

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИНДИФФЕРЕНТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ВЕЛИЧИНУ ДИФфуЗИОННОГО ТОКА ОПРЕДЕЛЯЕМОГО КАТИОНА

Я. П. Гохштейн

Полярнографическая лаборатория Укр. филиала ГИРЕДМЕТА (Одесса)*

Полярнографическое количественное определение катиона производят в присутствии избытка другого сильного электролита, служащего токопроводящей средой.¹ Для равных концентраций исследуемого катиона в присутствии различных количеств индифферентного электролита мы не получали воспроизводимые величины диффузионных токов. Такое явление мы наблюдали при проверке работы Прайзлера,² посвященной одновременному определению железа, хрома, алюминия, никкеля, кобальта, цинка и марганца. Сила диффузионного тока не только пропорциональна концентрации определяемого катиона, но зависит и от других факторов.

По Эйкену³ сила диффузионного тока

$$i = \frac{2cuRTFq}{n\delta} f(c'),$$

где c — концентрация отлагающегося катиона; u — его подвижность; R — газовая константа; T — абсолютная температура; F — число Фарадея; q — поверхность катода; n — валентность катиона; δ — толщина диффузионного слоя; $f(c')$ выражает влияние природы и концентрации индифферентного электролита.

Так как задачей этой работы было изучить влияние различных концентраций индифферентного электролита на высоту волны определяемого катиона, то в сериях наших опытов концентрация последнего сохранялась постоянной. Таким образом переменной величиной являлась c' . Для исследования мы выбрали катионы цинка, двухвалентного железа, никкеля и марганца. По Гейровскому потенциалы отложения на капельно-ртутном катоде для этих катионов при половинном диффузионном токе имеют значения, приведенные в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Выделяющиеся ионы	Потенциал отложения при $P_{1/2}$ для концентр. 10^{-4} н.
	В нейтральных или слабо-кислых растворах
Mn ²⁺ → Mn	— 1,53
Fe ²⁺ → Fe	— 1,33
Ni ²⁺ → Ni	— 1,09
Zn ²⁺ → Zn	— 1,06

* Часть работы проводилась также в аналитической лаборатории Одесского государственного университета.

В своей работе мы пользовались моделями полярографа 1, 2, 3, изготовленными Украинским филиалом ГИРЕДМЕТА. Употреблялись чувствительные зеркальные гальванометры Ленинградского государственного университета. Зеркальный гальванометр к модели № 1 давал 1 мм отклонения при токе $0,48 \cdot 10^{-9}$ А. Зеркальный гальванометр к модели № 2 давал 1 мм отклонения при токе $1,3 \cdot 10^{-9}$ А. Зеркальный гальванометр к модели № 3 давал 1 мм отклонения при токе $1,2 \cdot 10^{-9}$ А.

Температура в отдельных опытах изменялась в пределах $15-18^{\circ}\text{C}$. Особенное внимание было уделено изготовлению капилляров. Зависимость высоты волны от скорости каплеобразования равна приблизительно $0,8\%$ высоты волны при изменении в 0,1 сек. Поэтому в процессе работы мы сохраняли для каждой серии опытов одну скорость падения капель.* Относительно приготовления и употребления капилляров см. статью Гейровского.⁴

Электролизер имел объем около 20 мл. Растворы были приготовлены из чистых гарантированных препаратов, однако титр их устанавливался обычными аналитическими методами.

Экспериментальная часть

Цинк

К равным концентрациям хлористого цинка мы добавляли различные количества хлористого лантана в качестве индифферентного электролита с тем, чтобы отношение миллиэквивалентов соли цинка к миллиэквивалентам индифферентного электролита составляло: 1:1, 1:10, 1:20, 1:30, 1:40, 1:49, 1:100, 1:120, 1:150.

Для таких растворов мы снимали полярограммы на первой модели полярографа при одной скорости падения капель и чувствительности гальванометра $1/500$. Приводим три полярограммы (рис. 1, 2, 3), на которых указаны взятые количества хлористого цинка и хлористого лантана.** Растворы разбавлялись до 10 мл.

Кривые на рис. 1, 2, 3 выявляют четкие волны, вызванные отложением цинка на капельно-ртутном катоде при потенциале около 1,06 В. Если проследить за полученными высотами волн, то заметим, что при отношении 1:1 мы получаем наибольшую высоту волны. При увеличении концентрации сильно разбавленного индифферентного электролита мы наблюдаем уменьшение волны до определенного предела. Наконец, когда мы переходим к умеренно разбавленному, а затем концентрированному индифферентному электролиту мы замечаем постепенное повышение волны.

К таким же равным концентрациям хлористого цинка мы добавляли различные количества другого индифферентного электролита — хлористого бария, сохранив такие же отношения между миллиэквивалентами соли цинка и хлористого бария. Для таких растворов мы снимали полярограммы на первой модели полярографа при одной скорости падения капель и чувствительности гальванометра $1/500$. На полученных кривых мы также наблюдали четкие волны, возникающие вследствие отложения цинка на капельном ртутном катоде при том же потенциале. В этом случае при сравнении высот волн наблюдается почти такая же закономерность в изменении величин волн в зависимости от концентрации BaCl_2 . Для построения кривых, показывающих влияние индифферентного электролита, на абсциссе отложены количества миллиэквивалентов индифферентного электролита и на ординате высоты волн в миллиметрах (рис. 4).

* Скорость падения капель устанавливалась в растворе до электролиза.

** Предварительно была снята полярограмма для 0,1 н. хлористого лантана.

В присутствии BaCl_2 в отличие от LaCl_3 , начиная от отношения 1:49, мы наблюдаем едва заметное повышение кривой.

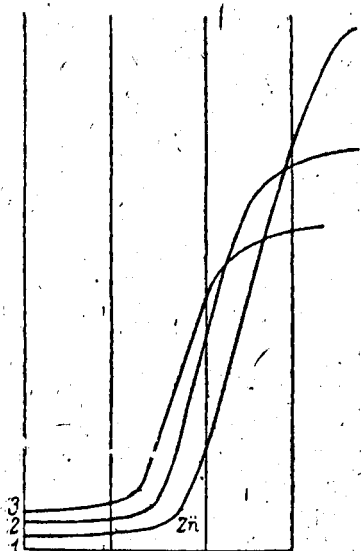


Рис. 1.

1 — 0,2 мл 0,1 н. ZnCl_2 + 0,2 мл 0,1 н. LaCl_3 + 9,6 мл воды
 2 — 0,2 " 0,1 " " + 2 " 0,1 " " + 7,8 " "
 3 — 0,2 " 0,1 " " + 4 " 0,1 " " + 5,8 " "
 Чувств. $\frac{1}{1000}$.

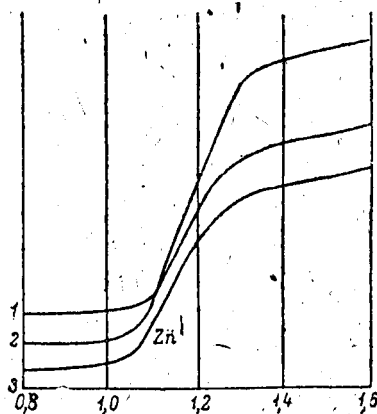


Рис. 2.

1 — 0,2 мл 0,1 н. ZnCl_2 + 6 мл 0,1 н. LaCl_3 + 3,8 мл воды
 2 — 0,2 " 0,1 " " + 8 " 0,1 " " + 1,8 " "
 3 — 0,2 " 0,1 " " + 9,8 " 0,1 " " + 1,8 " "
 Чувств. $\frac{1}{1000}$.

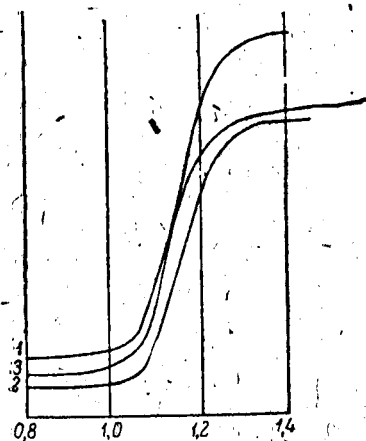


Рис. 3.

1 — 0,2 мл 0,1 н. ZnCl_2 + 2 мл 1 н. LaCl_3 + 7,8 мл воды. Выс. волна 44,5 м.м
 2 — 0,2 " 0,1 " " + 2,4 " 1 " " + 7,4 " " " + 51 " "
 3 — 0,2 " 0,1 " " + 3 " 1 " " + 6,8 " " " + 66,5 " "
 Чувств. $\frac{1}{1000}$.

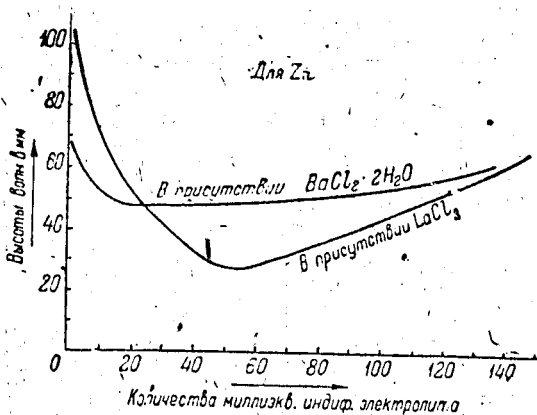


Рис. 4.

Зная, что анион иода имеет большую наклонность к адсорбции ртутью, мы предприняли ряд опытов по изучению влияния различных концентраций KJ на высоту волны иона цинка. Для этого к равным концентрациям ZnCl_2 добавляли такие концентрации KJ , чтобы сохранить такое же отношение между миллиэквивалентами ZnCl_2 и индифферентного электролита KJ , как и в предыдущих опытах. Для таких

растворов мы снимали полярограммы на первой модели полярографа при одной скорости падения капель и чувствительности гальванометра $1/500$. Приводим три полярограммы (рис. 5, 6, 7), на которых указаны взятые количества $ZnCl_2$ и KJ .

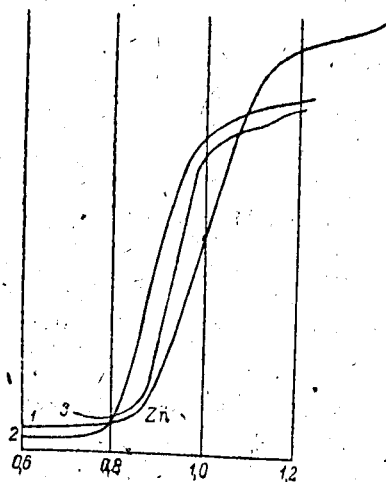


Рис. 5.

Рис. 5. $\left\{ \begin{array}{l} 1 - 0,2 \text{ мл } 0,1 \text{ н. } ZnCl_2 + 0,2 \text{ мл } 0,1 \text{ н. } KJ + 9,6 \text{ мл воды. Выс. волны } 77,5 \text{ мВ} \\ 2 - 0,2 \text{ " } 0,1 \text{ " " } 1 \text{ " } 0,1 \text{ " " } 8,8 \text{ " " " } 6,5 \text{ " } \\ 3 - 0,2 \text{ " } 0,1 \text{ " " } 7 \text{ " } 2 \text{ " } 0,1 \text{ " " } 7,8 \text{ " " " } 57,5 \text{ " } \end{array} \right.$
Чувств. $1/500$.

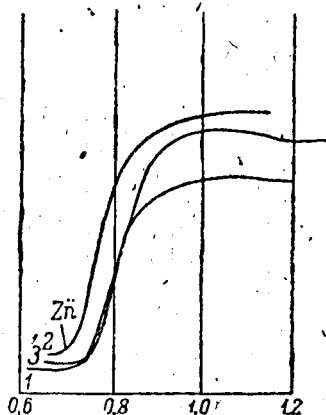


Рис. 6.

Рис. 6. $\left\{ \begin{array}{l} 1 - 0,2 \text{ мл } 0,1 \text{ н. } ZnCl_2 + 4 \text{ мл } 0,1 \text{ н. } KJ + 5,8 \text{ мл воды. Выс. волны } 35 \text{ мВ} \\ 2 - 0,2 \text{ " } 0,1 \text{ " " } 9,8 \text{ " " " } 44 \text{ " } \\ 3 - 0,2 \text{ " } 0,1 \text{ " " } 2 \text{ " " " } 7,8 \text{ " " " } 46,5 \text{ " } \end{array} \right.$
Чувств. $1/500$.

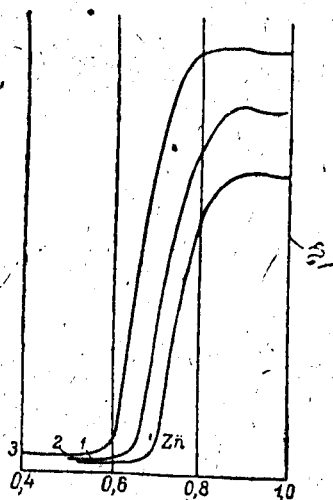


Рис. 7.

$\left\{ \begin{array}{l} 1 - 0,2 \text{ мл } 0,1 \text{ н. } ZnCl_2 + 6 \text{ мл н. } KJ + 3,8 \text{ мл воды. Выс. волны } 60 \text{ мВ} \\ 2 - 0,2 \text{ " } 0,1 \text{ " " } 8 \text{ " " " } 1,8 \text{ " " " } 174 \text{ " } \\ 3 - 0,2 \text{ " } 0,1 \text{ " " } 9,8 \text{ " " " } 86 \text{ " } \end{array} \right.$
Чувств. $1/500$.

На кривых мы наблюдаем четкие волны, вызванные отложением иона цинка на капельно-ртутном катоде, при более положительном потенциале, примерно

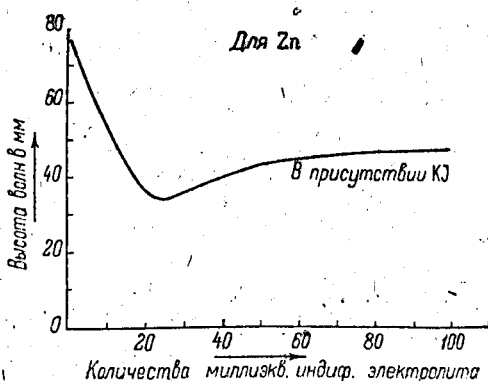


Рис. 8.

ТАБЛИЦА 2

Влияние концентрации индифферентного электролита на высоту волны определяемого катиона

№	Количество прибавляемого катиона	Индифферентный электролит	Концентрация прибавляемого индифферентного электролита	Отношение миллиэквивалентов определяемого катиона к миллиэквивалентам индифферентного электролита	Высота волны в мм
1	2	3	4	5	6
1	0,2 мл 0,1 н. $ZnCl_2$	$LaCl_3$	0,2 мл 0,1 н. $LaCl_3$	1:1	104
2		$LaCl_3$	2 мл 0,1 н. $LaCl_3$	1:10	70
3		$LaCl_3$	4 мл 0,1 н. $LaCl_3$	1:20	51
4		$LaCl_3$	6 мл 0,1 н. $LaCl_3$	1:30	47
5		$LaCl_3$	8 мл 0,1 н. $LaCl_3$	1:40	32
6		$LaCl_3$	9,8 мл 0,1 н. $LaCl_3$	1:49	28,5
7		$LaCl_3$	2 мл 1 н. $LaCl_3$	1:100	44,5
8		$LaCl_3$	2,4 мл 1 н. $LaCl_3$	1:120	51,0
9		$LaCl_3$	3 мл 1 н. $LaCl_3$	1:150	66,5
10	0,2 мл 0,1 н. $ZnCl_2$	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	0,2 мл 0,1 н. $BaCl_2$	1:1	68
11		$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	2 мл 0,1 н. $BaCl_2$	1:10	51
12		$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	4 мл 0,1 н. $BaCl_2$	1:20	48
13		$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	9,8 мл 0,1 н. $BaCl_2$	1:49	50,1
14		$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	2 мл 1 н. $BaCl_2$	1:100	51
15		$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	6 мл 1 н. $BaCl_2$	1:300	54,5
16		KJ	0,2 мл 0,1 н. KJ	1:1	77,5
17		KJ	1 мл 0,1 н. KJ	1:5	65,0
18		KJ	2 мл 0,1 н. KJ	1:10	57,5
19	0,2 мл 0,1 н. $ZnCl_2$	KJ	4 мл 0,1 н. KJ	1:20	35,0
20		KJ	9,8 мл 0,1 н. KJ	1:49	44,0
21		KJ	2 мл 1 н. KJ	1:100	46,5
22		KJ	6 мл 1 н. KJ	1:300	60
23		KJ	8 мл 1 н. KJ	1:400	74
24		KJ	9,8 мл 1 н. KJ	1:490	86
25		$LaCl_3$	0,2 мл 0,1 н. $LaCl_3$	1:1	65
26		$LaCl_3$	2 мл 0,1 н. $LaCl_3$	1:10	19,5
27		$LaCl_3$	4 мл 0,1 н. $LaCl_3$	1:20	15,5
28	0,2 мл 0,1 н. $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	$LaCl_3$	6 мл 0,1 н. $LaCl_3$	1:30	14,5
29		$LaCl_3$	8 мл 0,1 н. $LaCl_3$	1:40	12,5
30		$LaCl_3$	9,8 мл 0,1 н. $LaCl_3$	1:49	15,5
31		$LaCl_3$	1,2 мл 1 н. $LaCl_3$	1:60	17,0
32		$LaCl_3$	1,6 мл 1 н. $LaCl_3$	1:80	18,5
33		$LaCl_3$	2 мл 1 н. $LaCl_3$	1:100	20
34		$LaCl_3$	4 мл 1 н. $LaCl_3$	1:200	23
35		$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	0,2 мл 0,1 н. $BaCl_2$	1:1	59
36		$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	2 мл 0,1 н. $BaCl_2$	1:10	30
37	0,2 мл 0,1 н. $NiCl_2$	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	4 мл 0,1 н. $BaCl_2$	1:20	29
38		$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	6 мл 0,1 н. $BaCl_2$	1:30	35
39		$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	8 мл 0,1 н. $BaCl_2$	1:40	35
40		$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	9,8 мл 0,1 н. $BaCl_2$	1:49	36
41		KCl	0,1 мл 10^{-1} м. KCl	1:1	35,5
42		KCl	1 мл 10^{-1} м. KCl	1:10	21,5
43		KCl	2 мл 10^{-1} м. KCl	1:20	19,5
44		LiCl	0,2 мл 0,1 н. LiCl	1:1	62
45		LiCl	2 мл 0,1 н. LiCl	1:10	55
46		LiCl	4 мл 0,1 н. LiCl	1:20	54
47		LiCl	6 мл 0,1 н. LiCl	1:30	53
48	0,2 мл 0,1 н. $MnSO_4 \cdot 7H_2O$	LiCl	8 мл 0,1 н. LiCl	1:40	56
49		LiCl	9,8 мл 0,1 н. LiCl	1:49	56
50		LiCl	1,2 мл 1 н. LiCl	1:60	56
51		LiCl	1,6 мл 1 н. LiCl	1:80	58
52		LiCl	2 мл 1 н. LiCl	1:100	61,5

около 0,86 V (рис. 5). Смещение потенциала отложения цинка на полярограмме происходит из-за изменения потенциала анода. С увеличением концентрации КJ потенциал отложения становится более положительным. Явление практического смещения потенциала отложения иона цинка в зависимости от концентрации иона иода становится понятным благодаря работе И. Ревенда,⁵ посвященной анодной поляризации и влиянию анионов. Для этой серии опытов при сравнении высот волн наблюдается почти такая же закономерность в изменении величин волн в зависимости от концентрации КJ. Переходя в область концентрированного индифферентного электролита, мы наблюдаем заметные возрастания величин волн для иона цинка. Уже при отношениях миллиэквивалентов соли цинка к миллиэквивалентам иодистого калия 1:100, 1:300, 1:400, 1:490, высоты волн составляли соответственно 46,5 мм, 60 мм, 74 мм и 86 мм.

Отложив на абсциссе количества миллиэквивалентов КJ в интервале от 100 до 110 и на ординате высоты волн в миллиметрах, мы построили для данного случая кривую, показывающую влияние различных концентраций КJ на величины волн иона цинка (рис. 8).

Никкель, железо, марганец

Для изучения влияния различных концентраций индифферентного электролита на высоты волн ионов никкеля, железа и двухвалентного марганца мы выбрали LaCl_3 , BaCl_2 и LiCl .

В этом случае мы сохранили такое же отношение между миллиэквивалентами солей названных выше ионов и миллиэквивалентами индифферентных электролитов LaCl_3 , BaCl_2 и LiCl , * как и в предыдущих опытах. Для таких растворов снимали полярограммы на второй и третьей моделях полярографов при одной скорости падения капель и чувствительности гальванометра 2:479. Здесь нужно отметить, что так как ион лантана откладывается на капельно-ртутном катоде примерно около 1,85 V, то мы к равным концентрациям соли марганца прибавляли такие концентрации LaCl_3 , чтобы сохранить отношение между миллиэквивалентами 1:1, 1:10, 1:20, 1:40, 1:49. Дальнейшее увеличение концентрации LaCl_3 приводило к тому, что волны, вызванные отложением ионов марганца и лантана на капельно-ртутном катоде, практически сливались в одну. Полученные данные подтверждают найденную нами закономерность в изменении величин волн в зависимости от концентрации индифферентного электролита, которая была высказана в сериях опытов с ионом цинка.

В табл. 2 приведены данные некоторых опытов. Всего произведено 150 опытов. Во всех опытах объем раствора доводился до 10 мл.

Выводы

1. Установлено, что высота волны, получаемой на полярографических кривых, ток — напряжение, является для одной и той же концентрации электровосстанавливаемого вещества при одной скорости падения капель и чувствительности гальванометра, величиной переменной, зависящей от концентрации индифферентного электролита.

Эта зависимость состоит в следующем. При увеличении концентрации сильно разбавленного индифферентного электролита (концентрация порядка 10^{-3} н.) высота волны вначале резко уменьшается до определенного предела, зависящего от природы индифферентного электролита и определяемого катиона. Затем, переходя в область умеренно разбавленного и концентрированного индифферентного электролита, высота волны постепенно возрастает.

* Предварительно была снята полярограмма для 0,1 н. раствора BaCl_2 и LiCl .

2. Построение кривых, по полученным высотам волн для определяемого катиона и по количеству миллиэквивалентов индифферентного электролита, дает возможность выбрать наилучший индифферентный электролит, границы в концентрациях последнего и вычислить для них коэффициент поправки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Варасова, Полярографический метод. Современные физико-химические методы химического анализа. Вып. 2, 82 (1935); Е. С. Бурксер и Н. П. Потапов, Сборник докладов о новых методах контроля в производстве. Изд. Орг. Комит. 2-й Всесоюзной конференции заводских лабор. химпромышленности (1935); W. Kemula, Z. Elektroch. 37, 779 (1931).—2. J. Prayzler, Coll. Trav. Ch. Tchecoslovaquie, 8—9, 406—417 (1931).—3. A. Eucken, Z. phys. Ch. 59, 72 (1907).—4. J. Heyrovsky, Mikrochemie 12, 25 (1932).—5. Coll. Trav. Chim. Tchecoslovaquie, 6, 453—467 (1934).