

Т. А. КРЮКОВА

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МАКСИМУМ ВТОРОГО РОДА И ПУТИ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

(Институт физической химии Академии Наук СССР)

Сообщение III¹

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЧЕНЬ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ПОВЕРХНОСТНО- АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ

Для многих исследовательских работ необходима вода, практически не содержащая поверхностно-активных органических веществ. К таким работам относятся изучение процессов кристаллизации и электрокристаллизации при разработке методов гальванических покрытий, определение емкости двойного электрического слоя, исследование возникновения скачка потенциала на границе двух фаз. В полярографическом анализе невозможно изучать сложные процессы восстановления в присутствии адсорбирующихся примесей, образующих ложные волны. Необходимость определения малых количеств органических веществ может возникнуть и при исследовании вод природных источников.

О чистоте воды обычно судят по ее электропроводности. Однако вода с малой электропроводностью может содержать значительное количество нейтральных органических веществ, делающих воду не пригодной для той или иной цели.

Разработанный нами метод констатации органических веществ основан на использовании явления торможения тангенциальных движений поверхности ртутной капли

адсорбированными органическими молекулами. Известно, что появление на полярографической кривой тока, превышающего диффузионный в неподвижном растворе, выражаемый уравнением Ильковича, связано с тангенциальными движениями поверхности ртути [1—3]. Сила этого увеличенного тока пропорциональна скорости движения поверхности [4]. Если эта скорость по каким-либо причинам уменьшается, то падает и сила увеличенного тока. Торможение движений происходит потому, что движущаяся поверхность сносит адсорбированные на ней молекулы к верхней части капли. В верхней части капли концентрация поверхностно-активного вещества оказывается большей, чем в нижней, потому что выравнивание концентрации, т. е. переход адсорбированного вещества в объем раствора происходит не мгновенно. Соответственно этому поверхностное натяжение в верхней части капли оказывается меньшим, чем в нижней. Создается сила, направленная вниз, и движение поверхности тормозится. В случае восстановления какого-либо вещества, например ионов ртути или меди на фоне 1—3-н. KCl, на полярографической кривой получается седлообразный прогиб. Он естественно тем больше, чем значительнее торможение, т. е. чем выше концентрация в раство-

¹ Сообщения I и II см. Заводская лаборатория, XIV, 5 и 6 (1948).

ре поверхностно-активных веществ [5].

Известно, что все явления, связанные с адсорбцией, усиливаются примерно в три раза при возрастании длины цепи в гомологическом ряду на один углеродный атом (правило Траубе). Торможение же движений увеличивается пропорционально квадрату коэффициента Траубе [6], т. е. в девять раз. Таким образом действие поверхностно-активных молекул растет в первой степени, а возможность их обнаружения — в квадрате. Поэтому, если методом торможения поверхностно-активные вещества в воде не обнаруживаются, такая вода может рассматриваться практически свободной от них.

Для получения удобного для аналитических целей тока максимума второго рода необходимо применять концентрированные растворы сильных электролитов, содержащие лишь немного восстанавливающихся ионов [5]. Для определения чистоты воды может быть применен раствор 3-н. $KCl + 3 \cdot 10^{-4}$ -н. $HgCl_2$.

Хлористый калий должен быть перекристаллизован, высушен и обязательно прокален в течение часа при красном калении и свободном доступе воздуха. По охлаждении его сейчас же пересыпают в склянку с хорошо притертой пробкой и прикрывают перевернутым стаканом или стеклянным колпачком, чтобы на края шлифа не оседала пыль, которая при первом же взятии вещества попадет вместе с хлористым калием в раствор и загрязнит его. В такой склянке хлористый калий может быть сохранен в течение довольно долгого времени. Но если склянку часто приходится открывать, происходит постепенное загрязнение реактива лабораторным воздухом, всегда содержащим поверхностно-активные вещества, и хлористый калий надо «освежить» прокаливанием. При контроле чистоты воды вообще приходится придерживаться одного обязательного правила: избегать всякого прикосновения к внутренним частям аппаратуры, к реактивам и воде веществ, содержащих органические молеку-

лы, например каучуковых пробок, фильтровальной бумаги, рук аналитика и т. п. Электролитическая ячейка и электролизер для получения водорода не должны содержать каучуковых соединений, пробок или смазанных шлифов. Соединения должны быть спаяны или соединены на стеклянных шлифах, смачиваемых чистой дважды перегнанной водой.

Нами выработана типовая ячейка, в основном описанная уже в одной из работ [8], но содержащая некоторые конструктивные улучшения. Ячейка (см. рис. 1) состоит из верхнего резервуара 1 для ртути с припаянным капилляром. Резервуар имеет два боковых отростка. В один отросток 2 впаяна платиновая проволока, служащая контактом, второй кончается шлифом, ведущим к напорной груше со ртутью. Сосуд 1 с помощью широкой трубки 4, имеющей отверстие для выхода водорода 5, соединен с сосудом 3, в который наливается испытуемый раствор. Сосуд 3 имеет тоже отросток с впаянной платиновой проволокой 6. Снизу имеется вороночка, позволяющая сменять раствор, не меняя анодную ртуть, и отбирать капли ртути. Конец трубочки, по которому пропускается водород, должен быть узким, доходить до края воронки, но отнюдь не до ее центра, и мешать падению капель ртути.

Спиральками, согнутыми из тонкой трубки диаметром 3—4 мм, ячейка соединена с электролизером и грушей для создания давления. Спиральки применяются для придания системе гибкости. Все шлифы на ячейке выполняются так, чтобы раструб шлифа был направлен отверстием вниз. Тогда пыль, попадающая на шлиф, не загрязняет раствор. Капилляр выбирают цилиндрический, диаметром 0,08—0,12 мм и длиной 100—200 мм. Его припаивают с таким расчетом, чтобы, сняв трубку 4, можно было бы сменить капилляр, не повреждая шлиф.

Электролизер для получения чистого водорода [9] состоит из U-образной широкой (5—6 см) трубки,

в которую впаяны никелевые электроды и налит 25—30%-ный раствор чистой щелочи, в которую добавлена гидроокись бария. Получающийся водород проходит через трубку с прокаленным хлористым кальцием (длина трубки 60 см и ширина 3 см), печь с палладиевым катализатором для сжигания остатков кислорода, промывалку с щелочным раствором плюмбита и снова хлоркальциевую трубку. Затем по спирали водород проходит в ячейку.

Перед употреблением прибора сосуд 1 с капилляром должен быть очень тщательно вымыт и высушен. Его следует промыть, просасывая через капилляр теплую концентрированную азотную кислоту. Если капилляр очень «жирный», следует в резервуар для ртути налить азотной кислоты и оставить на ночь кислоту течь через капилляр. После этого капилляр промывают чистой дистиллированной водой. Резервуар для ртути моют горячей хромовой смесью, но просасывать, а тем более оставлять на ночь хромовую смесь течь через капилляр не следует во избежание выпадения кристалликов CrO_3 , закупоривающих капилляр. Верхнюю часть ячейки сушат в сушильном шкафу с металлическими стенками, в который категорически воспрещается класть бумагу или еще какие-либо органические вещества. Сушить лучше в течение нескольких часов и не прибегать к просасыванию через капилляр воздуха.

Верхнюю часть ячейки укрепляют в штативе и наливают в резервуар чистую ртуть. Затем смазывают вакуумной смазкой шлиф, соединяющий прибор со спиралькой, ведущей к груше со ртутью, и пробку. Этот шлиф и пробку крепко привязывают гибкой проволокой за имеющиеся стеклянные рожки. При подливании по мере надобности ртути необходимо следить, чтобы ртуть как-нибудь не загрязнилась смазкой. Увеличив давление, заставляют ртуть капать через капилляр. В перерывах между опытами следует давление регулировать так, чтобы ртуть медленно, но непрерывно капала из капилля-

ра. Тогда капилляр работает годами, не требуя промывки; прекращение капания способствует быстрому его загрязнению.

После каждого опыта капилляр споласкивают водой, но если его поверхность не будет идеально смачиваться, то, не прекращая капания

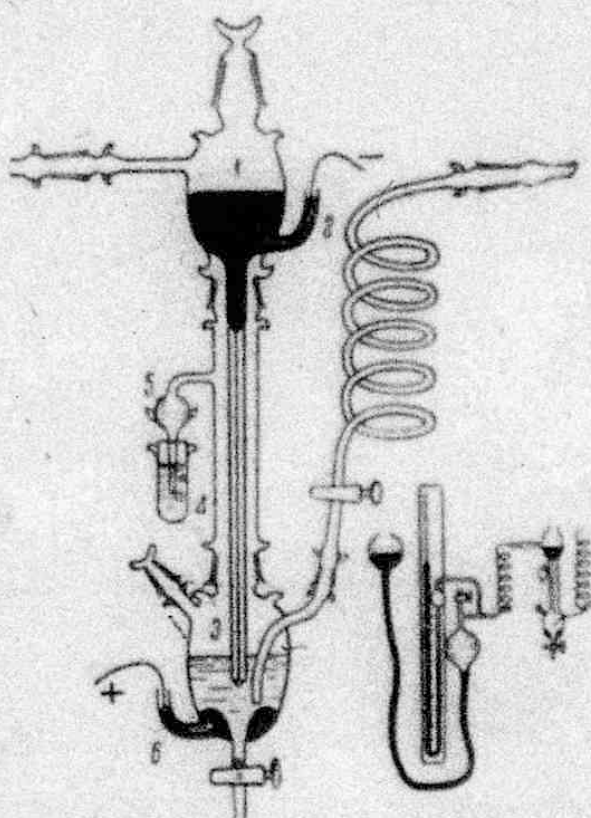


Рис. 1. Прибор для определения следов поверхностно-активных веществ в воде. Сбоку изображено устройство для создания давления в сосуде 1 с капилляром

ртути, надо обмыть его крепкой серной кислотой (отнюдь не хромовой смесью или крепкой азотной!), потом очень тщательно смыть водой и, опустив кончик капилляра в воду, оставить на 1—2 часа.

Нижнюю часть прибора 3, в который наливается раствор, ополаскивают водой, наполняют теплой хромовой смесью и оставляют с ней, в зависимости от степени загрязнения, на 0,5—3 часа. Затем хромовую смесь смывают дистиллированной, а не водопроводной водой. Прибор можно не сушить, а перед опытом ополоснуть исследуемым раствором.

Ртуть для анода следует употреблять ту, которая натекла из капилляра катода. Такая ртуть, профильтрованная через капилляр, очень

чиста. Перед опытом увеличивают давление в сосуде 1 и дают быстро заполниться ртутью вороночке и пространству вокруг нее.

Раствор следует готовить быстро и следить за тем, чтобы при

печь с палладиевым катализатором и водород пропускают еще в течение 2—3 часов.

После пропускания водорода в течение 3—4 часов ток газа прекращают, поднимают грушу со

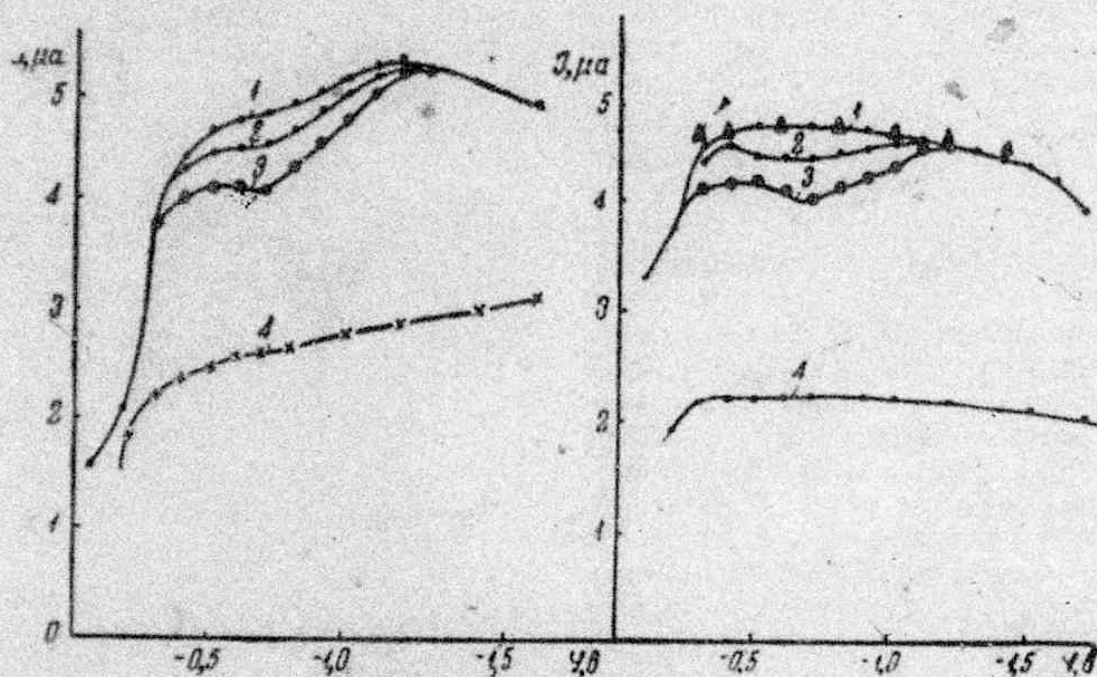


Рис. 2. Полярограммы 3-н. KCl + $3 \cdot 10^{-4}$ -н. HgCl₂

1 — чистый раствор; 2 — то же + $1 \cdot 10^{-6}$ -мол β-нафтола; 3 — то же + $1 \cdot 10^{-7}$ -мол н-октилового спирта; 4 — то же + 0,01% желатины. Справа изображены те же кривые, исправленные на ток заряжения

этом не было в воздухе летучих органических веществ и не попала пыль. Раствор HgCl₂ концентрацией ~ 0,01-н. предварительно готовят отдельно на заведомо чистой или на исследуемой воде и берут его несколько миллилитров с таким расчетом, чтобы концентрация HgCl₂ в растворе 3-н. KCl была равной $3 \cdot 10^{-4}$ -н.

Сосуд для электролиза надевают на капилляр, соединяют со спиралькой, по которой идет ток водорода, через отверстие ополаскивают 2—3 раза небольшим количеством раствора и наливают последний с таким расчетом, чтобы конец капилляра был погружен на глубину 1—2 см. После этого к выходному отверстию для водорода подвешивается пробирочка с чистой или исследуемой водой, включается электролизер и пускается ток водорода с таким расчетом, чтобы можно было считать пузырьки. Через полчаса включают у электролизера

ртутью на необходимую заранее выбранную высоту, чтобы скорость вытекания была достаточной для увеличения диффузионного тока в 1,5—2 раза, и снимают полярограмму, пользуясь обычной ручной полярографической установкой или автоматическим полярографом.

На рис. 2 приведены поляризационные кривые в растворе 3-н. KCl + $3 \cdot 10^{-4}$ -н. HgCl₂, приготовленном на очень чистой воде (кривая 1); на воде, содержащей $1 \cdot 10^{-6}$ мол. β-нафтола (кривая 2); $1 \cdot 10^{-7}$ мол. н-октилового спирта (кривая 3) и 0,01% желатины (кривая 4). С левой части рисунка изображены кривые, не исправленные на ток заряжения, а с правой те же кривые после исправления. Для исследования чистоты мало загрязненных вод такую поправку следует вводить обязательно. Ток заряжения можно определить экспериментально, сняв поляризационную кривую в отсутствие по-

нов ртути, кислорода и чего-либо способного восстанавливаться. Однако это определение требует довольно кропотливой очистки от следов восстанавливаемых веществ, и проще его заранее вычислить по формуле $i = \epsilon \cdot 0,85 \cdot Np$, где ϵ — заряд поверхности, N — число капель, падающих в 1 сек., а p — вес капли.

Приводим ϵ для 3-н. KCl, вычисленные из электрокапиллярных кривых:

$\epsilon - 0,1$	$-0,2$	$-0,3$	$-0,4$	$-0,5$	
$\epsilon \cdot 10^6$	30	18	13	8,6	3,9
$-0,6$	$-0,7$	$-0,8$	$-0,9$	$-1,0$	$-1,1$
0	-3,4	-6,7	-8,8	-10,6	-12,8
$-1,2$	$-1,3$	$-1,4$	$-1,5$	$-1,6$	$-1,7$
$-14,7$	$-16,6$	-18	-20	-21	-23

Вычисленный ток до потенциалов $-0,6$ в следует прибавлять к току, измеренному на опыте, а после $-0,6$ в — вычитать.

В качестве иллюстрации чувствительности метода на рис. 3 приведены полярограммы обычного раствора 3-н. KCl + $3 \cdot 10^{-4}$ н. HgCl₂, приготовленного со всеми предосторожностями на очень чистой воде

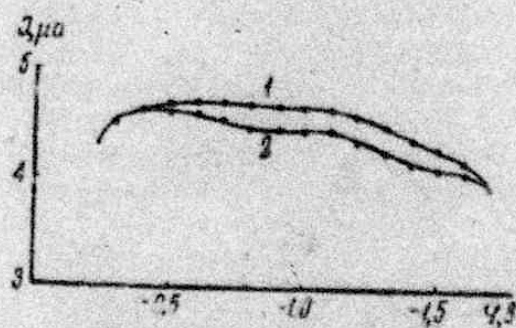


Рис. 3.

Полярограммы раствора 3-н. KCl + $3 \cdot 10^{-4}$ н. HgCl₂

(кривая 1), и приготовленного в то время, когда в лаборатории был табачный дым (кривая 2).

Для получения чистой воды ее обычно кипятят 4 часа со щелочным раствором перманганата с обратным холодильником. Если кипячение с перманганатом происходило недостаточно долго (например, просто в перегонную колбу добав-

лен KMnO₄) и начата отгонка воды, то такая дважды перегнанная в слюшь стеклянном приборе вода

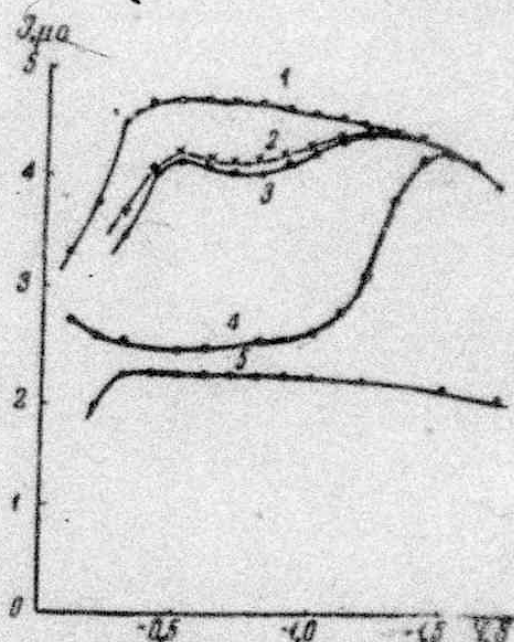


Рис. 4. 1 — чистая вода. Кругами обозначены значения тока, вычисленные теоретически; 2 — вода дважды перегнанная в стеклянном приборе, но без продолжительного кипячения со щелочным раствором перманганата; 3 — обыкновенная дистиллированная вода, полученная в хорошем луженом кубе; 4 — хорошая питьевая вода; 5 — чистая вода + 0,01% желатин

(см. рис. 4, кривая 2) мало отличается от простой дистиллированной воды, полученной в хорошем луженом оловом перегонном кубе (кривая 3), не имеющем каучуковых соединений. На этом же рисунке приведена кривая 4, полученная с обыкновенной хорошей питьевой водой. Тангенциальные движения капли подавлены почти полностью и в области потенциалов, при которых адсорбированы поверхностно-активные вещества, сила тока снизилась почти до диффузионного. Однако эта вода, с обычной точки зрения, считается вполне чистой, так как выдерживает пробу на окисляемость.

Выводы

Предложен очень чувствительный метод определения следов поверхностно-активных веществ в во-

де. Метод основан на торможении тангенциальных движений поверхности ртутной капли и падении вследствие этого тока максимума

второго рода. Метод позволяет обнаружить поверхностно-активные вещества в концентрациях порядка 10^{-9} -мол.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Фрумкин и Б. Брунс, *Акта физико-химика СССР*, 1, 232 (1934).
2. Антвейлер, *Цайтшрифт фюр электрохимию*, 44, 663, 831, 888 (1938).
3. Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов, *Журнал физической химии*, 13, 1454 (1939); 15, 475 (1941).
4. А. Фрумкин и В. Левин, *Журнал физической химии*, 21, 1335 (1947).
5. Т. А. Крюкова, *Журнал физической химии*, XX, 1179 (1946).

6. А. Фрумкин, Юбилейный сборник к XXX-летию Октября, Изд. Акад. Наук, Москва—Ленинград, ч. I, стр. 512 (1947).
7. Т. А. Крюкова, *Заводская лаборатория*, XIV, 5 (1948).
8. Т. А. Крюкова и Б. Н. Кабанов, *Журнал общей химии*, 15, 294 (1945).
9. Современная лабораторная техника, сборник статей под ред. Кабанова, выл. 1, 14 (1935), изд. НИТО Физико-химического института им. Карпова.

Е. М. СКОБЕЦ, П. П. ТУРОВ и В. Д. РЯБОКОНЬ

О ПРИМЕНЕНИИ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В ПОЛЯРОГРАФИИ

(Институт общей и неорганической химии Академии Наук УССР)

Сообщение III¹

Из целого ряда весьма ценных свойств ртутного капельного электрода наиболее существенным для полярографии является то, что сила поляризационного тока $i = \frac{E - E_k}{R}$ и потенциал электрода E_k в любой точке $I-V$ -кривой устанавливаются сразу, практически мгновенно и не зависят от времени и продолжительности электролиза.

Наоборот, на твердом стационарном электроде всегда наблюдается непостоянство силы тока во времени.

На рис. 1 изображены типичные кривые сила тока — время для капельного (кривая А) и твердого стационарного электрода (кривая В), которые можно наблюдать при любой заданной внешней э. д. с.

Из кривых видно, что после замыкания цепи ток растет, достигая величины ОА (в дальнейшем

будем называть его бросовым или максимальным током), затем на ртутном капельном электроде наступает стабилизация тока, а на твердом электроде наступает постепенный спад силы тока во времени.

Для отсчета постоянного значения силы тока (на участке CD)

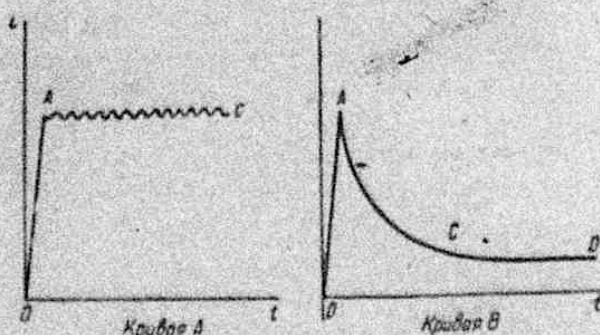


Рис. 1. Кривые сила тока — время, снятые с капельным и твердым стационарным электродами

требуется выжидание от 3 до 5 мин., что вносит некоторую неопределенность в выбор значения силы тока, затрудняет съемку кривой

¹ Сообщения I и II см. *Заводская лаборатория*, XIII, 2 (1947) и XIV, 2 (1948).