

**ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ НЕКОТОРЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ В МЕТОДЕ АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ
С НАКОПЛЕНИЕМ**

Сообщение II

М. С. ЗАХАРОВ, А. В. КОНЬКОВА

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Как известно, для одного и того же элемента на различных фонах при различных гидродинамических условиях во время накопления вещества в ртутном электроде и рН раствора могут получаться анодные зубцы, разные по форме, глубине и т. д. В связи с этим для характеристики анодных зубцов, катодных пиков и тока электролиза в работах [1, 2] предложен ряд коэффициентов γ_n^0 , γ_s^0 , γ_a^0 , γ_ϕ^0 , γ_o^0 , γ_k^0 — коэффициенты перемешивания, электролиза, чувствительности, формы, ослабления и концентрирования при стандартных условиях ($t = 25^\circ \text{C}$, $\omega = 10^{-2}$ в/сек; $K_1 = 500z \text{ а.см.моль}^{-1}$):

$$\gamma_\phi^0 = \frac{K_2^0}{K_3^0} = \frac{K_2}{K_3}; \quad (1)$$

$$\gamma_n^0 = \frac{500zD_1^{0,45}}{K_3^0}; \quad (2)$$

$$\gamma_k^0 = 100, \quad (3); \quad \gamma_o^0 = \frac{\gamma_\phi^0}{\gamma_n^0}, \quad (4); \quad \gamma_s^0 = 100\gamma_o^0, \quad (5); \quad \gamma_a^0 = 100\gamma_\phi^0, \quad (6);$$

$$K_3^0 = K_3 \frac{0,1}{\omega^{1/2}}, \quad (7); \quad K_3 = \frac{I_3}{SC}, \quad (8); \quad K_2 = \frac{zFr}{3} \frac{I_2}{q}; \quad (9).$$

$K_1, K_2, K_2^0, K_3, K_3^0$ — константы электролиза анодного зубца и катодного пика (значок (°) означает при стандартных условиях);

ω — скорость изменения потенциала, в/сек;

I_2, I_3 — анодный и катодный токи, а;

S — площадь ртутного капельного электрода, см²;

C_1 — концентрация ионов в растворе, моль/мл;

F — число Фарадея (96500);

r — радиус ртутного капельного электрода, см;

z — число электронов;

q — площадь под анодным зубцом, кулоны.

До настоящего времени в литературе отсутствуют сведения по определению полярографических коэффициентов элементов. Наличие этих данных позволило бы делать выводы о сравнительной чувствительности, обратимости электродных процессов и др. на различных фонах.

Данная работа и посвящается определению полярографических коэффициентов элементов, наиболее надежно определяемых методом

Таблица

Полярографические коэффициенты, полученные для различных элементов на некоторых фонах

Фон	Элемент	K_2^0	K_3^0	γ_n^0	γ_Φ^0	γ_0^0	γ_9^0	γ_4^0	$D_1 \cdot 10^5, \text{ см}^2 \text{сек}^{-1}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,25 M HCl	Cu	290	46	0,067	6,8	102	10200	680	0,26
	Pb	255	50	0,169	5,1	31,0	3100	510	0,824
	Tl	92,5	16,5	0,205	5,7	27,8	27800	570	1,5
0,1 M NaF	Cu	250	80	0,05	3,2	64,0	6400	320	0,404
	Pb	192,5	60	0,087	3,2	36,0	3600	320	0,855
	Cd	130	61,5	0,072	3,1	43,0	4300	310	0,597
	Tl	70,5	22	0,172	3,2	18,6	1860	320	1,88
	Zn	207	60,5	0,083	3,3	39,8	3980	330	0,76
0,1 M KCl	Cu	127	50	0,05	2,25	45,0	4500	225	0,184
	Pb	220	60	0,089	3,2	36,0	3600	320	0,824
	Tl	120	24	0,148	5	33,8	3380	500	1,74
	Cd	215	87,7	0,055	3,5	63,5	6350	350	0,67
0,1 M NH ₄ OH + +0,1 M NH ₄ Cl	Cu	123	50	0,105	2,5	23,7	2370	250	0,85
	Pb	250	60	0,08	4,1	51,0	5100	410	0,675
	Cd	215	57,7	0,0675	3,5	52,0	5200	350	0,427
	Zn	117	54	0,16	2,1	13,1	1310	210	2,6
	Tl	75	26	0,077	3	3,9	3900	300	0,46
0,1 M CH ₃ · ·COO Na	Cu	180	88	0,0477	2	42,3	4230	205	0,515
	Pb	167	70	0,078	2,4	30,5	3050	240	0,925
	Cd	160	44	0,104	3,5	33,6	3360	350	0,64
	Zn	120	75	0,06	1,6	26,6	2660	160	0,601
0,1 M CH ₃ · ·COONa + 0,1 M CH ₃ COOH	Cu	180	80	0,056	2,2	39,2	3920	225	0,57
	Pb	197	60	0,0895	3,28	36,6	3660	328	0,91
	Cd	190	48	0,093	6	64,5	6450	600	0,622
0,1 M NH ₄ OH + +0,1 M (NH ₄) ₂ · ·C ₄ H ₄ O ₆	Cu	82	56,7	0,089	1,45	16,3	1630	145	0,78
	Pb	101,6	56,7	0,064	1,79	28,0	2800	179	0,4
	Cd	134	121	0,089	1,11	28,5	2850	111	0,7
	Zn	118	158	0,035	0,747	21,3	2130	74,7	0,97
	Tl	38	91,3	0,089	0,416	10,7	1070	4,16	1,8

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,1 M NH ₄ OH + 0,3 M (NH ₄) ₂ C ₄ H ₄ O ₆	Cu	82	58,2	0,077	1,41	18,3	1830	141	0,62
	Pb	103	47	0,079	2,19	27,6	2760	219	0,4
	Cd	164,5	120	0,040	1,37	34,2	3420	137	0,7
	Zn	121,2	158	0,0356	0,766	21,5	2150	76,6	0,97
	Tl	41	80,3	0,045	0,51	11,3	1130	51	1,8
0,1 M NH ₄ OH + +0,6 M (NH ₄) ₂ C ₄ H ₄ O ₆	Cu	70	59,7	0,077	1,17	15,2	1520	117	0,54
	Pb	108,5	48	0,077	2,26	29,4	2940	226	0,4
	Cd	122	108	0,0445	1,13	25,4	2540	113	0,7
	Zn	230	157	0,035	1,46	41,6	4160	146,4	0,97
	Tl	38,8	82	0,0441	0,47	10,6	1060	47	1,8
0,3 M NH ₄ OH + +0,1 M (NH ₄) ₂ C ₄ H ₄ O ₆	Cu	79	67,6	0,063	1,17	18,6	1860	117	0,54
	Pb	98,4	57,5	0,065	1,71	26,3	2630	171	0,4
	Cd	141	131	0,0365	1,08	29,5	2950	108	0,7
	Zn	117	165	0,034	0,71	21,0	2100	71	0,97
	Tl	36,8	86,5	0,042	0,426	10,2	1020	42,6	1,8
0,6 M NH ₄ OH + +0,1 M (NH ₄) ₂ C ₄ H ₄ O ₆	Cu	77,5	67,6	0,068	1,14	16,8	1680	114	0,54
	Pb	112	58	0,064	1,93	30,0	3000	193	0,4
	Cd	131	138	0,035	0,95	27,0	2700	95	0,7
	Zn	113	172	0,0327	0,66	29,0	2900	66	0,97
	Tl	40	82	0,044	0,488	11,1	1110	48,8	1,8

амальгамной полярографии с накоплением (Cu, Pb, Sb, Cd, Zn; Tl, Bi, Sn, Ga), в некоторых часто применяемых в полярографическом анализе электролитах (0,1 M NaF; 0,1 M NH₄OH + 0,1 M NH₄Cl; 0,1 M KCl; 0,1 M CH₃COONa; 0,25 M HCl; 0,1 M CH₃COONa + 0,1 M CH₃COOH; *m*M NH₄OH + *n*M (NH₄)₂C₄H₄O₆). Следует отметить, что для некоторых из указанных элементов в исследованных электролитах анодные зубцы не получились.

В таблице приведены средние значения экспериментальных данных, полученных из трех измерений. Из таблицы видно, что коэффициенты чувствительности ($\gamma_{\text{ч}}^0$) различных элементов и одного элемента на разных фонах могут отличаться. Колебания значений коэффициентов чувствительности одного элемента на различных фонах при одинаковом коэффициенте концентрирования обусловлены степенью обратимости электродного процесса. Например, для Zn, у которого из всех изученных двухвалентных элементов на фоне 0,1 M NH₄Cl + 0,1 M NH₄OH электродный процесс наиболее необратим и самое меньшее значение $\gamma_{\text{ч}}^0$. Величина $\gamma_{\text{ч}}^0$ зависит также и от коэффициентов диффузии атомов металла в ртути.

Коэффициенты электролиза ($\gamma_{\text{э}}^0$) и др. коэффициенты разных элементов значительно отличаются друг от друга, что также обуславливается различной степенью обратимости электродных процессов.

Из сопоставления коэффициентов чувствительности для цинка на некоторых фонах видно, что чувствительность определения цинка на фоне 0,1 M NaF примерно в два раза выше таковой на фоне 0,1 M CH₃COONa. Для достижения одной и той же степени концентрирования ($\gamma_{\text{к}}^0 = 100$) при проведении электролиза на фонах 0,1 M NaF и 0,1 M NH₄OH + 0,1 M NH₄Cl на втором фоне интенсивность перемешивания раствора должна быть примерно в 1,9 раза больше таковой на первом фоне. Из сопоставления $\gamma_{\text{к}}^0$ на первом и втором фонах видно, что соотношения между константами анодного тока и тока электролиза на первом фоне более выгодно, чем на втором. Сравнение $\gamma_{\text{э}}^0$ для цинка на различных фонах показывает, что на фоне 0,1 M NaF ток анодного растворения амальгамы цинка превосходит ток электролиза в значительно большей степени, чем на 0,1 M NH₄OH + 0,1 M NH₄Cl и 0,1 M CH₃COONa, что и обуславливает большее значение $K_{\text{э}}^0$ на первом фоне по сравнению с другими двумя фонами.

Из значений $\gamma_{\text{ф}}^0$ для цинка на указанных фонах видно, что на фоне 0,1 M NaF анодный зубец по сравнению с катодным является более острым, чем на других двух фонах. Аналогичные сравнения можно сделать и для других элементов. Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что в соответствии с теоретическими соображениями вышеприведенные полярографические коэффициенты могут служить характеристиками чувствительности определения элементов и обратимости электродных процессов.

В заключение выражаем благодарность профессору А. Г. Стромбергу за внимание к работе.

Выводы

Для ряда элементов на некоторых фонах получены амальгамно-полярографические коэффициенты, характеризующие чувствительность определения элементов и степень обратимости их электродных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захаров, А. Г. Стромберг. Журнал аналитической химии, **19**, 913, 1964.
2. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров. Ж. аналитической химии (в печати).