

К ВОПРОСУ О ЗАВИСИМОСТИ ВЫСОТЫ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЙ ВОЛНЫ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ОПРЕДЕЛЯЕМОГО ИОНА

(Возражения на статью П. Н. Павлова)¹

Е. Н. Варасова

В своей статье П. Н. Павлов приводит ряд полярограмм, из которых явствует, что высота волны определяемого иона не пропорциональна его концентрации. На основании этих данных П. Н. Павлов пишет, что: „постулированная Гейровским пропорциональность вообще не имеет места и может наблюдаться при некоторых специальных условиях“. При получении экспериментальных данных (т. е. полярограмм) автор делает ошибку, которая и привела его к неправильному выводу.

Работая с концентрациями Zn от 2×10^{-5} н. до 2×10^{-2} н., П. Н. Павлов не удалял кислорода из раствора, а лишь добавлял желатину „для подавления кислородного максимума“. Как известно, кислород, растворенный в электролите, сам восстанавливается на ртутном капельном электроде и дает две волны: первая (восстановл. O_2 до H_2O_2) при $\sim -0,4$ В и вторая (восстановл. H_2O_2 до H_2O) — $1,1$ В; т. е. потенциал второй волны совпадает или очень близок с потенциалом восстано-

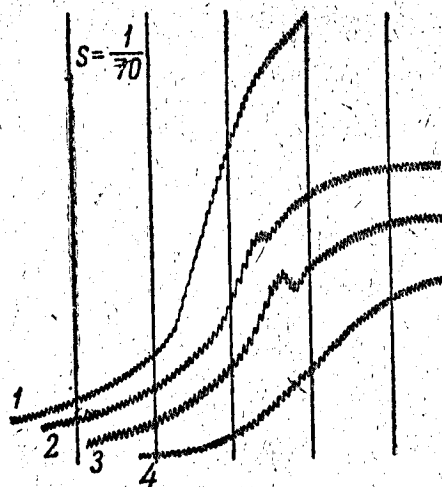


Рис. 1.

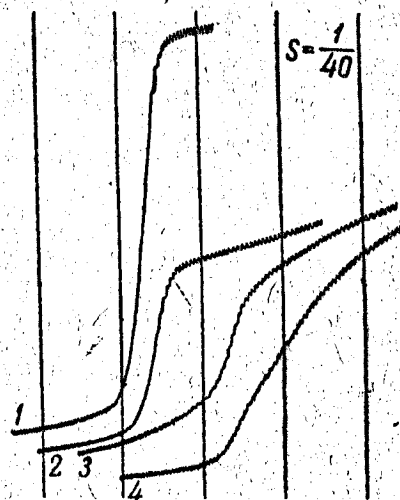


Рис. 2.

вления Zn , и таким образом Павлов измерял не волну Zn , а суммарную волну кислорода и цинка. Так как растворимость кислорода воздуха при обычном давлении составляет примерно 0,001 г-экв./л., т. е. раствор имеет концентрацию кислорода $\sim 10^{-3}$ н., то и нельзя ожидать пропорциональности увеличения этой

волны при изменении концентрации Zn от 2×10^{-5} н. до 2×10^{-2} н. Фактически волна цинка при нижнем пределе (2×10^{-5} н.) составляет $1/50$ волны кислорода, а при верхнем она больше ее в 20 раз. Все это и наблюдается на полярограммах, приведенных П. Н. Павловым. Если бы вместо очень большого количества полярограмм (3 стр.) П. Н. Павлов дал цифровую таблицу (высота волн и концентрация), то было бы легко это доказать простым расчетом. Так как этого нет, мне приходится на следующих трех полярограммах показать влияние кислорода на высоту волн цинка. Растворы на всех трех полярограммах взяты одни и те же:

- Кривая 1: 10×10^{-4} н. $ZnCl_2$, 0,1 н. NH_4Cl
 " 2: 5×10^{-4} н. $ZnCl_2$, 0,1 н. NH_4Cl
 " 3: 2×10^{-4} н. $ZnCl_2$, 0,1 н. NH_4Cl
 " 4: 1×10^{-4} н. $ZnCl_2$, 0,1 н. NH_4Cl

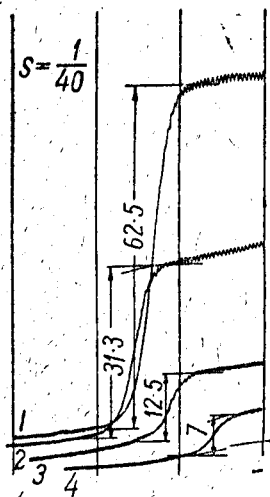


Рис. 3.

Полярограмма 1 представляет собой растворы, снятые на воздухе; полярограмма 2 — частичное удаление кислорода (из раствора 1-го и 2-го удалено больше, чем из 3-го и 4-го); полярограмма 3 — полное удаление кислорода.

Как видно из этих полярограмм, только в последнем случае (т. е. там, где идет один процесс восстановления Zn , без совместного восстановления H_2O_2) имеется пропорциональность между высотой волны и концентрацией Zn . Этого и следовало ожидать. Кислород мешает определению многих катионов (что уже давно известно), так как он дает две волны (1 — $\sim 0,4$ В; 2 — 1,1 В) и так как концентрация его в растворе значительна. Поэтому для точного количественного полярографического определения необходимо

удаление его из раствора одним из способов, также уже давно известных из литературы.

В случае определения веществ, потенциалы восстановления которых отрицательнее — 1,5 В, присутствие кислорода не мешает. Так например, определение щелочей, щелочных земель возможно и без предварительного удаления кислорода (см. табл. 3).

Так как пропорциональность высоты волны от концентрации (при прочих одинаковых условиях, о которых укажу ниже) доказана не одним автором и так как полярографический количественный анализ уже понемногу завоевывает себе место, не буду рассматривать все примеры, приведенные П. Н. Павловым.

Все же укажу ряд зависимостей высоты волны различных катионов от концентрации, — данных, полученных как мною, так и другими сотрудниками нашей лаборатории, которыми они мне разрешили воспользоваться.

Я думаю, что эти примеры достаточно ясно указывают на ошибочность заключений П. Н. Павлова и не вызывают сомнения, что при правильной работе пропорциональность между высотой волны и концентрацией соблюдается полностью (конечно, в пределах ошибок опыта, т. е. с максимальным отклонением в 2—3% относительных). Что же касается влияния „ионов спутников“, как называет их П. Н. Павлов, или попросту посторонних электролитов, то этот факт давно известен, и установлено, что для получения точных количественных соотношений необходимо удерживать условия электролиза (т. е. состав раствора и концентрацию индифферентного электролита) примерно постоянными.

К сожалению очень трудно сказать что-либо относительно теории, даваемой Павловым для объяснения этого явления, так как из рассуждений на стр. 2254 и 2257 неясно, как представляет себе автор физическую картину на границе „капельный катод — электролит“. П. Н. Павлов и сам рассматривает цитируемую статью как опытный материал, на котором он и строит свою теорию.

ТАБЛИЦА 1

(Данные получены практиканткой Казанского университета В. Ф. Тороповой).
 ZnCl_2 в растворе NH_4OH 0,1 н. NH_4Cl 0,1 н.

C_{Zn}	h в мм получ. эксп.	h в мм рассчит.	Примечание
$8,85 \times 10^{-4}$ н.	17	Принято за стандарт	Кислород удалялся добавлением Na_2SO_3
$1,59 \times 10^{-3}$ н.	31	30,6	
$2,26 \times 10^{-3}$ н.	43,5	43,4	
$2,74 \times 10^{-3}$ н.	62,5	52,6	

ТАБЛИЦА 2

TiO_2 в H_2SO_4 + винно-кал. соль

C_{Ti}	h в мм эксп.	h в мм рассчит.	Примечание
$1,92 \times 10^{-3}$ н.	9,5	Принято за стандарт	Кислород удалялся пропусканием водорода
$3,20 \times 10^{-3}$ н.	15,5	15,8	
$4,56 \times 10^{-3}$ н.	23,0	22,6	
$6,40 \times 10^{-3}$ н.	32,0	31,7	
$9,08 \times 10^{-3}$ н.	46,0	45,0	
$13,2 \times 10^{-3}$ н.	65,5	65,4	
$18,2 \times 10^{-3}$ н.	90,5	90,0	

ТАБЛИЦА 3

(Данные получены химиком ГИПХа С. К. Афанасьевым)
 NaCl в 0,1 н. $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$

C_{Na}	h в мм эксп.	h в мм рассчит.	Примечание
10×10^{-4} н.	50,0	Принято за стандарт	Определения велись в присутствии кислорода
5×10^{-4} н.	25,0	25,0	
$2,5 \times 10^{-4}$ н.	12,0	12,5	
$1,25 \times 10^{-4}$ н.	6,0	6,3	

Поэтому мы полагаем, что ему необходимо при построении теории учесть высказанные нами замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ж.О.Х., 7, 2246 (1937).
-

Отв. редактор А. Е. Фаворский

Техн. редактор Р. С. Волховер

ОНТИ № 4. Тираж 3970 + 50 отд. отт. Сдано в набор 11/XII-37 г. Подписано в печать 27/I-38 г. Формат бумаги 72 × 108. Уч.-авт. л. 9. Бум. лист. 3. Печати. знак. в бум. листе 140 000. Заказ № 2187. Лениоблгорлит № 374. Выход в свет февраль 1938 г.

3-я тип. ОНТИ. Ленинград, ул. Моисеенко, 10.