

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ПОЛЯРОГРАФИИ

А. М. Занько и Ф. А. Манусова

Академия Наук УССР. Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского. Днепропетровск

Целью настоящего исследования явилось изучение возможности проведения полярографического анализа растворов, в которых растворитель, вода, частично или полностью заменен другими растворителями.

Влияние природы растворителя на потенциал восстановления иона в растворе изучалось А. И. Бродским [1]. Разность нормальных потенциалов одного и того же металла в зависимости от растворителя выражается по А. И. Бродскому уравнением:

$$\Pi_0 - \Pi_0' = \frac{e\epsilon_i}{2} \left(\frac{1}{Da_i} - \frac{1}{D'a_i'} \right),$$

где D — диэлектрическая постоянная растворителя, a — радиус иона.

Исходя из приведенного уравнения, можно было ожидать, что при замене растворителя, воды, растворителем с сильно различающейся величиной диэлектрической постоянной, потенциал выделения сдвинется, что можно использовать при одновременном определении нескольких ионов с близкими потенциалами выделения. Кроме того, полярографирование неводных растворов может иметь значение при условии, что органический растворитель избирательно растворяет один из компонентов смеси. Необходимо также указать, что замена растворителя, воды, органическим растворителем существенно изменит величину коэффициента пропорциональности в уравнении: $I_d = kc$, где I_d — диффузионный ток восстанавливаемого вещества, c — концентрация в растворе, k — коэффициент пропорциональности.

Эти изменения должны вызываться:

- 1) изменением активной концентрации восстанавливаемого вещества;
- 2) изменением коэффициента диффузии и, наконец,
- 3) изменением условий работы капельного электрода.

Работ, посвященных изучению полярографии неводных растворов, до настоящего времени очень мало. Нам известно одно исследование Е. Регассио и V. Meloche [2], в котором изучалось влияние растворителя на высоту полярографической волны. Эти авторы изучали изменение высот волн, главным образом щелочных металлов в различных растворителях. Вследствие того, что подвижность ионов в ряду щелочных металлов растет от Li к Cs, высоты волн восстанавливаемого иона в водных растворах при эквивалентных концентрациях будут наименьшие для Li и наибольшие для Cs, что действительно и было найдено указанными авторами.

Целью своего исследования Регассио и Meloche поставили подбор такого растворителя, в котором высоты волн щелочных металлов при эквивалентных концентрациях были бы одинаковые. Таким растворителем, как это следует из их работы, оказался 80% диоксан. Высоты волн катионов Li, Na, K, Pb и Cs при эквивалентных концентрациях в этом растворителе одинаковые (в пределах точности измерения), что авторы предлагают использовать в количественной полярографии при так называемом методе работы с внутренним стандартом (метод добавок). Наблюдаемое ими явление авторы не обосновывают.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выяснения роли растворителя при полярографическом анализе нами были исследованы растворители с весьма близкими к воде диэлектрическими свойствами — формамид и с резко отличными — спирты этиловый, метиловый, глицерин и бензол.

Употреблявшийся формамид нами синтезировался по методу А. Ingersoll и др. [3]. 100 г карбоната аммония помещают в колбу Вюрца и через капельную воронку прибавляют 95% муравьиной кислоты (100 г). После прекращения выделения углекислого газа, полученный продукт подвергают нагреву до 165°. Оставшийся в колбе продукт подвергают дальнейшей перегонке. Перегонный продукт представляет собою формамид. Следует отметить, что формамид, как амиды вообще, чрезвычайно нестойкое, легко гидролизующееся и омыляющееся вещество; нагревание формамида даже с водой ведет к образованию формиата аммония. Растворимость солей в формамиде различная. Нами изучались: хорошо растворимая 0.1 н. соль $(\text{PbNO}_3)_2$ и трудно растворимые CdSO_4 , SnCl_2 и ZnCl_2 (насыщенные растворы). Полярнографирование производилось в общеупотребительном электролизере без предварительного освобождения раствора от кислорода. Особенностью данного растворителя является то, что измерение в нем можно вести без добавления индифферентного электролита. Фоном служит здесь NH_4Cl , образующийся, очевидно, в результате разложения формамида или неполного превращения муравьино-кислого аммония.

Этиловый спирт применялся уд. веса 0.818 при 20°. Метиловый спирт марки «Кальбаум» имел уд. вес 0.798 при 20°. Для приготовления спиртоводных смесей указанные спирты соответствующим образом разбавлялись дважды перегнанной водой. В спиртовых смесях были изучены соли Cd^{++} , Al^{+++} , Mn^{++} , Ba^{++} и Ni^{++} в концентрациях от 10^{-1} до $5 \cdot 10^{-3}$ н. на фоне 0.1 н. CaCl_2 , в некоторых опытах были использованы 1 н. NH_4Cl и 2 н. MgCl_2 . В применявшемся в качестве растворителя химически чистом глицерине исследованы 0.1 н. соли Cd^{++} , Pb^{++} , Mn^{++} , Al^{+++} , Zn^{++} на фоне 2 н. MgCl_2 . В бензоле исследована соль бромистого алюминия, которая нами синтезировалась из химически чистого алюминия и брома по методу, описанному у Вапино [4].

ТАБЛИЦА 1

Растворитель	Время образования капли в сев. в чистом растворителе	Время образования капли в присутствии фона
H_2O	6	2.7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. .	2.6	2.5
CH_3OH . . .	2.6	2.5
HCONH_2 . .	—	2.7
$\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})_2$.	3	2.5

Бензольный раствор бромистого алюминия готовился согласно указаниям Плотникова и Якубсона [5]. В просушенный над хлористым кальцием и прогретый для удаления следов влаги сосуд вводился бромистый алюминий в расплавленном состоянии, затем приливался растворитель, и, наконец, вносился КВг, предварительно прокаленный в муфельной

печи. Таким образом приготовленный раствор подвергался полярнографированию.

Порядок проведения опытов во всех остальных растворителях был следующий: готовилась смесь растворов в объеме 10—20 мл, состоявшая из определяемой соли, фона и соответствующего растворителя. Объем восстанавливающегося вещества отмерялся микробюреткой, все остальные растворы отмерялись обычными бюретками. Для сравнения результатов, полученных в неводных растворах, ставились опыты в аналогичных условиях для водных растворов. Высоты полярнографических волн и потенциал полуволн измерялись по известному методу Гейровского [6], а также повторялись по методу Кольтгофа [7]. Все измерения проводились на полярнографе модель № 3 Гос. Института редких металлов с зеркальным гальванометром чувствительности $1 \cdot 10^{-9}$ А. Ртутно-капельный электрод был применен конструкции В. А. Геллера [8].

Скорость истечения ртути из капилляра (при высоте столба ртути, равной 30 см) изменялась при замене воды другими растворителями. Время образования одной капли ртути в различных растворителях показано в табл. 1.

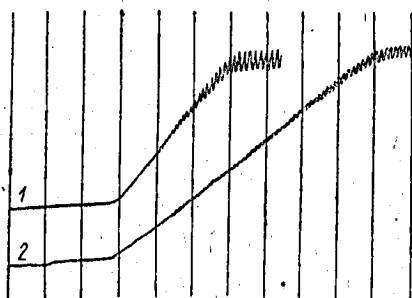
Скорость каплепадения при наложении напряжения значительно меняется лишь при потенциалах, лежащих на много выше, чем потенциал выделения. Так, например, время образования одной капли ртути в растворе $\text{CdAc}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ при напряжении от 0 до 0.68 В остается постоянным и равным 2.5 сек., а при 3.4 В достигает 1.3 сек.

Выше уже отмечалось, что между нормальным электролитическим потенциалом и диэлектрической постоянной среды существует линейная зависимость. Потенциал полуволны [9] (амальгамный потенциал) является такой же характерной величиной для природы вещества при обратимых процессах восстановления, как и его нормальный потенциал. Поэтому все изменения, какие претерпевает нормальный потенциал при замене воды другими растворителями, могут быть распространены на потенциал полуволны. Таким образом потенциал полуволны, с этой точки зрения, должен изменяться при изменении диэлектрической постоянной растворителя. Нами были исследованы потенциалы полуволны ряда катионов в различных растворителях. Измерения производились относительно каломельного электрода. Результаты приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Растворитель Катионы	H ₂ O D = 81.7	НСОНН ₂ D = 84	C ₂ H ₅ ОН D = 17.3	СН ₃ ОН D = 35	C ₃ H ₇ (ОН) ₃
Cd ²⁺	0.64	0.67	0.66	0.67	0.70
Sn ²⁺	0.47	0.48	—	—	—
Pb ²⁺	0.43	0.51	—	—	0.44
Ni ²⁺	1.09	—	1.14	1.13	—
Mn ²⁺	1.54	—	1.58	1.54	1.54
Al ³⁺	1.70	—	1.73	1.70	1.54
Ba ²⁺	1.97	—	2.03	2.00	—
Zn ²⁺	1.06	1.03	—	—	1.07

Анализ приведенных результатов показывает, что потенциал полуволны почти всех катионов в присутствии индифферентного электролита практически не меняется с изменением диэлектрических свойств среды. Найденный эффект влияния растворителя лежит в пределах ошибок измерения. Можно полагать, что наблюдаю-

Рис. 1. Вольтамперные кривые 0.1 н. CdCl₂ без фона.1 — Cd²⁺ в воде; 2 — Cd²⁺ в 99% CH₃ОН.

щееся относительное постоянство потенциалов полуволны для одного и того же восстанавливаемого иона в различных растворителях, повидимому, связано с наличием значительного количества индифферентного электролита. Нами были также измерены потенциалы выделения Cd²⁺ в различных растворителях в отсутствие индифферентного электролита. Результаты показаны на кривых рис. 1. Из этих кривых следует, что потенциал выделения при условии одинаковой концентрации соли в воде и спирте не меняется.

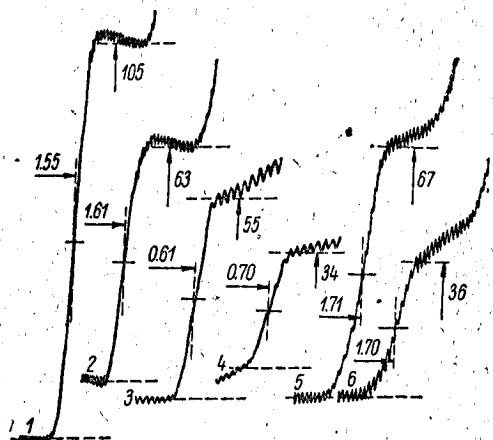


Рис. 2. Изменения высот волн катионов в зависимости от растворителя.

1 — 0.1 н. MnCl₂ в H₂O ; фон 1 н. NH₄Cl
 2 — 0.1 н. MnCl₂ в 46.5% C₂H₅ОН ; s = 1/250
 3 — 0.01 н. CdSO₄ в H₂O ; s = 1/100
 4 — 0.01 н. CdSO₄ в 31.5% C₃H₇(ОН)₃ ; s = 1/5
 5 — 0.1 н. AlCl₃ в H₂O ; фон 2 н. MgCl₂
 6 — 0.1 н. AlCl₃ в 40% CH₃ОН ; s = 1/250

На рис. 2 приведены вольтамперные кривые для растворов Al^{+++} , Mn^{++} и Cd^{++} в воде, спирте и глицерине. Общий вид полярографических кривых, как это следует из рисунка, в водных и неводных растворах одинаковый. Значительно разнятся только высоты волн диффузных токов. В неводных растворах они, как правило, меньше, чем в водных растворах, благодаря уменьшению подвижности восстанавливающихся ионов в органических растворителях.

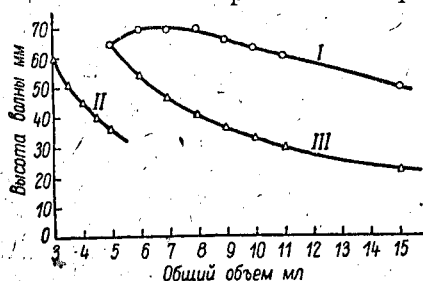


Рис. 3. Изменение высот волн раствора $CdSO_4$ в формамиде.

I — разведение водой; II — разведение формамидом; III — теоретическое разведение.

амиде при разбавлении последнего, затем не меняется до определенного разбавления и далее начинает резко уменьшаться. Разбавление же раствора $CdSO_4$ в формамиде формамидом дает нормальный ход изменения высот волн с разбавлением. Практическая и теоретические кривые совпадают.

Аномальное изменение вольтамперных кривых Cd^{++} в формамиде при его разбавлении водой, очевидно, связано с

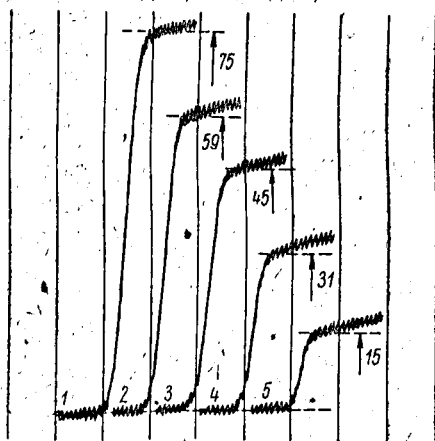


Рис. 5. Полярограмма 0.1 н. Cd^{++} в 46.5% C_2H_5OH на фоне 1 н. NH_4Cl ; $s = 1/100$.

1 — $C = 0.5$ мл Cd^{++} в 10 мл раств.; 2 — $C = 0.4$ мл Cd^{++} в 10 мл раств.; 3 — $C = 0.3$ мл Cd^{++} в 10 мл раств.; 4 — $C = 0.2$ мл Cd^{++} в 10 мл раств.; 5 — $C = 0.1$ мл Cd^{++} в 10 мл раств.

на — в исследованных нами неводных растворах также удовлетворительно соблюдается, как и в водных растворах. Рис. 5 иллюстрирует сказанное.

Значительной трудностью в работе с неводными, главным образом, спиртовыми растворами представляет растворенный в них кислород; так как растворимость кислорода в спиртах значительно превышает растворимость его в воде, то полное

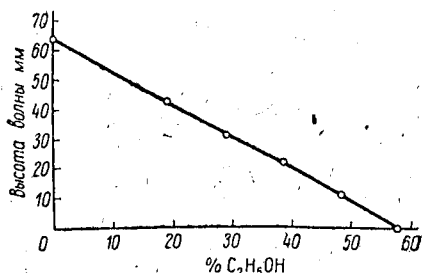


Рис. 4. Влияние этилового спирта на высоты волн алюминия.

Интересно отметить, необычное изменение высот волн раствора $CdSO_4$ в формамиде (рис. 3). Волна Cd^{++} вначале растет, затем не меняется до определенного разбавления и далее начинает резко уменьшаться. Разбавление же раствора $CdSO_4$ в формамиде формамидом дает нормальный ход изменения высот волн с разбавлением. Практическая и теоретические кривые совпадают. Интересно отметить, необычное изменение высот волн раствора $CdSO_4$ в формамиде (рис. 3). Волна Cd^{++} вначале растет, затем не меняется до определенного разбавления и далее начинает резко уменьшаться. Разбавление же раствора $CdSO_4$ в формамиде формамидом дает нормальный ход изменения высот волн с разбавлением. Практическая и теоретические кривые совпадают.

Аномальное изменение вольтамперных кривых Cd^{++} в формамиде при его разбавлении водой, очевидно, связано с изменением природы растворителя вследствие взаимодействия формамида с водой. Особого внимания заслуживает также характер изменения высот волн $AlCl_3$ в спиртоводной смеси. Рис. 4 ясно показывает, что, при содержании 55.8% C_2H_5OH в смеси, волны алюминия исчезают при данной чувствительности гальванометра, чего не наблюдалось при исследовании других катионов в аналогичных условиях. Одним из факторов, могущих влиять на приведенные результаты, является гидролиз $AlCl_3$. Чтобы исключить этот фактор, раствор, приготовленный для полярографирования, перед самым измерением нейтрализовали до $pH = 3.7-3.8$ 0.1 н. HCl . Таким образом, исключив гидролиз $AlCl_3$, наблюдаемый факт полного отсутствия волн Al^{+++} в вышеуказанном растворе можно приписать понижению диссоциации $AlCl_3$ в этиловом спирте. Исследование показало, что основное правило полярографии — прямая пропорциональность между высотой волны и концентрацией восстанавливающегося иона

* pH устанавливалось по бромфенол-блау и проверялось электрометрически.

освобождение раствора от кислорода требует длительного продувания раствора азотом или водородом. Освободить спиртовые растворы от кислорода прибавлением сульфита неудобно вследствие ограниченной растворимости сульфита. Попутно нам удалось выяснить, что вольтамперные кривые кислорода, снятые в спиртовых растворах, имеют гораздо лучший внешний вид, нежели кривые, снятые из водных растворов. В качестве примера приводим полярограммы кислородных кривых, снятые в 25, 50 и 75% C_2H_5OH (рис. 6) и в воде (рис. 7) на фоне 0.1 н. KCl. Кислородные максимумы, наблюдаемые в водном растворе, полностью исчезают в спиртоводной смеси.

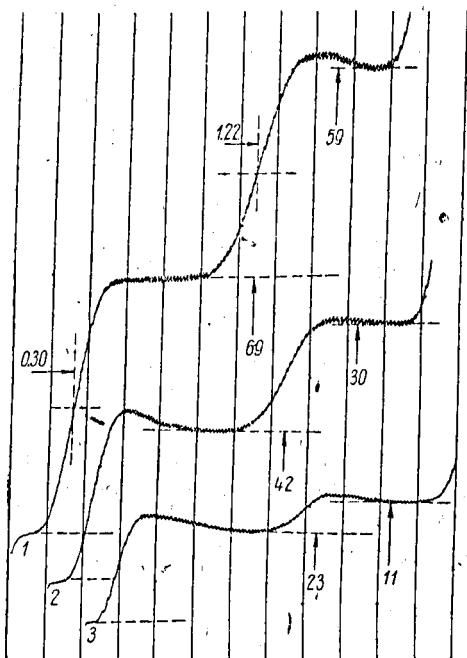


Рис. 6. Полярограмма кислорода на фоне 0.1 н. KCl; $s = 1/200$.

1 — 75% C_2H_5OH ; 2 — 50% C_2H_5OH ; 3 — 25% C_2H_5OH .

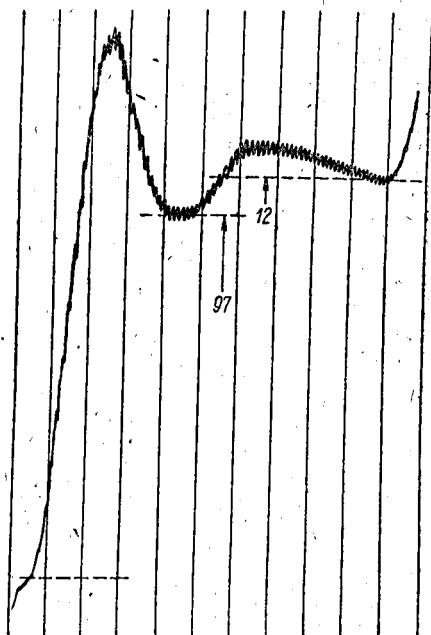


Рис. 7. Полярограмма кислорода в воде на фоне 0.1 н. KCl; $s = 1/50$.

Попытка измерить потенциалы восстановления ряда катионов в бензоле и в некоторых других растворителях, например толуоле, ксилоле и анилине, не привели к удовлетворительным результатам, так как не удалось приготовить растворы, пригодные для полярографирования. Чрезвычайно малая проводимость солей в этих растворителях, особенно в первых трех, требует полярографирования очень концентрированных растворов, что практического значения не может иметь. Так, электропроводящей средой в бензоле является смесь, составленная из 1 г-моля $AlBr_3$, 2.45 г-моля C_6H_6 и 0.45 г-моля KBr . Более низкие концентрации электропроводности не обнаруживали.

Вследствие большой концентрации $AlBr_3$ и малой KBr (при других соотношениях раствор совсем не проводил тока) получить измеримую волну Al^{3+} не удалось. Здесь возможно определение потенциала выделения; он по нашим измерениям равен 1.52 V, вместо 1.65 V, полученных Плотниковым [10] с сотрудниками при измерении такого же раствора на платиновом электроде.

Выводы

1. При применении органических растворителей в присутствии индифферентного электролита потенциал полуволны практически не изменяется по сравнению с водными растворами.

2. Высоты волн диффузных токов, как правило, в неводных растворах значительно меньшие, чем в водных при одинаковых концентрациях восстанавливаемого вещества.

3. Между высотой полярографической волны и концентрацией восстанавливаемого иона наблюдается прямая пропорциональность при условии отсутствия химического взаимодействия восстанавливаемого иона с растворителем.

4. Полярографирование неводных растворов, по нашему мнению, должно быть ограничено анализом веществ, в воде нерастворимых, но растворимых в органических растворителях.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. І. Бродський. Досліди в термодинаміки та електрохемії розчинів, Харків, стр. 463 (1931). — [2] E. Peracchio u. V. Melosche. *J. Am. Soc.*, 60, 1770 (1938). — [3] A. Ingersoll и др. *J. Am. Soc.*, 58, 1810 (1936). — [4] W. Vanino. *Handbuch der präparativen Chemie*, неорг. часть, стр. 488. — [5] В. А. Плотников и С. Якубсон. *ЖРФХО*, 62, 989 (1930). — [6] Я. Гейровский. Полярографический метод (1937). — [7] Kolthoff u. Lingan. *Chem. Rev.*, 1 (1939). — [8] Б. А. Геллер. *Зав. лабор.*, № 6 (1939). — [9] M. Stackelberg. *Z. Elektrochem.*, 466 (1939). — [10] В. Плотников, І. Шека и З. Янкевич. *Електролітичне вилучення металів з неводних розчинів*. Київ, стр. 63 (1936).

Поступило в Редакцию
27 февраля 1940 г.