

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ КАПАНИЯ НА ВЫСОТУ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЙ ВОЛНЫ

Б. А. Геллер

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР

В статье С. К. Чиркова, напечатанной в Журнале Общей Химии, т. 14, в. 9—10, стр. 904 (1944) имеется ряд положений, на которых следует остановиться, так как они вызывают серьезные возражения.

1. Чирков, исследуя зависимость высоты волны от числа капель в минуту, нашел, что опытные точки укладываются примерно на прямую линию. Ряд этих прямых, для разных концентраций свинца, пересекался в одной точке на продолжении (влево) оси абсцисс. Несложными рассуждениями Чирков нашел уравнение прямых $h = k(n + 30)$ и, заметив, что тангенс угла наклона прямых прямо пропорционален концентрации, вывел

$$c = \frac{h}{k(n + 30)} \quad (1)$$

Эта эмпирическая зависимость является весьма приблизительной и не соответствует действительной картине. Зависимость высоты волны, или диффузионного тока, легко получить из уравнения Ильковича, которое для постоянной концентрации можно представить в виде

$$i_d = k_0 m^{2/3} \cdot t^{1/3} \quad (2)$$

Подставим вместо m прямопропорциональную ему величину n , а вместо t равную ему величину $60/n$

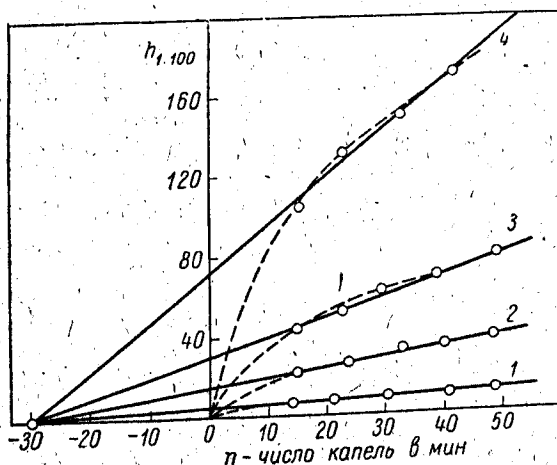
$$i_d = k_0 (k'n)^{2/3} \left(\frac{60}{n}\right)^{1/3}$$

Сгруппировав все постоянные величины в одну, получим

$$i_d = k'' \cdot n^{1/3} \quad (3)$$

Это уравнение, и по смыслу, и по виду, аналогично уравнению, выражающему зависимость диффузионного тока от высоты столба ртути [1]

$$i_d + k \cdot h^{1/3} \quad (4)$$



1—0.00036; 2—0.00125; 3—0.00250; 4—0.00625 н. Рб⁺⁺.

Уравнение 3 представляет параболу с вершиной в начале координат и, следовательно, кривые зависимости высоты волны от скорости капания должны иметь вид, изображенный на рисунке пунктиром. Чирков, работая при скоростях капания, при которых зависимость приблизительно прямолинейна, не получил начальной части параболы и пришел к неправильному графическому решению. Действительно, прямые не имеют физического смысла: при отсутствии капания (на оси ординат) высота волны имеет конечную величину.

2) Чирков нашел, что тангенсы углов наклона прямых для Cd^{++} и Pb^{++} совпадают и сделал вывод, что они (тангенсы) не зависят от природы восстанавливаемого иона. Тем самым утверждается равенство коэффициентов диффузии для всех ионов, так как для того, чтобы тангенсы углов наклона прямых для разных ионов совпали, должно иметь место

$$k = \frac{h_{\text{Cd}}}{n+30} = \frac{h_{\text{Pb}}}{n+30} = \frac{h_{\text{Zn}}}{n+30}$$

или $h_{\text{Cd}} = h_{\text{Pb}} = h_{\text{Zn}}$, что на основании уравнения Ильковича, равносильно $D_{\text{Cd}} = D_{\text{Pb}} = D_{\text{Zn}} = \dots$. Это утверждение совершенно не имеет теоретического основания и опровергается всей практикой полярографического анализа. В частности, для эквивалентных диффузионных токов Tl , Pb , Cd , Zn и J в 0.1 н. KCl при 25° Kolthoff и Lingane [1] дают отношение $1:0.715:0.650:0.625:0.715$. Совпадение эквивалентных токов Pb и Cd у Чиркова, по видимому, случайно.

3) Для измерения числа капель в минуту Чирков подсчитывает число осцилляций на некотором протяжении вольтамперной кривой, в области диффузионного тока. Между тем, известно, что скорость капания зависит от потенциала капельного электрода (о чем упоминает и Чирков в начале статьи). Поэтому такой расчет числа капель в минуту теоретически недопустим. Только при невысоких потенциалах и на небольшом отрезке вольт-амперной кривой, можно приближенно считать каплепадение постоянным. Для точных же вычислений следует определять частоту капель только при потенциале начала диффузионного тока.

4) Высоту волны Чирков измеряет по методу Borchardt и сотр. [2]. Мы считаем его вовсе не наиболее обоснованным. При таком измерении волн игнорируется наличие конденсаторного тока, что может привести к недоразумениям при количественном анализе. Этим же иногда объясняется нарушение прямопропорциональной зависимости диффузионного тока от концентрации. Наиболее обоснованным теоретически нужно считать метод измерения волн, предложенный Kolthoff и Lingane [1,3], и описанный в нашей работе совместно с А. М. Занько [4], заключающейся в графическом элиминировании конденсаторного тока.

5) Пользование „градуировочным“ коэффициентом (концентрация иона, отвечающая единице высоты волны), установленным при скорости капания 30 капель в минуту, для других скоростей капания теоретически неправильно, так как высота волны совершенно определенным образом зависит от числа капель в единицу времени (или от величины m и t в уравнении Ильковича) и, следовательно, не учитывать изменения этой величины нельзя.

Выводы

В работе представлены критические замечания к статье Чиркова [ЖОХ, 74, 904 (1944)].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] I. M. Kolthoff and J. J. Lingane. Polarography, New-York, 1941.—
- [2] G. T. Borchardt, V. W. Meloche and H. Adkins, J. Am. Soc., 59, 2171 (1937).—
- [3] J. M. Kolthoff and J. J. Lingane, Chem. Rev., 24, 1—94 (1939).—
- [4] А. М. Занько и Б. А. Геллер, ЖФХ, 15, 797 (1941).

Поступило в Редакцию
18 октября 1946 г.