ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958 № 10

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ВЫСОТЫ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ ВОЛН ПРИ ОТСУТСТВИИ ПЛОЩАДКИ ПРЕДЕЛЬНОГО ТОКА

С. Г. Майрановский

В полярографической практике часто встречаются случаи, когда верхняя часть волны сильно искажена наступлением следующего (по ходу изменения потенциала) электрохимического процесса, так что непосредственное измерение высоты волны не представляется возможным. Это имеет, например, место при наступлении последующей волны на многоступенчатых полярограммах, а также в случае необратимых каталитических волн водорода, когда площадка предельного тока нередко маскируется начавшимся спадом тока [1].

В настоящей работе приведены два способа нахождения высот волн в случае отсутствия у них площадки предельного тока.

Рассмотрим полярографическую волну, описываемую выражением

$$E = E_{1/2} - b \lg \frac{i}{i_{пр} - i}, \qquad (1)$$

где E — потенциал электрода, i — сила тока при этом потенциале, $i_{пр}$ — предельный ток, $E_{1/2}$ и b — постоянные.

Можно показать, что этому уравнению подчиняется большинство полярографических волн. Для случая обратимых процессов это уравнение не вызывает сомнений; при этом для катодных обратимых волн $b = 2{,}3\ RT/nF$, для анодных — знак перед b меняется на обратный. Для необратимых процессов дело обстоит несколько сложнее. В случае электродов с постоянной величиной поверхности, т. е. не для капельного ртутного электрода, уравнение (1) справедливо и для необратимых процессов с $b = 2{,}3\ RT/n\alpha F$, где α — коэффициент переноса.

Однако, как это отметил А. Н. Фрумкин [2], на растущей поверхности капельного электрода при сохранении ее потенциала постоянным концентрация необратимо разряжающегося деполяризатора у поверхности электрода в течение периода жизни капли не остается постоянной. Это приводит к тому, что необратимая волна, снятая на капельном электроде (с поправкой на ток заряжения), несколько отличается по форме и величине потенциала полуволны $E_{1/2}$ от кривой, снятой на неподвижном электроде. На основе теоретических расчетов, проведенных с учетом изменения поверхностной концентрации деполяризатора в течение жизни капли, Н. Мейман вывел строгое уравнение необратимой волны на капельном электроде [3]. Это уравнение, согласно измерениям В. С. Багоцкого [4], проведенным для типичной необратимой полярографической волны — разряда ионов водорода, — прекрасно согласуется с опытными данными. Пересчет показывает, что зависимость для необратимой волны, полученная Н. Мейманом [3], может быть с достаточной точностью представлена уравнением типа (1), в котором, правда, величина $E_{1/2}$ немного отличается от величины, полученной с неподвижным ртутным электродом, а значение $b = 2{,}3\ RT/n\alpha' F$, вместо истинного коэффициента α, содержит несколько отличную от него величину α'. Согласно В. С. Багоцкому [4], для разряда ионов водорода величина $E_{1/2}$ при переходе к капельному электроду становится положительнее на $\sim$12 mV и, как показал сделанный нами расчет, $\alpha'/\alpha \approx 1{,}03$.

На рис. 1 приведена зависимость $\lg \frac{i}{i_{пр} - i} - \lg \mu_0$, построенная по табличным данным Н. Меймана [3] для i и μ_0, причем величина $\lg\mu_0$ пропорциональна потенциалу электрода.

Уравнение Н. Меймана получено для общего случая необратимых процессов, скорость которых ограничена реакцией первого порядка, протекающей на поверхности электрода, поэтому все сказанное выше справедливо для любых необратимых волн. Действительно, как показывает опыт, подавляющее большинство необратимых волн восстановления органических соединений в забуференных растворах описывается уравнением типа (1).

Уравнение (1) в координатах $E - \lg \frac{i}{i_{пр} - i}$ выражается прямой *1* рис. 2 с обратной величиной наклона, равной b. Построим на том же рис. 2 кривую *2*, описывающую волну в координатах E—lg i. Касательная к этой кривой на участке низких токов (прямая *3*) параллельна прямой *1* и отстоит от нее по оси lg$i$ на величину lg $i_{пр}$. С увеличением тока кривая *2* отходит от *3*, загибается в сторону прямой *1* и, наконец, при некотором значении lgi^* пересекает последнюю. Нетрудно показать, что

$$i_{пр} - i^* = 1.$$

Проведем на том же рисунке прямые *4* и *5*, параллельные *3* и отстоящие от нее вниз по оси lg i на расстояниях lg $i_{пр}$ k (где k — некоторые положительные величины), т. е. построим прямые, выражаемые уравнением:

$$E = \text{const} - b \lg \frac{i}{k(i_{пр} - i)}. \qquad (2)$$

Эти прямые пересекают логарифмическую кривую волны *2* в точках, имеющих ординату lg i^*, причем, как нетрудно показать, $k(i_{пр} - i^*) = 1$, или

$$i_{пр} = i^* + 1/k. \qquad (3)$$

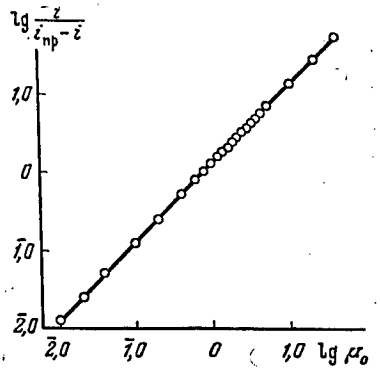


Рис. 1. Зависимость lg$i$/($i_{пр}$ — i) от lgμ_0 ($\approx E$) для необратимых волн по данным Н. Меймана [3]

Предположим теперь, что при построении прямых *4* и *5* для нахождения отрезков lg $i_{пр}$ k, откладываемых по оси ординат, взято не истинное значение $i_{пр}$, а некоторая, близкая к нему, ошибочная величина. Полученные при этом прямые *4'* и *5'* (рис. 2,

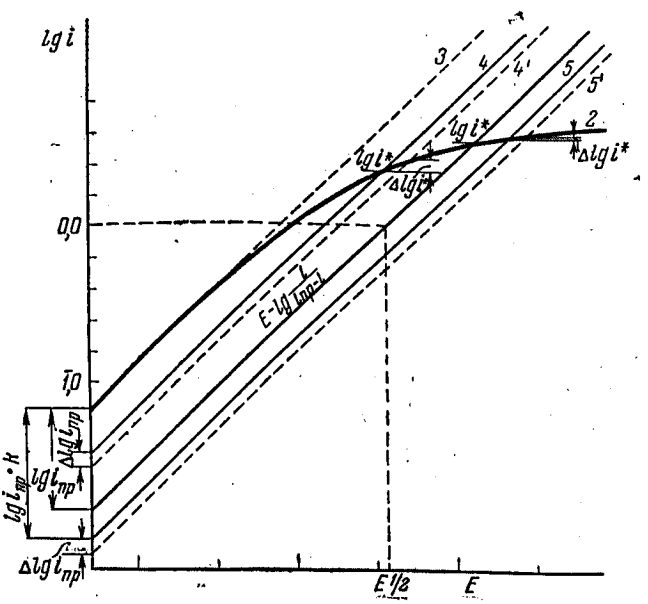


Рис. 2. Схема, поясняющая способ нахождения предельного тока

проведены пунктиром) отстоят по оси lg i от прямых *4* и *5* на величину $\Delta \lg i_{пр}$ ($\Delta \lg i_{пр}$ — логарифм отношения ошибочного значения $i_{пр}$ к истинному), а ординаты их точек пересечения с кривой *2* отличаются от соответствующих точек на прямых *4* и *5* на $\Delta \lg i^*$. Если обозначить абсциссу точки пересечения кривых *4* и *5* с кривой *2* через E^*, то можно показать, что при таких k, когда $|E^*| > |E_{1/2}|$, где $E_{1/2}$ — потенциал по-

луволны, $\Delta\lg i_{пр} > \Delta\lg i^*$, причем с ростом k (т. е. со сдвигом E^* на рис. 2 вправо) $\Delta\lg i^*$ уменьшается, стремясь к нулю.

Это свойство логарифмических кривых полярографических волн и положено в основу способа нахождения предельных токов методом последовательных приближений. Сущность его заключается в следующем.

1. Исходя из экспериментальных полярографических данных, строится кривая $E - \lg i$.

2. Проводится касательная к участку низких значений токов полученной кривой. Построение касательной значительно облегчается, если известен угловой коэффициент b.

3. Из общего вида полярографической волны или по другим данным приблизительно оценивается величина предельного тока $i^0_{пр}$, которая принимается для расчета в качестве нулевого приближения.

4. Выбирается величина k. Выбор ее определяется степенью искажения полярографической волны последующим электрохимическим процессом; чем больше искажена волна, тем меньше должен быть коэффициент k. Следует, однако, помнить, что с понижением k падает точность определения $i_{пр}$. Опыт показывает, что удобнее брать такие k, чтобы $i^0_{пр}\, k = 2 \div 5$ μA. Для мало искаженных волн k может быть взято бóльшим.

5. Проводится прямая, параллельная касательной и отстоящая от последней вниз по оси $\lg i$ на величину $\lg i^0_{пр}\, k$.

6. Находится ордината точки пересечения этой прямой с логарифмической кривой волны $-\lg i^*$, определяется i^*, и по (3) находится первое приближение предельного тока $i'_{пр}$.

7. Полученное приближение $i'_{пр}$ используется вместо $i^0_{пр}$ для нахождения на том же графике по пункту 5 более точного второго приближения $i''_{пр}$ и т. д. Практика показывает, что при разумном выборе $i^0_{пр}$ достаточно одного такого цикла определений. В случае сильно искаженной волны (искажение начинается вблизи $E_{1/2}$), когда невозможна сколько-нибудь точная оценка ее высоты (т. е. правильный выбор $i^0_{пр}$), а также приходится пользоваться низкими k, число последовательных определений $i_{пр}$ возрастает.

8. Окончательное определение $i_{пр}$ полезно в целях проверки проводить при нескольких значениях k.

9. Если волна данного вещества в данных условиях исследуется впервые, то необходимо построить прямую по уравнению (1) с использованием найденного значения $i_{пр}$, чтобы убедиться в том, что изучаемая волна подчиняется выражению (1).

Описанный способ может быть применен и к нахождению $i_{пр}$ волн, описываемых уравнениями, отличными от уравнения (1). Так, например, если обратимая каталитическая волна водорода в буферном растворе, выражаемая уравнением (5)

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{i^{*/_3}}{i_{пр} - i},$$

искажена в верхней части наступлением следующего процесса, то для нахождения ее $i_{пр}$ следует построить по опытным данным график $E - {}^2/_3 \lg i$, провести прямую, параллельную касательной к ней (на расстоянии $\lg i^0_{пр}\, k$ от нее), найти точку пересечения, отвечающую ${}^2/_3 \lg i^*$, вычислить i^* и, наконец, определить $i_{пр} = i^* + 1/k$.

Из логарифмических графиков легко может быть найдено значение потенциала полуволны, представляющего собой абсциссу точки пересечения прямой, выражаемой (1) [или, что то же самое, уравнением (2) при $k = 1$] с прямой $\lg i = 0$.

На рис. 3 в качестве примера искаженной волны, к которой может быть применен метод, приведена полярограмма раствора $2{,}7 \cdot 10^{-4}\, M$ *n*-нитротолуола (1-я ступень) и $9 \cdot 10^{-4}\, M$ Tl^+ в буферном растворе с pH = 4,3 (содержащем 2 % метанола), а также ее график $E - \lg i$. На рис. 4 приведены аналогичные кривые для необратимой каталитической волны водорода, вызываемой хинином [1]. Пунктиром на этих рисунках показаны верхние части волн, которые наблюдались бы в случае отсутствия искажений.

Следует указать, что приведенный способ дает хорошие результаты лишь для волн, искажения у которых начинаются выше точки полуволны.

Второй способ нахождения высоты волны требует знания уравнения волны, величины b, а также весьма точных значений тока и потенциала в нескольких точках волны. Напишем выражение для двух точек волны (с i_1 при E_1, и i_2 при E_2):

$$E_1 = E_{1/2} - b \lg \frac{i_1}{i_{пр} - i_1} \quad \text{и} \quad E_2 = E_{1/2} - b \lg \frac{i_2}{i_{пр} - i_2}. \qquad (4)$$

Вычитая из одного выражения другое и производя несложные преобразования, получим

$$i_{\text{пр}} = \frac{i_1 i_2 (\beta - 1)}{\beta i_1 - i_2}, \qquad (5)$$

где $\beta = 10^{(E_1 - E_2)/b}$ или $\lg \beta = (E_1 - E_2)/b$. Для катодных волн при $i_2 > i_1$, $E_1 - E_2 > 0$.

Определение $i_{\text{пр}}$ по (5) необходимо повторить для нескольких пар значений i и E (в неискаженной части волны) и затем брать среднюю величину $i_{\text{пр}}$.

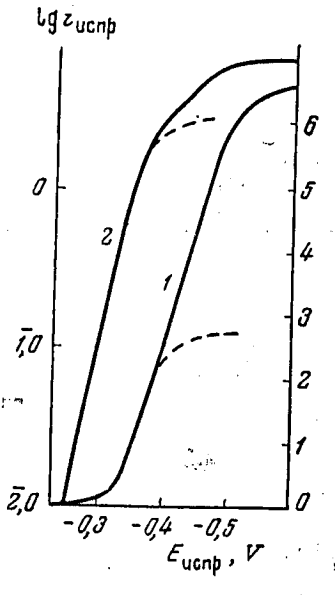


Рис. 3

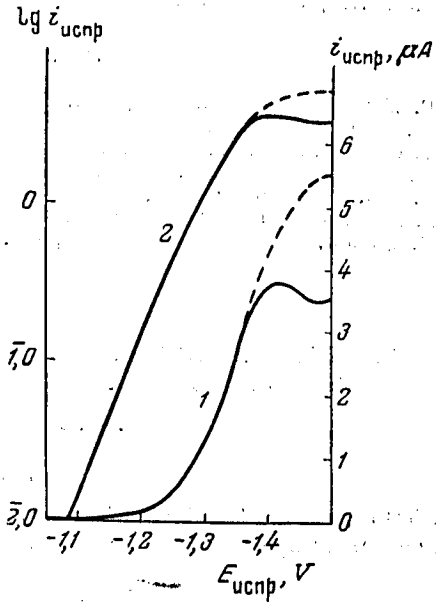


Рис. 4

Рис. 3. Полярограммы растворов: *1* — *n*-нитротолуола и Tl^+ при pH = 4,3 и *2* — ее логарифмический график

Рис. 4. *1* — каталитическая волна водорода, вызываемая хинином при pH = 3,0 и *2* — ее логарифмический график. Концентрация хинина $7{,}8 \cdot 10^{-6}$ *M*

Потенциал полуволны можно вычислить по уравнению

$$E_{1/2} = E_1 + b \lg \frac{i_1}{i_{\text{пр}} - i_1}, \qquad (6)$$

которое легко получается из (4) при $E_2 = E_{1/2}$ и

$$i_2/(i_{\text{пр}} - i_2) = 1.$$

Несмотря на кажущуюся простоту второго способа, нахождение $i_{\text{пр}}$ по нему требует весьма тщательного определения i (со всеми поправками) и особенно E, которые следует измерять потенциометрически при помощи электрода Лугина.

Нетрудно вывести также выражения для определения $i_{\text{пр}}$ в случае волн, описываемых уравнениями более сложными, чем (1).

Описанные способы впервые позволили определить истинную высоту необратимых каталитических волн водорода [1, 6].

Необходимо отметить, что уравнение (1) было использовано для нахождения предельного тока и потенциала полуволны обратимых волн по методу наименьших квадратов [7]. Было показано, что метод этот дает очень точные результаты, однако требуемые для этого расчеты довольно трудоемки.

Автор благодарен акад. А. Н. Фрумкину за ценные указания.

Выводы

1. Показано, что необратимые полярографические волны на капельном электроде могут быть выражены уравнением типа (1).
2. Предложен графо-аналитический способ нахождения величины предельных токов полярографических волн, не имеющих площадки предельного тока.
3. Указано, что если известно уравнение волны и имеются достаточно точные значения токов и потенциалов в нескольких точках волны, то ее высота может быть найдена решением системы уравнений типа (1).

Академия наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского

Поступила
27. II. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Майрановский, Докл. АН СССР, 120, 1294, 1958.
2. А. Н. Фрумкин, Acta phys. chim. URSS, 18, 38, 1943.
3. Н. Мейман, Ж. физ. химии, 22, 1454, 1948.
4. В. С. Багоцкий, Ж. физ. химии, 22, 1466, 1948.
5. С. Г. Майрановский, Докл. АН СССР, 114, 1271, 1957.
6. С. Г. Майрановский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 4, 622, 1953.
7. V. B. Vouk, P. K. Karmalkar, O. A. Weber, Archiv za kemiju, 27, 9, 1955.

DETERMINATION OF THE HEIGHT OF THE POLAROGRAPHIC WAVE IN THE ABSENCE OF A LIMITING CURRENT PLATEAU

S. G. Mairanovsky

Summary

It has been shown that irreversible polarographic waves on the dropping electrode may be expressed by equations of the type:

$$E = E_{1/2} - b\lg \frac{i}{i_{пр} - i}$$

A graphoanalytic method has been proposed for obtaining the values of the limiting polarographic wave currents in the absence of a limiting current plateau. It was pointed out that if the wave equation is known and there are sufficiently exact current and potential values for a number of points on the wave, its solution may be obtained by solving the system of equations of the type (1).