

Причина изменения высоты полярографической волны определяемого катиона в зависимости от концентрации фона

(Институт по удобрениям и инсектофунгицидам)

Изменение высоты волны определяемого катиона на фоне одного и того же электролита, но разной концентрации было уже отмечено несколькими исследователями (1, 2, 3, 4). На рис. 1 изображены кривые зависимостей высоты волны от концентрации электролита, приведенные разными авторами. Большая высота волны определяемого катиона в разбавленном электролите по мере увеличения концентрации электролита уменьшается до известного предела, затем вновь начинает увеличиваться, достигает некоторой максимальной величины в 1—2 н. растворах и в одних случаях вновь падает при приближении концентраций фона к насыщенным, в других — продолжает еще некоторое время увеличиваться. Явление изменения высоты волны с концентрацией фона наблюдается в тех случаях, когда полярографирование ведется в отсутствие какого-либо поверхностно-активного вещества. Так как ввести такое поверхностно-активное вещество не всегда желательно потому, что оно иногда сильно изменяет форму волны определяемого иона, анализ приходится вести, довольно строго придерживаясь постоянства состава фона (т. е. природы электролита и его концентрации). Это создает излишние затруднения. Поэтому является необходимым выяснение причины этого явления.

Ни один из указанных выше исследователей не дает каких-либо объяснений этому явлению.

Работами Фрумкина, Брунса, Иофа и других исследователей (5, 6, 7) выяснено, в силу каких причин может появиться на полярографической кривой сила тока большая, чем диффузионный ток. Эти авторы нашли, что поверхность ртuti не остается спокойной, а движется с разной скоростью, увлекая за собой электролит. Это вызывает размешивание электролита и дополнительный принос восстанавливаемого вещества к катоду. В одной из наших работ (8) мы уже показали, что форма, направление и интенсивность движений могут быть очень разнообразными, в зависимости, главным образом, от падения потенциала в растворе.

В присутствии какого-либо поверхностно-активного вещества движения электролита замедляются или совсем прекращаются. При отсутствии движений электролита не имеет места и дополнительный принос вещества к катоду. Поэтому прирост высоты волны, происходящий за счет саморазмешивания электролита, должен быть связан с интенсивностью этих движений.

Для того чтобы установить связь между интенсивностью движений электролита и количеством вещества, дополнительно восста-

навливаемым на катод, нами была поставлена специальная работа (9). Средняя скорость движений электролита определялась с помощью фотографии. Для вычисления прироста волны $\Delta i = i_{\text{макс}} - i_{\text{дифф}}$ снималась полярограмма раствора, не содержащего какого-либо поверхностно-активного вещества, и вторая полярограмма того же раствора, к которому прибавлено 0,01—0,02% желатин или столярного клея.

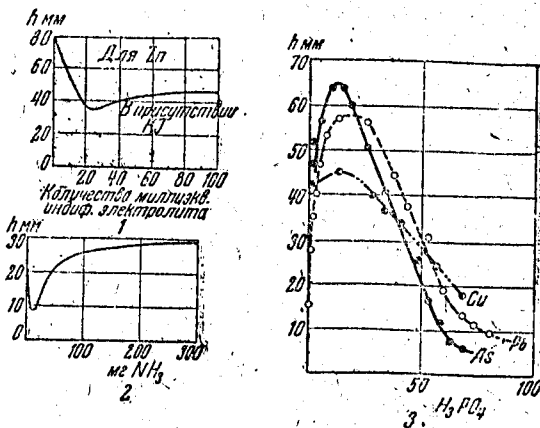


Рис. 1. Кривые изменений высоты волны восстанавливаемого катиона в зависимости от концентрации фона. 1 — по данным Гохштейна; 2 — по данным Ляликова и Усатенко; 3 — по данным Крюковой

В результате проделанной работы найдено, что прирост волны прямо пропорционален средней скорости движения электролита V , концентрации восстанавливаемого вещества C , его валентности n и подвижности катиона l_k .

Скорость движений электролита изменяется в зависимости от природы и концентрации восстанавливаемого вещества и от природы и концентрации фона. Если первые остаются постоянными, а меняется только концентрация фона, то последняя и определяет интенсивность движений. Для примера в табл. 1 приведены средние скорости движений электролита в растворах KCl , к которым добавлен Pb в концентрации 0,0005 М. Кислород был, по возможности, тщательно удален из раствора путем пропускания водорода.

На рис. 2 изображены в виде вектора средние скорости движений электролита и схематически — полярограммы свинца при соответствующих концентрациях фона.

В разбавленных растворах KCl , когда падение потенциала в растворе велико, при восстановлении свинца устанавливаются движения вниз. Эти движения резко останавливаются в тот момент, когда электрод достигает

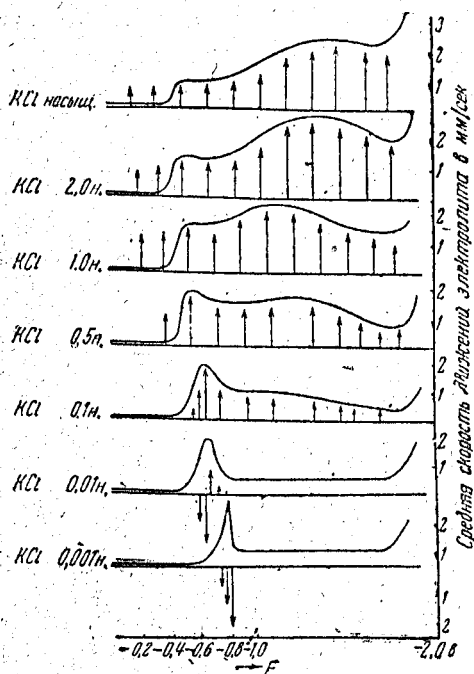


Рис. 2. Средние скорости движений электролита в растворах KCl, содержащих 0,005 М свинца. Схематически изображены также и полярограммы свинца в соответствующих растворах KCl

потенциала максимума электрокапиллярной кривой. При дальнейшем увеличении налагаемого напряжения никаких движений электролита не наблюдается вплоть до области потенциалов, при которых начинается восстанов-

ление катя (этих движений мы рассматривать не будем). По мере увеличения концентрации фона движения меняют направление и скорость. В 0,1 н. растворе KCl полной остановки движений уже не наблюдается. Происходит только изменение скорости.

Следует отметить, что в 1—4 н. растворах KCl скорость движений сильно увеличивается при потенциалах электрода отрицательнее —0,7 в. В 1—2 н. растворах скорость их, достигнув некоторой максимальной величины, несколько уменьшается при приближении к потенциалу восстановления катя, а в 4 н. остается практически без изменения в интервалах от —1,4 до потенциала восстановления катя.

Наличие движений электролита обуславливает дополнительный принос восстанавливаемого вещества к катоду. Поэтому высота волны определяемого катиона изменяется соответственно скорости этих движений.

Кривая изменения «высота волны — концентрация фона» будет иметь разный вид в зависимости от того, на каком участке поляризационной кривой происходит восстановление катиона. Рассмотрим изменение волны Pb, Cd и Mn. Первый из них восстанавливается при потенциалах, соответствующих анодной ветви электрокапиллярной кривой, второй приблизительно в области потенциалов максимума второй кривой, а третий при потенциалах, соответствующих катодной ветви. На рис. 3 изображены соответствующие кривые «высота волны — концентрация». Зависимость высоты волны свинца от скорости движений хлористого катя становится ясной из рис. 2. Кадмий при малых концентрациях KCl восстанавливается при спокойном электролите. Поэтому наблюдаемая сила тока как раз равна току

Таблица 1

Конц. KCl	π катода в	V мм/сек	Конц. KCl	π катода в	V мм/сек	Конц. KCl	π катода в	мм/сек
0,001 н.	—0,58	0	0,1 н.	—0,92	0,75	1,0	—1,26	1,99
0,001 н.	—0,78	1,26	0,1 н.	—1,10	0,75	1,0	—1,44	1,71
0,001 н.	—0,79	2,10	0,1 н.	—1,38	0,71	1,0	—1,62	1,40
0,001 н.	—0,82	0,77	0,1 н.	—1,56	0,57	1,0	—1,80	1,10
0,001 н.	—0,84	0	0,1 н.	—1,64	0,42	2,0 н.	—0,50	1,21
			0,1 н.	—1,82	0,26	2,0 н.	—0,68	1,04
			0,1 н.	—1,90	0,17	2,0 н.	—0,86	1,21
0,001 н.	—1,80	0	0,5 н.	—0,55	1,67	2,0 н.	—1,04	1,86
0,01 н.	—0,59	0	0,5 н.	—0,74	1,30	2,0 н.	—1,22	2,50
0,01 н.	—0,61	0,91	0,5 н.	—0,92	1,30	2,0 н.	—1,40	2,63
0,01 н.	—0,64	1,90	0,5 н.	—1,10	1,32	2,0 н.	—1,58	2,50
0,01 н.	—0,68	0,84	0,5 н.	—1,38	1,39	2,0 н.	—1,76	2,22
0,01 н.	—0,73	0,21	0,5 н.	—1,56	1,14	2,0 н.	—1,94	1,87
0,01 н.	—0,77	0,07	0,5 н.	—1,64	0,88	4,0 н.	—0,50	0,77
0,01 н.	—0,84	0	0,5 н.	—1,82	0,61	4,0 н.	—0,68	0,77
0,01 н.	—1,80	0	0,5 н.	—1,90	0,53	4,0 н.	—0,86	0,87
0,1 н.	—0,56	0,23	1,0 н.	—0,54	1,40	4,0 н.	—1,04	1,18
0,1 н.	—0,65	1,88	1,0 н.	—0,72	1,36	4,0 н.	—1,22	1,77
0,1 н.	—0,74	0,85	1,0 н.	—0,90	1,80	4,0 н.	—1,40	2,03
	—	—	1,0 н.	—1,08	2,02	4,0 н.	—1,58	1,95

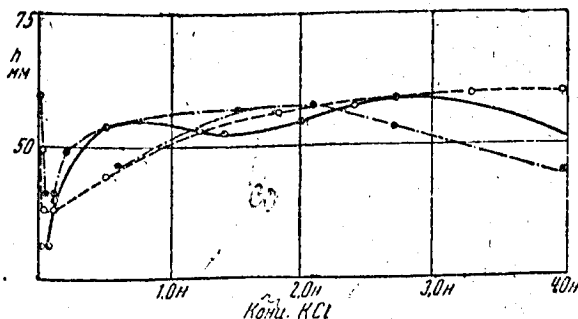


Рис. 3. Кривые изменения высоты волны Pb, Cd и Mn на фоне KCl разной концентрации, прерывающаяся линия — Pb, сплошная линия Cd, пунктирная Mn.

диффузионному. В 0,1 н. и более концентрированных растворах восстановление сопровождается движением электролита. Сила тока увеличивается. Кадмий восстанавливается при таких потенциалах, при которых скорость движений наибольшая, в 2,7—3 н. растворах. Поэтому и наибольшая высота волны кадмия наблюдается именно в этих растворах.

Марганец на фоне разбавленного KCl вызывает при восстановлении некоторое движение вверх. Затем восстановление Mn идет при неподвижном электролите. В более концентрированных растворах электролит начинает двигаться. Марганец восстанавливается при таком потенциале, при котором скорость движений электролита все возрастает при увеличении концентрации фона.

Соответственно этому объясняются и приведенные указанными авторами кривые изменений «высота волны — концентрация», изображенные на рис. 1.

В результате ряда наблюдений над восстановлением ионов Fe^{+++} , Cd, Pb, Cr, Cu, Mn, Co, Th и соответствующим движением электролита найдено, что в 1 н. и более концентрированных растворах скорость движения электролита не зависит от природы и, в довольно широких пределах, от концентрации восстанавливаемого иона, а зависит только от концентрации и природы фона. В пределах одного какого-либо фона

$$\frac{\Delta i}{V \cdot C \cdot n \cdot l_k} = K,$$

где Δi — прирост силы тока, происходящий за счет движений электролита, V — средняя скорость движений, n — валентность восстанавливаемого иона, C — его концентрация, а l_k — его подвижность. Если силу тока выразить в микроамперах и отнести к массе ртути, вытекающей из капилляра ($\text{м}^2/\text{с}^2/\text{г}$), скорость в мм/сек, а C — в миллимолях на литр, то константа численно равна 0,0163.

Знание этой постоянной дает возможность довольно просто, не прибегая к построению калибровочной кривой, вычислить в растворе концентрацию какого-либо катиона на фоне концентрированного электролита, так как C при прочих равных условиях пропорционально Δi . Для этого снимают одну полярограмму раствора при условии движущегося элек-

тролита (т. е. в отсутствии поверхностно-активных веществ) и вторую полярограмму того же раствора после прибавления к нему 0,1—0,2 мл 1% раствора желатини или клея. Разница между высотами волн даст Δi . Если подвижность катиона и его валентность известны, то простой расчет дает искомую концентрацию; следует только подобрать скорость, соответствующую данному потенциалу, при котором производится измерение высоты волны.

В настоящее время это проверено на фоне KCl. В табл. 2 приведены результаты количественных определений нескольких катионов, полученных путем расчета из величины $K = 0,0163$, не прибегая к построению калибровочной кривой.

Таблица 2

Опред. катион	ε в	V мм/сек	h	Δi микроам-пер	C в миллимолях на литр		Ошибка в %
					введено	найдено	
Pb	—0,50	0,77	2	1,51	1,10	1,02	—7,3
Pb	—0,50	0,77	2	1,10	0,70	0,67	—4,3
Fe ⁺⁺⁺	—0,18	0,77	1	1,12	1,50	1,47	—2,0
Cr ⁺⁺⁺	—1,76	1,95	3	5,32	1,25	1,24	—1,0
Cr ⁺⁺⁺	—1,76	1,95	3	2,85	0,63	0,66	+4,7
Co	—1,58	1,95	2	1,73	0,64	0,63	—1,6
Co	—1,58	1,95	2	1,45	0,52	0,53	+2,0
Mn	—1,58	1,95	2	5,40	2,02	1,95	—3,5
Mn	—1,58	1,95	2	1,51	0,53	0,54	+1,9
Th	—1,58	1,95	4	1,51	0,50	0,52	+4,0

Таблица 3

Опред. катион	Миллимолей в литре		Ошибка в %
	введено	найдено	
Pb } смесь	0,50	0,50	0
Cd } смесь	0,50	0,51	+2,0
Mn } смесь	0,53	0,54	+1,9
Pb } смесь	0,25	0,27	+8,0
Co } смесь	1,92	1,95	+1,5
Fe } смесь	1,00	0,92	—8,0
Cd } смесь	0,30	0,31	+3,3
Th } смесь	3,00	3,35	+11,5

Результаты, полученные этим способом, несколько менее точны, чем получаемые путем расчета по калибровочной кривой, но они не уступают по точности данным, получаемым по методу так называемых добавок. Описанным выше способом можно определять катионы, находящиеся в смеси друг с другом. В табл. 3 приведены ориентировочные опыты анализа таких смесей. Так же, как и в первом случае, снимается одна кривая раствора, насыщенного хлористым калием, и вторая полярограмма того же раствора после прибавле-

ния в него 0,1—0,2 мл 1% раствора желатин или столярного клея.

Для расчета концентрации необходимо знание средней скорости движений электролита при том потенциале, при котором производится измерение высоты волны. Для того чтобы ее определить, снимают полярограмму раствора 0,0005 М концентрации Pb на фоне концентрированного раствора KCl и вторую — в присутствии клея; зная C и постоянную K , вычисляют скорости на всем протяжении поляризационной кривой. Полученными данными можно пользоваться при определении других ионов.

С помощью постоянной K можно вычислить порядок величины подвижности катиона и определить n . Последнее особенно важно в том случае, когда надо установить, идет ли настоящее ступенчатое восстановление или просто какая-либо неправильность электродного процесса. Например, если сравнить высоты волн кислорода на фоне KCl разной концентрации, то соотношение высот волн 1 и 2-й только в одном случае равно 1:1. Во всех остальных случаях соотношение меняется от 7,8 до 0,56. Происходит это потому, что первая волна кислорода образуется в области потенциалов, где скорость уменьшается с концентрацией KCl, а вторая в той, где скорость увеличивается. Если учесть V , C , I_k и Δi , то число n остается постоянным.

Выводы

1. Движения электролита, возникающие возле капли ртути, обуславливают дополнительный принос восстанавливаемого вещества к катоду. Получается некоторый прирост высоты волны, пропорциональный, при прочих равных условиях, средней скорости движений электролита.

2. Прирост высоты волны Δi пропорционален средней скорости движений электролита, концентрации восстанавливаемого вещества, валентности катиона и его подвижности. Если концентрация и природа восстанавливаемого

вещества не меняются, то средняя скорость движений электролита зависит только от концентрации фона. Если концентрация фона велика, выше 1 н., то природа и концентрация восстанавливаемого вещества не влияют на скорость движения, и последняя определяется только концентрацией фона.

3. Изменения общей высоты волны восстанавливаемого катиона на фоне какого-либо электролита разной концентрации в основном определяются скоростью околокатодных движений электролита.

4. Можно определять концентрацию какого-либо катиона на фоне концентрированного электролита, например KCl, не прибегая к построению калибровочной кривой, если средняя скорость движений электролита, валентность и подвижность восстанавливаемого катиона и постоянная $K = 0,0163$ известны.

Точность определения по этому способу получается обычная для полярографического анализа.

Литература

1. Я. П. Гохштейн, Журнал общей химии, 7, 789, 2486, 1937; 8, 1465, 1938.
2. А. М. Дымов, Т. Д. Кубышкина и Н. С. Поликтова, Заводская лаборатория, VI, 2, 147, 1937.
3. Т. А. Крюкова, Заводская лаборатория, VI, 11, 1385, 1937.
4. Ю. С. Ляликов и Ю. И. Усатенко, Заводская лаборатория, VII, 10, 1100, 1938.
5. A. Frumkin и B. Bruns, Acta physicochim. USSR, 1, 232, 1934.
6. З. Иофа и А. Фрумкин, Доклады Академии наук СССР, 20, 293, 1938.
7. B. Bruns, A. Frumkin, S. Iofa, L. Vanjukova, S. Zolotarevskaja, Acta physicochimica USSR, 9, 359, 1938. Журнал физической химии, 13, 6, 786, 1939.
8. Т. А. Крюкова и В. Н. Кабанов, Журнал физической химии, 13, 10, 1454, 1939.
9. Т. А. Крюкова, Журнал физической химии (в печати).

Ю. Ю. Лурье и Э. М. Таль

Применение фотоколориметра в объемном анализе

(Государственный институт цветных металлов)

Использование фотоэлемента в колориметрии получило в настоящее время уже достаточно широкое распространение.

Фотоэлемент — прибор более чувствительный, чем человеческий глаз; различия в интенсивности окрасок он отмечает объективно, не уставая во время работы.

Вытеснение обычной колориметрии из аналитической практики фотоколориметрией вопрос лишь времени, связанный с усовершенствованием и удешевлением применяемых приборов.

Не следует, однако, думать, что область колориметрии исчерпывается применением фотоэлемента в аналитической химии.

«Невооруженному глазу» в современных научных исследованиях оставляется все меньшее и меньшее поле деятельности.

Объемный анализ сводится к определению конца химической реакции между двумя реагентами (эквивалентной точки), которая обычно отмечается изменением окраски раствора, появлением или исчезновением в нем муты.

Наблюдения эти делаются на-глаз, и точ-