

Т. А. КРЮКОВА

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МАКСИМУМ ВТОРОГО РОДА И ПУТИ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

(Институт физической химии Академии Наук СССР)

Сообщение III¹

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЧЕНЬ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ПОВЕРХНОСТНО- АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ

Для многих исследовательских работ необходима вода, практически не содержащая поверхностно-активных органических веществ. К таким работам относятся изучение процессов кристаллизации и электрокристаллизации при разработке методов гальванических покрытий, определение емкости двойного электрического слоя, исследование возникновения скачка потенциала на границе двух фаз. В полярографическом анализе невозможно изучать сложные процессы восстановления в присутствии адсорбирующихся примесей, образующих ложные волны. Необходимость определения малых количеств органических веществ может возникнуть и при исследовании вод природных источников.

О чистоте воды обычно судят по ее электропроводности. Однако вода с малой электропроводностью может содержать значительное количество нейтральных органических веществ, делающих воду не пригодной для той или иной цели.

Разработанный нами метод констатации органических веществ основан на использовании явления торможения тангенциальных движений поверхности ртутной капли

адсорбированными органическими молекулами. Известно, что появление на полярографической кривой тока, превышающего диффузионный в неподвижном растворе, выражаемый уравнением Ильковича, связано с тангенциальными движениями поверхности ртути [1—3]. Сила этого увеличенного тока пропорциональна скорости движения поверхности [4]. Если эта скорость по каким-либо причинам уменьшается, то падает и сила увеличенного тока. Торможение движений происходит потому, что движущаяся поверхность сносит адсорбированные на ней молекулы к верхней части капли. В верхней части капли концентрация поверхностно-активного вещества оказывается большей, чем в нижней, потому что выравнивание концентрации, т. е. переход адсорбированного вещества в объем раствора происходит не мгновенно. Соответственно этому поверхностное натяжение в верхней части капли оказывается меньшим, чем в нижней. Создается сила, направленная вниз, и движение поверхности тормозится. В случае восстановления какого-либо вещества, например ионов ртути или меди на фоне 1—3-н. KCl, на полярографической кривой получается седлообразный прогиб. Он естественно тем больше, чем значительнее торможение, т. е. чем выше концентрация в раство-

¹ Сообщения I и II см. Заводская лаборатория, XIV, 5 и 6 (1948).

ре поверхностно-активных веществ [5].

Известно, что все явления, связанные с адсорбцией, усиливаются примерно в три раза при возрастании длины цепи в гомологическом ряду на один углеродный атом (правило Траубе). Торможение же движений увеличивается пропорционально квадрату коэффициента Траубе [6], т. е. в девять раз. Таким образом действие поверхностно-активных молекул растет в первой степени, а возможность их обнаружения — в квадрате. Поэтому, если методом торможения поверхностно-активные вещества в воде не обнаруживаются, такая вода может рассматриваться практически свободной от них.

Для получения удобного для аналитических целей тока максимума второго рода необходимо применять концентрированные растворы сильных электролитов, содержащие лишь немного восстанавливающихся ионов [5]. Для определения чистоты воды может быть применен раствор 3-н. $KCl + 3 \cdot 10^{-4}$ -н. $HgCl_2$.

Хлористый калий должен быть перекристаллизован, высушен и обязательно прокален в течение часа при красном калении и свободном доступе воздуха. По охлаждении его сейчас же пересыпают в склянку с хорошо притертой пробкой и прикрывают перевернутым стаканом или стеклянным колпачком, чтобы на края шлифа не оседала пыль, которая при первом же взятии вещества попадет вместе с хлористым калием в раствор и загрязнит его. В такой склянке хлористый калий может быть сохранен в течение довольно долгого времени. Но если склянку часто приходится открывать, происходит постепенное загрязнение реактива лабораторным воздухом, всегда содержащим поверхностно-активные вещества, и хлористый калий надо «освежить» прокаливанием. При контроле чистоты воды вообще приходится придерживаться одного обязательного правила: избегать всякого прикосновения к внутренним частям аппаратуры, к реактивам и воде веществ, содержащих органические молеку-

лы, например каучуковых пробок, фильтровальной бумаги, рук аналитика и т. п. Электролитическая ячейка и электролизер для получения водорода не должны содержать каучуковых соединений, пробки или смазанных шлифов. Соединения должны быть спаяны или соединяемых чистой дважды перегнанной водой.

Нами выработана типовая ячейка, в основном описанная уже в одной из работ [8], но содержащая некоторые конструктивные улучшения. Ячейка (см. рис. 1) состоит из верхнего резервуара 1 для ртути с припаянным капилляром. Резервуар имеет два боковых отростка. В один отросток 2 впаяна платиновая проволока, служащая контактом, второй кончается шлифом, ведущим к напорной груше со ртутью. Сосуд 1 с помощью широкой трубки 4, имеющей отверстие для выхода водорода 5, соединен с сосудом 3, в который наливается испытуемый раствор. Сосуд 3 имеет тоже отросток с впаянной платиновой проволокой 6. Снизу имеется вороночка, позволяющая сменять раствор, не меняя анодную ртуть, и отбирать капли ртути. Конец трубочки, по которому пропускается водород, должен быть узким, доходить до края воронки, но отнюдь не до ее центра, и мешать падению капель ртути.

Спиральками, согнутыми из тонкой трубки диаметром 3—4 мм, ячейка соединена с электролизером и грушей для создания давления. Спиральки применяются для придания системе гибкости. Все шлифы на ячейке выполняются так, чтобы раструб шлифа был направлен отверстием вниз. Тогда пыль, попадающая на шлиф, не загрязняет раствор. Капилляр выбирают цилиндрический, диаметром 0,08—0,12 мм и длиной 100—200 мм. Его припаивают с таким расчетом, чтобы, сняв трубку 4, можно было бы сменить капилляр, не повреждая шлиф.

Электролизер для получения чистого водорода [9] состоит из U-образной широкой (5—6 см) трубки,

в которую вводят чистую воду, которую пропускают через трубку с кальцием, шириной 3 см, катализатором, кислым раствором хлора, тем по- в ячейку.

Перед суд 1 с очень тонким следом через капилляр в резервуарной кислоте этого капилляра для ртути смесью, более острым смесью тает во стальном капилляре сушат таллическую бумагу, чистые в течении прибегать капилляр.

Верхний штатив чистую куумную щипцы при к груше шлиф и гибкой и стеклян по мере мо след не загряз давлению через ка опытами ровать но непр

ых пробок, рук анали- литическая ля получа- содержат пробок или соединения соедине- их, смачи- регнанной

ая ячейка, е в одной цая неко- лучшения.

г из верх- ти с при- Резервуар а. В один овая про- том, вто- дущим к

Сосуд 1, име- да водо- 3, в ко- лый рас- отросток роволоч- роночка, вор, не отбирать чки, по водород, ить до е до ее капель

из тон- —4 мм, тизером вления.

я при- е шли- я так, направ- пыль, грязня- бирают 0,08—

00 мм. расче- можно не по-

ия чис- U-об- рубки,

в которую впаяны никелевые электроды и налит 25—30%-ный раствор чистой щелочи, в которую добавлена гидроокись бария. Получающийся водород проходит через трубку с прокаленным хлористым кальцием (длина трубки 60 см и ширина 3 см), печь с палладиевым катализатором для сжигания остатков кислорода, промывалку с щелочным раствором пилонита и снова хлоркальциевую трубку. Затем по спирали водород проходит в ячейку.

Перед употреблением прибора сосуд 1 с капилляром должен быть очень тщательно вымыт и высушен. Его следует промыть, просасывая через капилляр теплую концентрированную азотную кислоту. Если капилляр очень «жирный», следует в резервуар для ртути налить азотной кислоты и оставить на ночь кислоту течь через капилляр. После этого капилляр промывают чистой дистиллированной водой. Резервуар для ртути моют горячей хромовой смесью, но просасывать, а тем более оставлять на ночь хромовую смесь течь через капилляр не следует во избежание выпадения кристалликов CrO_3 , закупоривающих капилляр. Верхнюю часть ячейки сушат в сушильном шкафу с металлическими стенками, в который категорически воспрещается класть бумагу или еще какие-либо органические вещества. Сушить лучше в течение нескольких часов и не прибегать к просасыванию через капилляр воздуха.

Верхнюю часть ячейки укрепляют в штативе и наливают в резервуар чистую ртуть. Затем смазывают вакуумной смазкой шлиф, соединяющий прибор со спиралькой, ведущей к груше со ртутью, и пробку. Этот шлиф и пробку крепко привязывают гибкой проволокой за имеющиеся стеклянные рожки. При подливании по мере надобности ртути необходимо следить, чтобы ртуть как-нибудь не загрязнилась смазкой. Увеличив давление, заставляют ртуть капать через капилляр. В перерывах между опытами следует давление регулировать так, чтобы ртуть медленно, но непрерывно капала из капилля-

ра. Тогда капилляр работает годами, не требуя промывки; прекращение капания способствует быстрому его загрязнению.

После каждого опыта капилляр споласкивают водой, но если его поверхность не будет идеально смачиваться, то, не прекращая капания

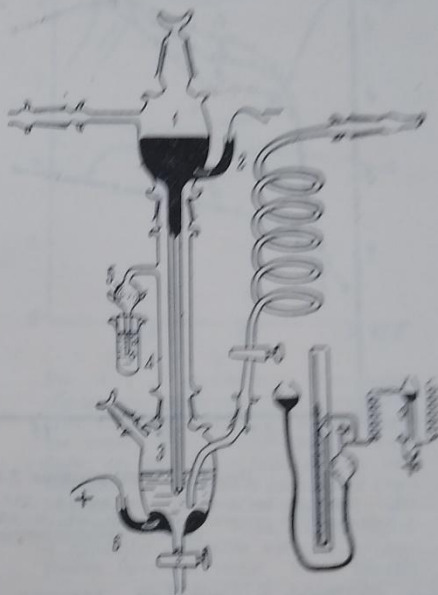


Рис. 1. Прибор для определения следов поверхностно-активных веществ в воде. Сбоку изображено устройство для создания давления в сосуде 1 с капилляром

ртути, надо обмыть его крепкой серной кислотой (отнюдь не хромовой смесью или крепкой азотной!), потом очень тщательно смыть водой и, опустив кончик капилляра в воду, оставить на 1—2 часа.

Нижнюю часть прибора 3, в который наливается раствор, ополаскивают водой, наполняют теплой хромовой смесью и оставляют с ней, в зависимости от степени загрязнения, на 0,5—3 часа. Затем хромовую смесь смывают дистиллированной, а не водопроводной водой. Прибор можно не сушить, а перед опытом ополоснуть исследуемым раствором.

Ртуть для анода следует употреблять ту, которая натекала из капилляра катода. Такая ртуть, профильтрованная через капилляр, очень

чиста. Перед опытом увеличивают давление в сосуде 1 и дают быстро заполниться ртутью воронке и пространству вокруг нее.

Раствор следует готовить быстро и следить за тем, чтобы при

печь с палладиевым катализатором и водород пропускают еще в течение 2—3 часов.

После пропускания водорода в течение 3—4 часов ток газа прекращают, поднимают грушу со

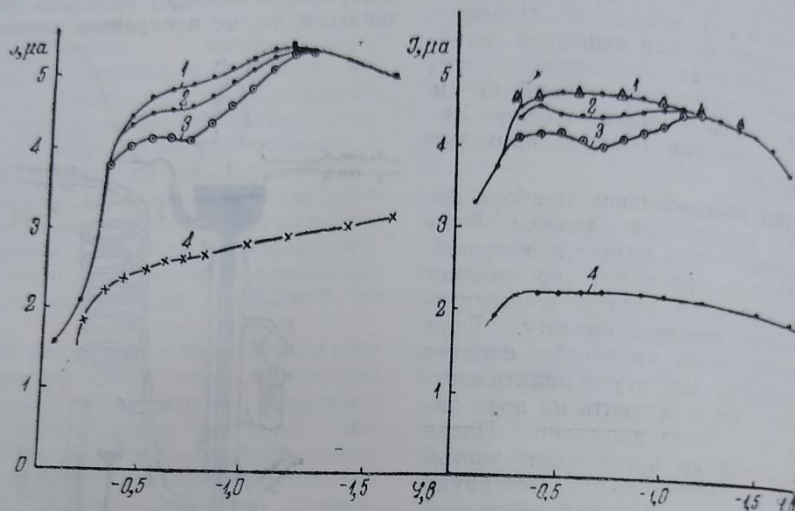


Рис. 2. Полярограммы 3-н. KCl + $3 \cdot 10^{-4}$ -н. HgCl₂

1 — чистый раствор; 2 — то же + $1 \cdot 10^{-8}$ -мол β-нафтола; 3 — то же + $1 \cdot 10^{-7}$ -мол н-октилового спирта; 4 — то же + 0,01% желатины. Справа изображены те же кривые, исправленные на ток заряжения

этом не было в воздухе летучих органических веществ и не попала пыль. Раствор HgCl₂ концентрацией ~0,01-н. предварительно готовят отдельно на заведомо чистой или на исследуемой воде и берут его несколько миллилитров с таким расчетом, чтобы концентрация HgCl₂ в растворе 3-н. KCl была равной $3 \cdot 10^{-4}$ -н.

Сосуд для электролиза надевают на капилляр, соединяют со спиральной, по которой идет ток водорода, через отверстие ополаскивают 2—3 раза небольшим количеством раствора и наливают последний с таким расчетом, чтобы конец капилляра был погружен на глубину 1—2 см. После этого к выходному отверстию для водорода подвешивается пробирочка с чистой или исследуемой водой, включается электролизер и пускается ток водорода с таким расчетом, чтобы можно было считать пузырьки. Через полчаса включают у электролизера

ртутью на необходимую заранее выбранную высоту, чтобы скорость вытекания была достаточной для увеличения диффузионного тока в 1,5—2 раза, и снимают полярограмму, пользуясь обычной ручной полярографической установкой или автоматическим полярографом.

На рис. 2 приведены поляризационные кривые в растворе 3-н. KCl + $3 \cdot 10^{-4}$ -н. HgCl₂, приготовленном на очень чистой воде (кривая 1); на воде, содержащей $1 \cdot 10^{-8}$ мол. β-нафтола (кривая 2); $1 \cdot 10^{-7}$ мол. н-октилового спирта (кривая 3) и 0,01% желатины (кривая 4). С левой части рисунка изображены кривые, не исправленные на ток заряжения, а с правой те же кривые после исправления. Для исследования чистоты мало загрязненных вод такую поправку следует вводить обязательно. Ток заряжения можно определить экспериментально, сняв поляризационную кривую в отсутствие по-

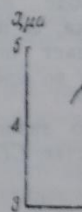
нов ртути, способного, однако это оп- вольно кроп- лов восстан- проше его формуле $i =$ заряд пове- пель, падав- капли.

Приводи- сленные кривых:

$\tau = 0,1$	
$\varepsilon \cdot 10^6$	30
-0,6	-0,7
0	-3,4
-1,2	-1,
-14,7	-16

Вычислен- — 0,6в сл- измерени- — 0,6в —

В качес- тельности дены пол- твора 3- приготви- рожность



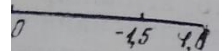
Поляро-

(кривая, время, табачный

Для п- обычно- ным рас- ратным- пачение- дило не- просто

1948 г.
евым катализатором
ускают еще в тече-

скания водорода в
исов ток газа пре-
нимают грушу со



е + $1 \cdot 10^{-7}$ -мол.
ображены те же

димую заранее
чтобы скорость
остаточной для
ионного тока в
ют полярограм-
ной ручной по-
становкой или
рографом.

ны поляриза-
растворе 3-н.
е, приготовлен-
воде (кривая 1);
 $1 \cdot 10^{-8}$ мол.
2); $1 \cdot 10^{-7}$

рта (кривая 3)
(кривая 4).

унка изобра-
правленные на

правой те же
авления. Для

мало загряз-
оправку сле-

тельно. Ток

определить
яв поляриза-

отсутствие по-

нов ртути, кислорода и чего-либо
способного восстанавливаться. Од-
нако это определение требует до-
вольно кропотливой очистки от сле-
дов восстанавливаемых веществ, и
проще его заранее вычислить по
формуле $i = \varepsilon \cdot 0,85 \cdot N p^{2/3}$, где ε —
заряд поверхности, N — число ка-
пель, падающих в 1 сек., а p — вес
капли.

Приводим ε для 3-н. KCl, вычи-
сленные из электрокапиллярных
кривых:

φ	-0,1	-0,2	-0,3	-0,4	-0,5
$\varepsilon \cdot 10^6$	30	18	13	8,6	3,9
	-0,6	-0,7	-0,8	-0,9	-1,0
	0	-3,4	-6,7	-8,8	-10,6
	-1,2	-1,3	-1,4	-1,5	-1,6
	-14,7	-16,6	-18	-20	-21
				-23	

Вычисленный ток до потенциалов
— 0,6в следует прибавлять к току,
измеренному на опыте, а после
— 0,6в — вычитать.

В качестве иллюстрации чувстви-
тельности метода на рис. 3 приве-
дены полярограммы обычного рас-
твора 3-н. KCl + $3 \cdot 10^{-4}$ н. HgCl₂,
приготовленного со всеми предосторож-
ностями на очень чистой воде

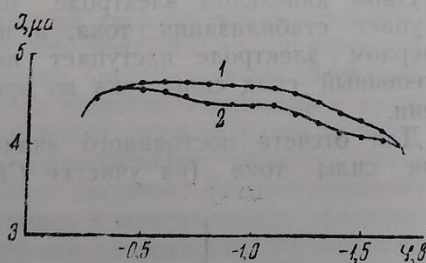


Рис. 3.
Полярограммы раствора 3-н. KCl +
+ $3 \cdot 10^{-4}$ н. HgCl₂

(кривая 1), и приготовленного в то
время, когда в лаборатории был
табачный дым (кривая 2).

Для получения чистой воды ее
обычно кипятят 4 часа со щелоч-
ным раствором перманганата с об-
ратным холодильником. Если ки-
пячение с перманганатом происхо-
дило недостаточно долго (например,
просто в перегонную колбу добав-

лен KMnO₄) и начата отгонка во-
ды, то такая дважды перегнанная
в сплошь стеклянном приборе вода

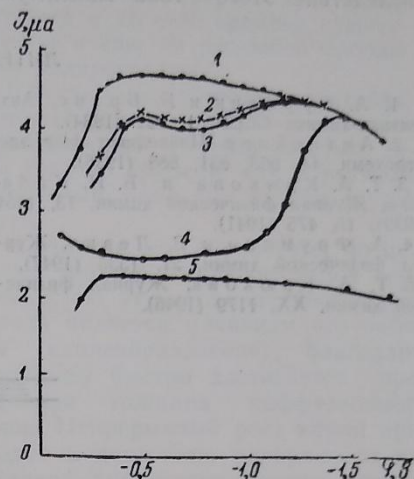


Рис. 4. 1 — чистая вода. Кружками
обозначены значения тока, вычислен-
ные теоретически; 2 — вода два-
жды перегнанная в стеклянном при-
боре, но без продолжительного ки-
пячения со щелочным раствором пер-
манганата; 3 — обыкновенная де-
стиллированная вода, полученная
в хорошем луженом кубе; 4 — хо-
рошая питьевая вода; 5 — чистая
вода + 0,01% желатин

(см. рис. 4, кривая 2) мало отли-
чается от простой дистиллирован-
ной воды, полученной в хорошем
луженом оловом перегонном кубе
(кривая 3), не имеющем каучуко-
вых соединений. На этом же ри-
сунке приведена кривая 4, получен-
ная с обыкновенной хорошей пить-
евой водой. Тангенциальные движе-
ния капли подавлены почти полно-
стью и в области потенциалов, при
которых адсорбированы поверхно-
стно-активные вещества, сила тока
снизилась почти до диффузионного.
Однако эта вода, с обычной точки
зрения, считается вполне чистой,
так как выдерживает пробу на окис-
ляемость.

Выводы

Предложен очень чувствитель-
ный метод определения следов по-
верхностно-активных веществ в во-

де. Метод основан на торможении тангенциальных движений поверхности ртутной капли и падении вследствие этого тока максимума

второго рода. Метод позволяет обнаружить поверхность-активные вещества в концентрациях порядка 10^{-9} -мол.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Фрумкин и Б. Брунс, Акта физика-химика СССР, 1, 232 (1934).
2. Антвейлер, Цайтшрифт фюр электрохими, 44, 663, 831, 888 (1938).
3. Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов, Журнал физической химии, 13, 1454 (1939); 15, 475 (1941).
4. А. Фрумкин и В. Левич, Журнал физической химии, 21, 1335 (1947).
5. Т. А. Крюкова, Журнал физической химии, XX, 1179 (1946).

6. А. Фрумкин, Юбилейный сборник к XXX-летию Октября. Изд. Акад. Наук, Москва—Ленинград, ч. I, стр. 512 (1947).
7. Т. А. Крюкова, Заводская лаборатория, XIV, 5 (1948).
8. Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов, Журнал общей химии, 15, 294 (1945).
9. Современная лабораторная техника, сборник статей под ред. Кабанова, вып. I, 14 (1935), изд. НИТО Физико-химического института им. Карпова.

Е. М. СКОБЕЦ, П. П. ТУРОВ и В. Д. РЯБОКОНЬ

О ПРИМЕНЕНИИ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В ПОЛЯРОГРАФИИ

(Институт общей и неорганической химии Академии Наук УССР)

Сообщение III¹

Из целого ряда весьма ценных свойств ртутного капельного электрода наиболее существенным для полярографии является то, что сила поляризационного тока $i = \frac{E - E_k}{R}$ и потенциал электрода E_k в любой точке $I - V$ -кривой устанавливаются сразу, практически мгновенно и не зависят от времени и продолжительности электролиза.

Наоборот, на твердом стационарном электроде всегда

будем называть его бросовым или максимальным током), затем на ртутном капельном электроде наступает стабилизация тока, а на твердом электроде наступает постепенный спад силы тока во времени.

Для отсчета постоянного значения силы тока (на участке CD)