

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЛИГАНДА НА АНОДНЫЕ  
И КАТОДНЫЕ ПИКИ НА СТАЦИОНАРНОМ РТУТНОМ  
ЭЛЕКТРОДЕ ПРИ ЛИНЕЙНО-МЕНЯЮЩЕМся ПОТЕНЦИАЛЕ**

**1. Система  $Zn(Hg)$ ,  $Zn(2+)$ ,  $NH_3$**

А. Г. СТРОМБЕРГ, Л. Н. ПОПОВА

Изучение влияния концентрации лиганда на необратимые электродные процессы позволяет установить состав комплексов, принимающих непосредственное участие в электродном процессе. При этом использовались методы переменного тока [1—3], полярографический на амальгамном [3—14] и ртутном [15—17] капельном электроде, гальваностатический и потенциометрический [18—19].

Представляет интерес выяснить возможность применения для этих целей обычной техники, используемой в методе амальгамной полярографии с накоплением [20—21], так как при этом амальгама получается непосредственно в самом опыте и отпадает необходимость специального приготовления амальгамы.

В связи с тем, что для пленочного ртутного электрода имеется [22] приближенное уравнение, дающее в явном виде (удобном для опытной проверки) зависимость потенциала пика от тока и других факторов, мы остановили свой выбор на этом электроде. Нам неизвестны теоретические и экспериментальные работы по установлению зависимости потенциала анодного и катодного пика на стационарном ртутном электроде от концентрации лиганда.

Целью работы является проведение сравнительного изучения влияния концентрации аммиака на необратимые анодные и катодные пики на ртутном пленочном электроде при медленном линейном изменении потенциала (0,1—1,0 вольт/мин) и на анодные и катодные волны на каплюющем ртутном (или амальгамном) электроде в системе  $Zn(Hg)$ ,  $Zn(2+)$ ,  $NH_3$ , а также выяснить возможность определения состава непосредственно участвующих в электродном процессе комплексов по зависимости потенциала анодного и катодного пика на пленочном ртутном электроде от концентрации лиганда.

Полярограммы снимались с помощью регистрирующего полярографа с самописцем марки ОН-101 (Венгрия). В качестве электрода использовался ртутный пленочный электрод [23, 24], представляющий собой серебряную проволочку (длиной 7 мм и диаметром 1 мм), впаянную в стекло и покрытую электролитическим путем тонким слоем ртути (точнее амальгамы серебра) толщиной около 5 микрон. Поверхность электрода  $0,22 \text{ см}^2$ ; объем  $1,06 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$ ; концентрация цинка в амальгаме после предварительного электролиза в течение 3 минут при потенциале 1,5 вольт составляла  $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ г-ат/л}$ . Концентрация цинка в амальгаме

определялась по площади под анодным зубцом путем взвешивания этой площади бумаги, вырезанной из полярограммы. Конструкция капающего амальгамного электрода применялась такая же, как описано ранее [6]. При этом амальгама, капающая из капилляра, непрерывно готовилась в промежуточном резервуаре над капилляром электролитическим путем. Характеристика капилляра: период капания  $\tau = 0,8$  сек; скорость вытекания ртути  $m = 10,25$  мг/сек;  $m^{2/3} \tau^{1/6} = 4,545$  мг<sup>2/3</sup> сек<sup>-1/2</sup>. Концентрация цинка в амальгаме  $2 \cdot 10^{-4}$  г-атом/л. Состав водного раствора для получения катодных волн и пиков:  $2 \cdot 10^{-4}$  г-ион/л Zn (2+)  $\times$   $x$  моль/л NH<sub>3</sub> +  $x$  моль/л NH<sub>4</sub>Cl + (3 -  $x$ ) моль/л NaCl. Таким образом, все опыты проводились при постоянной ионной силе. Для получения анодных пиков концентрация ионов цинка в растворе была  $2 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л. Концентрация  $x$  аммиака и NH<sub>4</sub>Cl менялась в интервале от  $10^{-3}$  до 2,5 моль/л. Для удаления кислорода из раствора применялся азот, очищенный от кислорода. Для того, чтобы аммиак не улетучивался из раствора, азот предварительно пропускался через ряд склянок с раствором аммиака, концентрация которого подбиралась таким образом, чтобы в электролизере концентрация аммиака во время опыта не менялась. Концентрация аммиака в электролизере контролировалась до и после опыта путем титрования. Техника получения анодных и катодных полярограмм на капельном ртутном электроде [25] и пленочном ртутном электроде [21] не

отличалась от общепринятой. Скорость изменения потенциала, как правило, была 0,33 вольт/мин, кроме опытов, в которых изучалась зависимость потенциала пика от скорости изменения потенциала. Все значения потенциала в тексте и на рисунках указаны в вольтах относительно насыщенного каломельного электрода (отн. нас. к. э.).

Результаты опытов представлены на рис. 1—4. Из рис. 1 видно, что характер зависимости от концентрации аммиака для потенциалов катодных пиков на пленочном электроде и для катодных потенциалов полуволн приблизительно одинаков (см. кривые 2 и 1 на рис. 1); обе кривые приблизительно параллельны и почти совпадают при больших концентрациях аммиака. Однако потенциал анодного пика на пленочном электроде с увеличением концентрации аммиака в растворе меняется значительно сильнее в сторону отрицательных потенциалов, чем анодный потенциал полуволны на капающей амальгаме. При этом интересно отметить, что, как видно из рис. 1, катод-

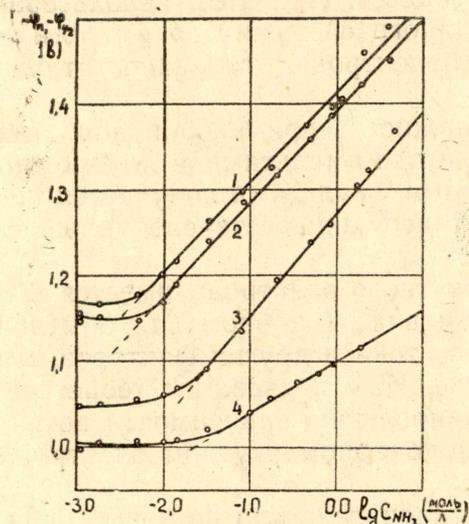


Рис. 1. Влияние концентрации аммиака на потенциалы анодных (кривая 3) и катодных (кривая 1) пиков на ртутном пленочном электроде и на анодные (кривая 4) и катодные (кривая 2) полярограммы на касающемся цинковом амальгамном ( $2 \cdot 10^{-4}$  г-атом) л Zn) электроде в растворе ионов цинка. Условия опытов указаны в тексте.

ный потенциал полуволны расположен немного ранее катодного пика на кинетической (восходящей) ветви пика в то время, как анодный потенциал полуволны находится значительно положительнее (на 0,1—0,2 вольта) потенциала анодного пика, и, таким образом, весь металл успевает выйти из пленки амальгамы ранее достижения предельного тока. Насколько нам известно, эта особенность анодных пиков на пленочном электроде до сих пор не отмечалась в литературе. В области до-

статочны больших концентраций аммиака (от 0,03 М до 2,5 М  $\text{NH}_3$ ) зависимость  $\varphi_n$ ,  $\lg C_{\text{NH}_3}$  имеет приблизительно линейный характер как для пиков, так и для волн (рис. 1), при этом приблизительно сохраняют постоянное значение коэффициенты переноса  $\alpha$  и  $\beta$  (определенные из углового коэффициента волн), константа анодного тока  $K'_2$  и ширина полузубца  $\delta$  (рис. 2, 3).

Константа анодного тока  $K'_2$  на пленочном электроде — постоянная величина, не зависящая от толщины пленки ртути электрода:

$$K'_2 = \frac{K_2}{d}, \quad (1)$$

где  $K_2$  — постоянный коэффициент в уравнении (2)

$$I_2 = K_2 S c_2,$$

$I_2$  — глубина анодного зубца,  $a$ ;  $S$  — поверхность электрода,  $\text{см}^2$ ;  $c_2$  — концентрация металла в амальгаме моль/ $\text{см}^3$ ;

При более низких значениях концентрации аммиака (от 0,03 М до 0,001 М) характер зависимости всех этих величин от концентрации аммиака существенно меняется (рис. 1, 2, 3). Мы полагаем, что это можно объяснить изменением

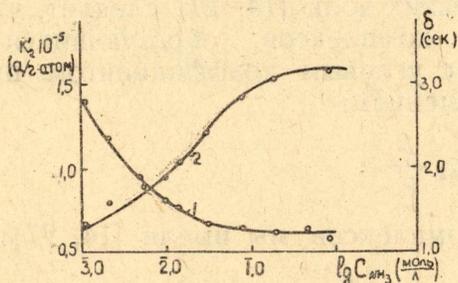


Рис. 2. Зависимость от концентрации аммиака константы анодного тока  $K'_2$  (кривая 1) и ширины полузубца  $\delta$  (кривая 2). Условия опыта указаны в тексте.

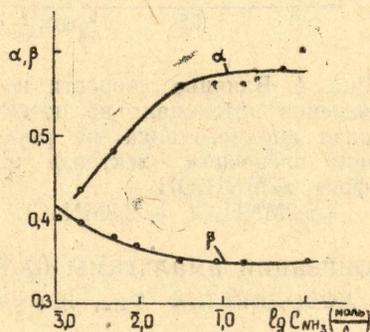


Рис. 3. Зависимость от концентрации аммиака коэффициентов переноса анодного и катодного ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) процессов, вычисленных по угловому коэффициенту анодной и катодной волны на каплю амальгамного электрода. Условия опыта указаны в тексте.

механизма разряда и ионизации электродного процесса для цинка при низких концентрациях аммиака.

Из наклона прямых 2 и 4 на рис. 1 при больших концентрациях аммиака в соответствии с методом расчета, приведенном в статьях [7—14], находим из опытов с амальгамным капельным электродом состав разряжающихся комплексов цинка  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$  ( $q_1 = 2$ ) и состав комплексов, образующихся непосредственно в стадии ионизации атомов цинка из амальгамы,  $\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}$  ( $q_2 = 0,65$ ) в соответствии с нашими прежними расчетами.

Представляло интерес проверить применимость уравнения Игolinского [22] для полностью необратимых анодных зубцов на амальгамном пленочном электроде при малой скорости изменения потенциала, выведенного в предположении, что в течение всего процесса электро растворения металла из амальгамы распределение металла в ртути сохраняется равномерным. При этом для случая образования комплекса при растворении металла из амальгамы получаем уравнение:

$$\varphi_{\text{на}} = \varphi^\circ - \frac{b}{z\beta} (\lg K_s - \lg dW \beta z + q_2 \lg c_3 + 1,6), \quad (3)$$

где  $\varphi_{\text{па}}$  — потенциал анодного зубца, в;  $\varphi^\circ$  — формальный электродный потенциал;  $W$  — скорость изменения потенциала, в/сек;  $\beta$  — коэффициент переноса в анодном процессе;  $z$  — число электронов, участвующих в электродном процессе;  $q_2$  — состав комплекса, образующегося при ионизации амальгамы;  $K_s$  — стандартная константа скорости процесса разряда—ионизации комплекса состава  $q_2$ , см/сек;  $c_3$  — концентрация лиганда, моль/л. Из уравнения

(3) следует, что состав комплексов  $q_2$  можно определить из наклона ( $\gamma'_{\text{па}}$ ) прямой в координатах  $\varphi_{\text{па}}$ ,  $\lg c_3$ :

$$q_2 = \gamma'_{\text{па}} \frac{\beta}{b} \quad (4)$$

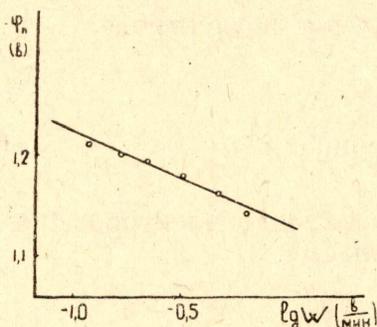


Рис. 4. Влияние скорости изменения потенциала на потенциал анодного пика на ртутном пленочном электроде на фоне  $0,2\text{MNH}_4\text{OH} + 0,2\text{MNH}_4\text{Cl} + 2,8\text{MNaCl}$ .

Теоретическая зависимость потенциала анодного зубца от скорости изменения потенциала на графике в координатах  $\varphi_{\text{па}}$ ,  $\lg W$  в соответствии с уравнением (3) должна изображаться прямой линией с угловым коэффициентом  $b/\beta$ . Отсюда можно определить  $\beta$  (рис. 4).

Из теории необратимых полярографических волн [14, 27] следует, что состав комплексов, образующихся при

ионизации амальгамы ( $q_2$ ), связан с угловым коэффициентом прямой в координатах  $\varphi_{1/2}$ ,  $\lg c_{\text{NH}_3}$  соотношением:

$$\gamma'_{1/2\text{а}} = q_2 \frac{b}{\beta} \quad (5)$$

Для состава  $q_1$  разряжающихся комплексов мы имели [14, 27]:

$$\gamma'_{1/2\text{к}} = (p - q_1) \frac{b}{\alpha} \quad (6)$$

( $p$  — состав преобладающих в растворе комплексов). Учитывая приблизительную параллельность прямых в координатах  $\varphi_{\text{пк}}$ ,  $\lg c_{\text{NH}_3}$  и  $\varphi_{1/2\text{к}}$ ,  $\lg c_{\text{NH}_3}$  (рис. 1), очевидно, что из углового коэффициента  $\gamma'_{\text{пк}}$  в координатах  $\varphi_{\text{пк}}$ ,  $\lg c_{\text{NH}_3}$  можно определить состав  $q_1$ , разряжающихся комплексов. Значения коэффициента переноса  $\alpha$  можно определить из соотношения [28]:

$$\alpha = \frac{0,048}{(\varphi_{\text{пк}/2} - \varphi_{\text{пк}})z} \quad (7)$$

Таблица 1

	$\alpha$	$\beta$	$\alpha + \beta$	$\gamma'_a$	$\gamma'_k$	$q_2$	$q_1$
По кривым 2,4 рис. 1	0,57	0,35	0,92	0,055	0,11	0,65	1,9
По кривым 3,1 рис. 1	0,60	0,30	0,90	0,12	0,10	1,2	1,93
По данным 14	0,60	0,35	0,95	—	—	1	2

Как видно из таблицы 1, результаты расчетов по формулам, приведенным выше, из опытных данных с ртутным пленочным электродом дают в основном такие же результаты; как и из опытов с амальгамным и ртутным капаящим электродами. Различие в значениях  $q_2$  по-видимому, объясняется тем, что механизм анодного растворения металла из амальгамы на стационарном электроде отличается от механизма анодного процесса на капаящем амальгамном электроде, так как в случае пленочного электрода мы имеем не чистую ртуть, а амальгаму серебра. Вероятно, на протекание анодного процесса оказывает влияние также замедленная адсорбция аммиака во время предварительного электролиза.

### Выводы

1. Проведено сравнительное изучение зависимости от концентрации аммиака (в интервале концентраций от 0,001 до 2,5 М  $\text{NH}_3$ ) потенциалов анодных и катодных пиков на ртутном пленочном электроде и анодных и катодных потенциалов полуволн на капаящем амальгамном электроде в растворе ионов цинка.
2. Показано, что ртутный пленочный электрод можно использовать для определения состава комплексов, участвующих в электродном процессе.
3. Установлено, что при низких концентрациях аммиака наблюдается ряд особенностей для пиков и волн, которые по-видимому, следует объяснить изменением механизма электродного процесса.

### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Gerisher. Z. phys. Chem. 202, 304, 1953.
2. H. Gerisher. Z. Elektrochem. 59, 604, 1955.
3. H. Gerisher, M. Krause, Z. phys. Chem. 10, 264, 1957.
4. А. Г. Стромберг, М. К. Иванова. ДАН СССР, 100, 2, 1955.
5. А. Г. Стромберг Журн. физ. химии, 31, 1704, 1957.
6. А. Г. Стромберг. Труды 4-го совещ. по электрохимии, изд. АН СССР, стр. 213, 1959.
7. А. Г. Стромберг. Сб. Теория и практика полярографического анализа, изд. ШТИИИЦА, Кишинев, стр. 177, 1962.
8. А. Г. Стромберг, А. И. Картушинская. Изв. СО АН СССР, № 11, 89, 1961.
9. А. Г. Стромберг, А. И. Картушинская. Журн. физич. химии, 35, 1058, 1961.
10. А. Г. Стромберг, А. И. Картушинская. Сб. Теория и практика полярографического анализа, изд. ШТИИИЦА, Кишинев, стр. 341, 1962.
11. А. И. Картушинская, А. Г. Стромберг. Журн. неорг. химии, 7, 291, 1962.
12. А. Г. Стромберг, А. И. Картушинская. Журн. физич. химии, 37, 1793, 1963.
13. А. Г. Стромберг, А. И. Картушинская. Сб. Физико-химич. анализ, изд. СО АН СССР, стр. 315, 1963.
14. А. Г. Стромберг. Журн. физич. химии, 38, 5999, 1964.
15. H. Matsuda, J. Ayabe. Z. Elektrochem. 63, 1164, 1959.
16. H. Matsuda, J. Ayabe. Z. Elektrochem. 66, 469, 1962.
17. H. Matsuda, J. Ayabe. Ber. Bunsenges physik Chem. 67, 593, 1962.
18. C. Furlani, A. Furlani, Ric. Sci. 32, (П—А), 411, 1962.
19. V. Caglioli, A. Furlani, C. Furlani. Ric. Sci. 32, (П—А), 398, 1962.
20. А. Г. Стромберг, Э. А. Стромберг. Завод. лабор., 27, 3, 1961.
21. А. Г. Стромберг, Э. А. Стромберг. Завод. лабор., 30, 261, 1964.
22. В. А. Иголинский, А. Г. Стромберг, Изв. ТПИ (в печати).
23. В. А. Иголинский. Диссертация, Томский политехнический институт, г. Томск, 1962.
24. В. А. Иголинский, А. Г. Стромберг. В сб.: Методы анализа хим. реактивов и препаратов, вып. 5—6, изд. ИРЕА, 29, 1963.
25. А. Г. Стромберг. Изв. СО АН СССР, № 5, 76, 1962.
26. А. Н. Фрумкин, В. А. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов. Кинетика электродных процессов, изд. МГУ, 1952.
27. А. Г. Стромберг. Журн. физич. химии, 29, 409, 1955.
28. H. Matsuda, J. Ayabe. Z. Elektrochem. 59, 6, 1955.