

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. ГОРОДОВЫХ

(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  $\omega$  вольт/сек) в зависимости от параметра  $\varepsilon$ :

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

где

 $D$  — коэффициент диффузии металла в ртути, см<sup>2</sup>/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  $\varepsilon$  (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  $\varepsilon$ , стремящемся к нулю ( $r$  или  $\omega$  стремится к бесконечности), получаем  $\xi = 1$  и  $K = K_0$ ; при  $\varepsilon$ , стремящемся к бесконечности ( $r$  или  $\omega$  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  $\omega$ ) зависимость  $\xi$  от  $\varepsilon$  должна быть одной и той же, т. е. на графике в координатах  $\xi$  и  $\varepsilon$  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  $1 \cdot 10^{-3} \frac{z\text{-ион}}{Л} \text{Tl}^{+1} + 1 \text{ м KNO}_3$ .

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  $1 \cdot 10^{-3} \frac{z\text{-ион}}{Л} \text{Cd}^{+2} + 0,5 \text{ м Na}_2\text{SO}_4$ .

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  $1 \cdot 10^{-3} \frac{z\text{-ион}}{Л} \text{Tl}^{+1} + 1 \text{ м KNO}_3$ .

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  $18^\circ\text{C}$ ; 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 формуле<sup>1)</sup>.

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

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  $\epsilon$  по формуле (1) для коэффициентов диффузии таллия и кадмия в ртути были приняты значения соответственно  $1,03 \cdot 10^{-5}$  и  $1,60 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/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

<sup>1)</sup> Константа анодного пика является коэффициентом в выражении для глубины анодного зубца:

$$I = KSc,$$

где  $S$  — поверхность ртутной капли, см<sup>2</sup>;

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

параметра  $\varepsilon$  (с уменьшением радиуса капли  $r$  и скорости изменения потенциала  $\omega$ ) 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.с.м / г-атом	№ п.п.	$r \times 10^2$ , см	$K$ , а.с.м / г-атом	№ п.п.	$\omega \times 10^3$ , в/сек	$K$ , а.с.м / г-атом	$K_0$ , а.с.м / 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).

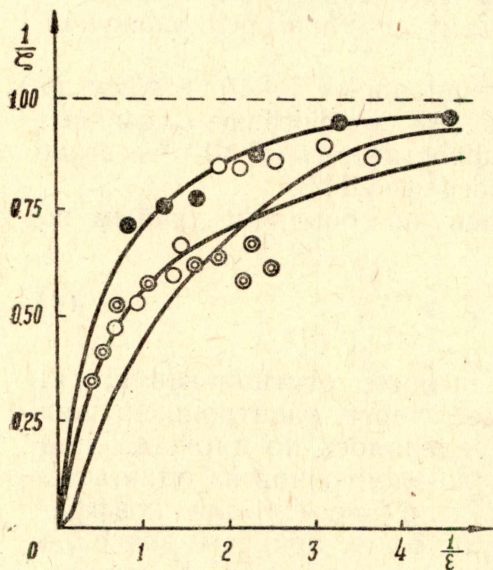


Рис. 1. Зависимость константы анодного тока таллия и кадмия от радиуса ртутной капли и скорости изменения потенциала. Кривая 1—теоретическая; 2—таллий, влияние  $r$ , (1-я серия опытов белые кружки) и кадмий, влияние  $r$  (2-я серия опытов двойные кружки); 3—таллий, влияние  $\omega$  (3-я серия опытов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

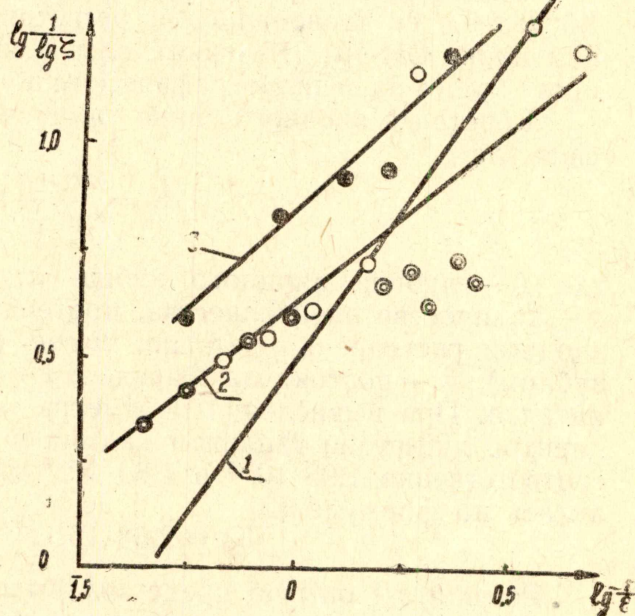


Рис. 2. Проверка интерполяционной формулы (2) по опытными данными. Номера кривых, обозначения точек те же, как в подписи к рис. 1.

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  $\xi$  от  $\epsilon$  в разных сериях опытов могут быть представлены следующими эмпирическими формулами.

В 1-й и 2-й сериях опытов

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

или

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

В 3-й серии опытов

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

или

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

Кроме того, не вполне выполняется требование теории, чтобы опытные точки в координатах  $\xi$  и  $\epsilon$  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  $\omega$ .

При малых  $r$  или  $\omega$ , 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

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

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

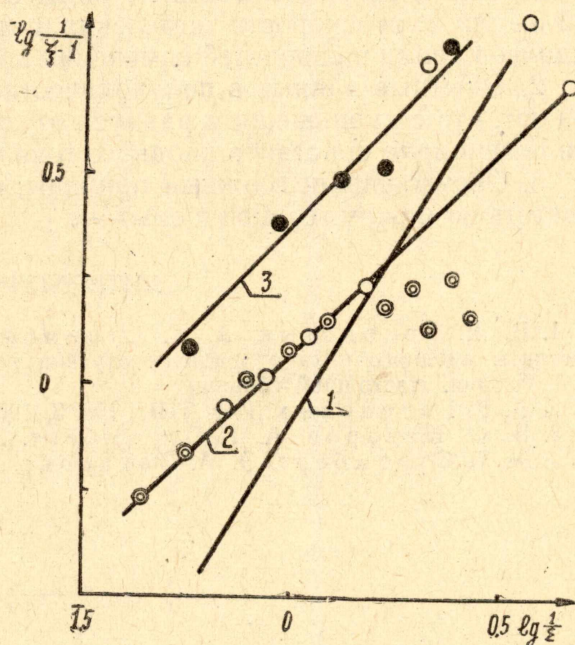


Рис. 3. Проверка интерполяционной формулы (3) по опытными данным. Номера кривых и обозначения точек те же, как в подписи к рис. 1.

глубина анодного зубца становится пропорциональной  $\omega$  (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  $\omega$  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.