

Полвека с полярографией

Напечатано в Журнале аналитической химии, 1993, том 48, вып. 6. с. 939–952.

О существовании полярографии я узнал 60 лет назад в 1932 г. из обзорной статьи

Я. Гейровского в связи с десятилетием полярографии [1]. Эта большая обзорная статья (около 40 страниц на немецком языке) произвела на меня сильное впечатление. В то время я уже второй год работал в Уральском НИИ химической промышленности (УНИХИМ, Свердловск) научным сотрудником «магниевого группы» после окончания Уральского политехнического института (УПИ) в 1930 г. по специальности «инженер-электрохимик».

До войны работ по полярографии в СССР было не очень много, но они были. В моем обзорном докладе по полярографии (1951 г.) [2] упоминается несколько публикаций. Усатенко и Ляликов (1936) предложили методики определения железа в рудах и шлаках металлургического производства, меди и никеля в стали (1937). Комар (1937) разработал методику определения суммы калия и натрия в минеральных источниках, а Портнов и Афанасьев (1938) опубликовали методику раздельного определения калия и натрия. Среди немногих работ по теории полярографии была серия работ Фрумкина с сотр. по теории полярографических максимумов, начиная со статьи Фрумкина и Брунса в 1934 г. Крюкова опубликовала ряд статей и защитила докторскую диссертацию по проверке этой теории (1939), но в общем, как отмечалось в литературе [3], до Второй мировой войны полярография развивалась в основном в Чехословакии, а в других странах — слабо. По-видимому, это связано с тем, что новые отрасли техники, в первую очередь, микроэлектроника и атомная промышленность, требующие определения микропримесей на уровне 10^{-5} – 10^{-3} % и ниже, начали развиваться только после 1945 г., и большой потребности в таком чувствительном методе, как полярография, в то время не было.

В течение десяти лет после окончания вуза я занимался разными вопросами теоретической электрохимии в лаборатории электрохимии расплавленных солей Института химии и металлургии Уральского филиала АН СССР (ИХИМ УФАН, Свердловск). В круг моих научных и практических интересов полярография вторглась в 1939 г. В этом году институт получил полярограф производства одесских экспериментальных мастерских. В этих мастерских в 1936–1937 г. был сконструирован аналог полярографа Гейровского — Шикаты (1924 г.) и в 1938–1940 гг. изготовлена серия в несколько десятков таких приборов. Этот прибор достался нашей лаборатории, которая нуждалась в контроле чистоты солей, используемых в исследованиях. Заведующий лабораторией С.В. Карпачев поручил организовать такой контроль принятому в штат лаборатории молодому сотруднику Маляревскому.

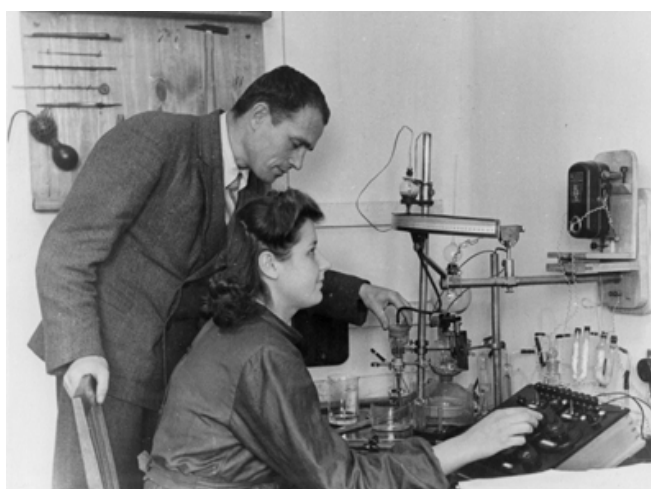
Полярограф одесских мастерских представлял собой деревянный ящик размером около четверти письменного стола. Внутри этого кожуха помещался мотор, передвигающий движок реохорда и одновременно вращающий барабан внутри полого цилиндра с щелью. Изменение тока регистрировалось на фотобумаге (закрепленной на барабане) с помощью «светового зайчика» от зеркального гальванометра, расположенного на капитальной стене, не подверженной механическому сотрясению. Тогда это был наиболее совершенный полярографический прибор. Далее события приняли неожиданный оборот.

После того как исходные соли (KCl , $LiCl$, $MgCl_2$ и др.) были проверены на чистоту полярографическим методом, С.В. Карпачев дал Маляревскому задание по основной тематике лаборатории, но тот заупрямился и продолжал заниматься полярографией. Разыгрался скандал, в результате которого Маляревский вместе с прибором был передан в лабораторию аналитической химии того же института. Замечу, что Маляревский был очень своеобразным человеком с фигурой боксера, угрюмым и нелюдимым. Хорошие взаимоотношения с ним у меня не установились.

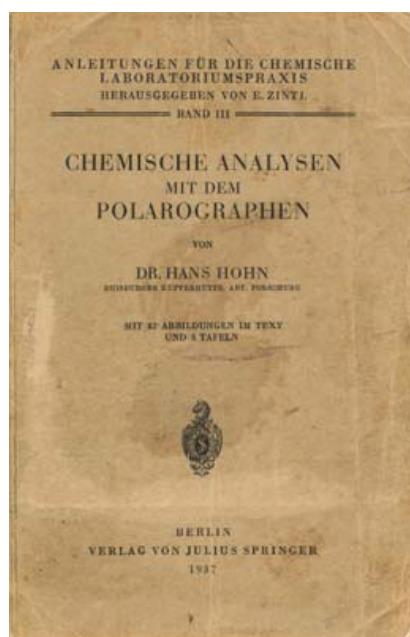
В сентябре 1939 г. я защитил кандидатскую диссертацию по теории вязкости смеси расплавленных солей и стал думать о дополнительном заработке. Я начал выполнять

переводы с немецкого по заданиям Уральского дома техника (УДТ). Не помню, чья это была идея, но мне и одному преподавателю УПИ Дом техники предложил провести школу (лабораторные занятия) по полярографии для заводских работников Урала в помещении кафедры аналитической химии УПИ. Макеты пяти визуальных полярографов из приборов и деталей, предоставленных Домом техники, мы собрали из двух механических двухдекадных потенциометров и подвешенного на стене зеркального гальванометра со шкалой. Источником тока служили свинцовые аккумуляторы. Собрали также полярографические ячейки с ртутным капаящим электродом и вторым электродом в виде донной ртути. Напряжение, подаваемое на ячейку, менялось ступенчато вручную. Отсчеты тока при каждом значении напряжения делали визуально по шкале зеркального гальванометра, записывали их, а потом по точкам строили полярограмму или для аналитических целей записывали значение остаточного тока у основания волны и значение диффузионного тока. В качестве пособия служила книга Хона (или Гона) на немецком языке [4]. Обучая заводских работников, я обучался и сам. Это было мое первое практическое освоение полярографии.

В связи с пожеланиями заводских работников, прошедших практические занятия по полярографии, Дом техники предложил мне перевести книгу Хона на русский язык, предполагая издать ее. Договор со мной был заключен, и книгу я в течение двух-трех месяцев перевел. Но издание ее не состоялось, так как руководство Дома техники не выполнило требуемых формальностей в отношении авторских прав при переводе. Поэтому перевод размножили в 10–15 экземплярах на машинке, копии разослали по заявкам уральских заводов. Экземпляр книги Хона на немецком языке Дом техники подарил мне, и он хранится в моей домашней библиотеке.



АГС у полярографа с ртутным капаящим электродом



От довоенного времени у меня в памяти сохранились еще два эпизода, связанные с полярографией. По договору с Уральским горно-металлургическим техникумом я изготовил макет визуального полярографа для учебных целей той же конструкции, что и для лабораторного практикума заводских работников, но более «товарного» вида. Второй эпизод связан с внедрением на Магнитогорском металлургическом комбинате через Уральский дом техники полярографического метода определения микроколичеств щелочных металлов (суммы калия и натрия) вместе с макетом визуального полярографа и с ячейкой. Подробностей этой методики не помню, но я использовал литературные данные и получил полярограмму суммы калия и натрия на фоне раствора гидроксида тетраэтиламмония, по-видимому, в какой-либо технологической воде. В начале 1941 г. я съездил на Магнитогорский металлургический комбинат и, как теперь говорится, внедрил методику вместе с прибором в

центральной лаборатории завода.

В первые же дни войны многие сотрудники института были мобилизованы и отправлены на фронт. В их числе оказался и Маляревский, по-видимому, он погиб на фронте, так как никакой информации о нем я впоследствии не имел. На меня и некоторых других сотрудников более высокой квалификации (я к этому времени имел звание старшего научного сотрудника и степень кандидата наук) институт получил броню. Мне уже давно хотелось более серьезно заняться полярографией, и поэтому я охотно согласился на предложение заведующего лабораторией аналитической химии профессора В.С. Сырокомского заменить временно Маляревского. До марта 1942 г. я завершал практические работы по внедрению полярографического метода на нескольких уральских заводах, начатые Маляревским. К этому времени сотрудники механических мастерских института Я.С. Хшиве и В.С. Аверкиев при участии Маляревского изготовили несколько визуальных полярографов. По существу это были анализаторы специального назначения, которые позволяли измерять ток только для начала и конца волны для двух-трех выбранных элементов-примесей на данном фоне. С помощью специального реостата можно было регулировать высоту полярографической волны выбранного стандартного раствора и устанавливать ее требуемое постоянное значение (например, сто сантиметров по шкале зеркального гальванометра). Это упрощало расчеты содержания элемента в пробе.

Моя основная работа в эти военные месяцы заключалась в уточнении условий определения примесей кадмия и цинка в продуктах медеплавильного производства и внедрение этих методик на ряде заводов, в частности на Среднеуральском медеплавильном заводе, ремонт уже установленных полярографов и обучение заводских аналитиков технике полярографического анализа.

Заниматься какими-либо серьезными исследованиями в эти месяцы было невозможно. Приходилось заготавливать на зиму дрова в лесу, ездить на уборку картошки в колхоз, посещать занятия по самообороне и т.д. На выполнение основных обязанностей времени почти не оставалось. Никаких публикаций по полярографии я в то время не осуществил и контактов с полярографистами не имел. В Свердловске (а может быть, и на всем Урале) я был, по-видимому, единственным полярографистом, занимающимся развитием метода и его внедрением в практику.

В марте 1942 г. я был формально мобилизован в армию, а фактически в течение полутора лет находился в спецотряде для советских немцев ГУЛАГа НКВД при кирпичном заводе в Нижнем Тагиле по причине своей немецкой национальности<...>. Согласно Закону от 5.10.91 «О реабилитации жертв политических репрессий» я, как и другие оставшиеся в живых немцы, в апреле 1992 г. был реабилитирован.

В сентябре 1943 г. благодаря счастливому стечению обстоятельств, меня освободили из лагеря и с сопроводительным письмом направили обратно в тот же институт «для использования по специальности». И я продолжил работу в институте, но уже в качестве заведующего лабораторией аналитической химии. Основным моим научным направлением осталась полярография. Однако условия для научной работы были не очень благоприятными в течение всех восьми лет (1943–1950), которые я работал в академическом институте. На научную работу по развитию полярографического метода я в течение этих лет мог выделить не более одного сотрудника и то всегда при большом сопротивлении со стороны руководства института. Объясняется это тем, что другие лаборатории института занимались в основном прикладными вопросами военной тематики, а лаборатория аналитической химии обслуживала их. Для исследований, проводимых в институте, не требовалось определения очень низких концентраций элементов, поэтому используемые в лаборатории классические методы (титриметрия и гравиметрия) в общем удовлетворяли требованиям заказчиков, в результатах полярографического анализа они не нуждались.

Между прочим, наиболее интересные научные результаты я, как правило, получал, когда интуитивно, увлеченный какой-то идеей, проводил исследования в направлении, о котором руководство или не знало, или было даже против их проведения, считая эти исследования мало перспективными для практики. Поэтому и исполнителей для этих исследований я должен был выделять «контрабандным путем». В конце 1944 г. положение немного улучшилось, когда я получил возможность взять аспиранта (А.И. Зелянскую). Позднее я стал привлекать к исследованиям дипломников химического факультета Уральского университета. Несмотря на неблагоприятные условия, я за эти восемь лет пребывания в институте опубликовал 26 статей по полярографии. Из библиографического указателя моих статей [5] видно, что первые четыре публикации появились в 1945–1946 гг. [6].

Первая статья посвящена полярографическому определению кобальта в присутствии никеля [7]. Работа многоплановая, в ней решаются как теоретические, так и практические вопросы полярографии кобальта. Практическое значение работы состоит в том, что найден способ определения кобальта в присутствии никеля. На различных фонах волны обоих элементов расположены очень близко, что затрудняет определение кобальта, например в рудах, где он находится всегда вместе с никелем, причем содержание последнего обычно на порядок выше. Предложенный способ состоит в том, что к аммонийно-аммиачному раствору образца добавляется раствор диметилглиоксима. При этом комплекс никеля выпадает в осадок, а кобальт остается в растворе, но диффузионная волна его осложняется каталитической волной водорода (ранее каталитическая волна водорода в присутствии кобальта и цистеина изучалась только Брдичкой в 1933 г.). В моей работе изучено влияние различных факторов на высоту и форму каталитической волны, высказана гипотеза о механизме процесса. Разработана методика определения кобальта в рудах, которая проверена на образцах, полученных из центральной лаборатории Уральского геологического управления и Пышминской обогатительной фабрики. Методика оказалась проще и быстрее ранее применявшихся для определения кобальта и впоследствии использовалась в этих организациях. Хочу отметить, что и в последующих работах прикладного характера я старался наряду с практическими аналитическими задачами решать также теоретические вопросы, которые позволяли бы более осознанно выбирать условия анализа.

Позднее, совместно с сотрудниками центральной лаборатории Уральского геологического управления В.А. Борецкой и А.Д. Наранович, была разработана другая методика полярографического определения кобальта в рудах по волне трехзарядного иона кобальта.

Использование диметилглиоксима при полярографическом определении кобальта послужило поводом для изучения растворимости диметилглиоксима в аммиачных и спиртовых растворах с использованием метода амперометрического титрования с ртутным каплющим электродом [5, № 34]. По этому же вопросу опубликованы две теоретические статьи, в которых предлагаются математические модели для описания растворимости диметилглиоксима в смешанных растворителях [5, № 35 и 36].

Выяснению особенностей каталитической волны водорода посвящена следующая статья 1946 г. [5, № 27], где была развита количественная теория явления. Получена математическая модель каталитической волны, которая согласуется с опытными данными по влиянию различных факторов на ее высоту и форму. По-видимому, это была первая математическая модель каталитической волны в полярографии. Позднее Брдичка (1947) и С.Г. Майрановский (1957–1960) [6, с. 123] развили теорию каталитических токов водорода, вызываемых органическими основаниями, базирующуюся на представлении о реакционном слое на поверхности электрода.

История появления третьей статьи [5, № 20] такова. В 1944 г. профессор УПИ И.Я. Постовский (заведующий кафедрой органической химии) обратился ко мне с предложением изучить три группы полученных им органических соединений с разными

заместителями в боковых цепях с целью установления корреляции между их потенциалами полуволн и биологической активностью (лекарственным действием). Я охотно согласился на это предложение и поручил своему сотруднику Л.М. Рейнусу получить полярограммы этих соединений: хинонов, фенонов и фуксонов. По-видимому, эта статья была первой в СССР по установлению корреляции между потенциалами полуволн (окислительно-восстановительным свойствам) для ряда органических веществ с разными функциональными группами и их биологической активностью.

Четвертая статья, тоже совместно с Л.М. Рейнусом, была посвящена полярографическому исследованию азотнокислых растворов ниобия [5, № 29, 1946]. Основную цель работы — создать методику полярографического определения ниобия (такая методика требовалась для исследований, проводимых в институте) достичь не удалось, так как в разбавленных растворах азотной кислоты соединения ниобия гидролизуются и высота волны ниобия постепенно уменьшается. На фоне других разбавленных кислот волну ниобия не получили. Эта работа имела продолжение. Оказалось, что устойчивые растворы ниобия с хорошо выраженными волнами получаются в концентрированных растворах кислот. Е.И. Крылов (1954) предложил 70 %-й раствор серной кислоты, а Д.И. Курбатов (1958) — концентрированный раствор пиродифосфорной кислоты (12–23 моль/л) [6, с. 248]. Затем в течение ряда лет (1960–1990 гг.) Д.И. Курбатов разработал многочисленные методики определения различных переходных металлов в объектах черной металлургии на фоне концентрированных растворов разных кислот. А в 1991 г. он прислал мне автореферат диссертации своего аспиранта, в которой показана возможность получения устойчивых волн ниобия на фоне разбавленных кислот в присутствии некоторых органических лигандов, образующих устойчивые комплексы с ниобием. В своем отзыве я отметил диалектический характер истории методик полярографического определения ниобия: сначала переход от разбавленных растворов кислот в качестве фонов к концентрированным, а затем вновь возвращение к разбавленным, но с добавлением органических лигандов.

В 1948 г. вышли еще три мои статьи в журнале «Заводская лаборатория». Опуская изложение первых двух, посвященных описанию и расчету визуального полярографа конструкции УФАН, который в то время серийно выпускался мастерской ИХИМ УФАН [5, № 30 и 32, 1948], я хочу остановиться на третьей [8]. Статья посвящена разработке методики определения меди и никеля в стали. Методика полярографического определения меди и никеля в стали на аммонийно-аммиачном фоне была разработана ранее Ляликовым и Усатенко [9], о чем уже упоминалось. Это была, по-видимому, первая публикация в Советском Союзе по применению полярографии в контроле производства (1937 г.). Однако методика была до конца не доработана. В этом мы убедились, когда Центральная лаборатория Уральского завода тяжелого машиностроения обратилась к институту с просьбой помочь им внедрить методику с использованием визуального полярографа конструкции УФАН. Был заключен договор о содружестве, и лаборатория завода направила ко мне на две недели аналитика.

Основной недостаток методики состоял в том, что не была установлена минимальная концентрация аммиака и соли аммония, при которой можно с достаточной точностью пренебречь адсорбцией меди и никеля на осадке гидроксида железа. Ляликов и Усатенко рекомендовали прибавлять аммиак «без меры, до запаха». Но при недостаточной концентрации аммиака и соли аммония в растворе адсорбция могла достигать нескольких десятков процентов от определяемого содержания меди и никеля. Нами было проведено несколько серий опытов, в которых изменяли один из четырех факторов (концентрация аммиака, соли аммония, меди и никеля, количество осадка гидроксида железа) при постоянном значении трех остальных. По уменьшению высоты волны меди или никеля вычисляли величину адсорбции.

В 1948 г. в Киеве проходила конференция по физико-химическим методам исследования. Я приехал на эту конференцию с докладом. После доклада ко мне подошел

незнакомый человек, и, улыбаясь, сказал с украинским акцентом: «Так вы и есть тот самый Стромберг, который критиковал в своей статье Ляликова за рекомендацию добавлять аммиак «без меры, до запаха»... Так я познакомился с Юрием Сергеевичем Ляликовым, с которым нас потом многие годы связывала дружба.

Когда я в 1951 г. защищал докторскую диссертацию, крупный аналитик в области черной металлургии заведующий кафедрой аналитической химии в Московском институте стали профессор А.М. Дымов написал мне весьма положительный отзыв на автореферат диссертации, отметив, в частности, что полярографическая методика определения меди и никеля в стали, разработанная нами, нашла отражение в пятом издании его книги «Технический анализ руд и металлов».

Коротко остановлюсь на трех кандидатских диссертациях по полярографии, которые были подготовлены под моим руководством в течение 1948–1953 гг. Диссертация И.Е. Быкова, сотрудника аналитической лаборатории ИХИМ, была посвящена полярографическому изучению комплексов кадмия с разными лигандами (определение их состава и констант устойчивости) и разработке на этой основе методик определения кадмия в меди и продуктах переработки медных руд. В связи с этим были опубликованы три статьи [5, 39, 42, 43]. Диссертацию И.Е. Быков защищал в 1949 г.

Две другие диссертации были подготовлены аспирантами Всесоюзного углехимического института (ВУХИН, Свердловск). Первая из них в практической части касалась определения мономера стирола во фракциях сырого бензола и в полистироле. По этой диссертации были опубликованы две статьи [5, № 40-а, 41]. Во второй диссертации была разработана методика определения хинолина и изохинолина во фракциях каменноугольной смолы [5, № 49]. В этих диссертациях впервые в СССР полярографию применили для анализа продуктов переработки каменного угля и полимеров. Во второй диссертации был предложен также новый метод полярографической кулонометрии для определения числа электронов, участвующих в электродной реакции при восстановлении или окислении одной молекулы соединения [5, № 58]. Этот метод в отличие от прямого полярографического не требует знания коэффициента диффузии вещества в растворе.

Исследования по основному моему направлению — амальгамной полярографии — начались в 1946 г. Я прочитал краткое сообщение Лингейна о том, что им получена анодная волна амальгамы кадмия при использовании амальгамного капаящего электрода. Меня эта статья очень заинтересовала, и я попросил свою аспирантку А.И. Зелянскую повторить этот опыт, но добавить к раствору хлорида калия хлорид кадмия. На полярограмме получилась общая анодно-катодная волна, что указывало на протекание обратимой окислительно-восстановительной реакции на электроде. Но когда мы провели исследование с цинковым амальгамным капаящим электродом в аммонийно-аммиачном растворе цинка, то получили раздвоенную анодно-катодную волну, ранее не описанную. Мы предположили, что вид полярограммы связан с необратимостью электродного процесса, т.е. с замедленностью перехода электрона при разряде — ионизации цинка в этих условиях. К сожалению, по разным обстоятельствам работа в этом направлении в течение нескольких последующих лет почти не проводилась, так как А.И. Зелянская завершала и защищала (в 1949 г.) диссертацию по каталитическим волнам водорода в присутствии кобальта и диметилглиоксима.

В январе 1950 г. я принял участие в совещании по электрохимическим методам анализа в Москве и представил там доклад по амальгамной полярографии. На этой конференции я установил контакты с учеными из Казахского университета М.Т. Козловским и О.А. Сонгиной, которые занимались изучением электрохимических свойств амальгам и получением высокочистых металлов и ничего не знали о моих исследованиях. В дальнейшем у меня установились с М.Т. Козловским довольно сложные отношения, потому что позднее (1964) я написал отрицательный отзыв на автореферат диссертации его аспиранта по инверсионной вольтамперометрии и наши отношения ухудшились.

Как я уже писал, после получения первых результатов исследования по амальгамной полярографии более года не проводились. Чтобы не потерять приоритета, я послал небольшое сообщение в Журнал аналитической химии, а через год (1950) более полные результаты — в «Труды комиссии по аналитической химии АН СССР». В связи с этим член редколлегии уговорил меня взять краткое сообщение обратно. Я согласился, но выход «Трудов» задержался на два года, и они вышли в свет только в конце 1952 г. И в этом же году за рубежом появилась статья по амальгамной полярографии очень близкого содержания.

В 1949 г. я решил сделать амальгамную полярографию основным направлением своей докторской диссертации, и мне важно было знать мнение ведущих ученых. Оказалось, что мнения эти различаются. В том же году меня откомандировали на четыре месяца по требованию будущего академика А.П. Виноградова на завод на южном Урале по производству урана, обогащенного изотопом ^{235}U , в связи с пуском этого завода и необходимостью организации контроля производства.<...> Во время одной из наших бесед я рассказал ему о своих исследованиях по амальгамной полярографии и о намерении сделать это направление основным в своей докторской диссертации. А.П. Виноградов отнесся к моим намерениям резко отрицательно. В какой-то мере, с точки зрения аналитической практики, он был прав, так как идея электрохимического концентрирования металла в виде амальгамы на стационарном ртутном электроде созрела позднее (1957–1958 г.). Меня тоже, конечно, занимал вопрос практического использования амальгамной полярографии для аналитических целей, и я делал некоторые попытки найти такое применение. Например, в работе [5, № 86, 1956] я растворял в ртути образец металлического индия (который хорошо растворяется в ртути) и потом наблюдал анодные волны примесей на амальгамном капельном электроде. Но недостатки такой методики для аналитической практики были очевидны.

Когда из зарубежных журналов стало известно о принципе электрохимического накопления (в амальгамной полярографии), я часто задавал себе вопрос: почему я в те годы не додумался до этой казалось бы простой и очевидной идеи? И приходил к выводу, что на это были, по крайней мере, две причины. Одна — это ограниченность мышления, связанная с использованием капающего электрода. Капля амальгамы, вытекающая из капилляра, обновляется каждые 2–4 с, а накопление проводится сотни секунд. Замена капающего амальгамного электрода стационарной ртутной каплей казалась нарушением самого принципа полярографии. Вторая причина, может быть более важная, — отсутствие в то время в Советском Союзе аппаратуры с самопишущим устройством для записи аналитического сигнала в сочетании с непрерывным линейным изменением потенциала, подаваемого на стационарный амальгамный электрод после накопления на нем определяемого металла в виде амальгамы. Производство одесских фоторегистрирующих полярографов после войны не возобновлялось. Все измерения проводились с использованием визуальных полярографов (об этом уже говорилось выше).

Все эти годы (1946–1958) у меня было предчувствие, что практическое аналитическое применение принципа амальгамной полярографии будет найдено. Во всяком случае, ряд физико-химических приложений амальгамной полярографии я в то время уже получил. Предложил метод определения коэффициента диффузии атомов металла в амальгаме [5, № 47, 1952]; тока обмена и коэффициента переноса электрона по полярограмме анодно-катодной волны [5, № 64, 1955]. Это показывало перспективность метода, по крайней мере, в области теоретической электрохимии и физической химии.

Именно эту особенность метода амальгамной полярографии оценил академик А.Н. Фрумкин, когда в 1950 г. я беседовал с ним в Институте электрохимии АН СССР в Москве. Он сразу оценил научную новизну и перспективность метода и тут же на своем бланке написал коротенький, но весьма положительный отзыв об этом научном направлении. Этот отзыв очень помог мне в решении организационных вопросов при защите докторской диссертации в ноябре 1951 г. в УПИ.

Хочу остановиться немного на условиях, в которых проходила заключительная стадия подготовки докторской диссертации и ее защита. Годы 1948–1953, как известно, вошли в нашу историю под названием «борьба против преклонения перед иностранщиной», «борьба с космополитизмом» (шутили — «Россия — родина слонов», т.к. все открытия приписывались русским ученым). В конце 1949 г. в институте проводилась конференция по итогам работы за год под названием: «Итоги и планы работы института в свете работы тов. Сталина «Вопросы языкознания». И все это (по крайней мере, внешне) воспринималось как должное. Иронизировать по этому поводу было равносильно самоубийству. Директором нашего института по совместительству был известный металлург академик И.П. Бардин. Он жил и работал в Москве, но один — два раза в год приезжал на несколько дней в Свердловск. Фактически обязанности директора института выполнял его заместитель Н.В. Деменев.

На упомянутой конференции все заведующие лабораториями должны были сделать доклады. Я тогда не очень разбирался в политической обстановке и подготовил доклад «Успехи развития полярографии», в котором много места занимали ссылки на иностранные работы, показывающие наше отставание в этой области. К счастью, в первый день очередь до меня не дошла. Из докладов других заведующих лабораториями я понял, что содержание моего доклада будет весьма отрицательно воспринято руководством института, в том числе И.П. Бардиным. За один вечер (и часть ночи) я полностью переработал доклад и исключил из него все упоминания иностранных ученых [2]. Доклад произвел хорошее впечатление и И.П. Бардин в заключительном слове отметил успехи аналитической лаборатории.

Но «борьба с иностранщиной» докатилась до института, и я был изгнан из него из-за своей национальности.<...> С осени я стал работать доцентом на кафедре физической и коллоидной химии Уральского университета. <...>.

Не скажу, чтобы переход из академического института в университет я воспринял очень болезненно. Пребывание в должности заведующего лабораторией аналитической химии академического института сильно тяготило меня последнее время, несмотря на то, что эта должность была престижной и высокооплачиваемой.<...>. Дело в том, что значительную часть времени я должен был тратить на решение организационных и административных вопросов. В штате лаборатории в последние годы моего пребывания в институте состояло 20–25 человек, и почти все сотрудники были заняты на рутинной работе по выполнению массовых анализов по заявкам других лабораторий. В университете же конкретных требований к содержанию научной тематики, как известно, не предъявляют. Требуется только, чтобы тематика была актуальной с точки зрения вышестоящих инстанций. Поэтому переход из научного института в учебное заведение в определенной мере соответствовал моим желаниям. Кроме того, самый факт моего «изгнания» из ИХИМ имел для меня определенное положительное значение.

Во-первых, в те годы у меня была тенденция затягивать завершение и защиту докторской диссертации. Мне казалось, что материала еще мало, что он еще недостаточно математически обобщен. После принудительного ухода из института я понял, что без степени доктора меня из-за моей немецкой национальности «затрут». И эти соображения дали новый стимул для умножения усилий по завершению диссертации в кратчайший срок. Во-вторых, факт изгнания из института по национальному признаку накануне защиты диссертации вызвал среди свердловской научной интеллигенции чувства тайной симпатии ко мне, поэтому предзащитные мероприятия и сама защита проходили в атмосфере доброжелательности и сочувствия.

Диссертация называлась: «Теория и практика полярографии и амальгамной полярографии в особенности». Такое широкое название было возможно, потому что это была одна из первых докторских диссертаций по полярографии в СССР, а с уклоном по аналитическому контролю производства, по-видимому, первая. В моей памяти сохранилась дата защиты (1939 г.) Т.А. Крюковой, о чем я уже писал выше. В 1950–

1952 гг. (точно не помню когда) защитил докторскую диссертацию М.А. Лошкарев по полярографическому изучению влияния поверхностно-активных органических веществ на электродные процессы, но без аналитического приложения. Других, по-видимому, не было.

Поскольку моя докторская диссертация имела три четко выраженные части, спецсовет рекомендовал в качестве официальных оппонентов трех разных специалистов: С.Г. Мокрушина, завкафедрой физической и коллоидной химии УПИ (приложения полярографии для решения физико-химических вопросов); О.А. Есина, завкафедрой теории металлургических процессов УПИ, специалиста по теоретической электрохимии (теория амальгамной полярографии); Н.А. Тананаева, завкафедрой аналитической химии УПИ (приложения полярографии к аналитической химии). Н.А. Тананаев колебался вначале, братья ли ему за оппонирование, но когда я показал ему отзыв А.Н. Фрумкина, о котором я писал выше, сомнения исчезли.

Защита диссертации прошла без осложнений, на автореферат диссертации поступило 15 отзывов. С утверждением диссертации в ВАК получилась задержка — один год и четыре месяца. Я уже совсем потерял надежду, полагая, что ее могли отклонить в ВАК под каким-либо надуманным предлогом из-за политических соображений, когда сообщение об утверждении наконец пришло. Вскоре я узнал и причину задержки <...>. Оказывается, диссертация около года находилась у «черного» оппонента, который через год уехал из Москвы и сказал, что ему теперь некогда ею заниматься. Через шесть месяцев после получения ученой степени доктора наук я был утвержден в звании профессора.

Теперь никто не «давил» на меня в отношении направления исследований, и я в течение трех лет получил существенные результаты по исследованию закономерностей и новых научных приложений амальгамной полярографии, хотя, в общем, условия для работы были не очень благоприятными. Много времени и сил у меня отнимали (после перехода на работу в университет) учебно-методические вопросы: освоение новых лекционных курсов (физическая химия, теоретическая электрохимия, коллоидная химия, теория растворов), практических и лабораторных занятий. На подготовку и защиту докторской диссертации никакого отпуска я не получал. Кроме того, как только я защитил докторскую диссертацию, ректор обязал меня посещать занятия в вечернем трехгодичном университете марксизма-ленинизма. Многие преподаватели университета под разными предлогами уклонялись от занятий в этом университете. Мне же, вследствие моей национальной уязвимости, приходилось аккуратно посещать все занятия, выполнять домашние задания, готовиться к семинарам и сдавать экзамены. Нужно заметить, что в те годы (1952–1955) занятия в вечернем университете носили значительно менее формальный характер, чем в более поздние годы, и учеба в нем отнимала много времени и сил.

Несмотря на эти обстоятельства, упомянутые три года были, наверное, самыми плодотворными в моей жизни в смысле теоретической значимости и новизны полученных результатов, хотя исполнителями были только студенты-дипломники (и курсовики) и один ассистент (Л.С. Загайнова). Химический факультет университета помещался в то время в здании, не приспособленном для химических лабораторий. Техника безопасности и прочие условия для работы находились на очень низком уровне.

Наиболее интересными были два научных результата. Отчасти это было связано с удачным стечением обстоятельств.

Первый результат — это доказательство того, что при электролизе растворов комплексных ионов металлов в электродном процессе (разряд или ионизация) принимают участие, как правило, не простые гидратированные ионы и не те комплексные ионы, которые находятся в растворе в преобладающем количестве (комплексы равновесного состава), а комплексы некоторого промежуточного состава. Например, в аммиачном растворе цинка при определенных условиях в преобладающем количестве находятся ионы

$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ($n=4$), но в электродном процессе принимают участие ионы промежуточного состава $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$. Следует отметить, что ранее мнения ученых расходились. Каких-либо объективных доказательств в защиту той или иной гипотезы не существовало. Из развитой мною теории амальгамной полярографии (в частности, в растворе комплексных ионов) можно было вычислить ток обмена из разности потенциалов полуволн анодной и катодной ветвей полярограммы [5, № 64, 1955]. Одному дипломнику я дал задание получить данные по зависимости анодного и катодного потенциалов полуволн в аммиачных растворах цинка от концентрации лиганда (аммиака), чтобы можно было из этих данных вычислить ток обмена.

По приезду в Москву, я рассказал А.Н. Фрумкину о результатах, а он говорит мне: «Прочитайте обязательно статью Геришера (ФРГ, на немецком языке), в которой он теоретически показывает возможность вычисления состава комплексов, непосредственно участвующих в электродном процессе, по угловому коэффициенту зависимости тока обмена от логарифма концентрации лиганда в растворе». А у меня дипломник уже получил такие данные, и есть возможность вычислить ток обмена из данных по амальгамной полярографии.

Расчет дал значение $n=2$, хотя в растворе преобладали комплексы с $n=4$. Я сразу же послал рукопись в печать [5, № 63, 1955; № 67, 1957].

Интересные результаты были получены также по влиянию поверхностно-активных веществ на электродные процессы в амальгамной полярографии. Из данных (полученных Л.С. Загайновой) следовало, что при добавлении в раствор кадмия небольших количеств камфоры (в концентрации на два порядка меньше) наблюдается раздвоение анодно-катодной волны кадмия на амальгамном кадмиевом капельном электроде и изменение наклона обеих волн. Это явление объяснили адсорбцией камфоры на границе раздела амальгама — раствор и связанным с этим затруднением при разряде — ионизации кадмия [5, № 5, 1954]. Было замечено также, что в смеси двух ПАВ (камфора и желатин) влияние на электродный процесс разряда — ионизации кадмия слабее, чем для каждого из них в отдельности. Это объяснили вытеснением одного ПАВ другим с границы амальгама — раствор [5, № 61, 1955]. В 1960 г. я доложил свои результаты по амальгамной полярографии на семинаре Института электрохимии АН СССР, на котором председательствовал А.Н. Фрумкин. В конце 1955 г. Л.С. Загайнова защитила кандидатскую диссертацию по влиянию ПАВ на электродные процессы в амальгамной полярографии.

В 1956 г. я переехал из Свердловска в Томск и начал работать заведующим кафедрой физической и коллоидной химии Томского политехнического института. В то время в Томске полярографией никто не занимался, поэтому научную работу в этой области пришлось начинать с нуля. <...>

Первые три года у меня ушли на создание научной базы для исследований. Был получен из Свердловска один полярограф конструкции УФАН, и несколько преподавателей кафедры начали исследования по применению полярографии для решения различных физико-химических вопросов. Ассистент К.Р. Воронова начала исследования лекарственных органических веществ (производных барбитуровой кислоты и др.), представленных мне профессором Л.П. Кулевым [5, № 74, 1959; № 80, 1961]. Другой преподаватель (А.И. Картушинская) исследовала состав комплексных соединений в системе $\text{Ti(III)}-\text{Ti(IV)}$ на ртутном капающем электроде в присутствии разных лигандов в растворе. Здесь так же, как и в амальгамной полярографии, получались общие и раздвоенные волны, что позволило использовать весь математический аппарат, разработанный мною ранее для амальгамной полярографии. В 1962 г. А.И. Картушинская в качестве соискателя защитила кандидатскую диссертацию и опубликовала ряд статей [5, № 70, 1958; № 91–93, 1962; № 84–85, 1961].

В 1959 г. я принял участие в первом Всесоюзном совещании по полярографическому анализу, которое проводилось в Кишиневе по инициативе Ю.С. Ляликова [6]. В нем

приняли участие большинство ведущих полярографистов того времени. Важной особенностью этого совещания было то, что вместо тезисов докладов через три года вышел сборник всех докладов в полном объеме. По этому сборнику можно довольно полно восстановить состояние полярографических исследований в СССР к концу 50-х годов.

Хочу перечислить фамилии докладчиков (и содокладчиков), с большинством из которых я познакомился на этом совещании. Многие из них стали потом ведущими полярографистами, докторами наук, со многими из них я много лет был связан общими научными интересами и регулярно переписывался (крестиком отмечены те, кого уже нет в живых): Безуглый В.Д., Гохштейн Я.П. (х), Гороховские В.М. и В.И., Нигматуллин Р.Ш.(х), Делимарский Ю.К. (х), Каплан Б.Я., Китаев Ю.М., Страдынь Я.П., Липис Б.В. (х), Лопушанская А.И., Ляликов Ю.С. (х), Синякова С.И. (х), Усатенко Ю.И. (х), Майрановский С.Г. (х), Езерская Н.А., Скобец Е.М. (х), Сочеванов В.Г. (х), Авилов Б.Б., Бардин М.Б. (х), Брайнина Х.З., Курбатов Д.И., Торопова В.Ф., Феоктистов Л.Г., Жданов С.И., Будников Г.К., Корчемная Ц.Б., Шаповал В.И. (х), Некрасов Л.Н., Федорович Н.В., Дамаскин Б.Б., Коршунов И.А. (х). К сожалению, этот слой полярографистов сходит постепенно с научной сцены (13 из 32 уже ушли в мир иной). Почти все они начали заниматься полярографией между 1950 и 1960 г. Можно назвать их первым массовым «набором» в полярографию, который обеспечил ее широкое развитие в Советском Союзе.



В.Ф. Торопова, П.К. Агасян. Томск, ЭМА-1985



Ю.А. Карбаинов, Х.З. Брайнина и Ю.С. Ляликов. Конференция в Томске (банкет)



Б.Я. Каплан (Гиредмет), И.М. Ориент (редактор журн. Заводская лаборатория), Н.В. Федорович (МГУ) банкете после всесоюзного совещания-семинара по аналитической химии, 1974

Именно на послевоенное двадцатилетие приходится создание новых отраслей техники — атомной промышленности и микроэлектронной технологии, т.е. тех отраслей техники,

для которых потребовались высокочувствительные методы аналитической химии и в их числе достаточно чувствительный метод полярографии.



Я.П. Страдын, АГС и Ю.С. Ляликов на 6-м Всесоюзном совещании по полярографии в Риге, 1975 г.



V Всесоюзное совещание по полярографии в Кишиневе. В.И. Гороховская, В.М. Гороховский, Г.П. Сенников. 1972 г.

Лично с Я. Гейровским я встречался один раз в Праге в 1966 г. незадолго до его смерти, когда в ЧССР проводился Международный полярографический конгресс, приуроченный к 75-летию создателя метода. В один из дней конгресса нас — делегацию из Советского Союза — привели на экскурсию в Институт полярографии, где в то время находился Я. Гейровский. В это время он уже не был директором института. Вместе с ним была его жена. Он выглядел очень усталым, больным и довольно безучастно относился к нашествию гостей. Нам в его присутствии показали плащ и шапочку, которые ему вручили несколько лет назад вместе с Нобелевской премией за открытие полярографии.



Участники конгресса 1966 года в Праге:
Б.Н. Афанасьев, АГС, С.И. Синякова,
Ю.С. Ляликов

Через девять месяцев (27.03.1967) после конгресса Я. Гейровский скончался. Я послал его сыну — Михаилу Гейровскому, сотруднику Института им. Гейровского в Праге (с которым я познакомился во время конгресса) — письмо с соболезнованием и в ответ получил отпечатанный типографским путем портрет Я. Гейровского на фоне полярографа и классной доски с изображенными на ней полярографическими волнами, с его факсимиле внизу и датами рождения и смерти. В прилагаемом тексте письма написано: «За уважение и дружеское отношение, которое Вы оказывали покойному профессору Ярославу Гейровскому при его жизни и за сочувствие, проявленное Вами при прощании с ним, примите нашу искреннюю благодарность. Семья и сотрудники. Прага, май 1967 г.».

Это письмо — реликвия в моем домашнем архиве, как память о создателе полярографии — Ярославе Гейровском.

В 1958 г. я встретился в Москве в МГУ на кафедре аналитической химии с И.П. Алимариным. Иван Павлович сообщил мне о докладе польского ученого

В. Кемуля на Международной конференции в Будапеште, с которой он только что вернулся, но методу, получившему теперь название «инверсионная вольтамперометрия», и посоветовал мне заняться им, зная о моих прежних докладах и статьях по амальгамной полярографии. Он написал также письмо от имени комиссии по аналитической химии при ГЕОХИ АН СССР в адрес ректора нашего института, в котором рекомендовал развивать эти исследования в ТПИ.

В результате дальнейших усилий (моих и ректора) удалось добиться, чтобы Минвуз СССР организовал на химико-технологическом факультете еще одну проблемную лабораторию, основным направлением которой стало развитие метода инверсионной вольтамперометрии и приложение этого метода к анализу практических объектов и в первую очередь к определению микроколичеств примесей в материалах особой чистоты и в объектах окружающей среды.

Подробности о периоде создания проблемной лаборатории я написал в некоторых воспоминаниях (см. «Томский период работы»). Итоги работы проблемной лаборатории за 27 лет освещены в статье [10].

На этом я заканчиваю воспоминания о первой половине своего полувекового приобщения к полярографии (1940–1965).

Список литературы

1. Heyrovsky J. // Microchemic. 1932. Bd 12. S. 25–64.
2. Стромберг А.Г. // Тр. Ин-та химии и металлургии УФАН СССР. 1951. Вып. 4. С. 30.
3. Kolthoff I., Lingane J. Polarography. Bd 1–2. 1952.
4. Hohn H. Chemische Analysen mit dem Polarographen. Berlin, 1937. 102 S.
5. Библиографический указатель трудов А.Г. Стромберга с 1930 по 1978 г. Томск: Изд-во Томского политехнического ин-та, 1980. 46 с.
6. Теория и практика полярографического анализа. Сб. докл. на первом совещании по полярографическому анализу в окт. 1959 г. в Кишиневе. Кишинев: Штиинца, 1962. 426 с.
7. Стромберг А.Г., Зелянская А. И. // Журн. общ. химии. 1945. Т. 15. № 4–5. С. 303.
8. Стромберг А.Г., Дитятковская Р.В., Милованова Н.В. // Завод. лаб. 1948. Т. 14. № 8. С. 919.
9. Ляликов Ю.С., Усатенко Ю.И. // Завод. лаб. 1938. Т. 7. № 10. С. 1100.
10. Стромберг А.Г., Карбаинов Ю.А., Слепченко Г.Б. // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 3. С. 620.