

М. С. ЗАХАРОВ, М. И. ФАРТЫГИНА, Т. Д. КОНОПИЦИНА, Н. Я. БОНДАРЕВА

МЕТОД АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ. КОНСТАНТЫ АНОДНОГО ТОКА

(Представлена научным семинаром кафедры физической химии ТПИ)

В работе [1] была показана возможность применения расчетного метода при проведении анализа с помощью метода амальгамной полярографии с накоплением. Расчетный метод основан на использовании константы анодного зубца K_2 . Последняя вычисляется по формуле

$$K_2'' = \frac{I_a}{C_1} \frac{1}{12\pi \kappa'_1 r \tau \sqrt{\omega}}, \quad (1)$$

где I_a — глубина анодного зубца (анодный ток), a ;

C_1 — концентрация иона в растворе, $г.моль/см^3$;

r — радиус ртутного капельного стационарного электрода, $см$;

τ — время электролиза, $сек$;

ω — скорость изменения потенциала, $в/сек$;

K_1' — константа электролиза; $K_1' = \frac{1}{zFS} \left(\frac{i_3}{c_1} \right)$;

z — число электронов, участвующих в электродном процессе на один ион вещества;

F — число Фарадея;

S — поверхность электрода, $см^2$;

i_3 — ток электролиза, a .

Из формулы (1) видно, что константа K_2'' должна зависеть только от коэффициента диффузии атомов металла в амальгаме (D_2), числа электронов (z) и обратимости электродного процесса.

Данная работа посвящена определению констант анодного зубца (K_2'') для кадмия, свинца, таллия, висмута, индия, олова, сурьмы и др.

Кроме K_2'' определялись ширина полузубца (δ), степень обогащения

ния $\frac{c_2}{c_1}$, $\frac{I_a}{i_3}$, $m = \frac{c_2/c_1}{I_a/i_3}$ и др. Величина (δ) может характеризовать

степень необратимости процесса анодного растворения элемента из амальгамы.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в электролизере, конструкция которого описана в [2]. Для получения правильных результатов кислород из раствора удалялся очищенным водородом. Все опыты проводились в отсутствии истощения раствора (концентрация деполяризатора в растворе остается постоянной). Все указанные выше величины определялись при трех концентрациях элемента в растворе (1, 2, 3. 10^{-5} М). Радиус ртутной капли во всех опытах составлял 0,045—0,05 см. Скорость изменения потенциала 0,016 в/сек, объем раствора 5 мл, время электролиза 5 мин.

При накоплении элемента в ртутном электроде из растворов с малой концентрацией элемента Фарадеевский ток очень мал и становится сопоставимым с конденсаторным током. Поэтому ток электролиза вычисляется из площади анодного зубца. В работе [1] показано, что токи электролиза, вычисленные из площади анодного зубца и непосредственно измеренные, совпадают. Как известно, $\int_0^{\tau} i_3 d\tau = Q$; Q — количество электричества, прошедшего через раствор при предварительном накоплении в кулонах. Численно эта величина равна площади анодного зубца, выраженной в кулонах.

Отсюда $i_{3(\text{ср})} = \frac{Q}{\tau}$; $i_{3(\text{ср})}$ — средний ток электролиза.

Концентрация элемента в амальгаме вычислялась из выражения

$$c_2 = \frac{i_3 \tau}{z F V_k}, \quad (3)$$

V_k — объем ртутной капли (сфера).

Результаты исследования представлены в табл. 1.

Следует заметить, что при проведении исследований мы не стремились интенсивно перемешивать раствор (в этом не было необходимости). Поэтому наблюдалось небольшое увеличение концентрации атомов вещества в ртутной капле по сравнению с концентрацией ионов в растворе $\left(\frac{c_2}{c_1}\right)$.

Обсуждение результатов

Из табл. 1 видно, что для элемента при различных концентрациях его в растворе величина константы анодного зубца (K_2) на одном фоне практически остается постоянной. На различных фонах значения констант могут значительно отличаться. Так, для Tl^+ на фоне 0,1 N KOH K_2^0 равна в среднем 750, а на фоне 0,1 N KNO_3 — 450. Аналогичное наблюдается и для других элементов. Это различие между константами, как будет показано ниже, обусловлено различной степенью необратимости анодного процесса элемента на различных фонах.

Для большинства элементов отношение $\frac{c_2}{c_1}$ больше отношения $\frac{I_a}{i_3}$.

Это обусловлено тем, что константа катодного тока (K_1) больше константы анодного тока (K_2) [1]. Однако для многовалентных элементов (Sn (IV), Sb (V)) величина m на некоторых фонах даже меньше единицы.

Как и следует из [1], между константой анодного тока и числом электронов z , участвующих в электродном окислительно-восстановительном процессе, существует прямая связь: чем больше z , тем и боль-

Таблица 1

Элемент	Потенц. э-да, в (н. к. э.)	Элек- тролит	Концен- трация	δ , мв	$\frac{i_3}{c_1}$, а.с.м ³ моль	$\frac{i_a}{c_1}$, а.с.м ³ моль	$\frac{I_a}{i_3}$	$\frac{c_2}{c_1}$	K_1	K_2	$t_{ср}$	$D_{ср}$, с.м ² /сек	K_1 (ср.)	K_2 (ср.)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
Pb ²⁺	-1,0	0,1 N KOH	1.10 ⁻⁵	46	7,6	57	7,5	46	0,0025	700	5,4	1,6	232	43	
			2.10 ⁻⁵	46	7,25	63	8,7	43	0,0024	840					
			3.10 ⁻⁵	51	7,2		8	43,6		750					
Pb ²⁺	-1,0	0,1 N KNO ₃	1.10 ⁻⁵	92	9,7	52,6	5,4	85	0,0041	445					
			2.10 ⁻⁵	87	9,8	54,0	5,5	72	0,0042	450	14,2	1,6			
			3.10 ⁻⁵	92	8,9	49,3	5,5	77		453					
				90		52	5,5	78		450					
Pb ²⁺	-1,0	0,1 N KOH	1.10 ⁻⁵	83	18,6	118	6,3	57	0,0032	1660					
			2.10 ⁻⁵	92	17,5	94	5,4	54	0,0030	1380	9,3	3,15			60
			3.10 ⁻⁵	92	9,8	49,3	5,5	57	0,0027	1430					
	90	8,9	52	5,5	57		1490								
Pb ²⁺	-1,0	0,1 N KNO ₃	1.10 ⁻⁵	67	33	236	7,2	102	0,0057	1870	12	3,15	950	76	
			2.10 ⁻⁵	67	27,5	205	7,4	85	0,0047	1940					
			3.10 ⁻⁵	67	25	179	7,4	76	0,0043	1880					
							7,3	88	1897						

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Cu(II)	-1,0	0,25 M KOH + + 0,5 M эда	0,5 · 10 ⁻⁵	71	14	95	6,8	41,2	0,0021	1930	6,8		443	75
			1 · 10 ⁻⁵	61	17	114	6,8	50,0	0,0026	1920				
			1,5 · 10 ⁻⁵	71	16	110	6,9	47,0	0,0024	1960				
							6,8	46		1940				
Zn	-1,6	0,5 M KOH	1 · 10 ⁻⁵	132	8,4	32	3,8	25	0,0014	1030	11,2	1,9	251	44
			2 · 10 ⁻⁵	110	8,7	38	4,4	54	0,0014	1180				
			3 · 10 ⁻⁵	121	6,4	27	4,2	60	0,0010	1110				
							4,1	45		1107				
Zn	-1,6	0,25 M KOH + + 0,05 M KCl	1 · 10 ⁻⁴	100	5	24	4,7	36,6	0,00019	1180	20,6	1,9	422	46
			2 · 10 ⁻⁴	108	6,6	27,5	4,2	94	0,00024	1060				
			3 · 10 ⁻⁴	100	5,8	27,5	3,6	123	0,00022	1200				
							4,1	84,5	0,	1147				
Cd	-1,4	0,1 N KNO ₃	1 · 10 ⁻⁵	63	59,5	132	6,3	62	0,0036	1640	14,4	2,45	925	60
			2 · 10 ⁻⁵	83	34	187	5,5	102	0,0059	1440				
			3 · 10 ⁻⁵	87	28,5	150	5,3	84	0,0049	1380				
							5,7	82		1487				
Cd	-1,4	0,1 N KCl	1 · 10 ⁻⁵	68	59,5	485	8,1	178	0,0098	2200	19	2,45	1560	78
			2 · 10 ⁻⁵	71	46,5	335	7,2	139	0,0077	1940				

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
			$3 \cdot 10^{-5}$	63	38	294	7,7 7,6	114 144	0,0063	2050 2063				
	-1,0	6NHCl	$1 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-5}$ $8 \cdot 10^{-5}$	37,5 37,5 42	13,7 9 16,6 13,1	154 110 196 153	11,2 18 11,8 11,7	27,4 33 26,1	0,0015 0,0010 0,0018 0,0014	4550 4880 4750 4730	2,2			
	-1,0	3NHCl	$1 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-5}$ $3 \cdot 10^{-5}$	50 50 46 50	20 16,2 12,9	205 183 160	10,2 11,3 12,5 11	40 32,3 25,5 32,6	0,0022 0,0018 0,0014	4130 4550 4500 4390	3			
	-1,2	0,25 M KOH + 0,5 M эдта	$1 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-5}$ $3 \cdot 10^{-5}$	67 75 71 71	12,6 13 11,3	82 88 76	6,5 6,8 6,7 6,7	28,5 29,2 25,5 27,7	0,0015 0,0015 0,0012	2520 2630 2880 2677	4,1		424	102
	-1,2	0,1 N KNO ₃ (pH 4)	$1 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-5}$	71 63 67 67	16,6 11,3 9,8	99 77 72	6 68 7,3 6,6	33 22,5 18,2 26,8	0,0018 0,0012 0,0010	2470 2740 2800 2700	4		391	107

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Sn(IV)	-0,8	6M HCl	2.10 ⁻⁴	58	3,7	30	8,1	9	0,00035	4000	≈ 1		123	162
			4.10 ⁻⁴	71	3,5	27,7	8,0	8,5	0,00033	3900				
			6.10 ⁻⁴	50	2,9	23,5	4,0	7,1	0,00027	4000				
Sn(IV)	-0,8	4 M NH ₄ Cl + + 1 M HCl	2.10 ⁻⁵	42	2,7	27	10	4,1	0,00022	5300	0,4			
			3.10 ⁻⁵	46	2,7	29	10,6	4,1	0,00022	5700				
				44			10,3	4,1		5500				
Sb(V)	-0,5	6 M HCl	1.10 ⁻⁵	42	4,3	43,5	10,1	5,3	0,0003	6550	≈ 0,8		265	284
			2.10 ⁻⁵	44	6,6	68	10,2	8,2	0,00023	6700				
			3.10 ⁻⁵	43	8,4	78	9,3	10,4	0,00019	6100				
				42			9,9	8		6450				

ше значение K_2'' . Для одновалентных элементов K_2'' находится в пределах 450—750, для двухвалентных — 1100—2000, для трехвалентных — 2700—4700, для четырехвалентных — 4000—5500, для пятивалентных — около 6500.

Отсутствие строгой связи между z и K_2'' обусловлено зависимостью K_2'' от степени необратимости анодного процесса.

В [1] показано, что необратимость анодного процесса можно характеризовать отношением ширины δ полузубцов элемента. Для одного и того же элемента на различных фонах значения $\frac{K_{2,1}''}{K_{2,2}''}$ должны быть при-

близительно равны $\frac{\delta_2}{\delta_1} \cdot K_{2,1}''; \delta_1; K_{2,2}''; \delta_2$ — константы анодного зубца и ширина полузубцов в первом и втором электролитах для одного и того же элемента. Для некоторых элементов в качестве примера указанные значения приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения соотношений $\frac{K_{2,1}''}{K_{2,2}''}$ и $\frac{\delta_2}{\delta_1}$ для одного элемента на различных фонах

Элемент	Фоны	$\frac{K_{2,1}''}{K_{2,2}''}$	$\frac{\delta_2}{\delta_1}$
Bi	1) 3 М HCl 2) 6 М HCl	1,24	1,28
Sn(IV)	1) 4 М NH ₄ Cl + 1 М HCl 2) 6 М HCl	1,37	1,34

Из табл. 2 видно, что для приведенных элементов величины соотношений констант почти совпадают с величинами соотношений ширины полузубцов. Аналогичное наблюдается и для других элементов, следовательно, различие между константами K_2'' обусловлено степенью необратимости электродного процесса (различной шириной полузубцов). Для различных элементов одинаковой валентности должно выполняться [1] следующее соотношение

$$\frac{K_{2,1}''}{K_{2,2}''} = \frac{D_{2,1}^{1,2} \delta_2}{D_{2,2}^{1,2} \delta_1},$$

$D_{2,1}$ и $D_{2,2}$ — коэффициенты диффузии атомов первого и второго элементов в ртути. Значения этих соотношений для некоторых элементов приводятся в табл. 3.

Таблица 3

Значения соотношений $\frac{K_{2,1}''}{K_{2,2}''}$ и $\frac{D_{1,2}^{1,2} \delta_2}{D_{2,2}^{1,2} \delta_1}$

Элементы	Фон	$\frac{K_{2,1}''}{K_{2,2}''}$	$\frac{D_{1,2}^{1,2} \delta_2}{D_{2,2}^{1,2} \delta_1}$
(1) Cd, Pb (2)	(1) 0,1 М KCl (2) 0,1 М KN ₂ O ₃ (рН4)	1,03	1,04
"	(1) 0,1 М KCl (2) 0,1 М KOH	1,38	1,38
(1) (2)	(1) 0,1 М KNO ₃ (2) 0,5 М KOH	1,72	1,71

Из табл. 3 видно, что значения соотношений $\frac{K_{2,1}^*}{K_{2,2}^*}$ и $\frac{D_{2,1}^{1/2} \cdot \delta^2}{D_{2,2}^{1/2} \cdot \delta_1}$ близ-

ки между собой. Аналогичные соотношения наблюдаются и для других элементов с одинаковой валентностью. Это означает, что анодный ток (глубина анодного зубца) и константа анодного тока K_2^* прямо пропорциональны $\sqrt{D_2}$.

В заключение выражаем большую благодарность профессору А. Г. Стромбергу за ценные советы при выполнении и обсуждении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захаров, А. Г. Стромберг. Константы анодного тока и расчетная амальгамная полярография, ЖФХ 38, 130 (1964).
2. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров, В. Е. Городовых, Л. Ф. Заичко. Определение микроконцентраций меди, свинца и цинка в олове высокой чистоты. Завод. лабор., выпуск 5, 517 (1961).