

МНОГОКАПИЛЛЯРНЫЙ КАПАЮЩИЙ РТУТНЫЙ ЭЛЕКТРОД

Я. П. Гохштейн

Институт геохимии и аналитической химии АН СССР

Для определения очень малых концентраций восстанавливающихся на капельном ртутном катоде ионов был применен многокапиллярный капающий электрод.

На рис. 1 приведен эскиз многокапиллярного капающего ртутного электрода, состоящего из четырех капилляров. Исследование проводили тремя капиллярами. Характеристика капилляров дана в таблице.

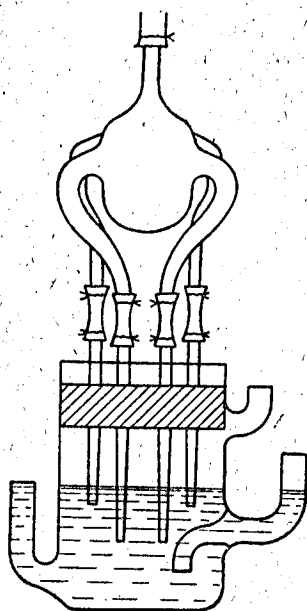


Рис. 1

Характеристика капилляров,
примененных для анализа

Капил- ляры	m мг · сек ⁻¹	t , сек	$m^{2/3} t^{1/6}$ в мг ^{2/3} сек ^{-1/2}
1	1,952	2,76	1,85
2	2,626	2,88	2,28
3	1,996	1,72	1,74

m — масса ртути, вытекающая из капилляра в 1 сек, t — период капания ртути.

Проведенные в 1947 г. систематические исследования по электролизу ионов кадмия, свинца и меди с помощью многокапиллярного капающего ртутного электрода показали, что полученные диффузионные токи подчиняются уравнению Ильковича.

Для иллюстрации мы приводим данные для иона кадмия: Электролизу был подвергнут раствор, содержащий $5 \cdot 10^{-2}$ миллимоля хлористого кадмия на литр и 0,1 *N* раствор хлористого калия. Поляризацию проводили в отсутствие кислорода воздуха при температуре 25°C. Чувствительность гальванометра $1,77 \cdot 10^{-9}$ А/мм. Мы пользовались $1/20$ чувствительности гальванометра. Во всех опытах учитывался остаточный ток. На рис. 2 приводим полярограмму, снятую для раствора хлористого кадмия. На рисунке мы видим четкие волны, характерные для Cd^{++} . Первая кривая снята при помощи трех капилляров, вторая — для той же концентрации $2CdCl_2 \cdot 5H_2O$ при помощи капилляра № 3. Диффузионный ток для первой волны равен 1,08 μA , для второй — 0,30 μA . Найденные константы диффузионного тока для этого случая имеют следующие значения:

$$K_1 = \frac{1,08}{5 \cdot 10^{-2}} = 21,6 \mu A \quad K_2 = \frac{0,30}{5 \cdot 10^{-2}} = 6 \mu A,$$

т. е. константа диффузионного тока кадмия при применении трех капилляров в 3,6 раза больше $K_{Cd^{++}}$, полученной в случае пользования одним капилляром.

С целью проверки, насколько наши опыты согласуются с данными, вычисленными по уравнению Ильковича, мы воспользовались нашими экспериментальными данными по измерению диффузии соли кадмия.

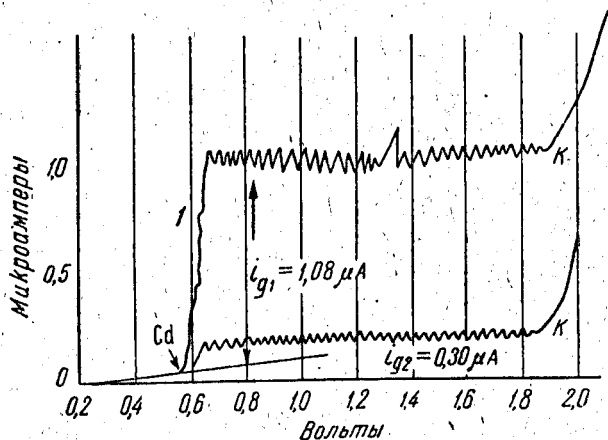


Рис. 2.

Было найдено, что в конкретных условиях полярографического метода в присутствии KCl

$$D_{Cd^{++}}^{25} = 0,84 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$$

$$(m^{2/3} \cdot t^{1/3})_{\text{общ}} = 1,85 + 2,28 + 1,74 = 5,87 \text{ мг}^{2/3} \cdot \text{сек}^{-1/2}.$$

Подставив в формулу Ильковича соответствующие данные, получим:

$$K_1 = 605,2 (0,84 \cdot 10^{-5})^{1/2} \cdot 5,87 = 20,59 \text{ } \mu\text{A (микроампер)}.$$

Из приведенных данных видно, что найденная K отличается от вычисленной константы диффузионного тока приблизительно на 4,7%. Нами был также подвергнут электролизу аммиачный раствор, содержащий $1,25 \cdot 10^{-2}$ м моля $2\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $1 \text{ N NH}_4\text{Cl} + 1 \text{ N NH}_4\text{OH}$. Кислород воздуха из раствора удаляли прибавлением сульфита натрия. В этом случае мы также пользовались $1/30$ чувствительности гальванометра.

На рис. 3 приведена полярограмма, снятая для хлористого кадмия в аммиачной среде. Первая кривая, снятая при помощи трех капилляров, показывает ясно выраженную волну для кадмия, в то время как вторая кривая, снятая при помощи одного капилляра, дает едва заметную волну для Cd^{++} .

В случае применения трех капилляров высота волны равна 6 мм, что соответствует 0,32 μA . Откуда

$$K_{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2]^{++}} = \frac{0,32}{1,25 \cdot 10^{-2}} = 25,6 \text{ } \mu\text{A}$$

при сравнении константы диффузионного тока кадмия в среде хлористого калия с $K_{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2]^{++}}$ в аммиачной среде, нетрудно заметить, что $D_{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2]^{++}}$ близок к значению коэффициента диффузии гидратированного иона кадмия.

Исследования с многокапиллярным капаящим ртутным электродом показали, что можно значительно увеличить чувствительность полярографического метода, если применить многокапиллярный капаящий электрод, состоящий из 25 капилляров. В настоящий момент мы приступили к изготовлению сетчатого электрода, имеющего вид сита.

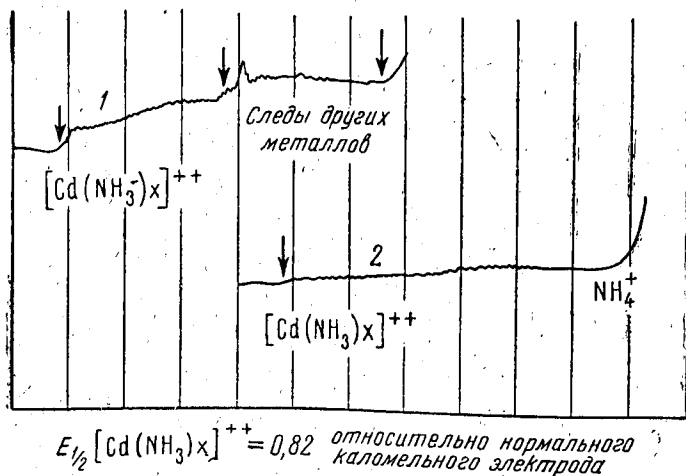


Рис. 3

Выражаю благодарность чл.-корр. АН СССР А. П. Виноградову за ценные указания в работе.

Выводы

1. Предложен многокапиллярный капельный ртутный электрод для определения очень малых концентраций, восстанавливающихся на капельном ртутном катоде ионов.
2. Показано, что в случае применения многокапиллярного капельного ртутного электрода диффузионные токи восстанавливающихся ионов подчиняются уравнению Ильковича.

Поступило в редакцию
1.1.1948