

**ВЛИЯНИЕ РЯДА ФАКТОРОВ НА ВЫСОТУ И ФОРМУ
АНОДНЫХ ПИКОВ В МЕТОДЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ АПН.
ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ АНОДНОГО ТОКА И ШИРИНЫ
ПОЛУПИКА ОТ РАДИУСА СТАЦИОНАРНОЙ РТУТНОЙ КАПЛИ**

Ю. А. КАРБАИНОВ, А. Г. СТРОМБЕРГ

Влияние различных факторов (объема раствора, времени электролиза и радиуса ртутной капли) на высоту анодного пика теоретически рассмотрено в работе [1]. Влияние различных факторов на форму анодных пиков рассматривается в другой работе [2]. Наши исследования проводились с целью проверки справедливости выводов из этих работ для неводных растворов [3, 4].

Опыты по влиянию различных факторов на высоту и форму анодных зубцов в методе экстракционной АПН нами изучены на примере $\text{Cu}(2+)$, $\text{Pb}(2+)$, $\text{Cd}(2+)$, $\text{In}(3+)$ и $\text{Tl}(+)$ в различных неводных системах: 1%-ный оксихинолин в $\text{CHCl}_3 + 0,2\text{N NH}_4\text{NO}_3$ в CH_3OH (1:1); $5 \cdot 10^{-3}\%$ -ный дитизон в $\text{CHCl}_3 + 0,2\text{N NH}_4\text{NO}_3$ в CH_3OH (1:1); 2%-ный диэтилдитиокарбамат натрия в этилацетате + $0,2\text{N NH}_4\text{NO}_3$ в CH_3OH (1:1). Условия опытов: в качестве катода использовалась стационарная ртутная капелька, полученная электролитическим путем на платиновом контакте. Диаметр контакта 0,15 мм. Размер капли определяли по методу взвешивания из формулы:

$$v_k = \frac{m}{d},$$

где d — плотность ртути (размер капли вычислялся как средний из трех измерений). Анодом служила ртуть на дне электролизера. Рабочий объем раствора был равен $v = 10$ мл. Перемешивание раствора во время электролиза осуществлялось магнитной мешалкой. Потенциал электролиза в случае $\text{Cu}(2+)$, $\text{Pb}(2+)$ $\varphi_3 = -1,0$ в; Tl и $\text{Cd}(2+)$ $\varphi_3 = -1,2$ в, $\text{In}(3+)$ $\varphi_3 = -2,2$ в. Время электролиза $\tau_3 = 5$ мин. Чувствительность — $1,5 \cdot 10^{-7}$ а/мм. Растворы фонов готовились следующим образом. Отдельно готовятся и экстрагент, и индифферентный электролит, после чего они смешивались в соотношении 1:1. Приготовленная таким образом смесь переносилась в ячейку для полярографирования; в смесь вводилась добавка стандартного раствора одного из изучаемых элементов определенной концентрации, после чего раствор продувался азотом в течение 15—20 мин. Остальные условия опыта будут даны в соответствующих таблицах.

В табл. 1 представлены значения констант анодного тока и ширины полупика. Как видно, отношение констант анодного тока для элементов одинаковой валентности на различных фонах обратно пропорцио-

Таблица 1

Элементы	Фон	$\frac{K_{2,1}}{K_{2,2}}$	$\frac{\delta_2}{\delta_1}$	$\sqrt{\frac{D_1}{D_2}}$
Pb (1); Cu (2)	1% оксихинолин в хлороформе +0,2N NH ₄ NO ₃ в CH ₃ OH (1:1)	1,3	1,37	1,12
	5 · 10 ⁻³ % дитизон в хлороформе +0,2N NH ₄ NO ₃ в CH ₃ OH (1:1)	1,68	1,77	
	2% диэтилдитиокарбамат натрия в этилацетате +0,2N NH ₄ NO ₃ в CH ₃ OH (1:1)	1,09	1,23	
Pb (1); Cd (2)	1% оксихинолин в хлороформе +0,2N NH ₄ NO ₃ в CH ₃ OH (1:1)	1,00	1,08	0,9
	5 · 10 ⁻³ % дитизон в хлороформе +0,2N NH ₄ NO ₃ в CH ₃ OH (1:1)	1,36	1,31	
	2% диэтилдитиокарбамат натрия в этилацетате +0,2N NH ₄ NO ₃ в CH ₃ OH (1:1)	1,04	1,15	
Cd (1); Cu (2)	1% оксихинолин в хлороформе +0,2N NH ₄ NO ₃ в CH ₃ OH (1:1)	1,27	1,32	1,25
	5 · 10 ⁻³ % дитизон в хлороформе +0,2N NH ₄ NO ₃ в CH ₃ OH (1:1)	1,32	1,40	
	2% диэтилдитиокарбамат натрия в этилацетате +0,2N NH ₄ NO ₃ в CH ₃ OH (1:1)	1,23	1,32	

нально отношению ширины их полупиков. С другой стороны, анодный процесс Cu (2+) (1-я строка) наиболее необратим на фоне 5 · 10⁻³%-ный дитизон в CHCl₃ + 0,2N NH₄NO₃ в CH₃OH ($\frac{K_{2,1}}{K_{2,2}} = 1,68$). На фоне диэтилдитиокарбамат натрия в этилацетате + 0,2N NH₄NO₃ в CH₃OH, наоборот, обратимость анодного процесса этих двух элементов примерно одинакова ($\frac{K_{2,1}}{K_{2,2}} = 1,09$). Обратимость анодного процесса одинакова также в случае Pb (2+) и Cd (2+). Таким образом, отношения $\frac{K_{2,1}}{K_{2,2}}$ или $\frac{\delta_2}{\delta_1}$ могут служить в какой-то мере критерием обратимости процесса. Неравенство $\frac{K_{2,1}}{K_{2,2}} \neq 1$ может быть обусловлено также из-за различия в коэффициентах диффузии соответствующих металлов в ртути. Полагая, что при прочих постоянных условиях отношение $\frac{K_{2,1}}{K_{2,2}}$ пропорционально корню квадратному из отношения коэффициентов диффузии атомов металла в ртути, то есть $\frac{K_{2,1}}{K_{2,2}} \sim \frac{D_1^{\frac{1}{2}}}{D_2^{\frac{1}{2}}}$, можно оценить влияние коэффициентов диффузии на отношение $\frac{K_{2,1}}{K_{2,2}}$. Значения ко-

эффициентов диффузии для свинца, меди и кадмия, взятые нами из работы [5], соответственно равны: $1,17 \cdot 10^{-5}$; $0,93 \cdot 10^{-5}$ и $1,45 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2/\text{сек}$ (при 25°C). Их отношение представлено в табл. 1. Таким образом из-за различия коэффициентов диффузии константы анодного тока, как это видно из таблицы, в случае свинца и меди различаются в 1, 12 раза, для свинца и кадмия в 0,9 раз, для кадмия и меди в 1,25 раза.

Таблица 2

Фон	Элемент	$I, \text{мкА}$	$i_3, \text{мкА}$	$C_2, \frac{\text{г-атом}}{\text{см}^3}$	$C_1, \frac{\text{г-ион}}{\text{мл}}$	C_2/C_1	I/i_3	K_1/K_2
1%-оксихинолин в $\text{CHCl}_3 + 0,2N \text{NH}_4\text{NO}_3$ в CH_3OH (1:1)	Pb (2+)	4,65	0,259	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	53,5	18,0	3,1
	Cd (2+)	4,05	0,228	$7,1 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	47,2	17,8	3,0
	Cu (2+)	1,8	0,134	$4,1 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	41,5	13,4	3,06
2%-диэтилдитиокарбамат натрия в этилацетате + 0,2 N NH_4NO_3 в CH_3OH (1:1)	Pb (2+)	13,8	0,60	$18,6 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$	56,5	23,0	2,44
	Cd (2+)	12,0	0,51	$15,9 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$	48,2	23,5	2,18
	Cu (2+)	10,2	0,48	$14,9 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$	45,0	21,5	2,18
$5 \cdot 10^{-3}\%$ -дигизон в $\text{CHCl}_3 + 0,2 N \text{NH}_4\text{NO}_3$ в CH_3OH (1:1)	Pb (2+)	9,85	0,52	$16,2 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$	48,0	19	3,10
	Cd (2+)	6,45	0,46	$14,7 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$	44,5	14	3,14
	Cu (2+)	5,1	0,44	$13,7 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$	41,5	11,6	3,60

В табл. 2 приведены другие характеристики формы анодных зубцов на различных фонах. Выше уже говорилось, что для одного и того же элемента на одном фоне отношение $\left(\frac{I}{i_3}\right) \ll \frac{C_2}{C_1}$, так как $K_1 \gg K_2$. Полученные данные для Pb (2+), Cd (2+) и Cu (2+) наглядно подтверждают это обстоятельство. Отношение $\left(\frac{I}{i_3}\right)$ для одного элемента на одном фоне постоянно, но различно на разных фонах. Это обстоятельство (см. таблицу) тоже может служить критерием сравнительной оценки обратимости анодного процесса для одного и того же элемента на различных фонах (при постоянстве режима перемешивания раствора, времени электролиза и концентрации ионов в растворе). Например, анодный процесс в случае Pb (2+), как видно из таблицы, более обратим на фоне 2%-ного диэтилдитиокарбамата натрия в этилацетате + 0,2 N NH_4NO_3 в CH_3OH по сравнению с другими изученными здесь фонами. В табл. 3 представлены данные по зависимости константы анодного тока и ширины полупика от радиуса стационарной ртутной капли для различных элементов на фоне 1%-ный оксихинолин в $\text{CHCl}_3 + 0,2 N \text{NH}_4\text{NO}_3$ в CH_3OH , при скорости изменения потенциала $1,16 \cdot 10^{-2}$ в/сек. Условия опытов:

Свинец, конц. $9 \cdot 10^{-6}$ моль/л, чув. $4 \cdot 10^{-7}$ а/мм;

Медь, конц. $9 \cdot 10^{-5}$ моль/л, чув. $4 \cdot 10^{-7}$ а/мм;

Кадмий, конц. $9 \cdot 10^{-6}$ моль/л, чув. $3 \cdot 10^{-7}$ а/мм;

Зависимость константы анодного тока и ширины полупика от радиуса стационарного ртутного капельного электрода

Радиус капли, r_k , см	Свинец					Кадмий					Медь	
	δ^* , вольт	δ , вольт	$K_2, \frac{\text{мка. см}}{\text{г-ат.}}$	ν	$\frac{K_2 \cdot \delta^*}{r}$	$K_2, \frac{\text{мка. см}}{\text{г-ат.}}$	δ^* , вольт	δ , вольт	ν	$\frac{K_2 \cdot \delta^*}{r}$	$K_2, \frac{\text{мка. см}}{\text{г-ат.}}$	δ^* , вольт
0,027	0,164	0,126	122	1,3	742	148	0,135	0,10	1,35	740	103	0,196
0,034	0,176	0,127	144	1,39	744	172	0,147	0,109	1,35	745	125	0,202
0,038	0,174	0,127	161	1,37	740	172	0,157	0,112	1,4	745	141	0,202
0,044	0,174	0,127	187	1,37	740	188	0,175	0,118	1,48	750	182	0,188
0,046	0,162	0,132	212	1,23	748	189	0,180	0,123	1,47	740	186	0,184
0,049	0,166	0,134	218	1,24	740	188	0,188	0,136	1,38	730	194	0,187
0,053	0,173	0,134	227	1,29	740	206	0,192	0,136	1,42	747	204	0,193
0,072	0,206	0,140	260	1,47	744	220	0,198	0,140	1,42	745	200	0,266

Медь			Таллий					Индий				
δ , вольт	ν	$\frac{K_2 \cdot \delta^*}{r}$	$K_2, \frac{\text{мка. см}}{\text{г-ат.}}$	δ^* , вольт	δ , вольт	ν	$\frac{K_2 \cdot \delta^*}{r}$	$K_2, \frac{\text{мка. см}}{\text{г-ат.}}$	δ^* , вольт	δ , вольт	ν	$\frac{K_2 \cdot \delta^*}{r}$
0,140	1,4	750	55	0,182	0,13	1,40	372	230	0,131	0,10	1,31	1115
0,145	1,39	743	63	0,20	0,14	1,43	370	248	0,15	0,118	1,27	1110
0,146	1,39	748	70	0,202	0,14	1,44	375	254	0,168	0,128	1,32	1120
0,150	1,25	745	75	0,22	0,15	1,47	375	260	0,191	0,142	1,35	1127
0,155	1,35	745	83	0,206	0,15	1,38	372	264	0,194	0,144	1,35	1115
0,155	1,25	740	86	0,22	0,17	1,30	370	271	0,203	0,159	1,28	1119
0,165	1,26	743	85	0,23	0,19	1,22	372	270	0,218	0,168	1,30	1110
0,176	1,51	741	89	0,30	0,23	1,30	372	273	0,293	0,225	1,30	1110

Индий, конц. $9 \cdot 10^{-4}$ моль/л, чув. $4 \cdot 10^{-7}$ а/мм;
Талий, конц. $9 \cdot 10^{-5}$ моль/л, чув. $1,5 \cdot 10^{-7}$ а/мм.

Как видно из таблицы, для всех элементов по мере увеличения радиуса электрода константа анодного тока также увеличивается. Увеличивается при этом и ширина полупика. Коэффициент $\nu = \frac{\delta^*}{\delta}$, где δ — истинное значение ширины полупика (замеряется непосредственно по анодному пику) для ртутного капельного электрода изменяется в интервале 1,2—1,5. В соответствии с теоретическим выражением отношение $\frac{\kappa_2 \cdot \delta^*}{r} = \text{const}$ хорошо согласуется с опытными данными.

Величина этого отношения, как и следовало ожидать, пропорциональна числу электронов, участвующих в электродной реакции.

Выводы

1. Изучено влияние ряда факторов (числа электронов, участвующих в электродном процессе; обратимости и т. д.) на высоту и форму анодных пиков в методе экстракционной АПН.

2. Показано, что в изученных условиях для необратимых анодных зубцов глубина пика, как и в водных растворах, меньше, а ширина полупика, наоборот, больше, чем для обратимых анодных зубцов; в изученном интервале изменений радиуса электрода константа анодного тока и ширина полупика увеличиваются с ростом радиуса стационарной ртутной капли, а коэффициент ν изменяется в интервале 1,2—1,5

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг. Известия СО АН СССР, 5, 76 (1962).
2. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров. Журн. физ. химии, 38, 130 (1964).
3. А. Г. Стромберг. Известия Томск. политехн. ин-та, 128, 13 (1965).
4. А. Г. Стромберг. Труды 4-го Всесоюзного Совещания по электрохимии, АН СССР, стр. 213, 1959.
5. Э. А. Захарова. Кандидатская диссертация, Томск, 1965.