

Т. А. КРЮКОВА

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МАКСИМУМ ВТОРОГО РОДА И ПУТИ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

(Институт физической химии Академии Наук СССР)

Сообщение 1

Общие закономерности

Уравнение диффузионного тока было выведено Ильковичем с учетом только радиального движения поверхности растущей капли ртути навстречу веществу, диффундирующему из глубины раствора. Предполагалось, что поверхность капли при этом не совершает никаких тангенциальных движений. Это в действительности имеет место при очень медленном вытекании ртути из капилляра или в присутствии некоторых поверхностно-активных веществ, например желатины.

В этих случаях уравнение Ильковича хорошо оправдывается на опыте [1]. Однако в ряде случаев наблюдается появление тока большего, чем это следует из указанного уравнения Ильковича, отсутствие пропорциональности между концентрацией и силой тока (высотой волны), появляются новые волны, которые не могут быть объяснены никаким известным восстановительным процессом.

Изучение этих явлений представляет интерес хотя бы в связи с вопросом о расчетном полярографическом методе, не говоря уже о выяснении природы ложных волн, имитирующих восстановление, например, таких катионов, как Ni^{+2} , Zn^{+2} , Fe^{+2} , и т. п.

Перечисленные явления связаны со специфической особенностью жидкого металлического электрода.

Полярографический максимум привлекал наибольшее внимание исследователей. Гейровский, подразумевая под максимумами возрастание, а затем более или менее резкое падение тока, назвал их положительными, если они появлялись при потенциалах положительной ветви электрокапиллярной кривой (до $-0,5$ в по отношению к нормальному каломельному электроду), и отрицательными при потенциалах отрицательной ветви.

Максимумы могут иметь и менее привычную форму (см. рис. 1, кривая 2), и поэтому в дальнейшем мы будем чисто условно называть

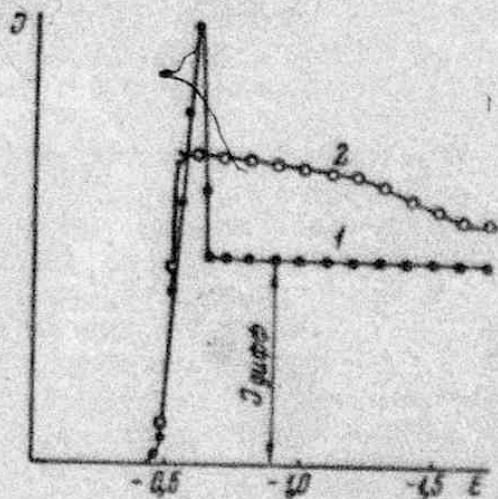


Рис. 1. Разные формы максимумов свинца:

1 — фон 0,001-н. КС (максимум первого рода), 2 — фон 8-н. КС (максимум второго рода)

вая 2), и поэтому в дальнейшем мы будем чисто условно называть

максимумом или током максимума всякий ток, при прочих равных условиях превышающий диффузионный ток в растворе, в котором капля ртути не совершает никаких тангенциальных движений. Диффузионный ток в таком растворе мы будем просто называть диффузионным током, не забывая, однако, что принятое деление условно.

В настоящее время установлено, что причиной появления тока максимума на ртутном электроде являются тангенциальные движения поверхности ртути. Такие движения, чем бы они ни были вызваны, усиливают перемешивание раствора и подачу восстанавливаемого вещества к катоду. Сила тока, при прочих равных условиях, становится пропорциональной скорости перемешивания.

Одна из причин появления тангенциальных движений ртути была еще в 1934 г. установлена Фрумкин-ым и Брунсом [2], а затем подтверждена работами ряда авторов [3—7].

При поляризации ртутного капельного катода не удается получить абсолютной равномерности распределения тока по поверхности. Поэтому в разных точках капли потенциал различен, а значит, различно и поверхностное натяжение ртути σ . Вследствие этого поверхность ртути движется и движение идет от мест с малым поверхностным натяжением к местам с большим.

Максимум, образующийся вследствие неравномерной поляризации, мы будем в дальнейшем называть максимумом первого рода. Он может быть положительным или отрицательным в зависимости от появления его при потенциалах положительной или отрицательной ветви электрокапиллярной кривой. Так, максимум, получающийся при восстановлении меди, будет положительным максимумом первого рода, а цинка — отрицательным.

Уменьшение омического падения потенциала в растворе уменьшает неравномерность поляризации и возможность появления движений. Поэтому максимум уменьшается при

увеличении концентрации постороннего электролита (фона) — факт уже давно известный в полярографическом анализе. Однако во многих случаях ток максимума сперва уменьшается с увеличением концентрации фона, а затем вновь начинает возрастать. В очень концентрированных растворах электролитов, когда максимум первого рода не может возникнуть, все же наблюдается ток, иногда в три раза больший, чем диффузионный. Как показали наши визуальные наблюдения [8, 9, 10], появление и этого тока максимума тоже связано тангенциальными движениями поверхности ртути. Все это приводит к выводу, что наряду с уже рассмотренной существует и другая причина, вызывающая тангенциальные движения поверхности капли ртути.

В наших работах, учитывающих опыты других авторов над аналогичными системами, указано, что при вытекании ртути из капилляра струя металла, пробивая каплю до дна, отражается от поверхности и образует внутри капли симметричные завихрения, благодаря которым поверхность капли ртути движется снизу вверх, увлекая за собой прилегающие слои жидкости (см. рис. 2,а).

Если в жидкость ввести частички хорошо промытого и прокаленного угля, то можно следить за всеми изменениями движения. Опыт показал, что движение это проявляется с наибольшей силой, когда поверхность ртути не заряжена, т. е. при потенциале максимума электрокапиллярной кривой. При этом потенциале движение наблюдается при всех концентрациях невосстанавливаемого электролита. При других потенциалах скорость движения зависит от состава раствора. Например в 0,0001-н. растворе хлористого калия оно наблюдается только от $-0,35$ до $-0,65$ в, т. е. только в области максимума электрокапиллярной кривой. С увеличением концентрации хлористого калия область потенциалов, при которых оно наблюдается, расширяется, и в 0,1-н. растворе, как это видно из рис. 3, движение наблюдается

уже при всех потенциалах полярографической кривой. Из этого же рисунка видно, что скорость движения уменьшается при увеличении

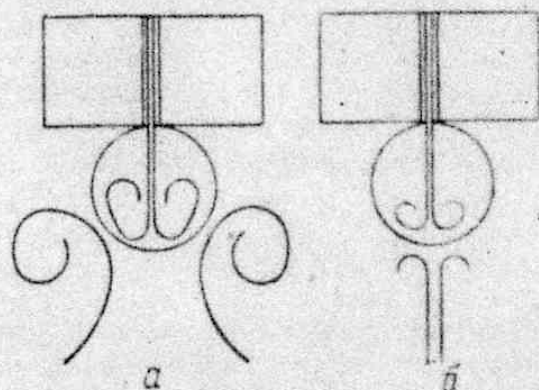


Рис. 2. Движения раствора возле капли ртути и в ней самой, вызванные вытеканием ее из капилляра. а — в 0,1-н. KCl при потенциале максимума электрокапиллярной кривой, б — в том же растворе, но при потенциале $-1,5$ в

потенциала в обе стороны от электрокапиллярного нуля. Очевидно, происходит торможение движения поверхности.

При движении, происходящем вследствие вытекания ртути из капилляра, поверхность металла движется снизу, вверх и увлекает в том же направлении ионы внешней обкладки двойного электрического слоя. Этот механический перенос ионов создает так называемый конвективный ток вдоль поверхности капли. Накопление ионов вызывает вверху капли появление электрического поля большего, чем внизу. Создается некоторая разность потенциалов между верхом и низом капли, поверхностное натяжение вверху капли становится меньше из-за взаимного электростатического и осмотического отталкивания ионов двойного электрического слоя. В нижней же части капли, где накопления зарядов не происходило, оно остается прежним. Это можно сравнить с резиновой оболочкой воздушного шара, которая сильнее стягивает шар там, где она толще, но так как поверхность ртути жидкая, то происходит простое перетекание с одного места на другое. В силу этой разности в поверхностном натяжении создается движение, направленное вниз, против движения, вызванного

вытеканием. При достаточно большом поле это приводит к полному прекращению движения. Естественно, что при одном и том же механическом движении поступать и накапливаться ионы будет тем больше, чем больше заряд поверхности. Поэтому чем больше отличается потенциал, при котором мы рассматриваем движение, от потенциала электрокапиллярного нуля, тем больше будет заряд поверхности и сильнее будет происходить торможение движения (см. рис. 2, б и рис. 3).

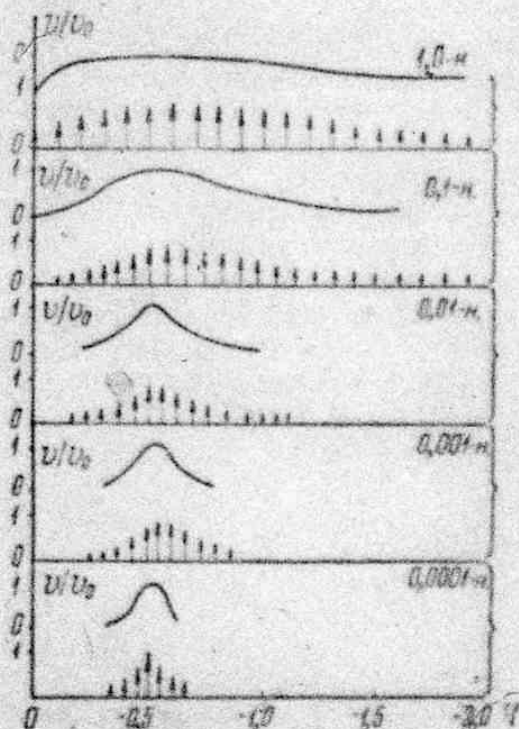


Рис. 3. Относительная скорость движений растворов хлористого калия возле капли ртути. Стрелки показывают экспериментальные значения скорости, сплошные кривые вычислены по формуле Фрумкина и Левича

Но если ионы, снесенные движением поверхности к верхней части капли, могут быстро уйти, создав ток вдоль силовых линий поля, и создавшаяся разность потенциалов быстро выравнивается, то торможение движений не происходит. Поэтому чем больше электропроводность раствора, тем меньше накапливается зарядов¹ и тем меньше торможение движений. В крепких растворах посторонних электролитов поверхность ртутного капельного катода практически постоянно

¹ При одинаковом заряде поверхности, зависящем от потенциала.

находится в движении. Ток тем больше отличается от диффузионного, чем больше скорость тангенциального движения поверхности. Тогда $I_{\text{макс}} - I_{\text{диф}}$ будет характеризовать величину скорости движения поверхности.

Левич нашел, что величина, аналогичная этой разности тока

$$i = 6,4 n F D^{1/2} c, r^{3/4} v^{1/4},$$

где v — скорость тангенциального движения поверхности, а r — радиус капли.

На рис. 4 приведена зависимость силы тока максимума и диффузионного от давления ртути в капилляре, т. е. от скорости вытекания ртути из капилляра.

При средних скоростях течения i_m линейно возрастает с увеличением скорости, затем кривая изгибается и i_m продолжает уже медленнее расти со скоростью. Последнее, как было показано раньше [9],

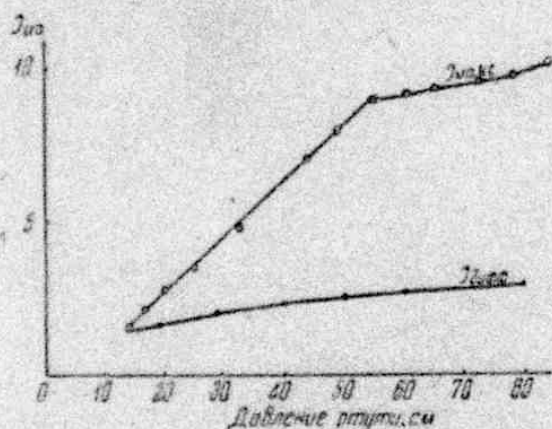


Рис. 4. Зависимость диффузионного тока и тока максимума от давления ртути. Кривые получены в растворе 3-н. KCl + $3 \cdot 10^{-4}$ -н. HgCl_2 . Длина капилляра 230 мм, радиус 0,053 мм

связано с частым капанием ртути и ослаблением максимума второго рода, движением, вызванным падением капли.

Благодаря работе А. Фрумкина и В. Левича [11] механизм движения и его торможения в настоящее время ясен и с количественной стороны:

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{2\mu + 3\mu'}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\chi}}$$

Здесь v_0 — скорость движения поверхности при потенциале нулевого заряда, v_1 — скорость движения при любом другом потенциале, μ — вязкость раствора, μ' — вязкость ртути, ε — заряд поверхности, являющийся функцией потенциала, χ — электропроводность раствора. Режим движения определяется безразмерной величиной

$$\frac{\varepsilon^2}{\chi(2\mu + 3\mu')}$$

Если она значительно меньше единицы, то эффект торможения отсутствует и движение происходит беспрепятственно, как это наблюдается, например, в максимуме электрокапиллярной кривой при любых концентрациях фона и в очень крепких растворах постороннего электролита практически при всех потенциалах полярографической кривой (см. рис. 3). Если же

$$\frac{\varepsilon^2}{\chi(2\mu + 3\mu')} \text{ значительно больше}$$

единицы, то торможение настолько велико, что поверхность капли как бы затвердевает. Поэтому в слабых растворах постороннего электролита движение наблюдается лишь в узкой области потенциалов; это дало повод Антвейлеру [12] отвергать вытекание ртути как причину, вызывающую движение ее поверхности.

В настоящее время из ряда соображений, диктуемых конструкцией приборов и др., к которым вернемся в следующей статье, приходится работать с быстрокапающими капиллярами (одна капля за 1—1,5 сек.). При этой скорости в отсутствие поверхностно-активных веществ тангенциальные движения капли велики и в концентрированных растворах посторонних электролитов наблюдаются не настоящие диффузионные токи, а токи максимума.

Для их устранения обычно прибавляют желатину, тилозу и другие поверхностно-активные вещества. Однако довольно часто введение этих последних приводит к нарушению нормального электродного процесса, например из-за образования

пленки адсорбированного вещества, препятствующей разряду [13]. На полярограмме тогда исчезает волна (см. рис. 5). В этом случае

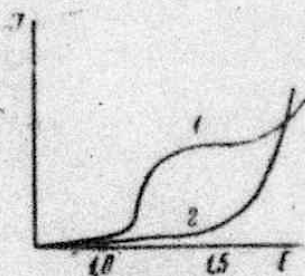


Рис. 5. Полярограмма $5 \cdot 10^{-4}$ -мол NiSO_4 — на фоне 0,1-мол. KH_2PO_4 (кривая 1). То же в присутствии 0,02% столояного клея (кривая 2)

хорошие результаты можно получить только применяя быстрокапающий капилляр, т. е. имея дело с токами максимума.

Аналитика в первую очередь интересует существование пропорциональности между силой тока и концентрацией восстанавливаемого вещества.

Если концентрация фона достаточно велика по отношению к содержанию восстанавливаемого иона и явлениями неравномерной поляризации, т. е. максимумами первого рода, можно пренебречь, то зависимость между величиной тока (высотой волны) и концентрацией восстанавливаемого вещества выражается прямой линией, как и при обычном диффузионном токе (рис. 6).

Аналитические определения в таких условиях, когда вместо диффузионного тока имеется ток максимума, вполне возможны, следует лишь движение ртути поддерживать строго постоянным.

В этих случаях лучше придерживаться больших скоростей течения ртути в капилляре (скорость капанья 1—1,5 сек.) потому, что, во-первых, сила тока тогда уже мало меняется с давлением ртути (см. рис. 4), а во-вторых, в присутствии обычных загрязнений, о действии которых речь будет в следующем сообщении, при большой скорости

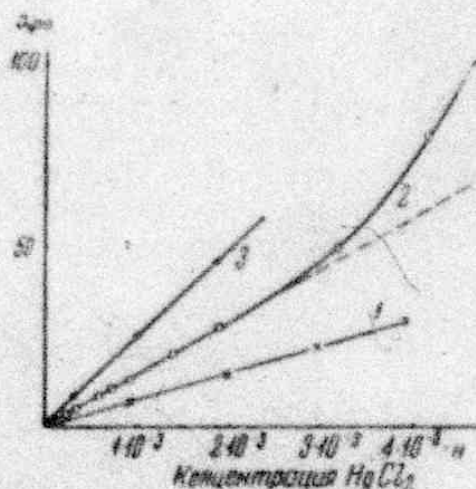


Рис. 6. Зависимость силы тока (высоты волны) от концентрации ртути в растворе 3-н. KCl . Кривая 1 получена в присутствии желативы (обыкновенный диффузионный ток), кривые 2 и 3 в чистом растворе (ток максимума) при разном давлении ртути в капилляре. Дан полный ток на каплю

тангенциального движения исчезают искажения кривой.

На рис. 7. приведены полярограммы ртути, а на рис. 8 свинца, кадмия, цинка и марганца на фоне

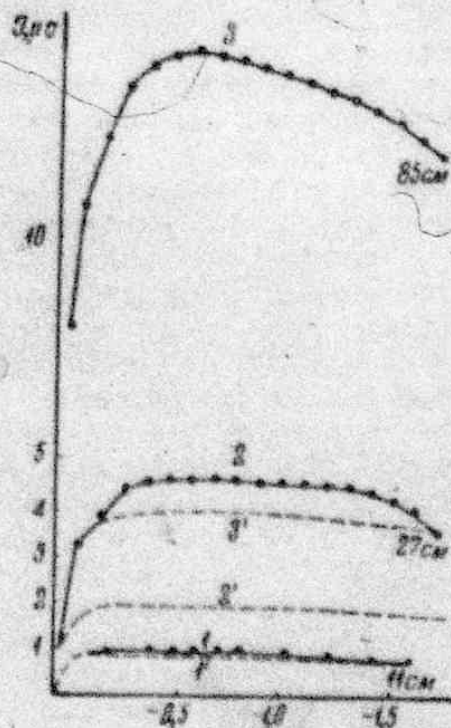


Рис. 7. Полярограммы раствора $3 \cdot 10^{-4}$ -н. HgCl_2 + 3-н. KCl , полученные при разном давлении ртути: 1 и 1' при 11 см, 2 и 2' при 27 см и 3 и 3' при 85 см. Пунктиром обозначены величины диффузионных токов. Длина капилляра 215 мм, радиус 0,083.

хлористого калия, полученные с разной скоростью вытекания ртути из капилляра и в условиях существования тока максимума. Кривые имеют вид ступеней, но область диффузионного тока не горизонтальна.

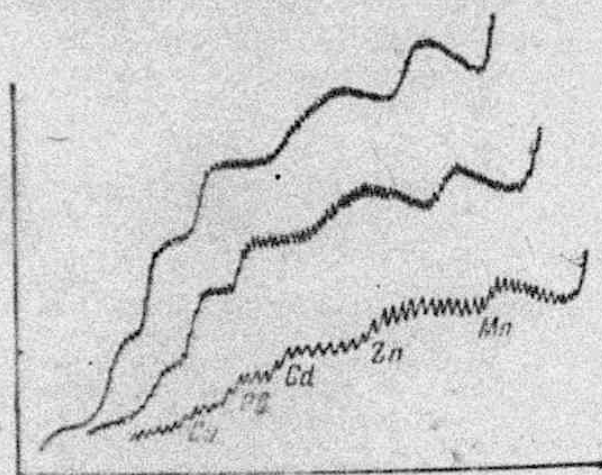


Рис. 8. Поларограммы 0,001-н. Cu, Pb, Cd, Zn и Mn на фоне 2-н. KCl, полученные при разных давлениях ртути

В одной из наших работ показано, что сочетание максимума первого и второго рода приводит к очень сложным полярографическим кривым [7]. В первую очередь исчезает линейная зависимость между концентрацией восстанавливаемого вещества и силой тока (см. рис. 6), потому что в случае максимума первого рода наблюдается квадратичная зависимость от концентрации. В практической работе необходимо следить за тем, чтобы концентрация фона была достаточно большой и обеспечивала максимум второго рода в чистом виде.

Чтобы результаты, полученные разными исследователями, были сравнимы, принято высоту волны выражать в микроамперах, деленных на $m^{2/3} t^{1/6}$ — величину, характеризующую капилляр.

При определении величины $m^{2/3} t^{1/6}$ отсчитывают время образования t и определяют вес капли при каком-нибудь удобном для взятия пробы капле давлении ртути и вычисляют m — количество ртути, вытекающей в 1 сек.

С появлением максимума второго рода связано еще одно явление. При вытекании капли из капилляра вихревые движения поверхности

капли, направленные снизу вверх, увлекают за собой жидкость, вследствие чего через некоторый промежуток времени создается равномерная струя жидкости, направленная снизу к капле. Эта струя способна оказывать некоторое поддерживающее действие самой капле подобно тому, как струя фонтана держит на себе шарик. Поэтому вес капли до известного предела увеличивается с увеличением скорости движения жидкости. При очень больших скоростях течения ртути в капилляре вес капли начинает вновь уменьшаться, так как струя ртути, пробивающая каплю, настолько сильна, что «срывает» ее раньше, чем она достигает своего максимального размера.

Прибавлением некоторых поверхностно-активных веществ можно полностью устранить движение ртути. Тогда, как и следовало ожидать, увеличения веса капли с увеличением давления ртути не наблюдается.

Уменьшение же веса при очень сильном вытекании ртути остается, так как срыв капли раньше достижения своего максимального веса вполне возможен. Поэтому измерение $m^{2/3} t^{1/6}$ по весу капли, полученной при малых давлениях может сильно отличаться от полученной при больших давлениях.

Определение этой величины необходимо производить только путем взвешивания количества ртути, вытекающей при данном давлении ртути, не допуская никаких пересчетов, даже если в раствор добавлены поверхностно-активные вещества.

Поскольку вопрос о применении токов максимума для обычных целей полярографического анализа решается обычно в зависимости от практических условий, мы не будем подробно останавливаться на нем, а в последующих сообщениях рассмотрим подавление этого максимума поверхностно-активными веществами и перейдем к применению максимума второго рода для исследования процессов, не вызванных обычным восстановлением на ртутном капельном катоде.

Выводы

Полярографический максимум второго рода появляется в результате тангенциальных движений поверхности капли ртути, происходящих вследствие ее вытекания из капилляра. Ток максимума зависит от скорости вытекания ртути из капилляра, заряда поверхности, зависящего от потенциала и электропроводности раствора.

Ток максимума второго рода обычно возникает при работе с быстропадающими капиллярами в

концентрированных растворах посторонних электролитов.

Все обычные аналитические определения как методом калибровочной кривой, так и методом добавок вполне возможны, так же как и при обычном токе диффузии. Зависимость между концентрацией восстанавливаемого вещества и силой тока выражается прямой линией.

Расчетный полярографический метод без учета тангенциальной скорости движения невозможен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кольтгоф и Лингейн, Успехи химии, VIII, 11, 1652 (1939).
2. А. Фрумкин и Б. Брунс, Акты физико-химика УРСС, 1, 232 (1934).
3. З. Иофа и А. Фрумкин, Доклады АН СССР, XX, 4, 293 (1933).
4. Б. Брунс, А. Фрумкин, З. Иофа, Л. Ванюкова и С. Золотаревская, Журнал физической химии, 13, 785 (1939).
5. Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов, Журнал физической химии, XIII, 1454 (1939); XV, 475 (1941).
6. З. Иофа, В. Лосев, И. Третьяков, Журнал физической химии, XIX, 353 (1945).

7. Т. А. Крюкова, Журнал физической химии, XXI, 356 (1947).
8. Т. А. Крюкова, Заводская лаборатория, IX, 699 (1940).
9. Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов, Журнал общей химии, 15, 294 (1945).
10. Т. А. Крюкова, Журнал физической химии, XX, 1179 (1946).
11. А. Фрумкин и В. Левич, Журнал физической химии, XXI, 953 (1947).
12. Антвейлер, Цайтшифт фюр электрохимию, 44, 663, 831, 888 (1938).
13. М. А. Лошкарев, Журнал физической химии, XXI, 219 (1947).

Ю. Н. ВАЙНШТЕЙН

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ α -НИТРОНАФТАЛИНА В ПРИСУТСТВИИ α -НАФТИЛАМИНА

(Институт органических полупродуктов и красителей)

Для анилинокрасочной промышленности весьма актуальным является определение различных нитросоединений. Как известно, большинство нитросоединений хорошо восстанавливается на ртутном катоде.

Мы поставили своей задачей разработать метод определения примесей α -нитронафталлина в α -нафтиламин, являющемся важным полупродуктом анилинокрасочной промышленности.

Исходным продуктом служили α -нафтиламин ($t_{\text{пл}} 50^\circ$) и α -нитронафталлин, дважды перекристалли-

зованный из спирта ($t_{\text{пл}} 60^\circ$). Полярограммы снимались на полярографе М8, модель Гиредмета 1939 г. (Одесса).

Так как α -нитронафталлин в воде нерастворим, все определения производились в 0,1-н. растворе соляной кислоты в 50%-ной смеси метилового спирта с водой. Для подавления максимумов к раствору добавлялась желатина (3 капли 0,5%-ного раствора на 10 мл смеси). Кислород удалялся пропусканием водорода.

Прежде всего было установлено, что в указанных условиях α -наф-