

Х. М. Ханамирян

## Полярографическое исследование каталитического разложения перекиси водорода в гомогенных спирто-водных растворах

Разложение перекиси водорода изучалось в основном в водных средах.

Перекись водорода легко разлагается под действием некоторых элементов и ионов металлов, неметаллов, комплексных соединений, оксикислот, ферментов и др.

Для изучения химических и биохимических процессов представляет интерес каталитическое разложение перекиси водорода в спирто-водных растворах под действием ионов меди, железа, дубильных веществ.

Для исследования каталитического разложения перекиси водорода удобен полярографический метод, позволяющий сравнительно быстро определить количество перекиси в изучаемой среде. Полярографические методы определения перекиси водорода разработаны для водной среды. Перекись водорода восстанавливается на ртутном капельном электроде до воды или иона  $\text{OH}^-$ :



В буферных растворах с  $\text{pH} = 2-10$  образуется растянутая волна с потенциалом полуволны, равным  $-0,94$  в (нас. к. э.) [1].

Кута и Квакенбуш [2] изучали полярографическое поведение 23 органических перекисей на фоне 0,1 м. раствора хлористого лития в смеси бензол—абсолютный этанол (1:1).

Наши исследования показали, что в спирто-водных растворах форма волны перекиси водорода становится более четкой и потенциал полуволны сдвигается в более отрицательную сторону с увеличением концентрации спирта. В 50—35%-ных спирто-водных растворах величина потенциала полуволны перекиси водорода равна  $-1,15 \div -1,2$  в.

Для изучения процессов каталитического разложения перекиси водорода и ее участия в окислительных реакциях нами проверена возможность использования ряда индифферентных электролитов в качестве фона. Наиболее четкие полярографические волны наблюдались при использовании в качестве фона хлористого лития в бензол—этанольном растворе.

*Ход анализа.* В 200 мл колбу отмерялось 50 мл бензола, 100 мл спирта (двойной очистки) и прибавлялся сухой хлористый литий из

расчета 0,2—0,4 моль/л (раствор № 1). В другую, 25 мл колбу отмерялось пипеткой 10 мл раствора № 1 и 5 мл испытуемого раствора с 65%-ным содержанием спирта. Смесь переносилась в электролитическую ячейку и продувалась 20 минут водородом или инертным газом для удаления растворенного кислорода. Таким образом, в электролитической ячейке жидкость содержала спирт (65%), бензол (25%), воду (10%) и хлористый литий.

Полярограммы снимались на полярографе LP—55А с цилиндрическим капилляром, который имел следующие константы: период капания  $T = \frac{1}{2}$  сек (до наложения потенциала), высота ртутного столба 45 см. Полярнографирование производилось в интервале от —0,8 до —2,0 в. На этом фоне определялся ацетальдегид, потенциал полувольты которого  $E_{1/2} = 1,8$  в. Таким образом создавалась возможность одновременного определения перекиси водорода и ацетальдегида (являющегося продуктом окисления спирта при каталитическом разложении перекиси водорода). Количество перекиси водорода определялось с помощью калибровочных кривых (рис. 1 и 2), построенных по данным, полученным при полярнографировании ряда стандартных растворов.



Рис. 1. Калибровочная кривая перекиси водорода.

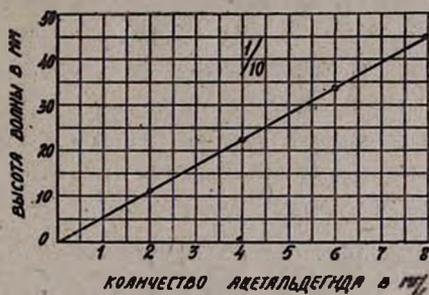


Рис. 2. Калибровочная прямая ацетальдегида.

**Условия опытов. и анализ продуктов.** В качестве объекта исследования были взяты спирто-водные растворы уксуснокислой меди, таннина или их смесь (таннат меди) с добавлением перекиси водорода. В спирто-водный раствор вносилась перекись водорода (2 мг/л), к раствору прибавлялись различные соединения по следующим вариантам: уксуснокислая медь (2 мг/л меди), таннин (30 мг/л), таннин (30 мг/л) + уксуснокислая медь (2 мг/л меди). Растворы хранились в термостате при 30°. Полярнографическим методом периодически определялось количество неразложившейся перекиси водорода.

Результаты опытов, приведенные в таблице 1, показывают, что перекись водорода как в присутствии таннина, так и в отсутствие его разлагается очень медленно. Ион окисной меди и таннат меди в спирто-водных растворах действуют каталитически, увеличивая скорость разложения перекиси водорода.

Таблица 1

Разложение перекиси водорода под действием меди и танната меди  
Количество перекиси водорода в мг/л

Вариант опыта	Продолжительность опыта в часах					
	0	24	48	120	250	888
перекись водорода . . . . .	2,0	2,0	2,0	1,9	1,7	1,6
перекись водорода + таннин . . . . .	2,0	2,0	2,0	1,8	1,7	1,6
перекись водорода + уксусноокислая медь	2,0	0,9	0,6	0,5	0,4	0,2
перекись водорода + таннин + уксусноокис- лая медь . . . . .	2,0	0,9	0,9	0,6	0,2	0,02

В указанных вариантах определялся и ацетальдегид при потенциале полувольты—1,8 в (табл. 2).

Таблица 2

Образование ацетальдегида (мг/л) под действием меди и танната меди

Вариант опыта	Продолжительность опыта в часах					
	0	24	48	120	250	888
перекись водорода . . . . .	25,0	25,0	25,0	24,5	25,0	25,0
таннин . . . . .	25,0	25,0	25,0	35,0	38,0	38,0
уксусноокислая медь . . . . .	25,0	50,6	49,6	45,0	43,4	50,5
таннин + уксусноокислая медь (таннат меди)	25,0	28,0	30,8	35,9	38,7	50,5

Из таблицы видно, что ион окисной меди и таннат меди действуют селективно на каталитическое окисление спирта в альдегид. Таннин с перекисью водорода способствует образованию ацетальдегида, но в меньшей степени, чем ион окисной меди и таннат меди.

### В ы в о д ы

Изучен процесс разложения перекиси водорода и образования ацетальдегида в присутствии иона меди и танната меди. Показано, что ион окисной меди и таннат меди являются селективными катализаторами процесса окисления спирта в альдегид.

Разработан полярографический метод одновременного определения перекиси водорода и ацетальдегида в спирто-водной среде.

Армянский научно-исследовательский  
институт виноградарства, виноделия и плодоводства

Поступило 3 VI 1964

## Խ. Մ. Խանամիրյան

## ՀՈՍՈԳԵՆ ՍՊԻՐՏԱ-ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՐԻՅՅՅԵՐՈՒՄ ՋՐԱԾՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՊՈԼՅԱՐՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ջրածնի պերօքսիդի քայքայումն ուսումնասիրել են շատ հետադոտողներ և հիմնականում ջրային միջավայրում: Հետաքրքրություն է ներկայացնում նաև սպիրտա-ջրային լուծույթներում ջրածնի պերօքսիդի քայքայման պրոցեսի ուսումնասիրությունը:

Մշակված է ջրածնի պերօքսիդի և վերջինիս կատալիտիկ քայքայման ժամանակ էթիլային սպիրտի օքսիդացումով առաջացող ացետալդեհիդի միաժամանակյա որոշման պոլլարոգրաֆիական եղանակ: Որպես ֆոն օգտագործել ենք լիթիումի քլորիդի բենզոլ-էթանոլային լուծույթը: Նշված լուծույթում ջրածնի պերօքսիդը որոշվում է 1,13-ից մինչև 1,2, իսկ ացետալդեհիդը՝ 1,8 վոլտ կիսաալիքի պոտենցիալում:

Պոլլարոգրաֆիական եղանակով ջրածնի պերօքսիդի և ացետալդեհիդի որոշումը հնարավորություն տվեց ուսումնասիրելու պղնձի իոնի և պղնձի տաննատի առկայության ջրածնի պերօքսիդի քայքայումը և ացետալդեհիդի առաջացման պրոցեսը:

Պարզարանված է երկվալենտ պղնձի իոնի և պղնձի տաննատի ընտրողական կատալիտիկ դերը սպիրտից ալդեհիդ առաջանալու պրոցեսում:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. А. Крюкова, С. И. Сунячова, Т. В. Арефьева, Полярнографический анализ. Госхимиздат, Москва, 1959.
2. E. J. Kuta, F. W. Quackenbush, *Analyt. Chem.* 32, 1069 (1960).