

**ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ
РОДИЯ (III) МЕТОДОМ ППН НА ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

Н. А. КОЛПАКОВА, М. С. ЧЕМЕРИС, А. Г. СТРОМБЕРГ

(Представлена научным семинаром кафедры физической химии)

Целью нашей работы было выяснить возможность применения метода пленочной полярографии с накоплением для определения микрограммовых количеств родия.

В качестве индифферентного электрода мы выбрали графитовый электрод, предварительная подготовка которого описана ранее [1].

Преимущества этого электрода для определения благородных металлов по сравнению с ртутнопленочными и платиновыми электродами уже обсуждались [1—3]. Все измерения проводили на венгерском полярографе ОН—101. Использовали ячейку конструкции В. И. Кулешова [4]. Стандартные растворы готовили из продажного препарата хлорида родия (III). Раствор в ячейке продувался и перемешивался азотом, который предварительно очищался от кислорода.

Большинство работ по исследованию электрохимического восстановления родия (III) проведено на ртутном капаящем электроде [5—7]. Вольтамперные кривые восстановления родия (III) были также получены на платиновом электроде, на вращающемся платиновом микродисковом электроде [8], на твердом серебряном электроде [9]. Подробный обзор приведен в работах [10—11]. Как отмечают авторы обзоров, в настоящее время нет избирательного, высокочувствительного, простого в аппаратном оформлении метода для определения родия. Минимально определяемая концентрация методом осциллографической полярографии составляет $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л [12].

Известно [13], что соли родия (III), присутствуя в хлоридных и сульфатных растворах даже в виде следов, вызывают образование каталитической волны водорода, которая наблюдается при более положительных потенциалах, чем потенциал выделения водорода в отсутствие солей родия. На ртутном капельном электроде восстановление родия идет при более положительных потенциалах, чем каталитическое выделение водорода. На графитовом электроде эти процессы совпадают, поэтому зафиксировать процесс и разряда, и ионизации родия не удается. В этих условиях нами получен катодный пик восстановления родия на фоне 1 М раствора КСl в присутствии ионов ртути (II) при потенциале $-0,05$ в отн. нас.к.э. Этот пик растет как от концентрации ионов ртути (II), так и от концентрации ионов родия (III). При этом каталитическая волна водорода сдвигается в катодную область потенциалов.

Реакции химического окисления родия уже используются в аналитической практике [14], но электрохимическое окисление родия изучено

недостаточно. Нами получен анодный пик растворения родия в растворе 1 М КСl при потенциале +0,4 в отн. нас.к.э.

Пики хорошо воспроизводятся, имеют удобную для измерений форму, линейно растут с увеличением концентрации ионов родия (III) в растворе $5 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л (рис. 1). Изучение зависимости высоты

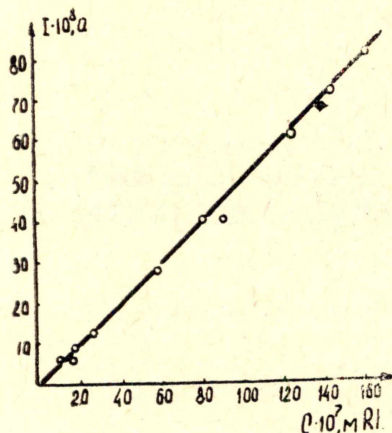


Рис. 1. Зависимость тока электро растворения родия от концентрации его в растворе

анодного пика родия от концентрации ионов ртути (II) показало, что при соотношении концентраций Rh : Hg = 1 : 100 в растворе высота анодного пика родия не зависит от концентрации ионов ртути (II). Изучение высоты анодного пика родия от потенциала электролиза показало, что с увеличением потенциала электролиза до —0,3 в отн. нас. к. э. анодный пик родия растет. Дальнейшее увеличение потенциала электронакопления вызывает резкое уменьшение анодного тока, а при потенциале —0,4 в отн. нас. к. э. пик исчезает. При этом же потенциале наблюдается большой каталитический ток водорода. Исчезновение пика родия при потенциалах электролиза отрицательнее —0,4 в отн. нас. к. э., по-видимому связано с каталитическим выделением водорода.

Выводы

Получены анодные пики электро растворения родия с поверхности графитового электрода. Величина анодного пика линейно зависит от концентрации родия в растворе в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, что позволяет применять метод пленочной полярографии с накоплением для определения следовых количеств родия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. З. Брайнина, В. Б. Белявская. Сб. «Методы анализа хим. реактивов и препаратов», вып. 5—6, М., ИРЕА, 1963, стр. 129.
2. A. R. Brown, W. Watt. Industrial Carbon and Graphite, London, Society of Chemical Industry, 1958, стр. 86.
3. О. А. Сонгина, В. Г. Бариков. Сб. «Химия и хим. технология», 2, Алма-Ата, 1964, стр. 121.
4. В. И. Кулешов, А. Г. Стромберг. Сб. «Методы анализа хим. реактивов и препаратов», вып. 5—6, М., ИРЕА, 1963, стр. 37.
5. R. J. Magee, W. H. Douglas. J. Inorg. and Nucl. Chem., 26, 10, 1707—1712, 1964.
6. R. D. Guillard, T. A. Osborn, G. Wilkinson., J. Chem. Soc., July, 4107—4110, 1965.
7. В. И. Кравцов, И. И. Шерешевская. «Электрохимия», 7, 3, 1971, 407—411.
8. В. И. Шапиро. Автореферат диссертации, Кишинев, 1970.
9. G. Grube, E. Kesting. Z. Electrochem., 39, 948, 1933.
10. F. E. Veamish. Analyt. Chim. acta, 44, 253, 1969.
11. Н. А. Езерская. Сб. «Современные методы анализа материалов», М., «Металлургия», 1969.
12. P. Veeran. Chem. Zvesty, 17, 7, 517, 1963.
13. Я. Гейровский, Я. Кута. Основы полярографии. М., «Мир», 1965.
14. О. А. Ефременко, В. Е. Шленская, И. П. Алимарин. Изв. АН СССР, сер. хим., № 8, 1673, 1968.