F., Mann C. K., J. Electroanal. Chem., **13**, 157 (1967).
10. Brummer S. B., J. Chem. Phys., **42**, 1636 (1965).

11. Campbell B. C., Santhanam K. S. V., Bard A. /., private communication, 1967.

**К разд. III, Б**

1. Musha S., Wasa T., Tani K., Rew. Polarog. (Kyoto), **11**, 169 (1963), through Takahashi R., Talanta, **12**, 1211 (1965).
2. O'Donnell f. F., Mann C. K.; J. Electroanal. Chem., **13**, 157 (1967).
3. O'Donnell /. F., Mann C. K., Anal. Chem., **36**, 2907 (1964).

**К разд. III, В**

1. Hale J. M., Parsons R., Advances in Polarography, Proceedings of the Second International Congress, Cambridge, 1959, Vol. 3 (I. S. Longmuir, ed.), Pergamon Press, New York, 1960, p. 829.
2. French C. M., Glover K. H., Trans. Faraday Soc., **51**, 1418 (1955).

К разд. 111,Г

1. Sellers D. E., Leonard G. W., Jr., Anal. Chem., **33**, 334 (1961).
2. Knecht L. A., Kolthoff I. M., Inorg. Chem., **1**, 195 (1962).

К разд. III, Д

1. Bruss D. B., DeVries' Г., J. Am. Chem. Soc., **78**, 733 (1956).
2. Letaw H., Jr., Gropp A. H., J. Phys. Chem., **57**, 964 (1953).
3. Brown G. H., Hsiung H., J. Electrochem. Soc., **107**, 57 (1960).
4. Weissberger A., Proskauer E. S., Riddick f. Л., Toops E. E., Jr., Organic Solvents, 2nd ed., Wiley (Interscience), New York, **1955**, p. 447.

**К разд. IV, А**

1. Kraus C. A., J. Am. Chem. Soc., **35**, 1732 (1913).
2. Gowenlock B. G., Trotman /.. J. Chem. Soc., **1957**, 2114.
3. Foster L. S., Hooper G. S., J. Am. Chem. Soc., **57**, 76 (1935).
4. Clifford A. F., Лмenez-Huguet M., J. Am. Chem. Soc., **82**, 1024 (1960).
5. Laitinen H. A.; Nyman C. /.. J. Am Chem. Soc., **70**, 2241 (1948).
6. Nessler /., in The Chemistry of Nonaqueous Solvents, Vol. I (J. J. Lagow-ski, ed.), Academic Press, New York, **1966**, p. 213.
7. Weissberger Л, (ed.), Physical Methods of Organic Chemistry, Vol. **I**, - Part I, Wiley (Interscience), New York, 2nd ed., 1949.
8. Laitinen H. A., Shoemaker C. E., J. Am. Chem. Soc., **72**, 663 (1950).
9. Schmidt Я., Meinert H., Z. Anorg. Allgem. Chem., **295**, 156 (1958).
10. Hammer R. N., Lagowski J. J., Anal. Chem., **34**, 597 (1962).
11. Schaap W. B., Conley R. F., Schmidt F. C., Anal. Chem., **33**, 498 (1961).
12. Плесков В. А., Моносзон А. М., Acta Physicochim. URSS, **1**, 713 (1935).
13. Плесков В. А., Моносзон А. М., Acta Physicochim. URSS, **3**, 615 (1935).
14. Sedlet /., DeVries T., J. Am. Chem. Soc., **73**, 5808 (1951).
15. Laitinen H. A., Nyman C. /., J. Am. Chem. Soc., **70**, 3002 (1948).
16. Makishima S., J. Fac. Eng. Tokyo Imp. Univ., **21**, 115 (1938).
17. Laitinen H. A., Shoemaker C. E., J. Am. Chem. Soc., **72**, 4795 (1950).

**К разд. IV, Б**

1. Schaap W. B., Messner A. E., Schmidt F. C., J. Am. Chem. Soc., **77**, 2683 /1QCR\
2. Schober G., Gutmann V., Monatsh., **89**, 649 (1958).
3. Schaap W. B., Bayer R. E., Siefker I. R., Kirn J.-Y., Brewster P. W., Smith F. C., Record Chem. Progr., **22**, 197 (1961).
4. Sternberg H. W., Markby R. E., Wender /., Mohilner D. M., J. Electrochem. ' Soc., **113**, 1060 (1966).

5 Sternberg H. W., Markby R. E., Wender I., J. Electrochem. Soc., 110, 425 ' (1958).

6. Schober G., Gutmann V., Monatsh., 89,-401 (1958).

*K razd. IV, B*

1 Fraenkel G., Ellis S. H., Dix D. T., J. Am. Chem. Soc., 87, 1406 (1965).

2 Sternberg H. W., Markby R. E., Wender I., Mohilner D. H., J. Am. Chem. Soc., 89, 186 (1967).

3 Dubois J.-E., Lacaze P.-C., de Fiquelmont A. M., Compt. Rend., **C262**, 181

(1966). 4. Webb 3. L., private communication, 1967. /

*K razd. IV, Γ*

1. Gutmann V., Nedbaiek E., *Monatsh*, 88, 320 (1957).

2. Schober G., Gutmann V., *Z. Elektrochem.*, **63**, 274 (1959).

*K razd. IV, Д*

1. Cisak J., Elving P. I., J. Electrochem. Soc., **110**, 160 (1963).

2. Spritzer M. S., Costa J. M., Elving P. J., *Anal. Chem.*, **37**, 211 (1965).

3. Bertocci U., *Z. Elektrochem.*, **61**, 431 (1957).

4. Turner W. R., Elving P. J., *Anal. Chem.*, 37, 467 (1965).

*K razd. V, A*

1. Badoz-Lambling /., Sato M., *Acta Chim. Hung.*, 32, 191 (1962).

2. Perichon /., Buvef R., *Electrochim. Acta*, **9**, 567 (1964).

3. O'Donnell I. F., Ph. D. thesis, Florida State University, Tallahassee, 1966.

*K разд. V, Б*

1. Dessy R. E., pitching W., Chivers T., J. Am. Chem. Soc., 88, 453 (1966).

2. Hoffmann A. K., Hodgson W. G., Maricle D. L., Jura W. H., J. Am. Chem. Soc., 86, **631** (1964).

3. Mann C. K.; Smith P. I., Webb J. L., unpublished data, 1967.

*K razd. V, B*

1. Hoiytink G. I. et al., *Rec. Trav. Chim.*, **71**. 1089 (1952); 72, 691 (1953); 72. 355 (1954).

*K razd. V, Γ*

1. Gillet I. E., J. Electrochem. Soc., **108**, 71 (1961).

2. Berglund U., Sillen L. G., *Acta Chem. Scand*, **2**, 123 (1948).

*K разд. УД*

1. O'Donnell J. F., Ph. D. thesis, Florida State University, Tallahassee, 1966. К разд. **VI. А**

1. Mother W. B., /z., Anson F. C., *Anal. Chim. Acta*, **21**, 468 (1959).

2. Cihalik J., Simek J., *Collection Czech. Chem. Commun.*, **23**, 615 (1958).

3. Cihalik I., Simek /.. *Collection .Czech. Chem. Commun.*, **23**, 1037 (1958).

4. MacGULavry D., *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 1447 (1936).

5. Bachman G. B., Astle M. J., J. Am. Chem. Soc., **64**. 1303 (1942).

6. Bachman G. B., Astle M. /., J. Am. Chem. Soc., **64**, 2177 (1942).

7. Coulter P. D. T., fwamoto R. /., J. Electroanal. Chem., **13**. 21 (1967).

8. Bergman /., James J. C., *Trans. Faraday Soc.*, 48, 956 (1952).

9. Conant J. B., Chow B. F., J. Am. Chem. Soc., 55, 3745 (1933),

10. Ross S. D., Finkelsfein M., Petersen R. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4139 (1964).

11. Leung M., Herr /., Salzberg H. W., *J. Org. Chem.*, 30, 310 (1965).

12. Salzberg H. W., Leung M., *J. Org. Chem.*, **30**, 2873 (1965).

13. Ebersson L., Nyberg K., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1686 (1966).

14. Bockris I. O'M., *Discussions Faraday Soc.*, **1**, 95 (1947).

**K pazd. VI, B**

1. Mother W. B., Anson F. C., *Anal. Chem.*, **33**, 132 (1961).
2. Mother W. B., Anson F. C., *Anal. Chim. Acta*, **21**, 468 (1959).
3. -Gutmann V., Nedbaiek E., *Monatsh.*, **89**, 130, 203, 254 (1958).
4. Mother W. B., Anson F. C., *Anal. Chem.*, **33**, 1634 (1961).
5. Plichon V., *Bull. Soc. Chim. France*, 1964, 282.

**K pazd. VI, B**

1. Pinfold T. P., Sebba F., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5193 (1956).
2. Pinfold T. J., Sebba F., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2095 (1956).
3. Ross S. D., Finkelstein Af, Petersen R. C., *J. Org. Chem.*, **31**, 128 (1966).

**K pazd. VI, F**

1. Wawzonek S., Berkey R., Thomson D., *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 513 (1956).

**K pazd. VII, A**

1. lam G. /., lues D. J. G, *Reference Electrodes, Academic Press, New York, 1961*, p. 197.
2. Rogers W., Jr., Kipnes S. M., *Anal. Chem.*, **27**, 1916 (1955).
3. Smith P. /., Mann C. K., *unpublished data*, 1967.
4. Weissberger A., Proskauer E. S., Riddick J. A., Toops E. E., Jr., *Organic Solvents, Wiley (Interscience), New York, 1955*, p. 333.

**K pazd. VII, B**

1. Bruss D. B., DeVries T., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 733 (1956).
2. Cohen S. H., Iwamoto R. T., Kleinberg J., *J. Phys. Chem.*, **67**, 1275 (1963).
3. Alien M. /., *Organic Electrode Processes, Reinhold, New York, 1958*.
4. Ives D. I. G., Jam G. J., *Reference Electrodes, Academic Press, New York, 1961*, p. 197.

**K pazd. VII, B**

1. Rodin N., DeVries T., *Anal. Chem.*, **24**, 971 (1952).
2. DeVries T., Bruss D. B., *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 445 (1953).

**K pazd. VIII, A**

1. Kolthoff I. M., Reddy T. B., *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 980 (1961).
2. Butler I. N., *J. Electroanal. Chem.*, **14**, 89 (1967).
3. Schlafer H. L., Schaffernicht W., *Angew. Chem.*, **72**, 618 (1960).
4. /ones / L., Fritsche H. A., Jr., *J. Electroanal. Chem.*, **12**, 334 (1966).
5. Smyri W. H., Tobias C. W., *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 754 (1966).
6. Giordano M. C., Baran J. C., Arvia A. /., *Elecjrochim. Acta*, **11**, 741 (1966).
7. Kolthoff I. M., Reddy T. B., *Inorg. Chem.*, **1**, 189 (1962).
8. Johnson E. L., Pool K. H., Hamm R. E., *Anal. Chem*, **38**, 183 (1966).
9. McMasters D. L., Dunlap R. B., Kuempel J. R., Kreider L. W., Shearer T. R., *Anal. Chem.*, **39**, 103 (1967).
10. Cogley D. R., Butler / JI', *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1074 (1966).
11. Burris R. /./Ph. D. thesis, University of Tennessee, Knoxville, 1962.
12. Gutmann V., Heilmeyer P., Schober G., *Monatsh.*, **92**, 240 (1962).
13. Gutmann V., Schober G., *Z. Anal. Chem.*, **171**, 339 (1959).
14. Barnes K. K., Mann C. K; *unpublished data*, 1967.
15. Selim R. G., Hill R. R., Rao M. B., *Research and Development of a High-Capacity Nonaqueous Secondary Battery, Fourth Quarterly Report, Contract NAS 3-6017 (Nov. 1965) NASA CR 54874*. •

**K pazd. VIII, B**

- 1 Headridge J. B., Pletcher D., Callingham M., *J. Chem. Soc, A*, 684 (1967).

2. Burwell R. L, Jr., Langford C. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3799 (1959).

*К pazд. VI II, B 1.* Auerbach C. A., McGuire D. Я., *J. Inorg. Nucl. Chem*, **28**, 2659 (1966).

*К pazд. VI 11, Г 1.* Eluing P. J., Markowitz J. M., Rosenthal I., *J. Phys. Chem.*, **65**, 680 (1961).

*К pazд. IX, A*

1. Technical Bulletin on Propylene Carbonate. Jefferson Chemical Co, Houston, **Тр-yaо**

2. Nelson R. F., Adams R. N., *J. Electroanal. Chem*, **13**, 184 (1967).

3. Conway B. E., Marincic N., Gilroy D., Rudd E., *J. Electrochem. Soc*, **113**, 1144 (1966).

4. Marcoux L. S., Prater K. B., Prater B. G., Adams R. N., *Anal. Chem.*, **37**, 1446 (1965).

5. lasinski R., *J. Electroanal. Chem*, **15**, 89 (1967).

*К pazд. IX, B*

1. Voorhies J. D., Schurdak E. J., *Anal. Chem*, **34**, 939 (1962).

2. Cauguis G., Serve D., *Bull. Soc. Chim. France*, **1966**, 302.

3. Weissberger A., Proakauer E. S., Riddick J. A., Toops E. E., Jr., *Organic Solvents, Wiley (Interscience), New York, 2nd ed, 1955, p. 429.*

4. Unni A. K. R., Ellias L, Schiff H. A., *J. Phys. Chem*, **67**, 1216 (1963).

*К pazд. IX, B*

1. Peover M. E., White B. S, *Electrochim. Acta*, **11**, 1061 (1966).

2. Lewis I. C., Singer L. S, *J. Chem. Phys*, **43**, 2712 (1965).

3. Phelps J., Santhanam K. S. V., Bard A. A., *J. Am. Chem. Soc*, **89**, 1752 (1967).

4. Von Sackelberg M., Stracke W., *Z. Elektrochem*, **53**, 118 (1949).

5. Miller L. A., Hoffmann A. K., *Z. Elektrochem*, **53**, 593 (1949).

6. Barnes K. K; *private communication, 1967.*

7. Phelps J., Santhanam K. S. V., Bard A. J., *private communication, 1967.*

*К pazд. IX, Г*

1. Arthur P., Lyons H., *Anal. Chem*, **24**, 1422 (1952).

2. Coetzee J. F., Siao W.-S., *Inorg. Chem*, **2**, 14 (1963).

3. O'Donnell J. F., *Ph. D. thesis, Florida State University, Tallahassee, 1966.*

4. Weissberger A., Proskauer E. S., Riddick J. A., Toops E. E., Jr, *Organic Solvents, Wiley (Interscience), New York, 2nd ed, 1955.*

*К pazд. IX, Д*

1. Swain C. G., Ohno A., Roe D. K.» Brown R., Maugh Г., II, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2648 (1967).

*К pazд. IX, E*

1. Wawzonek S., Duty R. C., *Rev. Polarog. (Kyoto)*, **11**, 1 (1963).

2. Bull W. E., Stonestreet R. H., *J. Blectroanal. Chem.*, **12**, 166 (1966)