

**ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ АНОДНОГО ПИКА В МЕТОДЕ
АПН ОТ РАДИУСА РТУТНОЙ КАПЛИ И СКОРОСТИ
ИЗМЕНЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА. II. ОПЫТНАЯ ПРОВЕРКА**

А. Г. СТРОМБЕРГ, Б. Ф. НАЗАРОВ, В. Е. ГОРДОВЫХ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

В предыдущей статье [1] нами сделано численное решение полученного в работе [2] теоретического уравнения для константы анодного пика K при обратимом анодном процессе растворения металла из ртутной капли радиусом r (см) при линейном изменении потенциала (со скоростью ω вольт/сек) в зависимости от параметра ε :

$$\varepsilon = \frac{1}{r} \left(\frac{D}{z\omega} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где

D — коэффициент диффузии металла в ртути, см²/сек;

z — число электронов, участвующих в анодном процессе растворения одного атома металла.

Зависимость относительной величины $\xi = \frac{K_0}{K}$ константы анодного пика от параметра ε (в интервале вычисленных значений от 0 до 5,0) может быть удовлетворительно представлена с помощью двух приближенных формул [1]:

$$\lg \xi = 0,29 \varepsilon, \quad (2)$$

$$\xi - 1 = 1,25 \varepsilon^2, \quad (3)$$

где K_0 — значение константы анодного пика в уравнении Рэндлса-Шевчика при полубесконечной линейной диффузии, т. е. при $\varepsilon = 0$.

Эти приближенные формулы (2) и (3) правильно отражают предельные случаи: при ε , стремящемся к нулю (r или ω стремится к бесконечности), получаем $\xi = 1$ и $K = K_0$; при ε , стремящемся к бесконечности (r или ω стремятся к нулю), имеем $\xi = 0$ и $K = 0$. Из теоретического уравнения (1) и формул (2) и (3) следует, что для разных металлов (разные z и D) при разных условиях опытов (разные r и ω) зависимость ξ от ε должна быть одной и той же, т. е. на графике в координатах ξ и ε опытные точки для металлов при разных условиях опыта должны располагаться на одной кривой.

Целью данной работы является изучение зависимости константы анодного пика кадмия и таллия от радиуса ртутной капли и скорости изменения потенциала и сравнение полученных опытных данных с теоретическими расчетами.

Электролитическая ячейка для изучения зависимости константы анодного пика от радиуса ртутной капли описана нами ранее [3].

Проведены три серии опытов:

1. Влияние радиуса анодного пика капли на константу анодного пика таллия в интервале радиусов от $2,23 \cdot 10^{-2}$ до $11,8 \cdot 10^{-2}$ см в растворе состава $1 \cdot 10^{-3} \frac{z\text{-ион}}{L} \text{Tl}^{+1} + 1 \text{ м KNO}_3$.

2. Влияние радиуса ртутной капли на константу анодного пика кадмия в интервале радиусов $1,67 \cdot 10^{-2}$ до $9,6 \cdot 10^{-2}$ см в растворе состава $1 \cdot 10^{-3} \frac{z\text{-ион}}{L} \text{Cd}^{+2} + 0,5 \text{ м Na}_2\text{SO}_4$.

3. Влияние скорости изменения потенциала на константу анодного пика таллия в интервале скоростей от $4,5 \cdot 10^{-3}$ до $2,0$ в/сек в растворе состава $1 \cdot 10^{-3} \frac{z\text{-ион}}{L} \text{Tl}^{+1} + 1 \text{ м KNO}_3$.

Условия опытов: продолжительность электролиза 5 мин; потенциал электролиза — $0,7$ в (нас.к.э.) в опытах с таллием и — $1,0$ в (нас.к.э.) в опытах с кадмием; объем раствора 50 мл, температура 18°C ; скорость изменения потенциала в первой серии опытов $1 \cdot 10^{-2}$ в/сек, во второй серии опытов $5,8 \cdot 10^{-3}$ в/сек; радиус ртутной капли в 3-й серии опытов $r = 3,8 \cdot 10^{-2}$ см.

Объем ртутной капли определим, зная число капель (и вес одной капли), вытекших из полярнографического капилляра и подвешенных на платиновый контакт; капли с радиусом от $1,6 \cdot 10^{-2}$ до $6 \cdot 10^{-2}$ см подвешивались на контакт диаметром $2 \cdot 10^{-2}$ см, а капли с радиусом $6 \cdot 10^{-2}$ см и выше подвешивались на контакт диаметром $5 \cdot 10^{-2}$ см. Радиус ртутной капли вычислялся по объему ртути в предположении, что капля является правильной сферой.

Опыты при скоростях изменения потенциала от $5,4 \cdot 10^{-3}$ в/сек до $1,6 \cdot 10^{-2}$ в/сек проводились на регистрирующем полярнографе с самописцем марки ОН-101 (Венгрия), опыты со скоростями от $1,6 \cdot 10^{-2}$ и выше проводились на осциллографическом полярнографе ОП-3.

Константа анодного пика вычислялась по опытным данным по формуле¹⁾.

$$K = \frac{zF}{3} \frac{Ir}{q}, \quad (4)$$

где I — глубина анодного зубца, a ; r — радиус ртутной капли, см; q — количество электричества, протекающее через электролизер при анодном растворении металла, кулон (определялось по площади под зубцом); F — постоянная Фарадея; z — число электронов на один атом металла. При вычислении параметра ϵ по формуле (1) для коэффициентов диффузии таллия и кадмия в ртути были приняты значения соответственно $1,03 \cdot 10^{-5}$ и $1,60 \cdot 10^{-5}$ см²/сек [4]. Константа K_0 вычислялась по формуле (5)

$$K_0 = 2,68 \cdot 10^5 z^{3/2} \omega^{1/2} D^{1/2}. \quad (5)$$

Результаты опытов представлены в таблице и на рис. 1 — 3. Из рис. 1 видно, что в качественном согласии с теорией с увеличением

¹⁾ Константа анодного пика является коэффициентом в выражении для глубины анодного зубца:

$$I = KSC,$$

где S — поверхность ртутной капли, см²;

C — концентрация атомов металла в капле, $\frac{z\text{-атом}}{\text{см}^3}$.

параметра ε (с уменьшением радиуса капли r и скорости изменения потенциала ω) константа анодного тока уменьшается. Однако количественного совпадения теоретической зависимости с опытными данными нет. Как видно из рис. 2 и 3, опытные точки на графиках

Таблица

Влияние радиуса ртутной капли, скорости изменения потенциала на константу анодного пика

1-я серия			2-я серия			3-я серия			
№ п.п.	$r \times 10^2$, см	K , а.см / г-атом	№ п.п.	$r \times 10^2$, см	K , а.см / г-атом	№ п.п.	$\omega \times 10^3$, в/сек	K , а.см / г-атом	K_0 , а.см / г-атом
1	2,23	41,0	1	1,64	80,5	1	2,00	21,7	38,9
2	2,8	44,6	2	2,07	96,0	2	4,60	39	55,3
3	3,53	50,0	3	2,83	120,0	3	10,0	66	87,6
4	4,75	56,5	4	3,61	127,0	4	16,6	86	113
5	6,00	75,0	5	4,46	124,0	5	33,3	137	160
6	6,45	75,0	6	6,07	142	6	66,6	214	226
7	8,15	75,6	7	7,01	148	7	133,3	365	315
8	10,3	78,4	8	7,65	136	8	266,6	450	446
9	11,8	73,5	9	8,74	152	9	533,3	650	636
10			10	9,60	138	10	1066,6	930	935

1) Значения K_0 , вычисленные по формуле (5).

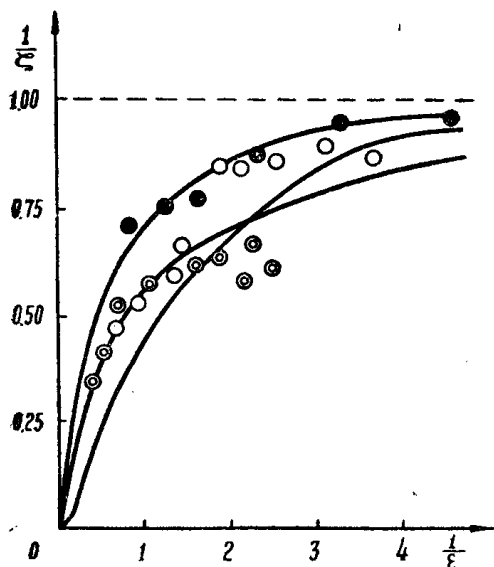


Рис. 1. Зависимость константы анодного тока таллия и кадмия от радиуса ртутной капли и скорости изменения потенциала. Кривая 1—теоретическая; 2—таллий, влияние r , (1-я серия опытов белые кружки) и кадмий, влияние r (2-я серия опытов двойные кружки); 3—таллий, влияние ω (3-я серия опытов черные кружки). Условия опытов указаны в тексте.

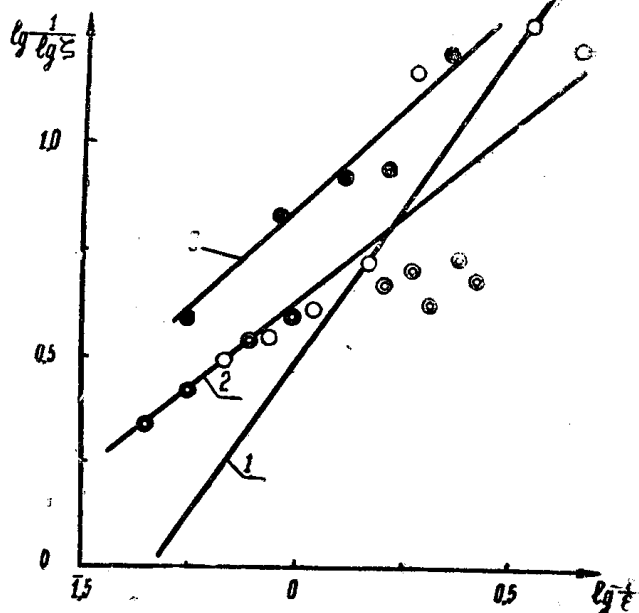


Рис. 2. Проверка интерполяционной формулы (2) по опытными данным. Номера кривых, обозначения точек те же, как в подписи к рис. 1.

в координатах $\left(\lg \frac{1}{\lg \xi} \text{ и } \lg \frac{1}{\varepsilon} \right)$ и $\left(\lg \frac{1}{\xi - 1} \text{ и } \lg \frac{1}{\varepsilon} \right)$ удовлетвори-

тельно располагаются на прямых линиях, и зависимости ξ от ε в разных сериях опытов могут быть представлены следующими эмпирическими формулами.

В 1-й и 2-й сериях опытов

$$\lg \xi = 0,25 \varepsilon^{0,8} \quad (6)$$

или

$$\xi - 1 = 0,785 \varepsilon. \quad (7)$$

В 3-й серии опытов

$$\lg \xi = 0,141 \varepsilon^{0,8} \quad (8)$$

или

$$\xi - 1 = 0,413 \varepsilon. \quad (9)$$

Кроме того, не вполне выполняется требование теории, чтобы опытные точки в координатах ξ и ε укладывались на одну кривую независимо от природы металла и условий опыта. Причиной такого несоответствия теории опытным данным является, по-видимому, то, что теоретический вывод делается для условий которые не вполне выполняются на опыте. Это различие условий связано в первую очередь с тем, что диффузия на ртутной капле не является вполне симметричной. Кроме того, для самых маленьких и самых больших ртутных капель их форма сильно отличается от сферической, что не учитывается в расчетах.

Заметим (в дополнение к сказанному в начале статьи), что эмпирические формулы (7 и 9) удовлетворительно отражают следствия теории анодных зубцов. Перепишем эти формулы с учетом выражения (1) в виде:

$$K = K_0 \frac{r\omega^{1/2}}{r\omega^{1/2} + A \left(\frac{D}{z}\right)^{1/2}}, \quad (10)$$

где A — коэффициент, не зависящий от r и ω .

При малых r или ω , когда $r\omega^{1/2} \ll A \left(\frac{z}{D}\right)^{1/2}$, слагаемым $r\omega^{1/2}$ в знаменателе можно пренебречь и, учитывая (5), написать

$$K = \frac{2,68 \cdot 10^5}{A} z^{1/2} \omega 3q. \quad (11)$$

Таким образом, эмпирические формулы (7) и (9) правильно отражают вывод теории [2], что при малых скоростях изменения потенциала ω

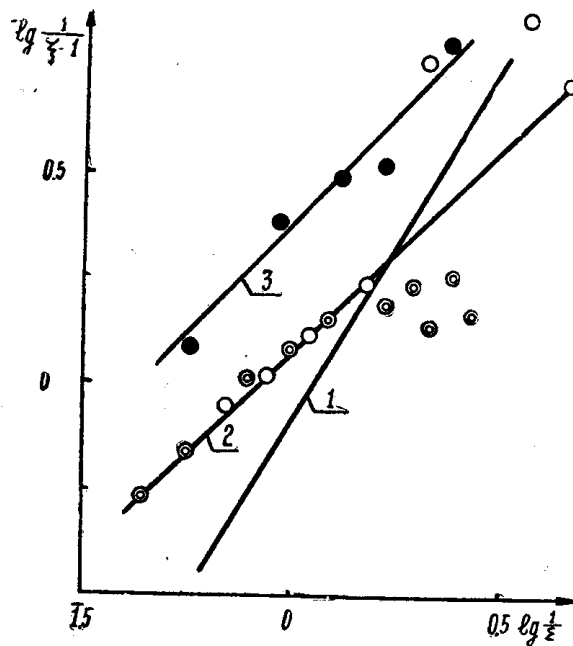


Рис. 3. Проверка интерполяционной формулы (3) по опытным данным. Номера кривых и обозначения точек те же, как в подписи к рис. 1.

глубина анодного зубца становится пропорциональной ω (в первой степени). Для глубины анодного зубца получаем из (11)

$$I = K SC = \frac{2,68 \cdot 10^5}{A} z^{1/2} \omega 3q, \quad (12)$$

$$q = vC, \quad (13)$$

(v — объем ртутной капли). Формула (12) правильно отражает вывод теории [2], что при малых r и ω глубина анодного зубца становится пропорциональной не концентрации, а количеству металла в капле.

Выводы

1. На примере обратимых анодных зубцов таллия и кадмия в методе АПН изучена зависимость глубины анодного зубца от радиуса ртутной капли и от скорости изменения потенциала в широком интервале радиусов капли и скоростей изменения потенциала.

2. Опытные данные в полуколичественном согласии с теорией показывают, что с уменьшением радиуса ртутной капли или скорости изменения потенциала константа анодного тока уменьшается.

3. Обсуждены возможные причины, приводящие к некоторому несоответствию между теорией и опытом.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Городовых, А. Г. Стромберг, Б. Ф. Назаров. Зависимость константы анодного пика от радиуса ртутной капли и скорости изменения потенциала, I. Теория. Настоящий сборник.
2. В. Е. Городовых. Изв. ТПИ, 128, 3, 1965.
3. Б. Ф. Назаров, А. Г. Стромберг. Электрохимия, в печати.
4. А. Г. Стромберг, Э. А. Захарова. Электрохимия, в печати.