

А. М. ЗАНЬКО, Б. А. ГЕЛЛЕР и Ф. А. МАНУСОВА

Расчетный полярографический анализ

(Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского Акад. Наук УССР)

Уравнение предельного тока, выведенное первоначально Ильковичем (1, 2),

$$I_d = 0,63 \cdot n \cdot F \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \quad (1)$$

подтвердилось впоследствии целым рядом авторов (3, 4, 5, 6) и проверено экспериментально (7, 8). Было бы поэтому естественно ожидать, что уравнение (1) будет применяться непосредственно для расчета концентрации. Препятствие к этому заключается в том, что величина коэффициента диффузии для ионов в условиях полярографического раствора, вообще говоря, точно неизвестна. Имеется еще путь вычисления коэффициента диффузии по уравнению Нернста

$$D = \frac{v \cdot RT}{nFz}, \quad (2)$$

где v — эквивалентная электропроводность иона при бесконечном разбавлении. Однако экспериментальная проверка уравнения Ильковича (1, 2, 7, 8) показала, что такими теоретическими коэффициентами диффузии можно пользоваться только в качестве первого приближения. Многочисленные исследования указывают на то, что присутствие посторонних электролитов так или иначе изменяет подвижность ионов, чего не учитывает уравнение (2). В другой нашей работе показано на примере кадмия и таллия, что коэффициенты диффузии различны в зависимости от природы и концентрации электролита.

Работа С. П. Шайкинда (9) лишней раз подтверждает правильность наших выводов. Особенно мало пригодны будут рассчитанные коэффициенты для растворов, в которых имеет место комплексобразование, а такие случаи особенно часты в полярографической практике. Уже в присутствии КСl в растворе Линдгейн и Кольтоф (8) объясняют увеличенные опытные коэффициенты солевым эффектом — образованием $(CdCl)^+$ -ионов, имеющих большую подвижность вследствие меньшей гидратации. Равным образом уравнение Нернста не учитывает изменения вязкости, что имеет не менее важное значение, чем междоионные силы (10).

Мы считаем наиболее правильным пользоваться эффективным коэффициентом диффузии, определенным из опытных диффузионных токов расчетом по уравнению

$$D = \left(\frac{I_d}{0,627 \cdot n \cdot F \cdot C \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}} \right)^2 \quad (3)$$

Естественно, что D будет постоянной величиной в том случае, когда I_d будет прямо пропорционально C . Прохождение калибровочной прямой через начало координат является необходимым условием для проведения расчетного анализа. Для этого в первую очередь должен быть подобран соответствующий капилляр. Как показал Маас (7) и было под-

тверждено нами (не опубликовано), для кадмия прямая пропорциональность соблюдается при скоростях капания 1 капля в 3—6 сек.

Для упрощения расчетов можно объединить D вместе с другими постоянными в одну константу и написать уравнение Ильковича в таком виде

$$I_d = K' \cdot C \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \quad (4)$$

или

$$C = \frac{I_d}{K' \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}}, \quad (5)$$

где C — концентрация в молях на мл,

I_d — диффузионный ток в амперах,

m — количество ртути, вытекающей из капилляра в г/сек,

t — время образования одной капли в сек.

Следовательно, зная константу, можно определить концентрацию C в любой лаборатории, не прибегая к построению калибровочной кривой, методом сравнения и добавок. Следует помнить только, что K' относится к данному составу раствора (или к области концентрации электролита), температуре, режиму работы капилляра (6 сек. $> t > 3$ сек.) и интервалу концентрации исследуемого вещества, в котором соблюдается прямая пропорциональность I_d и C .

Так как высоты диффузионных токов обычно измеряются на полярограмме в миллиметрах, то для вычисления концентрации их нужно перевести в амперы. Для этого прежде всего нужно быть уверенным в правильности показаний гальванометра. Так как вопрос этот первостепенной важности, опишем здесь метод калировки гальванометра. Собирают схему, показанную на рис. 1, пользуясь надежными (лучше всего эталонными) магазинами сопротивлений R_1 и R_3 и элементом Вестона E . Сопротивление R_2 подбирается таким образом, чтобы отклонение гальванометра уместилось на шкале. Чувствительность гальванометра выразится тогда формулой

$$G = \frac{E \cdot R_2}{R_1 (R_2 + R_3 + R_G) h} \text{ а/мм,}$$

где E — напряжение элемента Вестона при температуре опыта в в,

h — отклонение гальванометра в мм.

Эта чувствительность относится к данному расстоянию шкалы от зеркала гальванометра и при изменении его должна пересчитываться. Так как в формулу входит внутреннее сопротивление гальванометра R_G , то лучше всего проверить эту величину следующим образом. При выключенном сопротивлении R_3 подбирают R_2 , как указано выше. Затем подбирают R_3 таким образом, чтобы отклонение гальванометра уменьшилось вдвое, тогда $R_G = R_3 - R_2$.

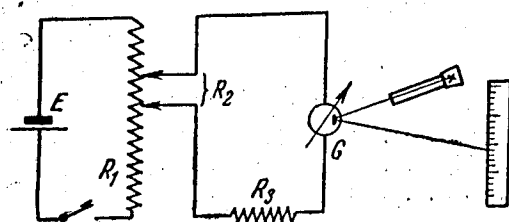


Рис. 1. Схема калибровки гальванометра. E — стандартный элемент Вестона; R_1 — сопротивление порядка 100 000 ом; R_3 — сопротивление порядка критического сопротивления гальванометра

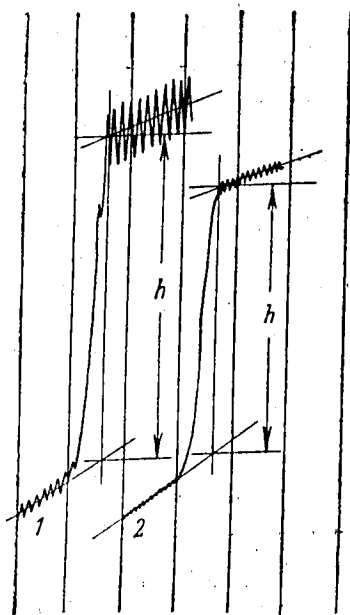


Рис. 2. Изменение I — в кривых $Cd \cdot 0,69 \times 10^{-4}$ на KCl 0,9 н.

1 — с гальванометром $G = 1,16 \cdot 10^{-9}$ а/мм/м, период 6,2 сек., $S = 1/10$; 2 — с гальванометром $G = 0,996 \times 10^{-9}$ а/мм/м, период — 15,1 сек., $S = 1/15$ (капилляры разные)

Для получения правильной величины диффузионного тока должна быть правильно измерена высота волны. Во всяком случае должен быть установлен единый метод измерения I — в кривых. Мы применяли и рекомендуем метод, предложенный Кольтгофом и Линдгеймом (11), который заключается в графическом элиминировании конденсаторного тока и показан на рис. 2. Через начальный ток проводится прямая под соответствующим наклоном, а через начало диффузионного тока — перпендикуляр. Высотой волны будет считаться расстояние между точкой пересечения этих линий и серединой осцилляций в начале диффузионного тока.

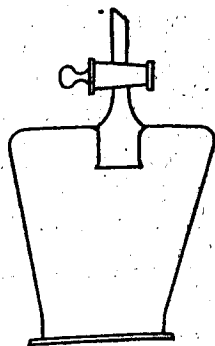
Экспериментальная часть

Опыты проводились следующим образом. Растворы кадмия и электролита, вводились в электролизер с анодной ртутью и продувались два часа азотом для удаления кислорода, после чего снималась I — в кривая. Затем при наложенном потенциале диффузионного тока измерялось время образования 10 капель для получения величины t . Время образования капли незначительно колеблется от опыта к опыту. При значительном изменении t следует очистить конец капилляра, погрузив его на короткое время в концентрированную азотную кислоту (во время капания!) и затем смыть водой (12). Полученная высота волны пересчитывалась в амперы по формуле

$$I_d = \frac{hG}{S}, \text{ где } h — \text{высота волны в мм, } G —$$

чувствительность гальванометра в а/мм/м и S — правильная дробь, показывающая, какая часть тока идет через гальванометр (обычно называемая «чувствительностью»). Применявшийся ртутный капальный электрод (13) позволял точно регулировать уровень ртути и имел сменные капилляры на шлифах. Скорость вытекания ртути m определялась заранее для

Рис. 3. Сосуд для определения скорости вытекания ртути



каждого капилляра, так как эта величина не зависит ни от состава раствора, ни от наложенного напряжения. Определение m удобно вести в сосуде, изображенном на рис. 3. Наливают в сосуд какой-нибудь электролит и дают ртути капать в отросток с краем в течение 5—7 мин., отмечая время по секундомеру. Выливают ртуть во взвешенный тигель, промывают водой, удаляют последнюю фильтровальной бумагой, промывают несколькими каплями спирта и, выбрав его кусочком фильтра, высушивают в течение 1—2 мин. струей горячего воздуха и взвешивают. Величину m вычисляют в г/сек. Работа проводилась в термостате при $25 \pm 0,1^\circ$. Для аналитической практики достаточно поддерживать температуру с точностью $\pm 0,5^\circ$.

В другой работе нами исследовано влияние природы и концентрации электролитов на диффузионный ток кадмия. На рис. 4 приведены результаты этого исследования. Как видно из диаграммы, в случае KCl постоянство диффузионного тока наблюдается при концентрациях от 0,5 н. до 1,8 н. Для K_2SO_4 , $MgCl_2$ и $AlCl_3$ идет все время незна-

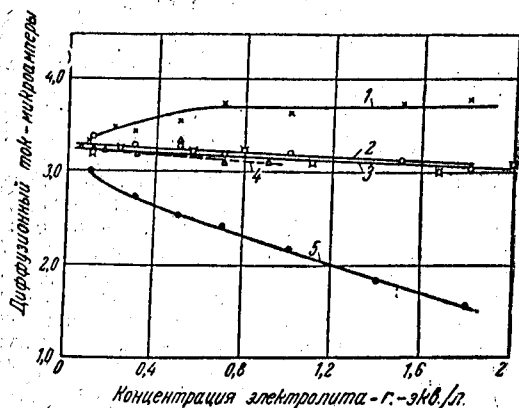


Рис. 4. Влияние концентрации электролитов на диффузионный ток кадмия.
1 — KCl; 2 — MgCl₂; 3 — AlCl₃; 4 — K₂SO₄; 5 — Al₂(SO₄)₃

чительное снижение тока. Однако отклонение крайних значений от среднего диффузионного тока составляет около 4%, что не превышает ошибки полярографического определения. Поэтому практически можно вести расчетный анализ на всем интервале концентраций этих электролитов, т. е. от 0,1 н. до 1,8 н. В случае Al₂(SO₄)₃ расчетный анализ возможен только при соблюдении одинаковой концентрации электролита.

Величины средних диффузионных токов и вычисленные из них по уравнению (4) или (5) константы K_1 представлены в табл. 1 (температура 25°, концентрация Cd — $0,463 \cdot 10^{-6}$ М/мл; $m^{2/3} = 1,445 \cdot 10^{-2}$, $i^{1/6} = 1,270$).

Таблица 1

Электролит	Интервал концентрации г-экв/л	Средний дифф. ток в а	Константа K_1
KCl	0,5 — 1,8	$3,71 \cdot 10^{-6}$	436,0
MgCl ₂ . . .	0,1 — 1,8	$3,20 \cdot 10^{-6}$	376,0
AlCl ₃	0,1 — 1,8	$3,15 \cdot 10^{-6}$	371,0
K ₂ SO ₄ . . .	0,05 — 1,0	$3,19 \cdot 10^{-6}$	375,0
Al ₂ (SO ₄) ₃ .	1,0	$2,21 \cdot 10^{-6}$	260,0
Al ₂ (SO ₄) ₃ .	0,1	$3,00 \cdot 10^{-6}$	353,5

Пользуясь полученными константами и уравнением (5), мы проводили определения кадмия в различных электролитах. При этом применялись разные капилляры и разные гальванометры, чтобы показать возможность расчетного определения в условиях любой лаборатории. Хотя мы пользовались для MgCl₂, AlCl₃ и K₂SO₄ разными константами, но совершенно ясно, что для этих трех случаев подходит одна константа, средняя из трех равная 374. Результаты определений представлены в табл. 2 (температура 25°).

Часть опытов проводилась в присутствии катионов, восстанавливающихся до или после потенциала восстановления кадмия. В качестве первых применялась медь, в качестве вторых — цинк. Эти катионы прибавлялись в количестве примерно одинаковом с кадмием, чтобы показать, что незначительные количества восстанавливающихся веществ не влияют на коэффициент диффузии, если они не взаимодействуют химически с исследуемым ионом. Как видно из табл. 2, ошибки опреде-

Таблица 2

Взята концентрация Cd м мол/л	Концентрация электролита г-экв/л	$m^{2/3} \cdot 10^2$ г ^{2/3} · сек ^{-2/3} · 10 ²	$i^{1/6}$ сек ^{1/6}	Дифф. ток I_d а · 10 ⁶	Получено Cd расчетом ммол/л	Ошибка в %
0,463	KCl 1,00	1,445	1,280	3,800	0,470	+1,51
0,278	" 0,68	1,445	1,275	2,210	0,275	-1,08
0,463	" 1,00	1,618	1,240	4,000	0,457	-1,30
0,371	" 0,84	1,445	1,278	2,890	0,359	-3,22
0,208	" 1,10	1,618	1,243	1,863	0,212	+1,92*
0,227	" 1,10	1,445	1,275	1,865	0,232	+2,20**
0,227	" 1,10	1,618	1,239	2,010	0,229	+0,88**
0,292	" 1,10	1,445	1,277	2,290	0,285	-2,40
0,463	MgCl ₂ 0,50	1,445	1,212	3,040	0,462	-0,22
0,185	" 0,72	1,445	1,212	1,185	0,180	-2,68
0,139	" 0,10	1,445	1,228	0,950	0,142	+2,16
0,0463	" 0,78	1,445	1,210	0,296	0,045	-2,80
0,185	" 1,10	1,445	1,232	1,214	0,181	-2,16*
0,0926	AlCl ₃ 0,22	1,445	1,239	0,586	0,0885	-4,42
0,139	" 1,10	1,445	1,253	0,900	0,134	-3,60
0,232	" 1,54	1,445	1,247	1,510	0,227	-2,15
0,0695	K ₂ SO ₄ 0,23	1,509	1,242	0,474	0,0676	-2,74
0,347	" 0,75	1,509	1,250	2,320	0,329	-5,60
0,417	" 0,11	1,569	1,213	2,860	0,417	0
0,282	" 0,65	1,509	1,242	1,530	0,218	-6,03
0,0463	AlCl ₃ 0,67	1,445	1,253	0,324	0,0476	+2,81

* Опыты проведены в присутствии Zn.

** Опыты проведены в присутствии Cu.

ления достигают 3—6%, что лежит в пределах возможностей полярографического метода (11).

Описанный выше расчетный метод полярографического анализа не требует даже во всех случаях одинаковой обработки растворов. Поэтому в тех случаях массовых анализов, когда однообразная обработка проб даст возможность получить анализируемый раствор всегда примерно одинакового состава, можно с успехом применять расчетный метод. Но, как мы видим на примере настоящей работы, константы диффузионного тока могут оставаться постоянными при значительных колебаниях в концентрации электролита. Этим расчетному методу открываются еще более широкие возможности.

Т. А. Крюкова (14), исследуя явления потоков электролита вокруг ртутной капли, нашла, что увеличение диффузионного тока, вызываемое течениями в растворе, может являться мерой концентрации восстанавливаемого иона, если известна скорость этих движений. В формуле $\Delta i = K \cdot V \cdot C \cdot n \cdot L_k$ константа K определяется эмпирически для данного электролита, так как по данным Крюковой при концентрации фона более чем 1 н. скорость движений зависит только от концентрации и природы последнего, но не восстанавливаемого вещества. Не говоря уже о том, что необходимая для вычисления K величина подвижности L_k не может быть взята из таблицы по причине, указанной в начале статьи, расчет этот не может претендовать на точность еще по следующим соображениям. Для получения Δi Крюкова снимает раствор исследуемого иона в насыщенном KCl в присутствии и отсутствии 0,2 мл 1% желатины или клея. Понижение тока после прибавки желатины принимается за Δi . Таким образом в величину Δi вносятся ошибки измерения обеих волн. Если учесть, что понижение тока, например для кадмия, в насыщенном KCl при первоначальной величине диффузионного тока 2,4 μ а составляет около 0,1 μ а, то ясно, что эта ошибка может превысить обычные в 10—15 раз. Нами также показано, что прибавление 1% желатины к раствору Cd²⁺ в 1,0 н. и насыщенном KCl вызывает незначительное и постепенное снижение диффузионного тока. На рис. 5 показаны эти результаты вместе с теоретическими кривыми разведения. Так как по данным Крюковой скорость движений в 1,0 н. KCl примерно в два раза больше, чем в насыщенном (при потенциалах восстановления кадмия), то в 1,0 н. растворе следовало ожидать в два раза большего уменьшения тока. Между тем снижение тока в насыщенном KCl даже немного выше. Мы склонны отнести этот эффект желатины к увеличению вязкости раствора.

Кроме того, в другой работе (15) Т. А. Крюкова показала, что добавление 0,03% клея в насыщенный раствор KCl и 0,0005 М Со²⁺ искажает волну последнего. Поэтому не во всех случаях можно применять поверхностно активные вещества, а тем более примечать клеи для определения кобальта.

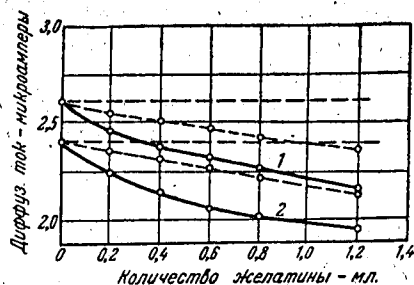


Рис. 5. Влияние желатины на диффузионный ток кадмия.

1 — в 1,0 н. KCl; 2 — в насыщенном KCl. Пунктирные наклонные линии — теоретические кривые разведения

Все вышесказанное, не говоря уже об экспериментальной трудности определения скорости движений, указывает на то, что применение этого метода для целей количественного определения вызывает ряд серьезных возражений.

Выводы

На примере определения Cd²⁺ в различных электролитах показана возможность расчетного полярографического анализа на основе уравнения Ильковича при пользовании эмпирически установленными эффективными коэффициентами диффузии. Расчетный анализ возможен при наличии прямой пропорциональности между i_d и C . Ошибки определения не превышают таковых полярографического метода.

Литература

1. D. Ilkovič, Col. Czechoslov. Chem. Com., 6, 498, 1934.
2. D. Ilkovič, J. Chim. Phys., 35, 129, 1938.
3. D. Mac Gillavry a. E. K. Rideal, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 56, 1013, 1937.
4. D. Mac Gillavry, Rec. Trav. chim. Pays-Bas., 56, 1039, 1937.
5. D. Mac Gillavry, Rec. Trav. chim. Pays-Bas., 57, 33, 1938.
6. M. Stackelberg, Z. Elektrochem., 45, 466, 1939.
7. I. Maas, Col. Czechoslov. Chem. Com., 10, 42, 1938.
8. J. J. Lingane a. I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., 61, 825, 1939.
9. С. П. Шайкин. Журнал прикладной химии, 8, 455, 1940.
10. P. Van Rysselberge, J. Am. Chem. Soc., 60, 2326, 1938.
11. I. M. Kolthoff a. J. J. Lingane, Chem. Rev., 24, 1, 1939.
12. J. J. Lingane a. I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., 62, 852, 1940.
13. Б. А. Геллер, Заводская лаборатория, VIII, 6, 639, 1939.
14. Т. А. Крюкова, Заводская лаборатория, IX, 7, 691, 1940.
15. Т. А. Крюкова, Заводская лаборатория, IX, 7, 699, 1940.