

СДВИГ ПОТЕНЦИАЛА ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЙ ПОЛУВОЛНЫ

С. К. Чирков

Свердловский научно-исследовательский гигиенический институт

Явление сдвига потенциала полярографической полувоны лежит, как известно, в основании полярографического анализа. Известны два рода сдвигов: 1) сдвиг потенциала полувоны в связи с изменением природы восстанавливаемого катиона и 2) сдвиг потенциала полувоны каждого отдельно взятого катиона в зависимости от природы и концентрации фона.

Явление сдвига первого рода хорошо известно. Такой сдвиг потенциала зависит от физико-химических свойств отлагающихся на катоде веществ и хорошо объясняется известной теорией электродных потенциалов Нернста.

В настоящей статье мы даем результат исследования второго рода сдвигов потенциала полувоны. Явление сдвига потенциала этого рода имеет большое практическое значение для изучения условий полярографического разделения тех веществ, которые имеют близкие потенциалы восстановления. Однако, несмотря на большую значимость этого явления, вопрос о причинах сдвига полувоны этого рода в литературе освещен еще очень слабо.

Выражения потенциалов восстановления

Электродвижущая сила, приложенная к ртутным электродам, вызывает в электролизере новую электродвижущую силу поляризации, равную разности потенциалов ртутного анода и ртутного катода и направленную против приложенной электродвижущей силы. По закону Ома, величина приложенной электродвижущей силы определяется следующим уравнением:

$$E = \pi_a - \pi_k + i \cdot r, \quad (1)$$

где: E — величина приложенной электродвижущей силы; π_a — потенциал ртутного анода; π_k — потенциал ртутного капельного катода; i — сила тока, проходящего через электролизер, и r — внешнее сопротивление цепи.

В обычных условиях полярографирования произведение $i \cdot r$ имеет небольшую величину, поэтому им пренебрегают и величину E выражают более простым уравнением:

$$E = \pi_a - \pi_k. \quad (2)$$

Последним уравнением связываются такие величины, как приложенная электродвижущая сила и потенциалы анода и катода. Но эти три величины еще не могут дать представление о принципе полярографирования, поэтому в специальной литературе по полярографическому анализу мы встречаем еще такие термины, как „потенциал восстановления“, „потенциал выделения“ и „потенциал полувоны“.

Какое же содержание вкладывается в эти термины различными авторами?

Основоположник полярографического метода Я. Гейровский в своей монографии¹ пишет, что за потенциал выделения или восстановления можно принять ту величину ЭДС, при которой на полярографической кривой отмечается отложение на капельном катоде катионов. За потенциал выделения или восстановления Я. Гейровский условно принимает на полярографической кривой такую точку, через которую проходит касательная, имеющая угол наклона к координатным осям, равный 45° , или точку перегиба полярографической волны. Последняя точка называется, как известно, потенциалом полуволны восстанавливаемого катиона.

Из определения Я. Гейровского следует, что:

- 1) „потенциал полуволны“, „потенциал восстановления“ и „потенциал разложения“ — термины, между собой совершенно тождественные, поэтому в дальнейшем мы будем пользоваться только одним термином — „потенциал полуволны“;
- 2) потенциал полуволны определяется величиной приложенной ЭДС, т. е. эти два понятия являются также между собой тождественными, поэтому потенциал полуволны целесообразно обозначать так же, как и ЭДС, символом E .

Как же отмечает эту величину Я. Гейровский?

Начиная с главы, посвященной нормальным и молярным потенциалам выделения и восстановления, эти величины Я. Гейровский в своей книге обозначает символом π , а потенциал полуволны символом π_1 (стр. 37 и след.). Этими же символами обозначают потенциалы выделения и восстановления и потенциал полуволны большинство других авторов, печатающих свои работы по полярографическому анализу.

Но этим символом в электрохимии и в теории полярографического анализа обозначается электрохимический потенциал, возникающий между поверхностью электродов (в данном случае ртутных) и раствором. Ясно, что между потенциалами электродов и потенциалом полуволны имеется существенное различие, поэтому обозначение различных понятий одним и тем же символом π вносит большие неудобства и приводит к путаному толкованию основных положений полярографического анализа.

И. М. Кольтгоф и Дж. Дж. Лингейн² также, повидимому, не пытаются дать отчетливое определение понятию потенциала полуволны. Так, например, по этим авторам, „потенциал полуволны определяется как потенциал капельного электрода в той точке полярографической волны, в которой сила тока равна половине диффузионного тока“. Давая такое определение, авторы смешивают два различных понятия: потенциал полуволны с потенциалом катода. Такое же смешивание этих понятий мы встречаем, например, у Т. А. Крюковой³ и других авторов. В предыдущей статье, посвященной аналогичному вопросу⁴, мы также не избежали этой ошибки, т. е. также отождествили потенциал капельного электрода с потенциалом полуволны. Поэтому для устранения в дальнейшем возможности допущения такого рода ошибок, необходимо дать всем этим понятиям ясное определение и унифицировать символы, обозначающие эти понятия. Целесообразно принять следующие определения, предложенные еще Я. Гейровским:

1. Под потенциалами отложения веществ на катоде или аноде следует подразумевать только те величины электрохимических потенциалов, которые возникают между поверхностью электродов и раствором. Эти потенциалы не следует смешивать с указанными ниже потенциалами восстановления, разложения и полуволны. Величины потенциалов отложения следует обозначать только символами π_1 (катода) и π_2 (анода), принятыми в электрохимии.

2. Под потенциалами восстановления, разложения и полувольты следует подразумевать только ту величину приложенной ЭДС, при которой происходит отложение на ртутном электроде катионов или других веществ. Для подчеркивания тождества этих потенциалов с величиной приложенной ЭДС их следует обозначать символом E с индексом, указывающим на природу отлагающихся на электроде веществ. Так, например, потенциал полувольты катионов целесообразно обозначать символом E_k , а потенциалы полувольты анионов — символом E_a , молекулярных соединений — символом E_m и комплексов — символом E_n .

Потенциал восстановления, по Гейровскому, определяется на полярографической кривой точкой, находящейся в начале полярографической волны, через которую (точку) проходит касательная под углом в 45° к координатным осям.

Потенциал разложения, по Гейровскому, является тождественным потенциалу восстановления.

Потенциал полярографической полувольты определяется точкой, делящей волну на две симметричные части, или точкой перегиба полярографической кривой.

Зависимость между потенциалом полувольты и потенциалами электродов

Из тождества потенциала полувольты и приложенной ЭДС следует, что

$$E_k = E.$$

Подставляя это выражение в уравнение (2), получим следующую зависимость между потенциалом полувольты и потенциалами электродов:

$$E_k = \pi_a - \pi_k. \quad (3)$$

В уравнении (3) знак π_k находится в зависимости от знака электрохимического потенциала веществ, восстанавливающихся на катоде. При восстановлении веществ, находящихся в ряду электрохимических потенциалов как по одну, так и по другую сторону водорода, знак π_k может быть как отрицательным, так и положительным. Поэтому уравнение зависимости потенциала полувольты правильнее будет изобразить в следующем виде:

$$E_k = \pi_a - (\pm \pi_k). \quad (4)$$

Из последнего уравнения видно, что потенциал полувольты, отнесенный к нормальному потенциалу водорода, находится в прямой зависимости от потенциала анода и в прямой или обратной зависимости от потенциала катода, смотря по тому, какой знак электрохимического потенциала имеет восстанавливаемое вещество.

Во избежание недоразумений необходимо подчеркнуть, что знаки $+$ и $-$ при π_k имеют не арифметический, а физический смысл. Поэтому величина потенциала определяется не по относительному, а по абсолютному их значению. Так, например, величины потенциалов, найденные нами для $Pb^{2+} = -0,26$ и $Zn^{2+} = -0,87$ в арифметическом смысле будут находиться в соотношении $-0,26 > -0,87$, а в физическом смысле в соотношении $-0,26 < -0,87$.

Зависимость потенциала ртутного анода от состава фона электролита уже иллюстрировалась нами в предыдущей работе⁴. Эта зависимость хорошо определяется известным уравнением электрохимического потенциала Нернста.

Потенциал катода зависит от физико-химических свойств отлагающихся на катоде веществ, т. е. от их электрохимического потенциала восстановления. Из опыта полярографического анализа известно, что потенциал катода зависит еще от природы фона электролита. Однако этот вопрос в специальной литературе по полярографическому анализу освещен еще недостаточно полно. Интересные данные приводят в своей работе Я. П. Гохштейн и В. А. Покровский⁵. К сожалению, хорошо выполненное исследование этих авторов касается только частных вопросов полярографического анализа, поэтому из их исследования трудно сделать обобщающие выводы по трактуемому вопросу.

Таблица 1

Катион	Состав фона	E_k	τ_a	τ_k
Zn^{++}	$ZnSO_4$ в слабо кислом растворе в присутствии Na_2SO_4 , KCl и метилрота	+1,310	+0,435	-0,875
		+1,210	+0,350	-0,860
		+1,200	+0,328	-0,872
		+1,150	+0,272	-0,878
			Среднее	-0,87
Zn^{++}	$ZnSO_4$ в аммиачном растворе в присутствии Na_2SO_4 , KCl и клея	+1,320	+0,365	-0,955
		+1,300	+0,350	-0,950
			Среднее	-0,95
Pb^{++}	$Pb(NO_3)_2$ в слабо кислом растворе в присутствии KNO_3 , KCl и метилрота	+0,660	+0,430	-0,230
		+0,600	+0,383	-0,217
		+0,560	+0,350	-0,210
		+0,550	+0,323	-0,227
		+0,540	+0,297	-0,243
			Среднее	-0,23
Pb^{++}	$Pb(NO_3)_2$ в слабо кислом растворе в присутствии лимоннокислого натрия, KCl метилрота и метилоранжа	+0,630	+0,353	-0,277
		+0,550	+0,307	-0,243
			Среднее	-0,26
Cd^{++}	$CdSO_4$ в слабо кислом растворе в присутствии KCl и метилрота	+0,770	+0,360	-0,410
		+0,740	+0,327	-0,413
		+0,720	+0,305	-0,415
		+0,710	+0,290	-0,420
			Среднее	-0,41

В табл. 1 и 2 приводится результат наших экспериментальных исследований зависимости, существующей между потенциалом полу-волны и потенциалами анода и катода. Для исследования были использованы катионы Zn^{++} , Pb^{++} и Cd^{++} в присутствии различного фона электролита. Электролиз производился с внутренним анодом⁴. Потенциал анода определялся перед полярографированием раствора и в конце него. Потенциал катода определялся по уравнению (4). Все потенциалы выражены в вольтах по отношению к нормальному водородному электроду. Для уменьшения внешнего сопротивления

цепи, в раствор добавлялись различные щелочные соли. Добавкой этих солей преследовалась цель уменьшить произведение $i \cdot r$ в урав-

Таблица 2

Катион	Связь катиона в электролите с анионами	π_k при $\pi_a = -0,350$	E_k и E_n
Pb ⁺⁺	Ионогенная	-0,210	+0,560
Pb ⁺⁺	Комплексная (цитрат натрия)	-0,280	+0,630
Zn ⁺⁺	Ионогенная	-0,860	+1,210
Zn ⁺⁺	Комплексная (аммиакат)	-0,950	+1,300

нении (1). Для изменения потенциала анода, к полярографируемому раствору добавлялось различное количество KCl.

Из данных этих таблиц вытекают следующие общие выводы:

1) Потенциал полувольты E_k находится в прямой зависимости от потенциалов анода π_a и катода π_k .

2) Потенциал катода π_k зависит от природы фона и не зависит от его концентрации.

Первый вывод не требует никаких дополнительных разъяснений: он полностью вытекает из приведенных выше теоретических рассуждений и согласуется с нашим предыдущим исследованием⁴.

На втором выводе придется остановиться несколько подробнее. Из табл. 1 видно, что потенциал катода остается постоянной величиной внут. и того ряда опытов, в котором изменяется только концентрация растворенных веществ (концентрация фона), но не природа их. Изменение природы фона приводит к изменению потенциала катода. Так, например, из табл. 2 видно, что потенциал катода изменяется тогда, когда цинк и свинец переводятся из ионогенной в комплексную форму соединений: первый в аммиакат, а второй в цитрат. Увеличение потенциалов отложения на катоде катионов, при переводе их в комплексные соединения, может быть объяснено следующим образом. Катионы в свободном состоянии, как известно, не существуют. В водном растворе все они в той или иной степени гидратированы. В комплексных соединениях катионы находятся в более прочной связи, чем в соединении с гидратировавшими их частицами воды. Затрата энергии на разрушение связи катионов с комплексами в большинстве случаев бывает больше той энергии, которую нужно затратить на дегидратацию катионов. Поэтому для отложения на катоде катионов, находящихся в комплексных соединениях, должна быть приложена большая разность потенциалов, чем только при электролизе гидратированных катионов. Таким образом, добавление к электролиту комплексообразователей должно привести к увеличению π_k , что и подтверждается опытом полярографического анализа.

Раздвижка потенциалов полувольты

Потенциал полувольты находится, по уравнению (4), в зависимости от потенциала анода и потенциала катода.

Потенциал анода зависит от температуры, природы и концентрации фона. Все эти факторы поддаются произвольному изменению и фиксированию. Поэтому анод можно использовать для изменения потенциала полувольты в любом направлении. Так, например, уменьшение потенциала полувольты, при постоянном потенциале катода, можно достичь путем уменьшения концентрации ионов Hg. например, путем введения в электролит веществ, образующих с Hg

трудно растворимые соединения. Для иллюстрации этой зависимости могут служить данные экспериментального исследования, приведенные в табл. 1, 3, 4 и 5 предыдущего исследования⁴.

Потенциал анода, а следовательно, и E_k , можно фиксировать в любом заданном значении. Для этого полярографирование раствора должно производиться с внешним анодом⁴, изолированным от воздействия на него полярографируемого раствора. Кроме того, внешний анод может быть использован как средство, позволяющее изменять потенциал полувольты в сравнительно широком интервале его значений. Для этой цели каломельный электрод следует заменять любым другим электродом с заранее заданным знаком и величиной.

Потенциал катода при постоянной температуре зависит только от природы восстанавливающихся веществ, или от природы связи восстанавливающихся катионов с анионами, или другими соединениями. Поэтому возможность произвольного изменения потенциала полувольты при постоянном потенциале анода ограничивается только одним этим свойством восстанавливающихся веществ. Для иллюстрации сдвига потенциала полувольты, при помощи изменения природы связи восстанавливаемых катионов, могут служить данные приведенных выше таблиц и данные табл. 4 предыдущей работы. Так, например, потенциал полувольты Zn^{++} (при $\pi_a = -0,350$ в) при электролизе его ионогенной формы найден равным 1,210 вольт (табл. 2), а при электролизе комплексной формы потенциал полувольты повышается до 1,300 вольт.

Из всего изложенного видно, что потенциал полувольты восстанавливаемых веществ есть функция двух независимых переменных величин: потенциала анода π_a и потенциала катода π_k . Обе эти величины поддаются произвольному изменению путем соответствующего изменения природы и концентрации фона и использования в качестве внешнего анода различных электродов. Поэтому можно сказать, что управление сдвигом потенциала полувольты находится полностью в руках полярографиста.

ВЫВОДЫ

1. Понятия потенциалов, употребляемых в полярографическом анализе, и символы, обозначающие эти понятия, необходимо унифицировать.

Под потенциалами отложения веществ на электродах следует подразумевать только электрохимические потенциалы электродов. Потенциал анода целесообразно обозначать символом π_a , а потенциал катода — символом π_k .

Потенциалы восстановления, разложения и полувольты, введенные Я. Гейровским, тождественны приложенной электродвижущей силе. Поэтому эти понятия, в отличие от потенциалов электродов, целесообразно обозначать символом E с индексом, указывающим на природу отлагающихся на катоде веществ. Так, например, потенциал полувольты катионов целесообразно обозначать символом E_k , потенциал полувольты анионов символом E_a , молекулярных соединений E_m и комплексных соединений E_n .

2. Потенциал полувольты восстанавливаемых на ртутном капельном катоде катионов (или других веществ) определяется уравнением:

$$E_k = \pi_a - (\pm \pi_k).$$

Отсюда видно, что потенциал полувольты находится в прямой зависимости от потенциала анода π_a и в прямой или обратной зависимости от потенциала катода π_k , смотря по тому, какой знак электрохимического потенциала имеют отлагающиеся на катоде вещества.

3. Сдвиг потенциалов полуволны легко осуществим в любом произвольно выбранном направлении и на любую заданную величину при помощи следующих двух независимых переменных величин: а) потенциала анода π_a и б) потенциала катода π_k . Знак и величина этих потенциалов определяются известным уравнением Нернста и находятся в зависимости от природы и концентрации фона электролита, поэтому управление сдвигом потенциала полуволны находится полностью в руках полярографиста.

A SHIFT OF THE POTENTIAL OF POLAROGRAPHICAL SEMI-WAVE

S. K. Chirkov

Summary

1. The conception of potentials as used in polarographical analysis, and the symbols denoting these conceptions ought to be unified.

By potentials of deposition of substances on electrodes should be understood only electrochemical potentials of electrodes. It is expedient to denote the anode potential by the symbol π_a , and the cathode potential by the symbol π_k .

Potentials of reduction, decomposition and of the semi-wave, introduced by J. Geyrovsky are identical with the electromotive force applied. To distinguish these conceptions from the electrode potentials it is therefore expedient to denote them by the symbol E with an index showing the nature of the substances deposited on the cathode. Thus, for instance, the potential of the semi-wave of cations should be denoted by the symbol E_k , the potential of the semi-wave of anions — by the symbol E_p , of molecular compounds — E_m and of complex compounds, E_k .

2. The potential of semi-wave of cations reduced on a mercury drop cathode (or of other substances) is expressed by the equation

$$E_k = \pi_a - (\mp \pi_k).$$

Hence it follows that the potential of the semi-wave is directly dependent on the potential of the anode π_a and is in direct or reverse dependence from the potential of the cathode π_k , according to the sign of the electrochemical potential of the substances deposited on the cathode.

3. A shift of the potentials of the semi-wave can easily be achieved in any arbitrarily chosen direction and to any set magnitude by means of the following two independent variable magnitudes: a) the anode potential π_a and b) the cathode potential π_k . The sign and the magnitude of these potentials are determined by the known Nernst equation and depend upon the nature and the concentration of the background of the electrolyte. Thus the shift of the potential is in under the control of the polarograph.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Гейровский. Полярографический метод, ОНТИ, Л. (1937).—2. И. М. Колытгоф и Дж. Дж. Лингейн. Полярографический метод, Успехи химии, 8, 11, 1652 (1939).—3. Т. А. Крюкова. Зав. лабор., 3, 273 (1938).—4. С. К. Чирков. Зав. лабор., 3, 453 (1941).—5. Я. П. Гохштейн и В. А. Покровский, ЖОХ, 8, 1465 (1938).

Поступило в Редакцию
31 января 1943 г.