

электронов азота с π -электронами ядра; вследствие такого электронного смещения (типа E_g) атом азота не располагает полностью своими неподеленными электронами для связывания протона.

Экспериментальная часть

Определение рКв 9-алкил-3-(1-аминоалкил) карбазолов осуществляли в смеси 80% воды и 20% этанола по рН наполовину нейтрализованных $1 \cdot 10^{-2}$ молярных растворов аминов. Титрование вели при температуре $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 0,1 \mathcal{N} раствором соляной кислоты.

Измерение рН проводили универсальным рН-метром типа ОР-204 со стеклянным электродом типа ОР 700-1 и халомельным электродом сравнения типа ОР 80Г. Правильность показаний рН-метра и линейность его шкалы проверяли по 3 буферным растворам в соответствии с паспортом прибора.

Для каждого из аминов брали среднее значение рН в результате 3-4 определений. Отклонение результатов индивидуальных измерений не превышало $\pm 0,03$ единицы рН. Для диэтиламина величина рК составляет 3,38; по данным работы / 3 / - рК 3,0177.

Литература

1. Е.Е.Сироткина, В.П.Лопатинский, Л.Ф.Ковалева, О.Г.Якушина. Изв.ТНИ, т.250 (в печати).
2. А.Альберт, Е.Сергент. Константы ионизации кислот и оснований. М.-Л., "Химия", 1964.
3. К.Д.Неницеску. Органическая химия, т.1, М., Издательство, 1963.

ТЕОРИЯ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В МЕТОДЕ ПЛЕНОЧНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ. ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ ПОДХОД

А.А.Каплин, Т.Ф.Ряшенцева, А.Г.Стромберг

В ряде работ по пленочной полярографии с накоплением (ПН) экспериментально обнаружено взаимное влияние двух металлов на твердом электроде /1-3/. Количественная интерпретация эффекта взаимного влияния элементов на твердом электроде пока

отсутствует.

Нами предлагается параметрическая теория метода ППН, учитывающая эффект взаимного влияния элементов во всех стадиях процесса (стадия концентрирования, стадия анодного окисления и регистрации пиков¹). В стадии концентрирования, как следует из теории совместного электроосаждения металлов, взаимное влияние элементов, в общем случае, заключается в изменении кинетических параметров процесса восстановления. Кроме того выделение второго компонента изменяет природу активной поверхности электрода, микрорельеф поверхности и может влиять на гидродинамические условия доставки вещества в электроду. Возможны также изменения в распределении плотности тока на микроненормодностях поверхности в процессе электролиза. Наличие второго компонента может влиять на процессы поверхностной миграции, зародышеобразования и кристаллизации. При образовании диспергированных осадков, "островков", статистически расположенных на поверхности электрода, в стадии слияния "островков" и последующем росте тонких и далее толстых пленок возможно изменение электросопротивления системы². В стадии анодного окисления от наличия второго компонента в системе зависит активность первого в осадке и кинетические характеристики процесса его анодного окисления. Осуществить количественный учет всех перечисленных факторов пока не представляется возможным. Поэтому в данной работе мы ограничимся рассмотрением влияния на анодный ток лишь некоторых, наиболее важных, факторов.

Для учета изменения активности металла в присутствии второго компонента в осадке нами использованы основные положения термодинамики молекулярных растворов / 4 / и сплавов / 5 /. При выборе в качестве стандартного состояния активности микрофазы чистого металла выражение для активности металла в биметаллической системе (твердый раствор замещения) в первом приближении имеет вид:

-
1. Стадия предварительной выдержки перед регистрацией анодных пиков требует перехода системы в равновесное состояние и может быть значительно больше, чем в методе АПН.
 2. Учет влияния электросопротивления таких систем в методе АПН и ППН представляет самостоятельную задачу.

$$\alpha_1 = m_1 N_1 \exp B_0 N_2^n \quad (1a)$$

$$\alpha_2 = m_2 N_2 \exp \left[-\frac{B_0 n N_2^{n-1}}{n-1} + B_0 N_2^n \right] \quad (1б)$$

и при втором, более строгом, приближении:

$$\alpha_1 = m_1 N_1 \exp [B_0 N_2^n - B_1 N_2^{n+1}] \quad (2a)$$

$$\alpha_2 = m_2 N_2 \exp \left[-\frac{B_0 n}{n-1} N_2^{n-1} + \left(B_0 + B_1 \frac{n+1}{n} \right) N_2^n - B_1 N_2^{n+1} \right] \quad (2б)$$

где $N_i = \frac{m_i}{m_1 + m_2}$; m_i - количество i -того металла (г-атом/см³); индекс (1) относится к элементу, преобладающему в смеси; индекс (2) - к растворенному веществу; n - величина, характеризующая тип взаимодействия; B_0 и B_1 - энергетические параметры образующегося соединения:

$$B = Z \left(\varepsilon_{1-2} - \frac{\varepsilon_{1-2} + \varepsilon_{2-2}}{2} \right) \frac{1}{RT} \quad (3)$$

Z - координационное число; ε_{i-j} - межатомная энергия связи. Взаимное влияние элементов в стадии концентрирования предлагается учитывать в рамках параметрической теории АПН / 6 / через величину степени истощения - параметр γ . В общем случае, по аналогии с параметрической теорией АПН:

$$I_e = K_e S_e C_i \quad (4) ; \quad I_a = K_a S_a \alpha_i \quad (5) ,$$

$$\gamma = 1 - e^{-B} , \quad B = \frac{K_e \tau}{ZF} \frac{S_e}{V} \quad (6)$$

Анодное растворение микроосадка металла с твердого индифферентного электрода может быть рассмотрено в сравнении с окислением металла из ртутной пленки толщины, равной статистической средней высоте всех микроосадков. В ртутном пленочном электроде ртуть является индифферентным растворителем по отношению к металлу. В рассматриваемой модели предполагается, что восстановленный на твердом электроде металл как бы распределен в "квазиртутной" пленке постоянного объема V . Величины K_e и K_a будут включать долю активной поверхности, то есть:

$$K'_e = K_e \cdot \theta_e ; \quad K'_a = \frac{K_a}{V} \cdot \theta_a , \quad (7)$$

где $\theta_e = \frac{S_e}{S_0}$ и $\theta_a = \frac{S_a}{S_0}$ - доли активной поверхности в анодном и катодном процессах; S_0 - геометрическая поверхность электрода. В процессе концентрирования и анодного растворения величины θ_e и θ_a изменяются сложным образом. Экспериментально определенные K_e и K_a являются усредненными величинами в каждой из стадий.

В параметрической форме учет взаимного влияния элементов в количественной оценке величины анодного тока одного из компонентов сплава упрощается в случае использования угольного пастового электрода, если электроактивным веществом является порошок предварительно термически приготовленного сплава. Отсутствие стадии электроконцентрирования позволяет исключать взаимное влияние элементов при их совместном электровосстановлении на электроде и упростить соотношения для анодного тока с учетом параметра γ . В соотношении (5) анодный ток будет пропорционален активности металла (γ -атом $\cdot \text{см}^{-3}$) в объеме пасты. При анодном окислении металла из сплава активность металла может быть представлена уравнениями (1,2). Таким образом, параметрическая теория анодного пика металла при окислении его из сплава для пастового электрода является частным случаем рассмотренного выше для твердого электрода.

В настоящей работе остановимся на анализе параметрических уравнений анодного пика электроотрицательного металла при анодном растворении его из бинарного сплава в более общем случае, а именно - для твердого электрода при наличии стадии электрохимического концентрирования.

Рассмотрим два варианта.

1. Электроотрицательный металл является растворителем по отношению к электроположительному.

2. Бинарный сплав образован на основе электроположительного металла.

С использованием соотношений (1,4-6) при $\beta \leq 0,05$ уравнения анодного пика принимают следующий вид:

вариант I

$$I_{a_1} = K_{a_1} \cdot \frac{K'_e}{z_1 F} \cdot S_0^2 \tau C_1 \cdot \frac{\rho_1 \rho_2}{1 + \rho_1 \rho_2} \cdot \exp \left[B_0 \left(\frac{1}{1 + \rho_1 \rho_2} \right)^n \right], \quad (8a)$$

вариант 2

$$I_{a_2} = K_{a_2} \frac{K_{e_2}}{Z_2 F} \cdot S_0^2 \tau C_2 \frac{1}{1 + \rho_1 \rho_2} \exp \left[-\frac{B_0 n}{n-1} \left(\frac{1}{1 + \rho_1 \rho_2} \right)^{n-1} + B_0 \left(\frac{1}{1 + \rho_1 \rho_2} \right)^n \right]. \quad (8б)$$

Аналогично, с учетом соотношений (2,4-6) для второго приближения:

вариант I

$$I_{a_1} = K_{a_1} \frac{K_{e_1}}{Z_1 F} \cdot S_0^2 \tau C_1 \frac{\rho_1 \rho_2}{1 + \rho_1 \rho_2} \exp \left[B_0 \left(\frac{1}{\rho_1 \rho_2 + 1} \right)^n - B_1 \left(\frac{1}{1 + \rho_1 \rho_2} \right)^{n+1} \right], \quad (9а)$$

вариант 2

$$I_{a_2} = K_{a_2} \frac{K_{e_2}}{Z_2 F} \cdot S_0^2 \tau C_2 \frac{1}{1 + \rho_1 \rho_2} \cdot \exp \left[-\frac{B_0 n}{n-1} \left(\frac{1}{1 + \rho_1 \rho_2} \right)^{n-1} + \left(B_0 + B_1 \frac{n+1}{n} \right) \left(\frac{1}{1 + \rho_1 \rho_2} \right)^n - B_1 \left(\frac{1}{1 + \rho_1 \rho_2} \right)^{n+1} \right], \quad (9б)$$

где $\rho_1 = \frac{C_1}{C_2}$; $\rho_2 = \frac{K_{e_1} Z_2}{K_{e_2} Z_1}$.

По уравнениям (8) и (9) на ЭВМ М-220 рассчитаны значения тока пика для разных значений ρ_1 , ρ_2 , B_0 , n в предположении, что K_e и K_a не зависят от ρ_1 . Некоторые результаты расчетов приведены в табл. I и 2.

Таблица I

Значения I_a (а) для различных ρ_1 , B_0 и n , рассчитанные на ЭВМ по формуле (8а).

$C_1 = 1 \cdot 10^{-8}$ г-ион/см³; $\rho_2 = 1$; $K_{a_1} = 1 \cdot 10^{-1}$; $\frac{K_{e_1}}{Z_1 F} = 5 \cdot 10^{-3}$

| ρ_1 | $n = 1,2$ | | $n = 1,5$ | | $n = 2$ | |
|----------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | $B_0 = + 10$ | $B_0 = - 10$ | $B_0 = + 10$ | $B_0 = - 10$ | $B_0 = + 10$ | $B_0 = - 10$ |
| 0,01 | $1,54 \cdot 10^{-6}$ | $1,43 \cdot 10^{-6}$ | $1,50 \cdot 10^{-6}$ | $1,47 \cdot 10^{-6}$ | $1,49 \cdot 10^{-6}$ | $1,48 \cdot 10^{-6}$ |
| 0,05 | $1,85 \cdot 10^{-6}$ | $1,10 \cdot 10^{-6}$ | $1,58 \cdot 10^{-6}$ | $1,29 \cdot 10^{-6}$ | $1,46 \cdot 10^{-6}$ | $1,40 \cdot 10^{-6}$ |
| 0,1 | $2,39 \cdot 10^{-6}$ | $7,77 \cdot 10^{-7}$ | $1,79 \cdot 10^{-6}$ | $1,04 \cdot 10^{-6}$ | $1,48 \cdot 10^{-6}$ | $1,26 \cdot 10^{-6}$ |
| 0,5 | $1,45 \cdot 10^{-5}$ | $6,89 \cdot 10^{-8}$ | $6,85 \cdot 10^{-6}$ | $1,46 \cdot 10^{-6}$ | $3,04 \cdot 10^{-6}$ | $3,29 \cdot 10^{-7}$ |
| 1 | $5,82 \cdot 10^{-5}$ | $9,65 \cdot 10^{-9}$ | $2,57 \cdot 10^{-5}$ | $2,19 \cdot 10^{-8}$ | $9,14 \cdot 10^{-6}$ | $6,16 \cdot 10^{-8}$ |

Таблица 2

Значения I_a (а) для различных ρ_2 , V_0 , n ,
рассчитанные на ЭВМ по формуле (8 б)

$$C_2 = 1 \cdot 10^{-8} \text{ г-ион/см}^3; \rho_2 = 1; K_{a_2} = 1 \cdot 10^{-1}; \frac{K_{e_2}}{ZF} = 5 \cdot 10^{-3}$$

| $\frac{1}{\rho_2}$ | $n = 1,2$ | | $n = 1,5$ | | $n = 2$ | |
|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | $V_0 = + 1,0$ | $V_0 = -1,0$ | $V_0 = + 1,0$ | $V_0 = - 1,0$ | $V_0 = + 1,0$ | $V_0 = - 1,0$ |
| 50 | $1,01 \cdot 10^{-8}$ | $2,14 \cdot 10^{-4}$ | $2,03 \cdot 10^{-7}$ | $1,06 \cdot 10^{-5}$ | $5,41 \cdot 10^{-7}$ | $3,99 \cdot 10^{-6}$ |
| 20 | $1,01 \cdot 10^{-8}$ | $2,01 \cdot 10^{-4}$ | $2,03 \cdot 10^{-7}$ | $1,01 \cdot 10^{-5}$ | $5,27 \cdot 10^{-7}$ | $3,87 \cdot 10^{-6}$ |
| 10 | $1,01 \cdot 10^{-8}$ | $1,84 \cdot 10^{-4}$ | $2,02 \cdot 10^{-7}$ | $9,18 \cdot 10^{-6}$ | $5,06 \cdot 10^{-7}$ | $3,67 \cdot 10^{-6}$ |
| 5 | $1,00 \cdot 10^{-8}$ | $1,55 \cdot 10^{-4}$ | $2,01 \cdot 10^{-7}$ | $7,76 \cdot 10^{-6}$ | $4,73 \cdot 10^{-7}$ | $3,30 \cdot 10^{-6}$ |
| 1 | $9,65 \cdot 10^{-9}$ | $5,82 \cdot 10^{-5}$ | $1,82 \cdot 10^{-7}$ | $3,08 \cdot 10^{-6}$ | $3,54 \cdot 10^{-7}$ | $1,58 \cdot 10^{-6}$ |

Из данных расчетов можно сделать следующие основные выводы:

1. Величина анодного тока в зависимости от величины и знака V_0 , соотношения концентраций обоих элементов в растворе, величины других параметров ($\rho_2; n$) может как увеличиваться, так и уменьшаться. Этот вывод следует, в частности, из результатов, приведенных в табл. 1 и 2. Увеличение анодного тока может быть использовано для повышения чувствительности определения отдельных элементов. Уменьшение анодного пика электроотрицательного элемента положено в основу косвенного определения более электроположительного элемента / 7 /.

2. Наблюдается отклонение от прямолинейности в зависимости величины анодного пика электроотрицательного элемента от концентрации его в растворе при постоянной концентрации электроположительного. Степень отклонения зависит от величины n , V_0 и концентрации второго металла. Это может затруднять определение содержания примесей по методу градуировочного графика или методу добавок стандартного раствора.

3. Относительная погрешность определения электроотрицательного элемента увеличивается с уменьшением величины ρ_2 и n и с ростом V_0 . Это ухудшает аналитические возможности метода ППН при наличии неконтролируемого содержания в растворе электроположительного элемента.

Характер расчетных зависимостей величины анодного пика электроотрицательного элемента от концентрации электроположительного металла в растворе, отклонения от калибровочной кривой подтверждены на системах *Cd-Au* ; *Cu-Au*; *Ag-Au* ; *Ni-Cz* для соизмеримых количеств компонентов электролитического сплава на графитовом электроде.

В системах *Cu-Au*; *Ag-Au* ; *Ni-Cz* на зависимости тока электроотрицательного элемента от концентрации электроположительного при постоянной концентрации первого в растворе наблюдается увеличение пика электроотрицательного элемента в области малых концентраций электроположительного, много меньших, чем электроотрицательного. При дальнейшем увеличении концентрации электроположительного, то есть при соизмеримых количествах компонентов в растворе, имеет место экспоненциальное уменьшение анодного пика более электроотрицательного металла, по характеру совпадающего с расчетными данными. Характер отклонения калибровочной кривой электроотрицательного элемента при постоянной концентрации электроположительного во всех указанных системах совпадает с теоретическими.

Литература

1. Е.М.Ройзенблат, Х.З.Брайнина. *Электрохимия*, 5, 396, 1969.
2. Х.З.Брайнина. "Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз", М., 1972.
3. Л.Ф.Трушина, А.А.Каплин. *ЖАХ*, 25, 1616, 1970.
4. И.Пригожин, Р.Дефэй. "Химическая термодинамика", Новосибирск, изд. "Наука", 1966.
5. К.Вагнер. "Термодинамика сплавов", ГОНТИ, М., 1957.
6. А.Г.Стромберг. *Известия СО АН СССР*, 5, 76, 1962.
7. Т.Ф.Ряшенцева, А.А.Каплин. *Изв.ТПИ*, настоящий том, стр.13.

КОСВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА (Ш) МЕТОДОМ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ НА ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ.

Т.Ф.Ряшенцева, А.А.Каплин

Возможность определения хрома методом полярографии с накоплением после концентрирования его на электроде в виде металла до сих пор экспериментально не подтверждена. По-видимому, это связано с малой растворимостью хрома в ртути, а также с быстрой пассивацией металлического хрома в водных растворах, осложняющей процесс его анодного окисления.

Известны несколько способов косвенного определения хрома с использованием полярографии с накоплением /1+3/. В основу