

**ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ  
СМЕШАННОГО ПОТЕНЦИАЛА, СМЕШАННОГО ТОКА  
И ЦЕМЕНТАЦИИ МЕТАЛЛОВ НА АМАЛЬГАМАХ**

Ю. Н. ЖИХАРЕВ

(Представлена научным семинаром ХТФ)

Смешанный потенциал и смешанный ток составляют теоретическую основу для коррозии и цементации металлов [1, 2]. Полярография является удобным методом изучения и интерпретации смешанного потенциала и смешанного тока [3, 4, 5]. В наших предыдущих работах [6, 7, 8] рассматривался ряд вопросов, связанных с полярографическим изучением смешанного потенциала и смешанного тока обмена.

Целью данной работы является полярографическая интерпретация смешанного тока обмена в неравновесной системе амальгама (более отрицательного) металла—раствор ионов (более положительного) металла в связи с теорией цементации металлов на амальгамах, а также установление количественных зависимостей между смешанным током и смешанным потенциалом.

Изучалась неравновесная система:  $Zn(Hg)$ ,  $Zn(2+)$ ,  $Bi(3+)$  в растворе  $1\text{ M HClO}_4$ . В работе использовался регистрирующий полярограф марки LP-60 и полярографическая ячейка с амальгамным капаящим электродом, описанная в работе [10]. Характеристика амальгамного капаящего электрода  $L=5,22\text{ мг}^{2/3} \cdot \text{сек}^{1/6}$ . Анодом и вспомогательным электродом в нижней ячейке служил насыщенный ртуть-сульфатный электрод. Концентрация цинка в амальгаме (в разных сериях опытов) менялась от  $3 \cdot 10^{-5}$  до  $8 \cdot 10^{-4}$  г-атом/л и определялась по данным для высоты анодной волны цинка из уравнения Ильковича. Концентрация ионов  $Zn(2+)$  и  $Bi(3+)$  готовилась из приготовленных стандартов.

Смешанный потенциал (и ток) появляются в результате одновременного протекания на амальгамном капаящем электроде в термодинамически неравновесной системе анодных и катодных процессов.

Рассмотрим физический смысл потенциала на капаящем амальгамном электроде в рассматриваемой системе при отсутствии тока в цепи (при разомкнутой цепи). В работе [9] показано, что для отдельной электрохимической системы  $M(Hg)$ ,  $M(2+)$  точка пересечения анодно-катодной волны на амальгамном капаящем электроде с линией остаточного тока соответствует равновесному потенциалу  $\varphi_p$ . При наличии в растворе ионов другого (более электроположительного) металла  $M_1^{z_1+}$  анодно-катодная волна системы  $M_2(Hg)$ ,  $M_2^{z_2+}$  поднимается и в точке пересечения анодно-катодной волны и остаточного тока мы имеем уже не равновесный, а смешанный потенциал; при этом через поверхность амальгамы течет в двух направлениях одинаковый ток (смешанный ток обмена)  $i_c$ , обусловленный двумя компенсирующими друг друга электродными реакциями. При разомкнутой цепи ( $i=0$ ) в рассматриваемой

смеси двух электрохимических систем устанавливается некоторый стационарно-смешанный потенциал. По мере увеличения концентрации ионов электроположительного металла в растворе (в нашем случае ионов висмута) смешанный потенциал смещается в положительную область вначале по анодной волне цинка, а затем по катодной волне висмута, стремясь к равновесному потенциалу висмута. Значения смешанного потенциала в изучаемой необратимой системе могут быть рассчитаны по уравнениям, выведенным на основе теории замедленного разряда-ионизации [8].

Экспериментальные и расчетные данные находятся в достаточно хорошем согласии. Нужно отметить, что полученные теоретические количественные соотношения могут быть непосредственно использованы в амальгамной металлургии при условии, что раствор и амальгама перемешиваются и процесс цементации имеет стационарный характер. Кроме того, нужно убедиться, что оба процесса лимитируются диффузией, т. е. катодный предельный ток ионов металла  $M_1^{z_1+}$  в растворе достигается при потенциалах более отрицательных, чем потенциал, при котором достигается анодный предельный ток электрорастворения металла  $M_2^{z_2+}$  из амальгамы. При этом смешанный ток обмена непосредственно характеризует скорость цементации ионов металла  $M_1^{z_1+}$  из раствора (если из раствора цементируется только один металл  $M_1^{z_1+}$ ).

Измеряя на опыте смешанный потенциал (перемешиваемой амальгамы и раствора), можно непосредственно вычислить отношение смешанного тока к предельному диффузионному току  $\frac{i_c}{I_1}$  или  $\frac{i_c}{I_2}$ , зная потенциалы полуволн обоих металлов из полярографических данных ( $I_1$  — предельный ток висмута,  $I_2$  — предельный анодный ток цинка). Для вычисления абсолютного значения скорости цементации (смешанного тока обмена) нужно знать из дополнительных электрохимических измерений предельные диффузионные токи  $I_1$  и  $I_2$ , в условиях перемешивания приблизительно одинаковых с полярографической установкой для цементации. Если  $I_1 > I_2$ , то процесс цементации лимитирует стадия доставки ионов металла  $M_1^{z_1+}$  к поверхности амальгамы. Если  $I_1 < I_2$ , то процесс цементации лимитирует стадия доставки атомов металла из амальгамы к ее границе с раствором.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, В. С. Баготский, Б. Н. Кабанов, З. А. Иофа. Кинетика электродных процессов. Изд-во МГУ, (1952).
2. J. Kolthoff, a. J. Lingane. *Polarography*. *Inferc. Publ.*, N—Y, L, VI, p. 116—121, (1952).
3. Я. Гейровский, Я. Кута. Основы полярографии. Изд-во «Мир», М., гл. 13, стр. 177—181, (1965).
4. R. Ralea. *Rev. Chim. Acad. PPP*, 7, 431, (1962).
5. А. Г. Стромберг. Теория необратимых полярографических анодно-катодных волн. В сб.: «Теория и практика полярографического анализа». Изд-во Штинца, Кишинев, стр. 177, (1962).
6. А. Г. Стромберг, А. И. Картушинская. Полярографическое изучение смешанного потенциала в растворе смеси двух окислительно-восстановительных систем. «Электрохимия», 1, № 10, 1291, (1965).
7. А. И. Картушинская, А. Г. Стромберг, Ю. Н. Жихарев. Полярографическое изучение смешанного потенциала в сложных окислительно-восстановительных системах. «Электрохимия».
8. А. Г. Стромберг. Теория электродных процессов на амальгамном капельном электроде. *Ж. физической химии*, 29, 409, 2152, (1955).
9. А. Г. Стромберг, Х. З. Брайнина. Стационарный потенциал, ток обмена и ток заряжения амальгамного капельного электрода, *ДАИСССР*, 97, 863, (1954).
10. А. Г. Стромберг. Определение состава разряжающихся комплексов цинка методом амальгамной полярографии. Труды 4-го Всесоюзного электрохимического совещания. Изд-во АН СССР, М., стр. 213, (1959).