

Влияние природы и концентрации фона на потенциал полярографической полуволны

(Свердловский областной научно-исследовательский гигиенический институт)

В полярографическом методе анализа существенное значение имеют кривые силы тока — напряжение (полярограммы), получающиеся в процессе восстановления на ртутном капельном катоде катионов при пропускании через раствор электрического тока непрерывно увеличивающегося напряжения.

Природа исследуемого катиона определяется по расположению на полярограмме так называемой полярографической волны. Расположение на полярограмме полярографической волны определяется по точке, через которую проходит касательная под углом в 45° к координатным осям, или по геометрической точке симметрии полярографической волны. Последняя точка характеризует половину диффузионного тока или потенциал полярографической полуволны. Второй способ определения положения на диаграмме полярографической волны является наиболее удобным, поэтому он получил наибольшее распространение.

Количество исследуемого катиона определяется по высоте полярографической волны.

Таким образом в основе полярографического метода анализа лежат два свойства полярографической волны: 1) высота волны и 2) потенциал полуволны. Поэтому оба эти свойства полярографической волны для аналитических целей должны удовлетворять следующим основным требованиям:

1. Высота полярографической волны должна находиться в прямой (пропорциональной) зависимости только от концентрации исследуемого катиона.

2. Потенциал полуволны должен зависеть только от природы исследуемого катиона.

Однако опыт показывает, что указанные выше два основных свойства полярографической волны далеко не всегда отвечают этим двум требованиям. Известно, что высота волны находится в зависимости не только от концентрации исследуемого катиона, но еще и от скорости капания ртуты, природы и концентрации фона, появления на кривых полярографического максимума и др., а потенциал полуволны зависит не только от природы исследуемого катиона, но также в значительной степени еще и от природы и концентрации фона. Таким образом высота и потенциал полярографической волны не являются специфическими функциями только природы и кон-

центрации отдельных определяемых катионов. Эти два свойства полярографической волны отражают также и свойства той среды, которая окружает данный катод. Такая сложная зависимость высоты волны и потенциала полуволны от среды вносит в практическую работу очень большие неудобства.

Для изучения влияния побочных факторов на основные свойства полярографической волны, а также для изучения условий устранения влияния их мы пошли по пути исследования свойств ртутных анода и катода и влияния их на полярографическую волну. Цель исследования — устранить влияние всех побочных факторов на основные свойства полярографической волны или найти способ количественного учета этих влияний. Для облегчения решения поставленной задачи мы расчленили исследование на две части. В первой части исследовались свойства ртутного анода, а во второй — свойства ртутного катода. В настоящей статье мы даем результаты только первой части исследования.

Свойства ртутного анода

При электролизе раствора с помощью ртутного капельного катода (микроэлектрода) и ртутного анода (макроэлектрода) величину приложенной электродвижущей или поляризующей силы можно определить по формуле

$$E = \pi_a - \pi_k, \quad (1)$$

где E — электродвижущая (поляризующая) сила, выраженная в вольтах; π_a — потенциал анода и π_k — потенциал катода.

В процессе электролиза величина E непрерывно увеличивается. Потенциал анода π_a в процессе электролиза остается величиной постоянной, потенциал катода π_k , выраженный в виде потенциала полуволны, представляет собою величину, характеризующую электрохимические свойства восстанавливаемого катиона.

На следующем примере выясняется зависимость между составом электролита и потенциалом анода. Допустим, что полярографируемый раствор содержит какое-то количество исследуемого катиона в форме хлорида. В качестве фона применяется хлористый калий.

В этом растворе имеется, следовательно, только один анион Cl^- и два катиона: калий и какой-то исследуемый, более электроположительный, чем калий. В процессе электролиза раствора катионы будут воздействовать на катод, а ион хлора — на анод. В таком растворе потенциал анода определяется по схеме $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot n\text{Cl}^-$.

Следовательно, анод в данном случае будет представлять собою каломельный электрод, потенциал которого будет зависеть от концентрации ионов хлора. Потенциал этот при 18° приведен в табл. 1.

Таблица 1

Концентрация KCl	Потенциал электрода в в
0,1 н.	+0,338
1 н.	+0,286
3,5 н.	+0,255
Насыщенн.	+0,250

Из табл. 1 видно, что потенциал каломельного электрода уменьшается при увеличении концентрации ионов хлора.

Из этого простого примера видно, что потенциал ртутного анода должен зависеть от концентрации анионов, находящихся в полярографическом растворе.

Потенциал, возникающий между металлом и раствором, находится, как известно, в зависимости не только от концентрации ионов этого металла, но еще и от природы тех анионов, с которыми катионы данного металла в растворе встречаются и взаимодействуют. Так например, потенциал, возникающий между металлической ртутью и раствором, по данным Оствальда и Лютера находится в зависимости от природы анионов, вступающих во взаимодействие с катионом ртути. Потенциал ртутных полуэлементов при 25° в 0,1 н. растворах по сводке Оствальда и Лютера приведен в табл. 2.

Таблица 2

Полуэлемент	Потенциал в в
$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot 0,1\text{н. KCl}$. .	+0,336
$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4 \cdot 0,1\text{н. H}_2\text{SO}_4$. .	+0,685
$\text{Hg}/\text{HgO} \cdot 0,1\text{н. NaOH}$. .	+0,165

Как видно из табл. 2, разница между потенциалами ртути в различных растворах может достигать очень большой величины.

В обычной схеме полярографирования ртутный анод соприкасается непосредственно с полярографируемым раствором. В практических условиях приходится иметь дело с растворами самого разнообразного состава. Поэтому потенциал ртутного анода в практических условиях должен варьировать в очень широких пределах в соответствии с составом раствора (природой фона) и его концентрацией. Такое свойство анода обязывает проводить полярографирование в строго определенных, стандартных условиях, для чего при каждом

определении должны в точности воспроизводиться как состав исследуемого раствора, так и концентрация фона. Это условие для практического применения является тяжелым.

Зависимость между потенциалом анода и потенциалом полувольты

В процессе электролиза состав электролита остается практически неизменным. Поэтому потенциал анода при электролизе раствора постоянного состава должен быть также постоянной величиной.

Потенциал катода, выраженный в виде потенциала полувольты, является величиной, характеризующей природу данного катиона. Поэтому, на основании свойств потенциалов катода и анода, уравнение (1) можно будет представить в следующем виде:

$$\pi_k = \pi_a - E = \text{const.} \quad (2)$$

Из этого уравнения видно, что при электролизе раствора постоянного состава величина приложенной электродвижущей силы пропорциональна потенциалу полувольты восстанавливаемого катиона, т. е.

$$E = K\pi_k, \quad (3)$$

где K — фактор пропорциональности.

Подставляя значение величины E в уравнение (2), получим следующую зависимость между потенциалом анода и потенциалом полувольты:

$$\pi_k (1 + K) = \pi_a. \quad (4)$$

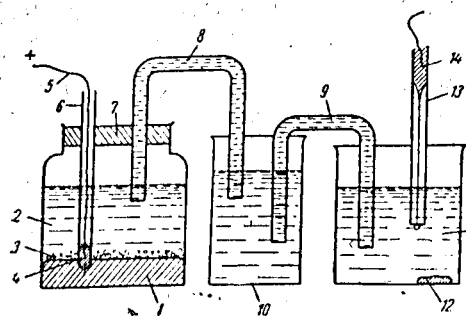
Из уравнения (4) видно, что потенциал полярографической полувольты находится в прямой зависимости от потенциала анода. Но потенциал анода есть функция состава того раствора, с которым соприкасается ртутный анод. Поэтому и потенциал полярографической полувольты есть также функция состава раствора (или его природы) и концентрации фона.

Внешний анод

Таким образом в обычной полярографической схеме невозможно выполнить второе основное условие, требующее независимости потенциала полувольты восстанавливаемого катиона от состава полярографируемого раствора. Это условие может быть выполнено только при изменении обычной схемы полярографирования. В новой схеме ртутный анод должен быть, очевидно, как-то изолирован от воздействия на него полярографируемого раствора. Решение этой задачи напрашивается само собой. Для изолирования анода от полярографируемого раствора анод должен быть из него вынесен. Осуществить практически это очень легко следующим образом.

В качестве анода можно взять любой полуэлемент. Удобнее всего для этой цели использовать насыщенный каломельный электрод, который соединяют с полярографируемым раствором при помощи солевого агар-агарового мостика.

Употребляемая нами схема изображена на рисунке. Каломельный электрод изготовлен из стеклянной широкогорлой банки, имеющей диаметр около 40 мм и высоту около 50 мм.



1 — ртуть, 2 — насыщенный раствор KCl, 3 — кристаллы KCl, 4 — ртуть, 5 — медная проволока, 6 — стеклянная трубка, 7 — резиновая пробка, 8 и 9 — сифоны, наполненные агар-агаром в насыщенном KCl, 10 — насыщенный раствор KCl, 11 — полярографируемый раствор, 12 — ртуть из капельного катода, 13 — капельный катод, 14 — ртуть

Электрод закрывается сверху резиновой пробкой, имеющей два отверстия. Через одно отверстие проходит стеклянная трубка с впаиной платиновой проволокой (контактом), а через второе — стеклянная дважды изогнутая трубка, заполненная расплавленным агар-агаром в насыщенном растворе хлористого калия. Электрод заполняют ртутью, в которую погружают платиновый контакт. Поверх ртути наливают насыщенный раствор хлористого калия с небольшим количеством кристаллического KCl. Конiec агар-агарового сифончика должен быть погружен в раствор хлористого калия. Для вливания в электрод раствора хлористого калия в резиновой пробке следует просверлить третье отверстие, которое после заполнения электрода следует закрыть пробкой. Соединение каломельного электрода с полярографируемым раствором производится так, как указано на рисунке. Во время полярографирования необходимо следить за тем, чтобы конiec агар-агарового сифона, погруженный в исследуемый раствор, не соприкасался с той ртутью, которая собирается на дне стаканчика из ртутного капилляра.

В этой схеме анод совершенно изолирован от испытуемого раствора, поэтому потенциал его остается величиной постоянной, независимой от состава исследуемого раствора или от природы и концентрации фона. В этой схеме потенциал полувольты восстанавливаемого катиона должен зависеть, по уравнению (4), только от величины K , которая является функцией физико-химических свойств (или природы) восстанавливаемого катиона. Таким

образом второе основное условие полярографического анализа, требующее независимости потенциала полувольты, в этой схеме может быть выполнено полностью.

Анод, вынесенный по нашей схеме из сферы влияния исследуемого раствора, мы называем «внешним анодом» в отличие от «внутреннего анода», который в обычной схеме находится внутри исследуемого раствора и непосредственно с ним соприкасается.

Для иллюстрации влияния внешнего и внутреннего анодов на потенциал полувольты восстанавливаемых катионов приводим результаты экспериментальных определений потенциалов полувольты катионов свинца и цинка.

Таблица 3

Концентрация Ci' в г/л	Потенциал полувольты с анодом	
	внешним	внутренним
0,02	-1,18	-1,25
2,5	-1,17	-1,13
10,0	-1,17	-1,04

В табл. 3 показаны потенциалы полувольты катиона цинка в зависимости от концентрации фона, в качестве которого был использован хлористый калий. Из табл. 3 ясно видно, что при употреблении внутреннего анода потенциал полувольты катиона цинка находится в зависимости от концентрации Ci' , а при употреблении внешнего анода потенциал полувольты цинка остается величиной постоянной, независимой от концентрации фона.

Из табл. 1 видно, что с увеличением концентрации ионов хлора потенциал ртутного анода уменьшается. Потенциал внутреннего анода связан с потенциалом полувольты уравнением (4), в котором коэффициент K для каждого катиона является постоянной величиной. Из этого уравнения видно, что с увеличением потенциала внутреннего анода абсолютная величина потенциала полувольты данного катиона должна также увеличиваться. Данные табл. 3 такую зависимость полностью подтверждают.

В табл. 4 показано изменение потенциала полувольты катиона свинца (концентрация Pb в растворе — 0,0013 г-экв/л) в зависимости от природы фона как при внешнем, так и при внутреннем аноде. По степени влияния фона на потенциал полувольты катиона свинца аноды можно разделить на две группы. К первой

Таблица 4

№ опыта	Состав фона	Потенциал полувольты с анодом	
		внешним	внутренним
1	0,5% HCl + 0,025% метилрот	-0,45	-0,48
2	0,5% HCl + 0,5% KNO_3 + 0,025% метилрот	-0,45	-0,49
3	0,5% HCl + 0,5% $KClO_3$ + 0,025%	-0,45	-0,48
4	0,5% HCl + 0,5% NH_4CNS + 0,025%	-0,45	-0,35
5	0,5% CH_3COONa + 0,025% метилрот	-0,46	-0,58
6	0,5% лимоннокислого натрия + 0,025% метилрот	-0,52	-0,70
7	0,5% HCl + 0,5% лимоннокислого натрия + 0,025% метилрот	-0,52	-0,62

группе можно отнести такие анионы, с которыми свинец находится в простой ионной (гетерополярной) связи: ионы хлора, нитрат, хлорат, роданид и ацетат ионы. Ко второй группе можно отнести анионы, с которыми свинец образует комплексные или какого-либо другого типа соединения.

При электролизе раствора с внутренним анодом потенциал полуволны находится в зависимости от природы фона. При электролизе с внешним анодом потенциал полуволны находится в зависимости только от природы связи катиона с анионом (или с другим соединением), а внутри одной группы соединений потенциал полуволны катиона при внешнем аноде не зависит от природы аниона или фона. Так например, для первой группы соединений потенциал полуволны катиона свинца с внешним анодом остается величиной постоянной, равной $-0,45$, а с внутренним анодом потенциал полуволны колеблется от $-0,35$ до $-0,58$.

Для второй группы соединений, с которыми свинец образует комплексные соединения, потенциал полуволны найден $-0,52$. В этой группе соединений потенциал полуволны катиона свинца при электролизе с внешним анодом не зависит от концентрации сопутствующих ионов, а при электролизе с внутренним анодом зависит от природы и концентрации сопутствующих ионов.

Причина смещения потенциала полуволны

По теории Нернста потенциал, возникающий между раствором и металлом, определяется известным уравнением Нернста

$$E = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{P}{K\gamma C}, \quad (5)$$

где P — электролитическая упругость растворения металла, которая для каждого металла является постоянной величиной, γ — коэффициент активности ионов данного металла, C — концентрация их, K — коэффициент пропорциональности, связывающий концентрацию ионов с их осмотическим давлением.

Из уравнения (5) видно, что с увеличением концентрации в растворе ионов данного металла потенциал металла становится более положительным.

В табл. 1 потенциал каломельного электрода показан в зависимости от концентрации хлористого калия. Но хлористый калий в этой системе оказывает влияние по закону действующих масс на растворимость Hg_2Cl_2 или на концентрацию ионов Hg^+ . С повышением концентрации хлористого калия концентрация ионов ртути понижается, что влечет за собой понижение скачка потенциала между раствором и ртутью или потенциала каломельного электрода.

В табл. 4 в первых трех опытах концентрация ионов хлора была одинаковой. Другие сопутствующие анионы (NO_3^- и ClO_3^-) со свинцом образуют хорошо растворимые соли, поэтому эти анионы не оказывают влияния на концентрацию ионов одновалентной ртути, а следовательно, и на потенциал ртутного

анода. Во всех этих трех опытах потенциал внутреннего анода находился в зависимости только от концентрации ионов одновалентной ртути. Вследствие равенства концентрации ионов хлора (а также ионов одновалентной ртути) потенциал внутреннего анода во всех трех опытах был одинаковый, а вместе с ним по уравнению (4) должна быть одинаковой и абсолютная величина потенциала полуволны катиона свинца.

В следующем опыте в испытуемом растворе находились, кроме ионов хлора, еще ионы CNS^- . Известно, что молярная растворимость роданистой закиси ртути приблизительно в десять раз меньше растворимости однохлористой ртути. Поэтому в этом опыте концентрация ионов Hg^+ должна быть меньше, чем в предыдущих. С уменьшением концентрации ионов ртути уменьшился потенциал внутреннего анода, а вместе с ним и абсолютная величина потенциала полуволны иона свинца.

В опыте № 5, в противоположность предыдущим, почти не содержится ионов хлора. Одновалентная ртуть с ацетат-анионом образует хорошо растворимую соль. Следовательно, в этом опыте в растворе не было таких анионов, которые могли бы образовывать с ионами ртути плохо растворимые соединения и таким образом снизить концентрацию Hg^+ . В этом опыте концентрация ионов Hg^+ была, следовательно, выше, чем в предыдущих опытах. Этим и объясняется увеличение абсолютной величины потенциала полуволны свинца.

В опытах № 6 и 7 выявилась особенно наглядно зависимость потенциала полуволны от концентрации тех анионов, которые с ионом одновалентной ртути способны образовывать плохо растворимые соединения. В этих опытах ион Hg^+ с цитрат-анионом образует более растворимые соединения, чем с ионом хлора. Поэтому добавление (в опыте № 7) соляной кислоты снижает концентрацию ионов ртути, а вместе с нею и потенциал внутреннего анода и потенциал полуволны катиона свинца.

Для иллюстрации влияния концентрации ионов одновалентной ртути (вероятно, правильнее будет считать влияние не концентрации, а активности ионов ртути) на потенциал полуволны восстанавливаемого катиона в табл. 5 приводим результаты экспериментального определения потенциала полуволны катиона свинца в присутствии аниона азотной кислоты и переменного количества ионов одновалентной ртути. Состав исходного раствора был следующий: $0,08\%$ $Pb(NO_3)_2$ + $+1,5\%$ KNO_3 + $0,05\%$ метилрот и 1 капля HNO_3 на 16 мл раствора.

Из табл. 5 видно, что при электролизе раствора с внутренним анодом абсолютная величина потенциала полуволны свинца увеличивается вместе с увеличением концентрации ионов Hg^+ . Наоборот, при электролизе с внешним анодом потенциал полуволны свинца не зависит от концентрации ионов Hg^+ . Таким образом данные табл. 5 подтверждают приведенные выше соображения о причине влияния природы и концентрации фона

Таблица 5

К исходному раствору прибавлено количество капель 1% $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	Потенциал полувольтны с анодом	
	внешним	внутренним
0	—0,48	—0,72
1	—0,48	—0,82
2	—0,48	—0,85
3	—0,48	—0,85

Примечание. У полярографа, на котором мы работали, оказался неисправным вольтметр, показывающий напряжение на концах проволоки потенциометра. Этим объясняется расхождение между потенциалом свинца в табл. 4 и 5 для внешнего анода.

на потенциал полувольтны восстанавливаемого катиона.

Резюмируя все изложенное выше, можно сказать, что при электролизе раствора с внутренним анодом потенциал ртутного анода находится в зависимости согласно теории Нернста от концентрации в растворе ионов одновалентной ртути, а так как концентрация последних зависит от природы и концентрации тех анонов, которые находятся в исследуемом растворе, то и потенциал ртутного внутреннего анода должен зависеть также от природы и концентрации находящихся в растворе веществ.

Потенциалы полувольтны восстанавливаемых катионов находятся по уравнению (4) в прямой зависимости от потенциала внутреннего анода. Поэтому при электролизе с внутренним анодом потенциал полувольтны восстанавливаемого катиона находится в зависимости от концентрации в растворе ионов одновалентной ртути. Природа и концентрация фона на потенциал полувольтны оказывают только косвенное влияние путем воздействия на концентрацию ионов ртути.

Итак, при употреблении в полярографическом анализе внутреннего анода невозможно выполнить второе основное условие полярографического метода, требующее независимости потенциала полувольтны восстанавливаемого

катиона от природы и концентрации фона. Это условие полностью может быть выполнено только путем вынесения ртутного анода за пределы воздействия на него исследуемого раствора по приведенной схеме.

Выводы

1. В практическом полярографическом анализе свойства полярограмм должны удовлетворять следующим двум основным условиям: а) высота полярографической волны должна находиться в прямой (пропорциональной) зависимости только от концентрации исследуемого катиона; б) потенциал полувольтны должен зависеть только от природы исследуемого катиона.

В действительности, при электролизе с внутренним ртутным анодом потенциал полувольтны восстанавливаемого катиона находится в зависимости как от природы, так и от концентрации находящихся в растворе анонов (фона).

2. Нашими исследованиями установлено, что потенциал полувольтны восстанавливаемого катиона находится в зависимости от концентрации в растворе ионов одновалентной ртути. Концентрация Hg^+ зависит в свою очередь от природы и концентрации тех анонов, с которыми ион ртути способен образовывать трудно растворимые соединения. Поэтому природа и концентрация фона оказывают на потенциал полувольтны только косвенное влияние путем воздействия на концентрацию ионов одновалентной ртути.

3. При употреблении в полярографическом анализе внутреннего ртутного анода невозможно выполнить второе основное условие полярографического метода, требующего независимости потенциала полувольтны восстанавливаемого катиона от природы и концентрации фона. Это условие полностью выполнимо только путем вынесения ртутного анода за пределы воздействия на него исследуемого раствора.