

О ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ КРИВЫХ

Е. А. Каневский

Одесский государственный университет. Лаборатория специальных методов анализа

Теория полярографического метода анализа должна прежде всего найти зависимость силы тока, проходящего через электролит, от приложенной к электродам разности потенциалов, которая правильно отображала бы ход так называемой полярографической кривой.

Точнее: она должна вывести такое уравнение:

$$i = f(E, C), \quad (1)$$

где i — сила тока, E — разность потенциалов, C — концентрация восстанавливающегося вещества, чтобы данная этим уравнением кривая совпадала с полярографической кривой или во всяком случае мало отличалась от нее.

Настоящая работа имела одной из своих целей выяснить, в какой мере удовлетворяют этому условию некоторые формулы и выводы теории Ильковича — Гейровского. Уравнение полярографической кривой (5),¹ выведенное Ильковичем, содержит несколько коэффициентов, в том числе и коэффициент k , значение которого нельзя ни вычислить, ни определить экспериментальным путем.

Таким образом количественная проверка этого уравнения невозможна. Однако уравнение Ильковича можно привести к значительно более простому виду и освободить его от коэффициентов, не поддающихся измерению.

По Ильковичу² сила тока определяется скоростью диффузии катионов к поверхности ртутного капельного катода и дана выражением.

$$i = k_1 (C - c_0), \quad (2)$$

где C — концентрация восстанавливающихся ионов в растворе, C_0 — на поверхности капли ртути, k_1 — постоянная для данного катиона в определенных условиях эксперимента.

Образовавшаяся на поверхности ртути амальгама диффундирует внутрь капли, и эта потеря должна быть возмещена током, отсюда:

$$i = k_1' C_0, \quad (3)$$

где k_1' — постоянная, C_0 — концентрация амальгамы на поверхности ртутного капельного электрода.

Подстановка c_0 и C_0 из (2) и (3) в уравнение Нернста дает потенциал поляризованной капли:

$$\pi = - \frac{RT}{nF} \ln \frac{k c_0}{C_0} = - \frac{RT}{nF} \ln \frac{k \frac{i}{k_1'}}{C - \frac{i}{k_1}}. \quad (4)$$

Отсюда после элементарных преобразований получаем:

$$i = \frac{Ck_1}{\frac{kk_1}{k_1'} e^{\pi \frac{nF}{RT}} + 1} \quad (5)$$

По Гейровскому:

$$\pi = -E, \quad (6)$$

где E — приложенная разность потенциалов.

Следовательно:

$$i = \frac{Ck_1}{\frac{kk_1}{k_1'} e^{-\frac{EnF}{RT}} + 1} \quad (5')$$

Диффузионный ток i_d определяется по выражению

$$id = k_1 C. \quad (7)$$

Из (4) для потенциала полуволны $\pi_{1/2}$, соответствующего точке перегиба кривой и являющегося по Гейровскому постоянной величиной для данного катиона или аниона при любой концентрации, подстановкой $i = \frac{i_d}{2} = \frac{k_1 C}{2}$ получаем:

$$\pi_{1/2} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{kk_1}{k_1'} \quad (8)$$

но

$$i = \frac{Ck_1}{\frac{kk_1}{k_1'} e^{-\frac{EnF}{RT}} + 1} = \frac{Ck_1}{e^{\frac{nF}{RT} \left(\frac{RT}{nF} \ln \frac{kk_1}{k_1'} - E \right)} + 1}.$$

Обозначим соответствующую $\pi_{1/2}$ разность потенциалов через ε :

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{kk_1}{k_1'}. \quad (8')$$

Отсюда:

$$i = \frac{Ck_1}{e^{\frac{nF}{RT} (\varepsilon - E)} + 1} \quad (9)$$

В (9) входит коэффициент k_1 ; поэтому проверка формулы возможна, если значение k_1 вычислено, или если величина i_d определена графически из полярографической кривой, так как формула, выведенная Ильковичем для вычисления коэффициента слишком сложна;* воспользуемся вторым методом, т. е. введем экспериментально измеренную величину диффузионного тока. Пример подобного расчета кривой (рис. 1) дан в табл. 1.

На рис. 1. сплошной линией показана полярографическая кривая водорода¹, пунктирной линией — кривая, построенная на основе приведенного расчета. Рис. 1 показывает, что кривые имеют в сущности только одну общую точку — точку перегиба, все остальные точки кривых разные.

Несовпадение кривых для водорода не является случайностью. Все построенные нами на основе (9) кривые показывают значительное отклонение от соответствующих полярографических кривых; правда, иногда отклонение меньше, чем в данном случае, но можно было бы привести много примеров, когда оно больше.

Пользоваться формулой (9) для изучения многих кривых неудобно, так как

* В последнее время появились работы, показывающие, что теория Ильковича — Гейровского дает неправильную величину диффузионного тока.

ТАБЛИЦА 1

E	$\varepsilon - E$	$\frac{F}{RT} (\varepsilon - E) \frac{1}{2,3}$	$\frac{F}{RT} (\varepsilon - E) = 10^{17,2} (\varepsilon - E)$	$\frac{F}{RT} (\varepsilon - E) + 1$	$i_{\text{эксперим.}}$ в мМ	$i_{\text{вычисл.}}$ в мМ
1.0	0.65	11.18	151 400 000 000	151 400 000 000	—	—
1.1	0.55	9.46	2 884 000 000	2 884 000 000	—	—
1.2	0.45	7.74	54 960 000	54 960 000	—	—
1.3	0.35	6.02	1 048 000	1 048 000	—	—
1.4	0.25	4.3	19960	19961	—	—
1.5	0.15	2.58	380.2	381.2	1.9	0.12
1.55	0.1	1.72	52.49	53.49	4.8	0.84
1.6	0.05	0.86	7.245	8.245	11.2	5.45
1.625	0.025	0.43	2.692	3.692	16.2	12.19
1.650	0.00	0.00	1.000	2.000	22.5	22.5
1.675	-0.025	-0.43	0.37	1.37	28.6	32.85
1.70	-0.05	-0.86	0.11	1.11	33.5	40.54
1.75	-0.1	-1.72	0.019	1.019	40.6	44.11
1.8	-0.15	-2.58	0.0026	1.0026	43.3	44.98
1.85	-0.2	-3.44	0.0004	1.0004	44.3	44.982
1.90	-0.25	-4.3	0.00005	1.00005	45.0	45.0

расчет кривых — работа весьма кропотливая. Значительно легче проследить отклонение кривой, данной (9) от полярографической, на основе другой формулы.

Дифференцированием (9) получаем:

$$\frac{di}{dE} = \frac{i_d \frac{nF}{RT} e^{\frac{nF}{RT} (\varepsilon - E)}}{\left[e^{\frac{nF}{RT} (\varepsilon - E)} + 1 \right]^2} \quad (10)$$

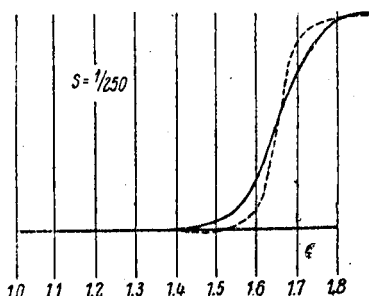
для $\varepsilon = E$ (точка перегиба):

$$\left(\frac{di}{dE} \right)_\varepsilon = \frac{i_d \frac{nF}{RT}}{4}, \quad (11)$$

так как масштабы оси ординат i и оси абсцисс E различны, то

$$\left(\frac{di}{dE} \right)_\varepsilon = \frac{\tau}{m}, \quad (12)$$

Рис. 1. Раствор содержит 0.0028 н. HCl в 0.1 н. KCl.



где τ есть тангенс угла наклона, образованного касательной кривой точки перегиба, m — коэффициент, дающий отношение масштабов оси ординат (сила тока i в условиях эксперимента $10^{-7} - 10^{-6}$ А, на графике i соответствует несколько сантиметров) к масштабу оси абсцисс (одному вольту соответствует на оси абсцисс в среднем 5—10 см).

Из (12) и (11) получаем:

$$\frac{\tau}{m} = \frac{i_d n F}{4 R T}; \quad (11')$$

$$n = \frac{\tau \cdot 4 R T}{m i_d F}. \quad (13)$$

Произведение $m \cdot i_d$ дает, очевидно, величину диффузионного тока, измеренного в масштабе оси абсцисс.

Обозначим $m i_d = j$, а величину, определяемую правой стороной (13) n_x , тогда

$$n_x = \frac{\tau \cdot 4 \cdot 8.316 \cdot 293}{j \cdot 96\,500} = \frac{\tau}{j} \cdot 0.1016. \quad (14)$$

Если формула Ильковича действительно является уравнением полярмографической кривой, то n_x для одновалентных ионов должно быть равно единице, в пределах ошибок эксперимента и измерений, для двухвалентных — двум и т. д.

Для того чтобы избежать ошибок, прежде всего был выяснен вопрос, не оказывает ли влияния концентрация восстанавливающегося вещества, чувствительность гальванометра и разность потенциалов, приложенная к барабану полярмографа (растягивание кривой) на величину n_x , определяемую экспериментальным путем по формуле (14).

На прекрасных полярмограммах (рис. 2), приведенных в книге Гейровского, совершенно ясно наблюдается постоянное значение величины n_x , вычисленное по (14) при любой чувствительности гальванометра.

Такая же картина наблюдается во всех рассмотренных нами случаях. При этом большая часть кривых получена при чувствительности гальванометра 1/500, а n_x имеет такое же значение для Cd^{2+} , как в приведенных случаях.

При изменении концентрации n_x остается также почти неизменным, так как при увеличении концентрации тангенс угла наклона касательной* в точке перегиба возрастает во столько же раз, во сколько увеличивается высота волны. Это можно видеть на рис. 3. При увеличении концентрации CdCl_2 в 2 раза (кривые 1 и 2) n_x остается неизменным, сохраняя (в пределах ошибок измерений) значение 1.65 ± 0.05 .

Сравнение большого числа кривых и учет оши-

бок измерения (усреднение) показывают, что при увеличении концентрации, по видимому, n_x умень-

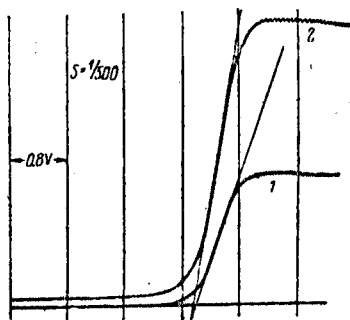


Рис. 3.

1 — 1 мл 0.1 н. CdCl_2 ; 4 мл 0.1 н. KCl ;
5 мл H_2O ; 2 — 2 мл 0.1 н. CdCl_2 ;
4 мл 0.1 н. KCl ; 4 мл H_2O .

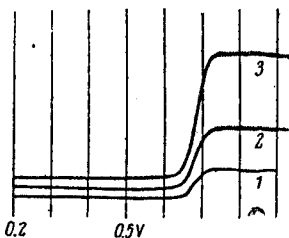


Рис. 2. 0.001 н. CdCl_2 в 0.1 н. KCl .

Для кривой 1 (чувств. 1/32):
 $n_x = 1.63$. Для кривой 2
(чувств. 1/16): $n_x = 1.71$.
Для кривой 3 (чувств. 1/8):
 $n_x = 1.69$.

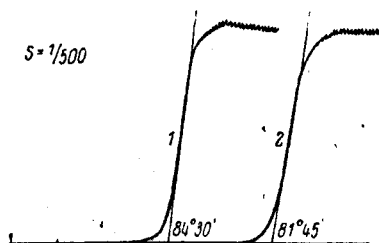


Рис. 4. 1,5 мл 0.1 н. CdCl_2 ; 4 мл 0.1 н. KCl ; 4.5 мл H_2O .

шается, правда, чрезвычайно медленно. При сравнении n_x для различных ионов лучше поэтому снимать кривые при одинаковой концентрации.

„Растягивание“ кривых влияния на величину n_x не оказывает. На рис. 4 показаны кривые, полученные при разных потенциалах, приложенных к барабану: 3 В (кривая 1) и 2 В (кривая 2). При этом масштаб оси абсцисс изменяется; ве-

* Измерение угла наклона касательной удобно производить при помощи транспортира с нониусом и кальки с нанесенными на нее тонкими прямыми. Линии, получающиеся на полярмограмме от моргуна, дают возможность точно установить транспортёр. Можно пользоваться также другими угломерными приборами, напр. универсальным угломером, в последнем случае нужно предварительно нанести на полярмограмме касательную, что иногда увеличивает неточность измерений.

личина j кривой 2 в полтора раза меньше, чем кривой 1, но $\text{tg } 80^\circ 45'$ также в полтора раза меньше $\text{tg } 84^\circ 30'$; поэтому n_x сохраняет постоянное значение.

На основе (14) были измерены кривые, полученные в лаборатории специальных методов анализа Одесского университета и приведенные в литературе (фотографии) всего около 60 кривых. При этом выявились закономерности, довольно точно повторяющиеся на самых разнообразных кривых при условии, что эти кривые вполне четкие, не искаженные „капризами“ прибора и гальванометра, а также и другими влияниями (максимум, рН раствора и т. д.).

Для одновалентных ионов вместо ожидаемой величины $n_x = 1$ получается значение 0,5—0,6. Например, для иона H^+ (рис. 1) угол наклона касательной в точке перегиба кривой $72^\circ 10'$ с точностью $\pm 30'$:

$$\tau = \text{tg } 70^\circ 30' = 3,07; \quad j = \frac{45,0 \cdot 0,1}{8,3}; \quad i_d = 45 \text{ мкА}; \quad n_x = \frac{\tau}{j} 1,016 = \frac{3,07}{5,42} = 0,56;$$

Другие одновалентные катионы и анионы показывают такие значения n_x (средние цифры измерений) (табл. 2).

Ионы двухвалентные дают значение 1,4—1,7. При этом, так как угол наклона касательной в точке перегиба часто лежит в пределах 80° — 86° , маленькая неточность измерений угла наклона приводит к большим ошибкам в определении n_x , так как tg угла тут изменяется быстро*. Значение для двухвалентных ионов — см. табл. 3.

ТАБЛИЦА 2

Ион	n_x	Число измерений полярograms
Cl^+	0,55	5
K^+	0,56	2
BrO_3^+	0,51	1
CN^+	0,58	3
Br^+	0,5	1
Ti	0,53	3
NO_3^- (катод)	0,54	6

ТАБЛИЦА 3

Ион	n_x	Число измерений полярograms
Cd^{++}	1,65	10
Pb^{++}	1,54	5
Zn^{++}	1,7	4
Ni^{++}	1,45	2
Ba^{++}	1,6	2
Mn^{++}	1,7	5

Если гальванометр недостаточно хорошо успокоен или по какой-либо другой причине неточно отражает изменение силы тока, то это отражается на величине n_x сильнее, чем, например, на величине i_d , особенно в случае двухвалентных ионов. „Волны“, полученные в таких условиях, для измерения непригодны. Для ионов с тремя зарядами в тех случаях, когда возможно ступенчатое восстановление, наблюдается появление двух „волн“. Измерения дают результаты, подтверждающие предложенное Гейровским объяснение этого процесса.

В рассмотренных нами случаях первая волна всегда соответствует одноэлектронному переходу, так как тут получаются значения для n_x такие же, как для одновалентных ионов (табл. 4). Вторая волна соответствует двухэлектронному переходу, так как n_x имеет значение, близкое к значению его для двухвалентных ионов.

Значение n_x для процессов $\text{Co}^{++} \rightarrow \text{Co}$ и $\text{Cr}^{++} \rightarrow \text{Cr}$ должно было быть 1,5—1,6, отклонение от этой величины вызвано тем, что здесь, повидимому, идут два процесса.** Для трехвалентных ионов, не показывающих ступенчатого восстановления, изменение дает для n_x величину 0,9—1,1.

* Другие причины ошибок, а также наиболее правильная величина n_x для ионов различной валентности будут приведены во второй части.

** На величину n_x оказывает влияние присутствие других ионов в растворе, а также, повидимому, соотношение между концентрацией восстанавливающегося или окисляющегося иона и концентрацией так называемого индифферентного электролита. Приведенные в табл. 3 результаты получены при малых концентрациях и большом избытке электролита и в атмосфере водорода.

Это значение n_x может быть, не вполне точное. Однако не подлежит сомнению, что для трехвалентных ионов вместо ожидаемой величины $n_x = 3$ получаются величины, близкие к единице.*

Из уравнения (9) можно определить n и на основе другой формулы.

Пусть

$$\epsilon - E = x; \frac{nF}{RT} = b;$$

тогда

$$i = \frac{i_d}{e^{bx} + 1} \quad (14')$$

ТАБЛИЦА 4

Ион	n_x первой волны	n_x второй волны
Fe ⁺⁺⁺	0.53 (Fe ⁺⁺⁺ → Fe ⁺⁺)	1.5 (Fe ⁺⁺ → Fe)
Cr ⁺⁺⁺	0.56 (Cr ⁺⁺⁺ → Cr ⁺⁺)	1.1 (Cr ⁺⁺⁺ → Cr ⁺⁺) (Cr ⁺⁺⁺ → Cr ⁺⁺)
Co ⁺⁺⁺	0.52 (Co ⁺⁺⁺ → Co ⁺⁺)	1.0 (Co ⁺⁺⁺ → Co ⁺⁺) (Co ⁺⁺⁺ → Co ⁺⁺)

Рассмотрим отношение i_2 к i_1 , где i_1 и i_2 — силы тока, соответствующие x и $-x$:

$$\frac{i_2}{i_1} = \frac{e^{bx} + \tau}{e^{-bx} + 1} = \frac{1 + e^{-bx}}{e^{-2bx} + e^{-bx}} = e^{bx} = e^{\frac{nF}{RT} x}. \quad (15)$$

Отсюда

$$n_x = \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{x} \ln \frac{i_2}{i_1} = \frac{0.058}{x} \ln \frac{i_2}{i_1}. \quad (16)$$

ТАБЛИЦА 5

E	$\epsilon - E$	$\frac{F}{RT} n_x (\epsilon - E)_{2,3}$	$e^{\frac{n_x F}{RT} (\epsilon - E)}$	$e^{\frac{n_x F}{RT} (\epsilon - E)} + 1$	$i_{\text{эксперимен.}}$ (в мМ)	$i_{\text{вычисл.}}$ (в мМ)
1.0	0.65	6.045	1 109 000	1 109 001	—	—
1.1	0.55	5.115	130 300	130 301	—	—
1.2	0.45	4.185	15 310	15 311	—	—
1.3	0.35	3.255	1799	1800	—	0.025
1.4	0.25	2.325	211.3	212.3	—	0.22
1.5	0.15	1.395	24.83	25.83	1.9	1.75
1.55	0.1	0.93	8.512	9.512	4.8	4.71
1.6	0.05	0.465	2.918	3.918	11.2	11.54
1.625	0.025	0.2325	1.708	2.708	16.2	16.64
1.65	0.000	0.000	1.000	2.000	22.5	22.5
1.675	-0.025	-0.2325	0.59	1.59	28.6	28.3
1.70	-0.05	-0.465	0.343	1.343	33.5	32.83
1.75	-0.1	-0.93	0.117	1.117	40.6	40.9
1.80	-0.15	-1.395	0.84	1.0402	43.3	43.27
1.85	-0.2	-1.86	0.0138	1.0138	44.3	44.38
1.90	-0.25	-2.325	0.0047	1.0047	45.0	44.77

Так как все величины в формуле (16) поддаются измерению, то эта формула также может служить для экспериментального определения n . В некоторых случаях пользоваться формулой (16) даже удобнее. С другой стороны, измерение n_x по формуле (16) представляет интерес еще в том отношении, что, если результаты, полученные на основе двух формул, выведенных из уравнений кривой, не совпадают, то такое уравнение кривой, повидимому, неправильно. Пример измерения кривой — см. рис. 1.

* Восстановление трехвалентных ионов и Ti будет подробно рассмотрено дальше.

Так как в (16) входит отношение $\frac{i_2}{i_1}$, абсолютная величина i не имеет значения, поэтому величину i выразим в миллиметрах:

$$i_2 = 33,5 \text{ мм}; i_1 = 11,2 \text{ мм}; x = 0,05 \text{ вольт}; n_x = \frac{0,058}{0,05} \lg \frac{33,5}{11,2} = 0,55.$$

Мы видим, что значения n_x , полученные двумя способами, почти совпадают. Таким образом уравнение кривой действительно может быть представлено в виде (14) или (14'). Если в уравнение (14) подставить вместо $n = 1, 2, 3 \dots$ значения, полученные экспериментальным путем, то кривая, вычисленная по этому уравнению в пределах ошибок расчета и измерений, полностью совпадает с полярографической кривой (рис. 1).

Выводы

1. Уравнение Илькивича интерпретируется кривой близкой к экспериментальной полярографической кривой, но все же значительно отличающейся от нее (значение i_d тут не рассматривается).

2. Определение валентности ионов на основе формул, выведенных из уравнений Илькивича, дает неправильные результаты. Ошибка достигает 200—300%.

3. Измерение полярографических кривых дает возможность определить валентность катионов и анионов, если исходить из экспериментальных данных для величины n_x (пропорционально отношению тангенса угла наклона касательной в точке перегиба к высоте волны, измеренной в масштабе оси абсцисс). Неточность приборов и измерений приводит иногда к значительным отклонениям, но в ряде случаев этот метод, как будет показано дальше, дает интересные результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Гейровский. Полярографический метод, теория и практическое применение (приведена библиография). — 2. Polarographic studies with dropping mercury cathode. Part XLIV. D. Ilkovic. The dependence of limiting currents of the diffusion constant, on the rate of dropping and on the size of drops.

Поступило в Редакцию
14 марта 1938 г.

SUR LES COURBES POLAROGRAPHIQUES

Е. А. Каневский

1. L'équation de Ilković est interprétée par une courbe qui est proche à la courbe polarographique expérimentale, mais qui quand même diffère de celle là considérablement (la signification i_d n'est pas examinée ici).

2. La détermination de la valeur des ions basée sur les formules qu'on obtient de l'équation de Ilković, donne des résultats inexacts. La faute atteint 200—300%.

3. La mesure des courbes polarographique fait possible de déterminer la valeur des cations et anions en partant des données expérimentales de la valeur n_x , qui est proportionnelle à la relation du tg du coin d'inclination de la tangente dans le point de recourbement à la hauteur de l'onde mesurée dans l'échelle de l'axe abscisse. L'inexactitude des appareils et des mesure même par fois à des déviations considérables, mais quelques fois cette méthode, comme on va le montrer plus loin, donne des résultats intéressants.