

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-КИНЕТИЧЕСКОГО
МЕТОДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ВОПРОСОВ
В МЕТОДЕ АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ**

С. Н. ҚАРБАИНОВА

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

В работе [1] был предложен прием проведения предварительного электролиза в методе амальгамной полярографии с накоплением при температурах, близких к температуре кипения раствора, что позволяет повысить чувствительность метода почти на порядок. В работах [2—3] рассматриваются некоторые вопросы теории влияния температуры на высоту анодного пика в методе АПН, опытная проверка которых проведена на примере кадмия и сурьмы на фоне 0,2 N NH_4NO_3 в этиловом спирте. Поэтому представляло определенный интерес сделать однозначное заключение о природе лимитирующей стадии процесса восстановления ионов указанных выше элементов на данном неводном фоне.

В этой работе мы применили температурно-кинетический метод, суть которого заключается в изучении зависимости плотности тока от потенциала поляризации при различных температурах [4]. При этом предполагается, что энергия активации электродного процесса не зависит от температуры. Значения реальной энергии активации процесса восстановления ионов металла на исследуемом фоне могут быть найдены, используя следующее уравнение [4]:

$$\lg i = \text{const} - \frac{E}{2,3 R} \cdot \frac{1}{T};$$

где i — плотность тока, а; E — реальная энергия активации электродного процесса, ккал/г-ион.

Величина энергии активации позволяет судить о природе лимитирующей стадии изучаемого электродного процесса [5, 8]. Так, например, при обратимом протекании электродного процесса величина энергии активации мала, составляет 2—3 ккал/г-ион, кроме того, ее значение почти не зависит от потенциала поляризации. Напротив, высокие значения энергии активации (выше 10 ккал/г-ион) указывают на химическую природу поляризации. В этом случае с увеличением потенциала поляризации величина энергии активации заметно понижается [5]. Исследования зависимости энергии активации от скорости перемешивания дает дополнительные сведения о природе лимитирующей стадии электродного процесса.

Исследования проводились на венгерском полярографе типа ОН-101. В работе использовалась герметичная стеклянная ячейка, снабженная обратным холодильником с гидрозатвором. Электродом сравнения служила ртуть на дне электролизера. Ртутная капля, служившая катодом, наращивалась электролитически на платиновом контакте из

раствора азотнокислой закисной ртути. Радиус капли был равен 0,04 см. Кислород из раствора удалялся очищенным азотом.

Опыты проводились без перемешивания раствора в процессе предварительного электролиза и при перемешивании током азота. Скорость перемешивания поддерживалась строго постоянной. В работе использовали ультратермостаты УТ (Польша). Колебания температур не превышали $\pm 0,5^\circ \text{C}$. Интервал изменения температур в наших исследованиях был равен $10\text{--}60^\circ \text{C}$. Опыты дублировались не менее 3 раз. Потенциалы поляризации, при которых проводился электролиз, были следующими: для кадмия — 0,85, —1,0, —1,3 вольт; для сурьмы: —0,2, —0,3, —0,5 в (рис. 1).

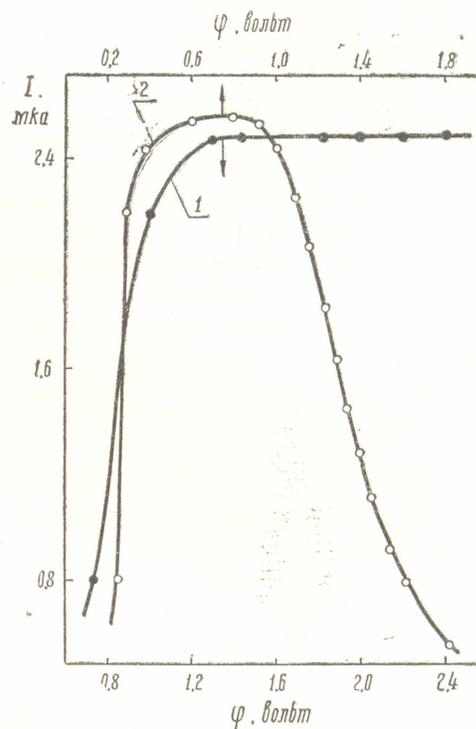


Рис. 1. Зависимость высоты анодного тока от потенциала электролиза на фоне 0,2 N NH_4NO_3 в этаноле: 1 — кадмий; 2 — сурьма.

При определении реальной энергии активации процесса восстановления электролиз проводили при разных температурах анализируемого раствора. По окончании электролиза ток азота прекращался, потенциал снижался до величины, отрицательнее потенциала начала растворения амальгамы на 30 мв [9], ячейка быстро переносилась в другой термостат с постоянной температурой равной 20°C и выдерживалась в нем 5 минут. Контрольными опытами установлено, что дополнительного накопления металла при этом не происходило. Кроме того, времени выдержки 5 мин. вполне достаточно для того, чтобы температура раствора в ячейке понизилась до 20°C . После этого снимали анодный пик. Условия опытов были следующие: концентрация ионов в перемешиваемом растворе — $6 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л; концентрация ионов металла в отсутствие перемешивания — $2 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л; объем анализируемого раствора — 5 мл; время электролиза — 3 мин.; скорость изменения потенциала — $1,5 \cdot 10^{-2}$ в/сек.

По полученным опытным данным строился график в координатах $\lg i = f\left(\frac{1}{T}\right)$, из которого и рассчитывались значения реальных энергий активации. Нами была изучена зависимость величины энергии активации процесса восстановления ионов кадмия и сурьмы от потенциала электролиза. Результаты представлены в табл. 1. Из данных таблицы

Таблица 1

Элемент	Потенциал электролиза — φ_1 вольт	E ккал/г-ион	
		при перемешивании раствора	в отсутствии перемешивания раствора
Кадмий	0,85	4,5	5,1
	1,0	4,1	4,9
	1,3	4,0	4,2
Сурьма	0,2	2,65	4,05
	0,3	2,5	3,1
	0,5	2,2	3,2

следует, что величины энергии активации процесса восстановления кадмия и сурьмы при перемешивании раствора током азота ниже, чем в отсутствии перемешивания.

На основании полученных опытных данных о величинах энергии активации процесса восстановления кадмия и сурьмы при потенциалах предельного тока, а также зависимости энергии активации от потенциала поляризации и влиянию перемешивания на ее величину сделано заключение о природе лимитирующей стадии процесса восстановления ионов металлов на спиртовом фоне. Процесс восстановления кадмия и сурьмы при перемешивании раствора током азота носит обратимый характер. То же самое можно сказать о восстановлении этих ионов в отсутствии перемешивания раствора током азота.

Выводы

В работе изучен механизм восстановления ионов кадмия и сурьмы на фоне $0,2 \text{ N NH}_4\text{NO}_3$ в этиловом спирте. Показано, что процесс восстановления кадмия и сурьмы как при перемешивании раствора током азота, так и в отсутствии перемешивания на изучаемом спиртовом фоне носит обратимый характер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. В сб.: «Современные методы химического и спектрального анализа материалов». Металлургия, стр. 230, 1967.
2. А. Г. Стромберг, Ю. А. Карбаинов, С. Н. Карбаинова. «Заводская лаборатория», 1970, 3.
3. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг, С. Н. Карбаинова. Изв. вузов, «Химия и химическая технология», 4, 1970.
4. Практикум по физической химии. М., 1966.
5. Л. И. Антропов. Теоретическая электрохимия. М., 1965.
6. С. В. Горбачев. Труды совещания по электрохимии. Изд-во АН СССР, стр. 243, 1953.
7. С. В. Горбачев. Труды 4-го совещания по электрохимии. Изд-во АН СССР, стр. 61, 1959.
8. С. В. Горбачев. Журнал физической химии, 24, 888, 1950.
9. Л. Ф. Заичко. Автореферат кандидатской диссертации. Томск, 1968.