

ЗАВИСИМОСТЬ ВЫСОТЫ ВОЛНЫ ПОЛЯРОГРАММЫ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ОСАЖДАЕМОГО ИОНА И ИОНОВ-СПУТНИКОВ

П. Н. Павлов

1. Введение

Основатель полярографа Гейровский высказал положение, что высота волны полярограммы пропорциональна концентрации в растворе иона, выделяющегося при электролизе на ртутной капле. Это положение стало основой количественного анализа растворов методом полярографического электроанализа.

Теоретическое изучение электродного процесса привело меня к мысли о том, что постулированная Гейровским пропорциональность вообще не имеет места и может наблюдаться при некоторых специальных условиях. Теория явления мною была изложена в двух докладах 22 апреля и 20 мая 1936 г. участникам Всесоюзных курсов по полярографии, организованных Наркомтяжпромом при Химическом исследовательском институте в Одессе (ныне филиал Редмет) и является предметом отдельной статьи. В настоящей статье я привожу опытный материал, который, в согласии с теорией, свидетельствует, во-первых, о том, что высота волны находится в более сложной зависимости от концентрации выделяемого иона, чем то постулирует Гейровский, и, во-вторых, что концентрация постороннего электролита оказывает значительное влияние на высоту волны. Для сокращения я называю выделяемый ион основным ионом, а ионы постороннего электролита — спутниками.

2. Высота волны непропорциональна концентрации основного иона в растворе

1. Были испытаны ионы Zn, Sn, Ni, Fe и Cd. Первые восемь рисунков относятся к цинку. Хлористый цинк указанной ниже молярности в количестве одного мл прибавляли в электролизере к 9 мл хлористого аммония. Опыт показал, что для

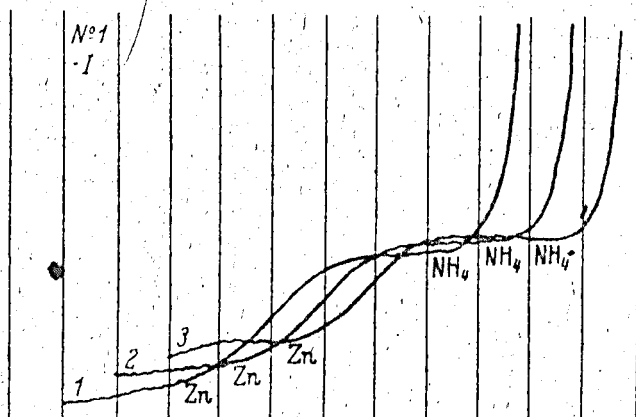


Рис. 1.

устранения кислородного максимума и получения отчетливой волны полезно применять раствор 1% желатины, который в количестве трех капель прибавлялся к жидкости электролизера.

Рис. 1 содержит три полярограммы, полученные на растворах состава:

1. 0,1 н. NH_4Cl 9 мл + 0,0002 н. ZnCl_2 1 мл + 3 капли 1% желатины.
2. 0,1 н. NH_4Cl 9 мл + 0,0004 н. ZnCl_2 1 мл + 3 капли 1% желатины.
3. 0,1 н. NH_4Cl 9 мл + 0,001 н. ZnCl_2 1 мл + 3 капли 1% желатины.

Чувствительность $1/250$. Начато с 0,4 V.

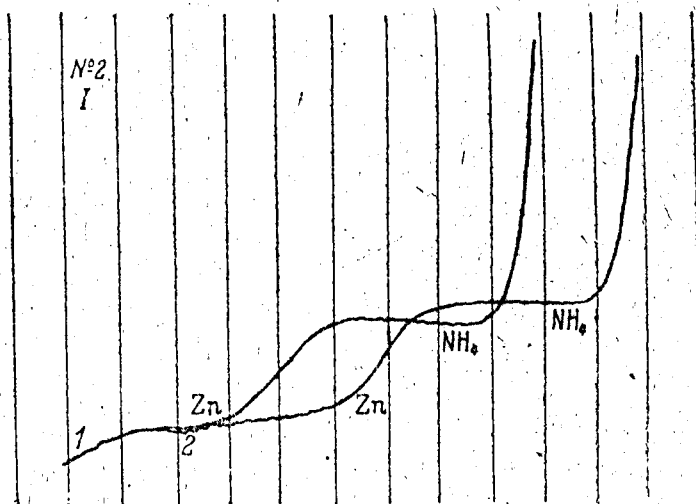


Рис. 2.

Рис. 2 содержит две полярограммы, полученные на растворах состава:

1. 0,1 н. NH_4Cl 9 мл + 0,001 н. ZnCl_2 1 мл + 3 капли 1% желатины.
2. 0,1 н. NH_4Cl 9 мл + 0,002 н. ZnCl_2 1 мл + 3 капли 1% желатины.

Чувствительность $1/250$. Начато с 0,4 V.

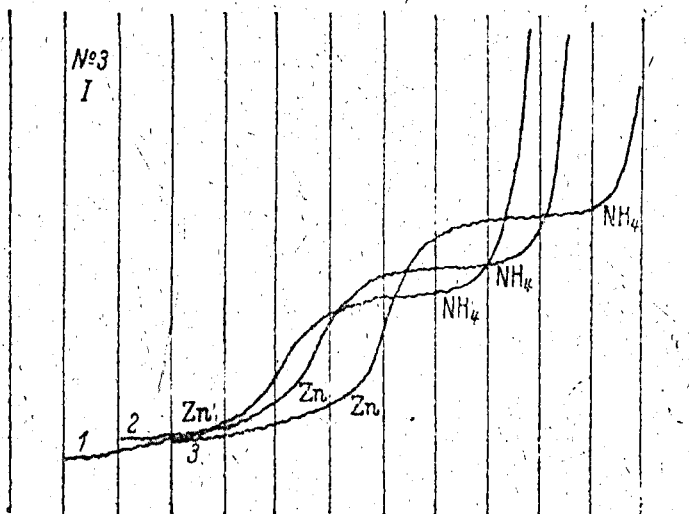


Рис. 3.

Рис. 3 содержит три полярограммы, полученные на растворах состава:

1. 0,1 н. NH_4Cl 9 мл + 0,002 н. ZnCl_2 1 мл + 3 капли 1% желатин.
2. 0,1 н. NH_4Cl 9 мл + 0,004 н. ZnCl_2 1 мл + 3 капли 1% желатин.
3. 0,1 н. NH_4Cl 9 мл + 0,008 н. ZnCl_2 1 мл + 3 капли 1% желатин.

Чувствительность $1/100$. Начато с 0,4 V.

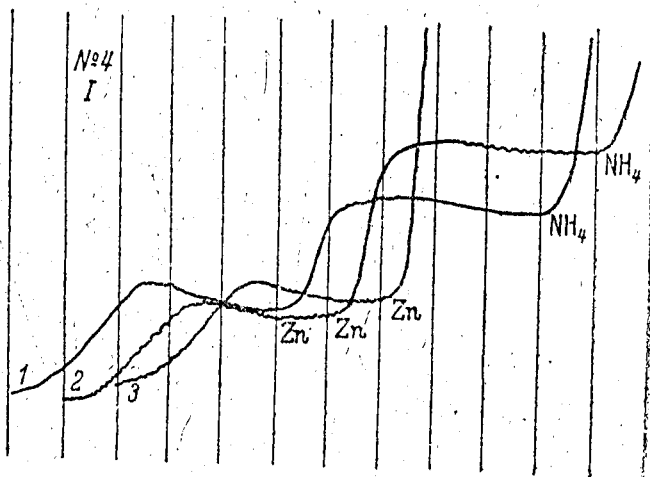


Рис. 4.

Рис. 4 содержит три полярограммы, начатые с 0,0 V и полученные из растворов того же состава, что и рис. 5, при чувствительности $1/250$; только в раствор 4 не вводилась желатина, чтобы выявить, не отражается ли введение желатин на относительных высотах волн. И этот опыт, и другие обнаруживают, что на отношении между высотами волн присутствие применяемого количества желатин не влияет.

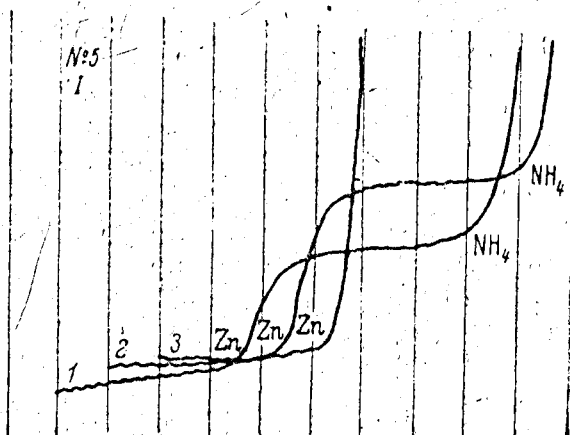


Рис. 5.

Рис. 5 содержит две полные и одну неполную полярограммы, полученные из растворов:

1. 0,1 н. NH_4Cl 9 мл + 0,02 н. ZnCl_2 1 мл + 3 капли 1% желатин.
2. 0,1 н. NH_4Cl 9 мл + 0,04 н. ZnCl_2 1 мл + 3 капли 1% желатин.
3. 0,1 н. NH_4Cl 9 мл + 0,2 н. ZnCl_2 1 мл + 3 капли 1% желатин.

Чувствительность $1/250$. Начато с 0,4 V.

Рис. 6 содержит три полярограммы из растворов:

1. 0,01 н. NH_4Cl 9 мл + 0,02 н. ZnCl_2 1 мл + 3 капли 1% желатинны.
 2. 0,01 н. NH_4Cl 9 мл + 0,01 н. ZnCl_2 1 мл + 3 капли 1% желатинны.
 3. 0,01 н. NH_4Cl 9 мл + 0,0057 н. ZnCl_2 1 мл + 3 капли 1% желатинны.
- Чувствительность $1/100$. Начато с 0,4 В.

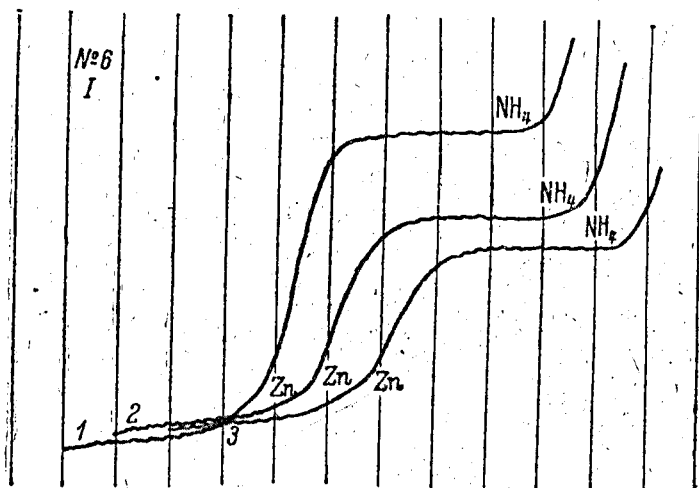


Рис. 6.

Из рисунков видно, что повышение концентрации хлористого цинка не сопровождается пропорциональным ростом высоты волны. Только в растворах концентрации 0,005—0,02 н. росту концентрации отвечает значительный прирост высоты волны, но непропорциональный.

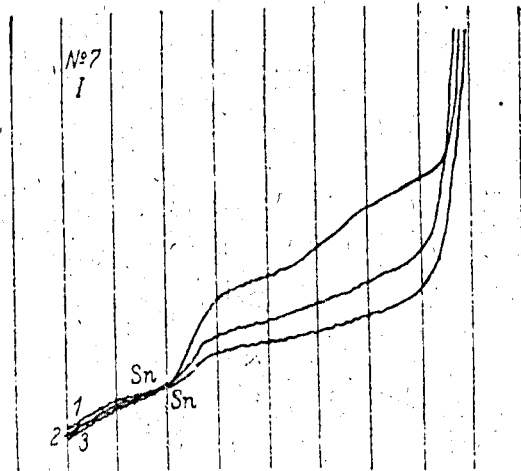


Рис. 7.

Рис. 7 имеет три полярограммы олова, снятых при чувствительности $1/500$ из растворов:

1. 0,01 н. SnCl_2 9 мл + 1 н. HCl 1 мл.
2. 0,004 н. SnCl_2 9 мл + 1 н. HCl 1 мл.
3. 0,002 н. SnCl_2 9 мл + 1 н. HCl 1 мл.

Чувствительность $1/500$.

Как видно из рисунков, пропорциональности между ростом концентрации двухлористого олова и высотой волны не наблюдается.

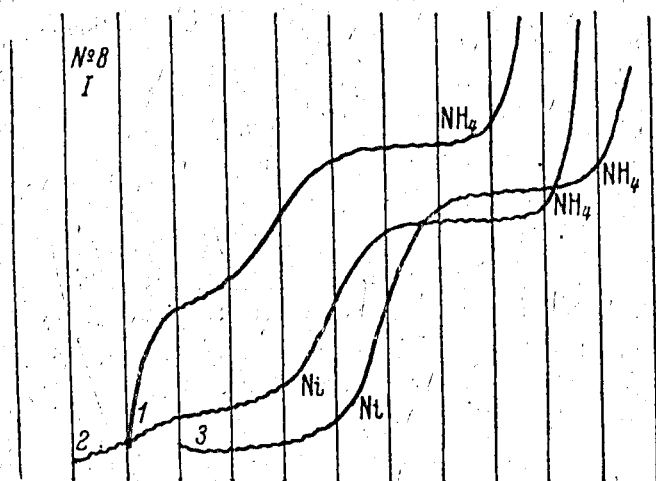


Рис. 8.

Рис. 8 имеет три полярограммы из растворов хлористого никкеля состава:

1. 0,1 н. NH_4Cl 9 мл + 0,005 н. NiCl_2 1 мл + 3 капли 1% желатины.
2. 0,1 н. NH_4Cl 9 мл + 0,01 н. NiCl_2 1 мл + 3 капли 1% желатины.
3. 0,1 н. NH_4Cl 9 мл + 0,02 н. NiCl_2 1 мл + 3 капли 1% желатины.

Чувствительность $1/100$. Начато с 0,4 V.

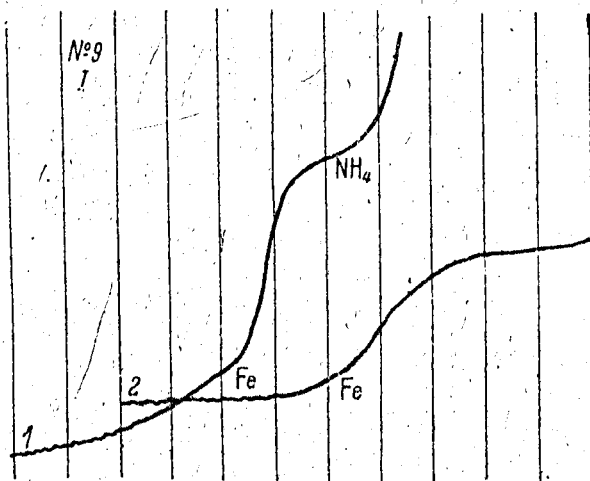


Рис. 9.

Рис. 9 имеет две полярограммы сернокислого железа состава:

1. 0,1 н. NH_4Cl 9 мл + 0,04 н. FeSO_4 1 мл + 3 капли 1% желатины.
2. 0,1 н. NH_4Cl 9 мл + 0,02 н. FeSO_4 1 мл + 3 капли 1% желатины.

Чувствительность $1/100$. Начато с 0,6 V.

Как видно из рис. 9, пропорциональность между концентрацией сернокислого железа и высотой волны приблизительно выдержана.

Рис. 10 и 11 дают полярограммы уксуснокислого кадмия.

Рис. 10. имеет три полярограммы из растворов:

1. 0,5 н. NH_4Cl 9 мл + 0,0033 н. $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1 мл + 3 капли 1% желатин.
2. 0,5 н. NH_4Cl 9 мл + 0,004 н. $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1 мл + 3 капли 1% желатин.
3. 0,5 н. NH_4Cl 9 мл + 0,01 н. $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1 мл + 3 капли 1% желатин.

Чувствительность $1/250$.

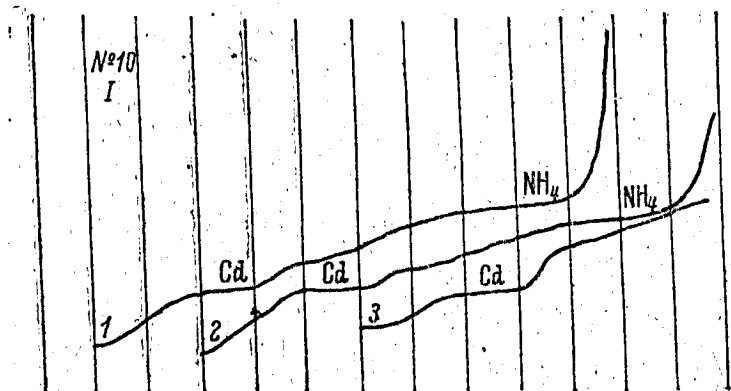


Рис. 10.

Рис. 11 имеет две полярограммы из растворов:

1. 0,5 н. NH_4Cl 9 мл + 0,02 н. $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1 мл + 3 капли 1% желатин.
2. 0,5 н. NH_4Cl 9 мл + 0,04 н. $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1 мл + 3 капли 1% желатин.

Чувствительность $1/250$.

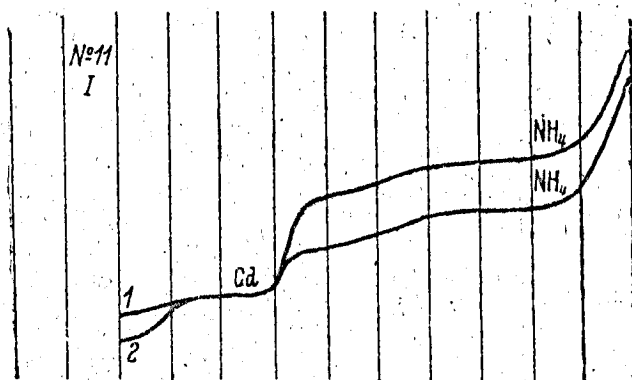


Рис. 11.

Как видно из рис. 10—11, существует приблизительная пропорциональность. Обозрение приведенных в этой главе полярограмм приводит к выводу, что между концентрацией иона и высотой волны существует более сложная зависимость, чем принимает Гейровский; приблизительная пропорциональность установлена для некоторых концентраций в растворах сернокислого железа и уксуснокислого кадмия.

3. Влияние на высоту волны ионов-спутников

Рис. 12 показывает, как волна олова уменьшается от уменьшения концентрации спутника — хлористого натрия. На рис. 12 три полярограммы, полученные из растворов:

1. 0,2 н. SnCl_2 0,5 мл + насыщенный раствор NaCl 5 мл + вода 4,5 мл.
2. 0,2 н. SnCl_2 0,5 мл + 1 н. NaCl 5 мл + вода 4,5 мл.

3. 0,2 н. SnCl_2 0,5 мл + 0,5 н. NaCl 5 мл + вода 4,5 мл.
Чувствительность $1/250$.

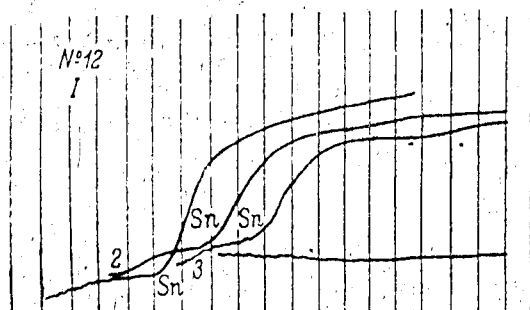


Рис. 12.

Рис. 13, 14 и 15 показывают, что высота волны цинка при увеличивающихся количествах хлористого бария проходит через минимум, приходящийся на 6-ю и 7-ю полярограммы.

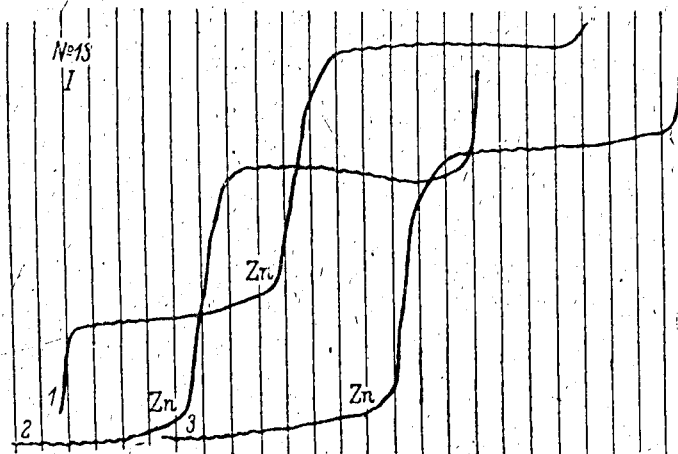


Рис. 13.

Рис. 13 имеет три полярограммы, полученные из растворов:

1. 0,5 н. NH_4Cl 8 мл + 0,04 н. ZnCl_2 1 мл + 1 мл воды + 3 капли 1% желатины.
2. 0,5 н. NH_4Cl 8 мл + 0,04 н. ZnCl_2 1 мл + 0,002 н. BaCl_2 1 мл + 3 капли 1% желатины.
3. 0,5 н. NH_4Cl 8 мл + 0,04 н. ZnCl_2 1 мл + 0,004 н. BaCl_2 1 мл + 3 капли 1% желатины.

Чувствительность $1/250$. Начато с 0,4 V.

Рис. 14 имеет три полярограммы из растворов:

4. 0,5 н. NH_4Cl 8 мл + 0,04 н. ZnCl_2 1 мл + 0,004 н. BaCl_2 1 мл + 3 капли 1% желатины.
5. 0,5 н. NH_4Cl 8 мл + 0,04 н. ZnCl_2 1 мл + 0,02 н. BaCl_2 1 мл + 3 капли 1% желатины.
6. 0,5 н. NH_4Cl 8 мл + 0,04 н. ZnCl_2 1 мл + 0,2 н. BaCl_2 1 мл + 3 капли 1% желатины.

Чувствительность $1/250$. Начато с 0,4 V.

Рис. 15 имеет три полярограммы из растворов:

7. 0,5 н. NH_4Cl 8 мл + 0,04 н. ZnCl_2 1 мл + 0,2 н. BaCl_2 1 мл + 3 капли 1% желатины.
8. 0,5 н. NH_4Cl 8 мл + 0,04 н. ZnCl_2 1 мл + 1 н. BaCl_2 1 мл + 3 капли 1% желатины.
9. 0,5 н. NH_4Cl 8 мл + 0,04 н. ZnCl_2 1 мл + 2 н. BaCl_2 1 мл + 3 капли 1% желатины.

Чувствительность $1/250$. Начато с 0,4 V.

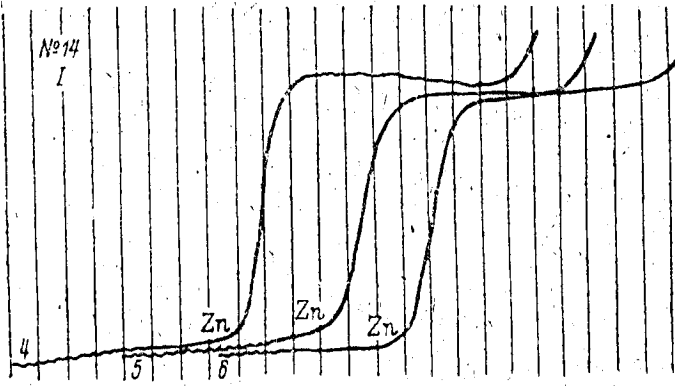


Рис. 14.

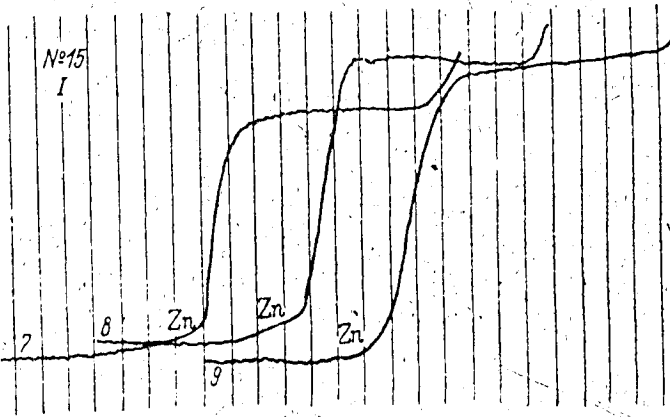


Рис. 15.

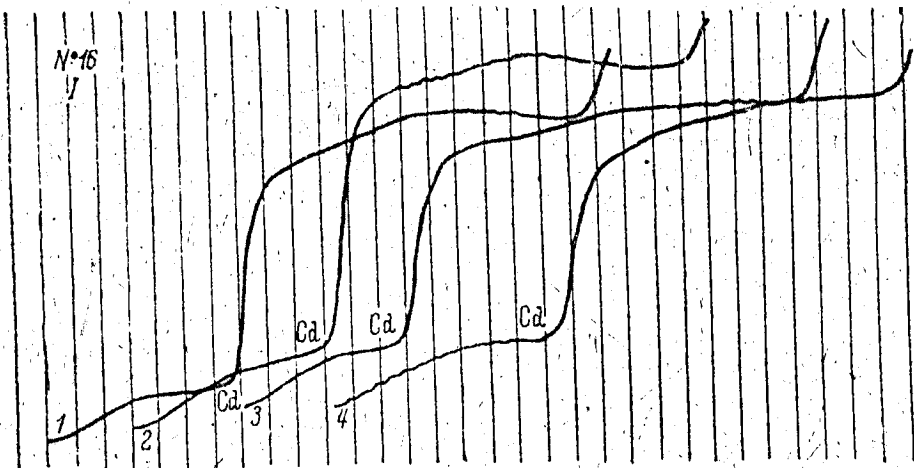


Рис. 16.

Рис. 16 и 17 показывают, как изменяется высота волны кадмия от увеличивающихся количеств хлористого калия.

Рис. 16 имеет четыре полярограммы из растворов:

1. 0,5 н. NH_4Cl 8 мл + 0,04 н. $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1 мл + 1 мл воды + 3 капли 1% желатины.
2. 0,5 н. NH_4Cl 8 мл + 0,04 н. $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1 мл + 0,001 н. KCl 1 мл + 3 капли 1% желатины.
3. 0,5 н. NH_4Cl 8 мл + 0,04 н. $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1 мл + 0,02 н. KCl 1 мл + 3 капли 1% желатины.
4. 0,5 н. NH_4Cl 8 мл + 0,04 н. $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1 мл + 0,1 н. KCl 1 мл + 3 капли 1% желатины.

Чувствительность $1/250$.

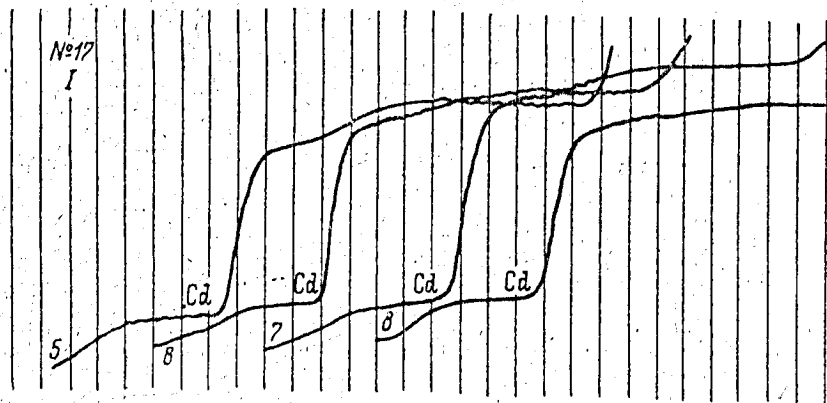


Рис. 17.

Рис. 17 имеет четыре полярограммы из растворов:

5. 0,5 н. NH_4Cl 8 мл + 0,04 н. $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1 мл + 0,1 н. KCl 1 мл + 3 капли 1% желатины.
6. 0,5 н. NH_4Cl 8 мл + 0,04 н. $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1 мл + 0,5 н. KCl 1 мл + 3 капли 1% желатины.
7. 0,5 н. NH_4Cl 8 мл + 0,04 н. $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1 мл + 1 н. KCl 1 мл + 3 капли 1% желатины.
8. 0,5 н. NH_4Cl 8 мл + 0,04 н. $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1 мл + 2 н. KCl 1 мл + 3 капли 1% желатины.

Чувствительность $1/250$.

Полярограммы этой главы имеют общую характеристику: по мере увеличения концентрации спутника уменьшается высота волны основного иона; при некоторой концентрации спутника высота волны становится наименьшей; при дальнейшем увеличении концентрации спутника высота волны увеличивается. Это явление я объясняю изменениями в строении двойного электрического диффузного слоя катода. При прибавлении малых порций спутника ионы последнего, проникая в адсорбционный слой, вытесняют из него часть ионов основного электрода в диффузный слой. Уменьшение числа основных ионов в адсорбционном слое вызывает уменьшение силы тока и падение высоты волны. При некоторой концентрации спутника диффузный слой начинает сжиматься, и ионы основного электролита обратно перемещаются в адсорбционный слой, что вызывает увеличение скорости электролиза и поднятие высоты волны.

4. Влияние химической природы спутника на высоту волны

Прибавка к основному электролиту электролита спутника вызывает изменение высоты волны, причем влияя как катионы спутника, так и анионы. Рис. 18 и 19

выявляют влияние катиона. Рис. 20 дает влияние анионов. Примененный раствор 0,02 н. $ZnCl_2$ содержал каплю разбавл. HCl . Чтобы выявить влияние катионов, для рис. 18 взяты молярные растворы, а для рис. 19 — эквивалентные растворы спутников.

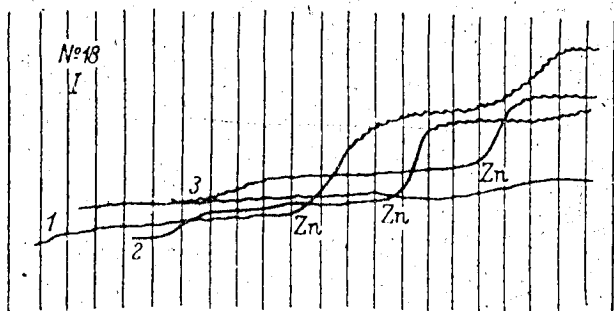


Рис. 18.

Рис. 18 имеет три полярограммы, полученные из растворов:

1. 0,02 н. $ZnCl_2$ 1 мл + воды 9 мл.
2. 0,02 н. $ZnCl_2$ 1 мл + 0,02 н. $CaCl_2$ 9 мл.
3. 0,02 н. $ZnCl_2$ 1 мл + 0,03 н. $AlCl_3$ 9 мл.

Чувствительность $1/250$.

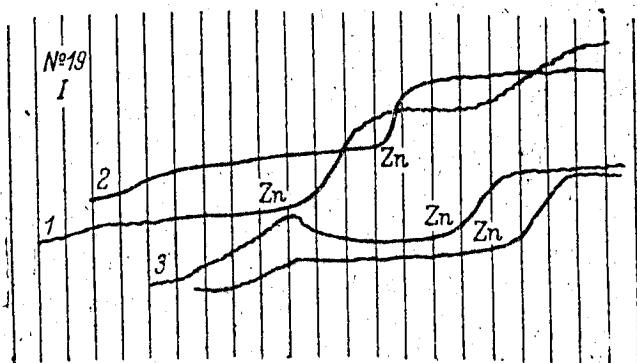


Рис. 19.

Рис. 19 имеет четыре полярограммы, полученные из растворов:

1. 0,02 н. $ZnCl_2$ 1 мл + вода 9 мл.
2. 0,02 н. $ZnCl_2$ 1 мл + 0,01 н. KCl 9 мл.
3. 0,02 н. $ZnCl_2$ 1 мл + 0,01 н. $CaCl_2$ 9 мл.
4. 0,02 н. $ZnCl_2$ 1 мл + 0,01 н. $AlCl_3$ 9 мл.

Чувствительность $1/250$.

Рис. 20 иллюстрирует влияние химической природы аниона на высоту волны. На нем четыре полярограммы, полученные из растворов:

1. 0,5 н. NH_4Cl 8 мл + 0,04 н. $ZnCl_2$ 1 мл + 0,1 н. KCl 1 мл + 3 капли 1% желатинны.
2. 0,5 н. NH_4Cl 8 мл + 0,04 н. $ZnCl_2$ 1 мл + 0,1 н. KNO_3 1 мл + 3 капли 1% желатинны.
3. 0,5 н. NH_4Cl 8 мл + 0,04 н. $ZnCl_2$ 1 мл + 0,1 н. CH_3COOK 1 мл + 3 капли 1% желатинны.
4. 0,5 н. NH_4Cl 8 мл + 0,04 н. $ZnCl_2$ 1 мл + 0,2 н. K_2SO_4 1 мл + 3 капли 1% желатинны.

Чувствительность $1/500$.

Рис. 21 и 22 дополняют картину влияния спутников на высоту волны основного иона.

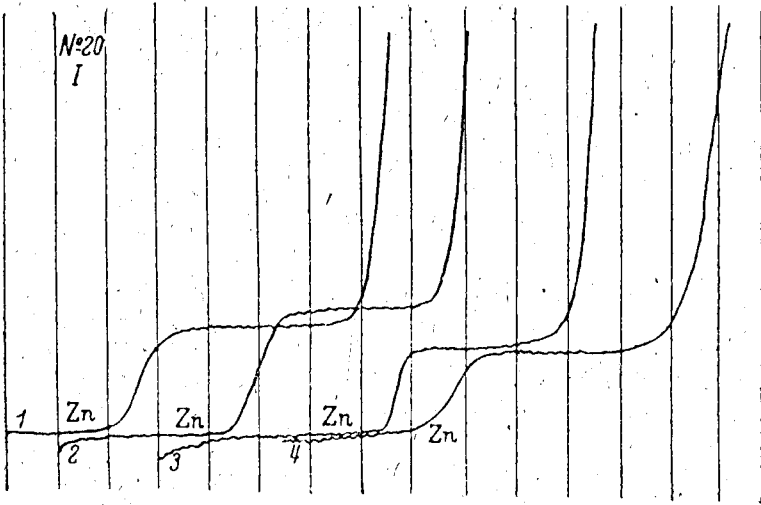


Рис. 20.

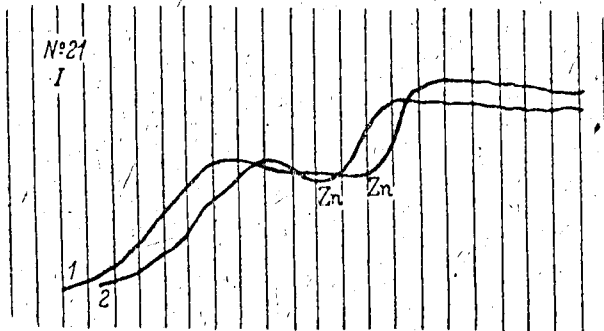


Рис. 21.

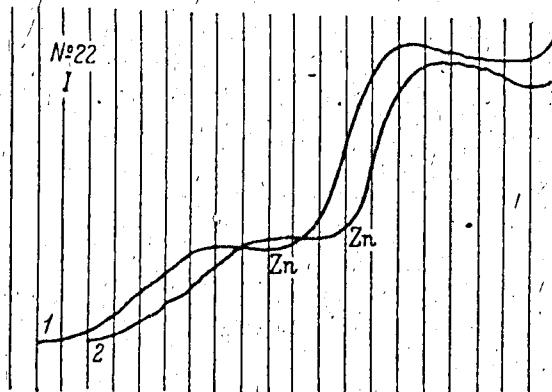


Рис. 22.

Рис. 21 имеет две полярограммы, полученные из растворов:

1. 0,02 н. $ZnCl_2$ 1 мл + 0,1 н. $NaCl$ 9 мл.
2. 0,02 н. $ZnCl_2$ 1 мл + 0,2 н. $CaCl_2$ 9 мл.

Рис. 22 имеет две полярограммы, полученные из растворов:

1. 0,01 н. $ZnCl_2$ 1 мл + 1 н. $NaCl$ 9 мл.
2. 0,01 н. $ZnCl_2$ 1 мл + 2 н. $CaCl_2$ 9 мл.

Анализ полярограмм этой главы приводит к следующим закономерностям. Двувалентный катион Ca понижает волну сильнее, чем одновалентный натрий, трехвалентный катион Al понижает волну сильнее, чем двухвалентный Ca в растворах одинаковой нормальности относительно катиона, как то видно из рис. 18, 21 и 22. Основанием этого, по моему мнению, является вытеснение из адсорбционного слоя ионов низшей валентности ионами высшей валентности по причинам электростатического взаимодействия между катионами адсорбционного слоя и отрицательным зарядом поверхности катода.

Что касается понижающего влияния анионов на высоту волны основного катиона, то устанавливается ряд $SO_4 > CH_3COO > Cl > NO_3$, как указывает рис. 20. Относительно механизма влияния анионов на высоту волны катиона я высказываю следующие соображения. Из электрокапиллярных явлений известно, что по величине адсорбируемости анионы располагаются в ряд $NO_3 > Cl > SO_4$; следовательно, наиболее адсорбируемый анион NO_3 менее всего снижает высоту волны. Это можно объяснить, если принять, что адсорбируемые поверхностью ртути анионы остаются в диффузном слое, не проникая в адсорбционный слой вследствие электростатического отталкивания отрицательно заряженной поверхностью катода. Но, оставаясь в диффузном слое, они вовлекают в него своих партнеров — катионы, которые из диффузного слоя вытесняют в адсорбционный слой катионы основного электролита. Поэтому сильно адсорбируемые анионы показывают большую высоту волны основного катиона, чем менее адсорбируемые. Однако при больших специфических адсорбционных силах анионы могут прорываться в адсорбционный слой, вовлекая туда с собою своих партнеров — катионы. В результате этого катионы основного электролита вытесняются из адсорбционного в диффузный слой, и высота волны основного электролита падает.

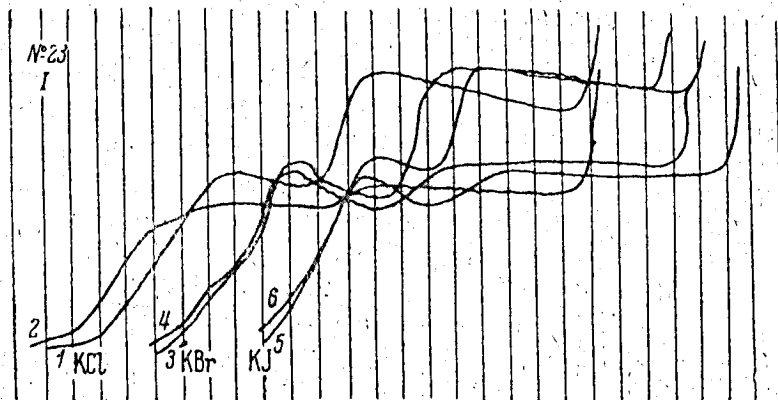


Рис. 23.

Пример такого влияния наблюдается у специфически сильно адсорбируемых ртутью анионов иод и родан. Эти ионы понижают высоту волны, как то видно на рис. 23.

Рис. 23 имеет 6 полярограмм, полученных из растворов:

1. 0,02 н. $ZnCl_2$ 1 мл + 0,1 н. KCl 9 мл.
2. Разбавлено вдвое.

3. 0,02 н. $ZnCl_2$, 1 мл + 0,1 н. KBr 9 мл.
 4. Разбавлено вдвое.
 5. 0,02 н. $ZnCl_2$, 1 мл + 0,1 н. KJ 9 мл.
 6. Разбавлено вдвое.
- Чувствительность $1/250$.

5. О полярографическом методе количественного электроанализа.

Изложенный выше материал устанавливает: 1) что высота волны полярограммы, полученной из раствора определенной концентрации основного иона, зависит от количества и химической природы спутников и 2) что изменение в широком интервале концентрации основного электролита вызывает изменение высоты волны полярограммы, непропорциональное изменению концентрации. Только в некоторых области концентрации наблюдается приблизительная пропорциональность между концентрацией в растворе иона и высотой волны его электровосстановления. Эти факты находят себе объяснение в строении двойного электрического диффузного слоя, возникающего на катоде и изменяющего свой ионный состав, толщину и величину ζ -потенциала с изменением концентрации и состава раствора.

Эти факты дают основу для суждения о пригодности полярографического метода электроанализа для целей количественного анализа. Ясно, что анализ, основанный на учете концентрации основного иона по принципу пропорциональности высоты волны, приводит, вообще говоря, к недостоверным результатам. В целях количественного анализа нужно подыскать такие концентрации и составы растворов, при которых пропорциональность более или менее выдерживается.

Но мыслимой является форма применения полярографа путем составления эмпирических таблиц и графиков, дающих зависимость между высотой волны, концентрацией основного иона и составом раствора для каждого отдельного электровосстанавливаемого вещества (металла или неметалла). Целесообразность и пригодность этого пути должна быть испытана в широком масштабе, как путь тех стандартов, с которыми будут сравниваться испытываемые образцы.

Полярограммы, собранные на рисунках этой статьи, были получены при участии лаборантки Р. Г. Вольской в Химическом институте в Одессе (ныне Украинский филиал Редмета) на полярографах, конструированных мастерской Института.

Поступило в Редакцию
11 апреля 1937 г.