

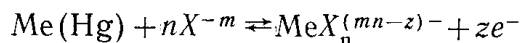
ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТОДОМ АМАЛЬГАМНОЙ ХРОНОПЕНЦИОМЕТРИИ С НАКОПЛЕНИЕМ

В. И. БАКАНОВ, М. С. ЗАХАРОВ

(Представлена научным семинаром лаборатории МИП)

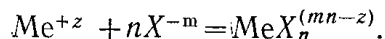
В данной работе рассматривается вопрос определения состава комплексов и констант устойчивости методом амальгамной хронопотенциометрии с накоплением (АХН) на ртутном пленочном электроде.

Будем считать, что суммарная электродная реакция



является обратимой, а концентрация лиганда находится в избытке, т. е. концентрацию лиганда в объеме раствора и у поверхности электрода можно полагать одинаковой и постоянной. Кроме того, будем считать, что между катионом Me^{+z} , лигандом X^{-m} и комплексным ионом $\text{MeX}_n^{(mn-z)-}$ существует подвижное равновесие.

Пусть образование комплекса происходит по схеме



Для обратимых электродных процессов потенциал электрода в рассматриваемом случае определяется уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{Me}^{+z}}(l,t)}{C_{\text{Me}(\text{Hg})}(l,t)} \quad (1)$$

Концентрация ионов металла у поверхности электрода $C_{\text{Me}^{+z}}(l,t)$ будет определяться константой устойчивости, которая равна:

$$K_y = \frac{C_{\text{MeX}_n^{(mn-z)-}}}{C_{\text{Me}^{+z}} \cdot (C_{\text{X}^{-m}})^n} \quad (2)$$

Пусть значение K_y таково, что $C_{\text{MeX}_n^{(mn-z)-}} \gg C_{\text{Me}^{+z}} \quad C_{\text{K}}^{\circ} = C_0^{\circ}$, где C_0° — концентрация вводимых ионов металла в растворе; C_{K}° — концентрация комплекса в объеме раствора.

Концентрация атомов металла у поверхности амальгамного электрода определяется следующим соотношением [1]:
при $V_R \geq 0,35$

$$C_R(l, V_R) = C_R^{\circ} - \lambda_R \left(\partial_R + \frac{1}{3} \right), \quad (3)$$

где

$$V_R \frac{DRt}{l^2} \quad \lambda_R = \frac{il}{zFD_R}$$

Отвод комплексных ионов осуществляется в условиях полубесконечной линейной диффузии, и концентрация комплекса у поверхности электрода будет определяться следующим выражением:

$$C_{\text{MeX}_n}^{(m_n-z)-} C_K^0 = \frac{2it^{1/2}}{\sqrt{\pi} zFD_K^{1/2}} \quad (4)$$

D_K — коэффициент диффузии комплексного тока.

Подставляя (2), (3), (4) в уравнение (1), получим выражение для зависимости потенциала электрода от времени для анодного окисления амальгамы с образованием комплекса:

$$\varphi_K = \varphi^0 - \frac{RT}{zF} \ln K_y - \frac{RT}{zF} \ln (C_{X^-})^n - \frac{RT}{zF} \ln \frac{V'_R - V_R}{\left(0,886 \frac{C_K^0}{\lambda_K} + V^{1/2}\right)} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\lambda_R}{\lambda_K}, \quad (5)$$

$$\text{где } V'_R = \frac{D_R \tau}{l^2}, \quad \tau \text{ — переходное время, } \lambda_K = \frac{il}{zFD_K}, \quad V_K = \frac{D_K t}{l^2}.$$

Обычно коэффициент диффузии комплексного иона D_K не очень сильно отличается от коэффициента диффузии атомов D_R в амальгаме, поэтому величиной последнего члена можно пренебречь по сравнению со значениями других слагаемых.

Используя уравнение (5), можно определить состав комплекса.

Для этого нужно получить две хронопотенциограммы с одинаковым переходным временем при двух концентрациях лиганда $C_{X_1^-}$ и $C_{X_2^-}$

$$\Delta \varphi_K = \varphi_1 - \varphi_2 = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{C_{X_1^-}}{C_{X_2^-}} \right)^n, \quad (6)$$

где φ_1 и φ_2 — потенциалы электрода при двух концентрациях лиганда и одинаковой τ . Из уравнения (6) получаем уравнение для определения состава n — комплекса

$$n = \frac{zF \Delta \varphi_K}{2,3RT \lg \frac{C_{X_2^-}}{C_{X_1^-}}}. \quad (7)$$

При окислении амальгамы с образованием свободных ионов металла зависимость потенциала от времени дается следующим уравнением [1]:

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{V'_R - V_R}{0,886 \frac{C_0^0}{\lambda_0} + \vartheta_0^{1/2}} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\lambda_R}{\lambda_0}, \quad (8)$$

$$\text{где } \lambda_0 = \frac{il}{zFD_0}$$

D_0 — коэффициент диффузии свободных ионов. Обычно $D_0 = D_K$. Подставляя в уравнения (5) и (8) значение $\varphi = \varphi_{\vartheta_0^{1/2}}$ и вычитая второе из первого, получили:

$$\varphi_{V'_{1/2} K} - \varphi_{V'_{1/2}} = \frac{RT}{zF} \ln \sqrt{\frac{D_0}{D_K}} - \frac{RT}{zF} \ln K_y - \frac{RT}{zF} \ln (C_{X^-})^n, \quad (9)$$

где $\varphi_{V'_{1/2} K}$ и $\varphi_{V'_{1/2}}$ — хронопотенциометрические потенциалы полуволн соответственно для комплексных и свободных ионов.

Уравнение (9) аналогично выражению для разности полярографических потенциалов полуволн. Следовательно, при одинаковых условиях эксперимента, при постоянной плотности тока, одной и той же толщине пленки разность $\varphi_{V'_{1/2}} - \varphi_{1/2}$ не будет зависеть от концентрации комплексообразователя. Это значит, что зависимость $\varphi_{V'_{1/2}}, \lg C_{x-}$ параллельна зависимости $\varphi_{1/2}, \lg C_{x-}$ и может быть использована для определения константы устойчивости, а также и состава равновесных комплексов. Этого и следовало ожидать, поскольку при $\varphi = \varphi_{1/2}$ временной логарифмический член в уравнении (5) и (8), равен нулю.

Уравнение (9) позволяет определить K_y при известном n или, построив график $\varphi_{V'_{1/2}} - \varphi_{1/2}, \lg C_{x-}$, можно найти из углового коэффициента число лигандов n , а из отрезка, отсекаемого на оси ординат, $-K_y$. Приведенные соображения хорошо подтверждаются экспериментальными данными, которые будут опубликованы отдельно.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захаров, В. И. Баканов. Изв. ТПИ, т. 164, 1967, с. 86.
-