

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ В МЕТОДЕ АПН

Э. А. ЗАХАРОВА

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

В настоящее время в связи с развитием теории метода АПН и его различных физико-химических приложений часто возникает потребность в кулонометрических измерениях. В то же время относящийся к этому вопросу материал разбросан по отдельным статьям и нигде не обобщен достаточно полно. В настоящей статье делается попытка кратко изложить достигнутые успехи в области кулонометрических измерений в методе АПН.

Принцип кулонометрии, в частности анодной кулонометрии, достаточно полно изложен в ряде статей и обзоров [1—10]. Кулонометрические измерения, связанные с процессом анодного растворения амальгам, выполнялись раньше только для аналитических целей [3, 4]. Считалось даже [5], что стационарные ртутные электроды не пригодны для анодной кулонометрии из-за того, что якобы при анодном растворении металла из капли амальгамы выход по току никогда не достигает 100%.

В работе [11] по аналогии с катодными процессами [12] был предложен способ нахождения количества протекшего в анодном цикле электричества с использованием стационарной капли амальгамы при непрерывном изменении потенциала. Метод заключается в расчете кривой нисходящей ветви анодного пика по упрощенному экспоненциальному уравнению, справедливому строго для линейной полубесконечной диффузии к плоскому электроду. Метод достаточно прост, но дает лишь приближенное (на 10—15% заниженное) значение количества металла в капле. В расчетах по этому методу не учитывается количество металла, растворенное из капли до достижения вершины пика, кроме того, приближенно принимается, что вершина пика соответствует началу отсчета времени и моменту достижения предельного диффузионного тока. Приближенность этих допущений показана в работе Городовых [17].

Начиная с 1962 г., мы начали систематически применять кулонометрические измерения в АПН в связи с изучением влияния различных факторов на форму анодного зубца. Простой прием, предложенный Иголинским [22] и развитый нами [13—15] и другими исследователями [16], позволил проводить достаточно точные измерения количества протекшего в анодном цикле электричества, используя стационарную каплю ртути и обычные для регистрирующих полярографов скорости изменения потенциала.

Прием этот заключается в следующем (рис. 1). После завершения процесса электролитического выделения металла на ртутной капле

(точка *a*) начинают анодное растворение амальгамы при линейно-меняющемся потенциале. После прохождения вершины зубца примерно через $0,1 \text{ в}^1$), когда ток достигает значения предельного тока, изменение потенциала останавливают (точка *б* на кривой 2). При этом бумажная лента полярографа продолжает равномерно двигаться, и, таким образом, далее записывается изменение предельного тока со временем при постоянном потенциале²⁾. Эта

кривая совпадает с нисходящей ветвью анодного зубца (после точки *б*), так как предельный ток не зависит от потенциала. Однако важным преимуществом данного приема является возможность сколь угодно длительного анодного растворения металла из амальгамы, пока ток не упадет практически до значения остаточного тока. Время практически полного выхода металла из амальгамы, как было показано Городовых [17], зависит от коэффициента диффузии и радиуса стационарной капли. Практически весь металл после остановки потенциала выходит за $60\text{--}90 \text{ сек}$ (при $r=0,04 \text{ см}$, $D=1,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$). Если не делать остановки потенциала

после достижения предельного тока, то при дальнейшем линейном изменении потенциала в положительную сторону на электроде начинают протекать другие электродные процессы (например, достигается потенциал анодного растворения ртути) (рис. 1, кр. 1), что делает невозможным достижение на практике полного выхода металла из амальгамы.

При линейно-меняющемся потенциале кривую предельный ток — потенциал можно формально рассматривать как кривую ток — время. Поэтому интегрирование кривой анодного тока с остановкой изменения потенциала после достижения предельного тока (или без остановки) дает нам количество прошедшего электричества: $q = \int_0^t i(t) dt$.

Для краткости изложения мы будем обозначать площадь под анодным зубцом с остановкой изменения потенциала символом q_∞ , помня, что практически время остановки составляет $60\text{--}90 \text{ сек}$. Площадь под анодным зубцом в любой момент времени t обозначим соответственно q_t .

Из-за сложности уравнения зависимости анодного тока на сфере от времени [17] удобнее определять количество электричества графическим интегрированием записанной самописцем кривой ток — время. Нужно, однако, учесть, что из полученной площади нужно исключить количество электричества, идущее на побочные электродные процессы. Поэтому

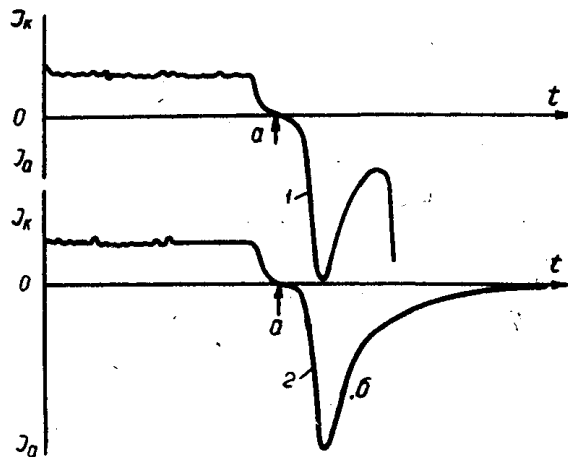


Рис. 1. Анодный зубец меди, снятый с линейно-меняющимся потенциалом (кривая 1). Кривая 2 — тот же анодный зубец, снятый с остановкой изменения потенциала в точке *б*. Во время электролиза (точки *о—а*) ток электролиза записывался самописцем.

¹⁾ Для обратимых анодных пиков ток достигает значения предельного через $\frac{69}{z} \text{ мв}$ положительнее потенциала анодной полуволны [17] или на $\frac{34}{z} \text{ мв}$ положительнее потенциала пика.

²⁾ Теоретическое выражение для зависимости предельного тока от времени при постоянном потенциале на сферическом электроде дано в работах [17, 18].

сначала снимается кривая ток—время для остаточного тока, а потом под ней записывается кривая основного электродного процесса.

При измерении площади под анодным зубцом возникло опасение, не вызовет ли инерционность регистрирующего прибора (самописец или зеркальный гальванометр) искажения действительной площади. Для этого снимали кривые ток—время при замыкании гальванометра на большое сопротивление с последующим его размыканием (прямоугольный импульс тока). Полученные кривые показывают, что реальная кривая ток—время отличается по форме от идеального прямоугольника из-за инерционности системы. Однако, как показывают наши расчеты [15], площади под этими кривыми (реальной и идеальной) совпадают с точностью $\approx 3\%$.

Площадь под анодным зубцом (выраженную в $мм^2$) можно измерить любым путем—методом взвешивания, планиметром, непосредственным вычислением. Чаще всего мы использовали метод взвешивания: для этого на плотную кальку переводится кривая остаточного тока и под ней подрисовывается кривая анодного растворения. Площадь кальки между этими кривыми вырезается и взвешивается. Полученный вес затем сравнивается с весом кальки известной площади. Точность метода взвешивания (включая точность перевода кривой на кальку, вырезания, величину флуктуации плотности кальки) составляет в среднем из 6 измерений $2,5\%$. Точность измерения площади планиметром составляет $2,2\%$ (среднее из 5 измерений площади $1390 мм^2$). В последнем способе измерения ошибка сильно возрастает при измерении небольших площадей.

Зная площадь $q мм^2$, далее нетрудно вычислить площадь в кулонах, для чего находим, какое количество кулонов соответствует $1 мм^2$ площади. Очевидно, $1 \frac{кулон}{мм^2} = 1 \frac{ампер}{мм} \times 1 \frac{сек}{мм}$, где первый сомножитель

представляет чувствительность прибора, при которой снималась полярограмма, второй сомножитель зависит от скорости движения бумажной ленты самописца и может быть легко измерен. Точность измерения этих величин удовлетворительна ($1-1,5\%$), так что в общем значение площади (в кулонах) определяется с точностью $4-5\%$.

При проведении кулонометрических измерений с остановкой потенциала необходимо учитывать зависимость q_{∞} от различных факторов. В соответствии с теоретическими соображениями, если пренебречь истощением раствора, эта зависимость имеет вид:

$$q_{\infty} = \frac{FD_u}{\delta} SC_1 \tau z, \quad (1)$$

где D_u —коэффициент диффузии ионов в растворе, $см^2/сек$; δ —толщина диффузионного слоя в перемешиваемом растворе, $см$;

S —поверхность электрода, $см^2$;

C_1 —концентрация ионов, $г-ион/см^3$;

τ —время электролиза, $сек$;

z —число электронов, участвующих в процессе анодного растворения на 1 атом металла.

На примере свинца и меди нами показана справедливость уравнения (1) [13, 15]. Установлено также, что площадь q_{∞} не зависит от скорости изменения потенциала (в интервале $10-1000 мв/мин$) и от осложняющей процесс анодного растворения пассивации ртутной капли, вызывающей раздвоение анодных зубцов свинца и меди [14, 15]. Необходимо заметить, что в условиях работы с самописцами при наличии большого омического падения напряжения в растворе площадь под анодным зубцом может давать завышенные значения количества

находящегося в капле металла [15]. Таким образом, для получения точных кулонометрических результатов в методе АПН необходимо поддерживать постоянство перемешивания и стремиться к уменьшению омического сопротивления раствора.

Применение кулонометрических измерений в методе АПН

Зная площадь под зубцом в кулонах (при полном выходе металла), легко найти количество выделенного металла $\frac{q_{\infty}}{zF}$ (*z-атом*) или концентрацию металла в ртутной капле объемом V :

$$C = \frac{q_{\infty}}{zFV} \frac{z\text{-атом}}{\text{см}^3}. \quad (2)$$

Измерение площади q_{∞} позволяет наиболее точно измерить средний ток электролиза, протекающий при восстановлении металла в небольших концентрациях: 10^{-8} — 10^{-7} М и менее. Очевидно, $I_{\text{ср}} = q_{\infty}/\tau$. Другим путем измерить этот ток при столь малых концентрациях ионов металла в растворе бывает затруднительно из-за большой величины остаточного тока.

В работах [16, 13] приводятся примеры, показывающие хорошее совпадение наблюдаемого и вычисленного из площади под зубцом тока электролиза в условиях, когда при анодном окислении и восстановлении атома или иона принимает участие одинаковое количество электронов и концентрация ионов металла достаточно велика. Измерение площади под зубцом полезно при расчете различных констант, используемых в методе АПН [16]. Например, вычисление константы анодного тока (K_2) проводят по формуле:

$$K_2 = \frac{q_{\infty}}{I} \cdot \frac{3}{zFr}, \quad (3)$$

где I — глубина анодного тока;
 r — радиус электрода.

Константу электролиза (при отсутствии истощения) можно найти из выражения:

$$K_1 = \frac{q_{\infty}}{\tau SC_1}, \quad (4)$$

где C_1 — концентрация ионов в растворе. Другие способы расчета K_1 см. [23].

В работе [13, 15] кулонометрические измерения использовались для определения зависимости выхода металла из ртутной капли (ρ) от различных факторов. Для этого рассчитывались площади под анодным зубцом с линейно-меняющимся потенциалом $q_t = \int_0^t idt$, которые затем относились к площади под анодным зубцом с остановкой изменения потенциала — q_{∞} :

$$\rho = \frac{q_t}{q_{\infty}} \cdot 100. \quad (5)$$

Ценные выводы о характере протекания анодного или катодного процесса можно сделать на основании сравнения количества электри-

* Для необратимой полярографической катодной волны это значение равно $77/\alpha z$ мв, когда ток меньше предельного на 5%, и равно $118/\alpha z$ мв, когда ток меньше на 1% (α — коэффициент переноса электрона).

чества, протекшего в катодном и анодном циклах. Часто важно проводить катодный процесс со 100%-ным выходом по току. Для этого электролиз ведут при потенциале катодного предельного тока (на 0,1 в отрицательнее катодного потенциала полувольны) в растворе, тщательно очищенном от кислорода и других примесей. При выборе потенциала электролиза важно также устранить ток восстановления фона, для чего снимают катодную и анодную полярограммы фона. Кулонометрические измерения при катодном выделении металла с контролируемым потенциалом подробно изучены Лингейном [1] и описаны Делакеем [5]. В практике АПН удобно измерять количество электричества, протекшее в катодном процессе (Q), как площадь под кривой ток электролиза — время, причем ток электролиза можно записывать самосписцем при самой медленной скорости движения бумажной ленты (рис. 1). Если в процессе электролиза истощения раствора практически не происходит, то протекшее количество электричества $Q = I\tau$, где I — средний записанный ток электролиза (без остаточного тока). Для более точных измерений мы рекомендуем вести электролиз в таких условиях, чтобы остаточным током можно было пренебречь, иначе при вычитании остаточного тока сильно возрастает ошибка в измерении $I\tau$.

Из сравнения величин $I\tau$ (или Q) и q_∞ можно определить ряд важнейших характеристик анодного и катодного процессов.

1. Определение числа электронов, участвующих в процессе анодного растворения металла (z). Если известна валентность (n) восстанавливаемого иона, то z определяется из соотношения

$$z = \frac{n \cdot q_\infty}{Q} \quad \text{или} \quad z = \frac{n \cdot q_\infty}{I\tau} \quad (6)$$

2. Определение выхода металла по току в катодном процессе можно найти из соотношения:

$$\eta = \frac{q_\infty}{I\tau} \cdot 100\% \quad (7)$$

3. Определение выхода металла по току в анодном процессе (ρ), если $\eta = 100\%$. В работе [17] ρ находилось из соотношения

$$\rho = \frac{q_t}{I\tau} \cdot 100\% \quad (8)$$

где q_t — площадь под зубцом к определенному моменту времени. Соотношение (8) аналогично (5).

4. Сравнение $I\tau$ и q позволяет обнаружить некоторые аномалии в процессе анодного растворения. Например, если концентрация металла в капле становится больше растворимости металла в ртути, то площадь под анодным зубцом с остановкой потенциала (на 60—90 сек) становится меньше количества электричества, участвующего в катодном цикле. Это связано с малой скоростью растворения твердой фазы металла в амальгаме. В этом случае рассчитанная из площади под анодным зубцом концентрация металла отвечает растворимости данного металла в ртути (если в гетерогенной амальгаме было достигнуто равновесие) [19, 20].

Остановимся подробнее на расчете числа электронов z , участвующих в анодном окислении атома металла из амальгамы, по формуле (6). Точность определения z зависит от точности измерения тока электролиза I и площади под анодным зубцом. Если ошибка в измерении тока электролиза не превышает 5% (что можно достичь, уменьшив до минимума остаточный ток и увеличив измеряемый ток до микроамперов), то ошибка в измерении z по формуле (6) составит около 8—10%, что вполне до-

статочно для того, чтобы дать однозначный ответ: 1, 2 или 3 электрона принимают участие в электродном процессе.

В табл. 1 приводится расчет z по формуле (6) для меди. Видно, что анодное растворение меди на указанных фонах протекает с участием двух электронов. Выбранные фоны интересны тем, что на всех фонах, за исключением последнего, в определенных условиях медь дает на полярограмме двойные зубцы [14]. Определение z позволило утверждать, что двойные зубцы меди не связаны со ступенчатым окислением меди из амальгамы.

Таблица 1

Расчет числа электронов при анодном растворении меди на некоторых фонах (по формуле (6))

Условия опыта: $\tau = 3$ мин; $W = 600$ мв/мин; $r = 0,04$ см;

Фон	$C \cdot 10^6$ г-ион/л	$J\tau \cdot 10^6$ кулон	$q_{\infty} \cdot 10^6$ кулон	$n^1)$	z
0,1 М КОН	4,8	31,0	32,0	2	2,0
	7,8	47,0	49,0	2	2,1
	10,0	61,0	62,0	2	2,1
0,1 М K_2CO_3	6,0	32,4	30,0	2	1,85
	12,0	61,0	62,5	2	2,05
0,1 М K_2CO_3	10	30,8	33,6	2	2,18
0,005 М КОН	20	60,7	60,0	2	1,98
0,05 М $KHCO_3$	10	32,4	34,0	2	2,10
	20	63,7	60,5	2	1,92
0,1 М KNO_3	10	20,8	20,6	2	1,99
	20	42,2	43,2	2	2,05

¹⁾ n — валентность меди в растворе.

Если необходимо определить число электронов z при растворении амальгамы низкой концентрации и ток электролиза слишком мал (меньше остаточного тока), то можно поступить следующим образом. Как видно из равенства (6), при условии 100 %-ного окисления металла ток электролиза можно определить из площади под анодным зубцом в растворе, где известна степень окисления металла (z). Используя этот принцип, мы предложили определять число электронов при окислении амальгам методом „стандартной площади“ [14]. В этом методе вычисление количества электричества, необходимого для восстановления ионов данного металла, заменяется измерением стандартной площади (q_{∞}^*) анодного растворения амальгамы в другом растворе, где известна степень окисления z^* данного металла. После этого амальгама той же концентрации переносится в исследуемый раствор и снова измеряется площадь q_{∞} под кривой анодного растворения. Число электронов рассчитывается по уравнению

$$z = \frac{z^* \cdot q_{\infty}}{q_{\infty}^*}, \quad (9)$$

где q_{∞}^* — стандартная площадь, z^* — число электронов, которое участвует в анодном растворении во втором „стандартном“ растворе. В табл. 2 приведены рассчитанные методом „стандартной площади“ значения числа электронов, участвующих в окислении меди из амаль-

гамы на различных фонах. Как видно, на фонах, содержащих хлорид-ионы, анодное растворение меди протекает с участием одного электрона, что связано, по-видимому, с образованием устойчивого хлорокомплекса $\text{Cu}(1+)$. В результате этого зубцы меди на хлоридных фонах получают более широкими и низкими.

Спирин [21] предложил другой вариант метода „стандартной площади“. Число z для искомого элемента также определяется из (6), но для сравнения берется площадь под зубцом другого элемента — q_{∞}^* с известным z^* . При этом оба элемента должны находиться в растворе в одной и той же концентрации, обладать одинаковыми коэффициентами диффузии и не должны давать интерметаллических соединений в ртuti между собой. Таким требованиям, например, отвечают уран и цинк. Из сравнения площадей под этими зубцами найдено, что уран окисляется с участием 4 электронов [21].

Таблица 2

Расчет числа электронов, участвующих в анодном окислении меди из амальгамы на разных фонах методом «стандартной площади»
 $C_{\text{Cu}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л; $V = 5$ мл; $\tau = 3$ мин

Фон для электролиза	Фон для растворения	$J_{\infty} \cdot 10^3$ кулон	$q_{\infty} \cdot 10^6$ кулон	z
0,1М КОН	0,1М КОН	18,0	18,0	2,0
0,1М КОН	0,3М H_2SO_4	18,0	17,7	1,9
0,1М КОН	{ 1М NH_4Cl + 1М NH_4OH	18,0	8,8	0,98
0,1М KNO_3	0,1М KNO_3	20,1	18,5	1,85
0,1М KNO_3	0,1М $(\text{NO}_4)_2 \text{SO}_4$	14,4	13,7	1,90
0,1М KNO_3	{ 1М NH_4Cl + 1М NH_4OH	13,0	6,2	0,95
0,1М KNO_3	3М HCl	13,0	7,1	1,1
"	"	13,0	6,4	0,96
"	"	13,0	6,0	0,92

Встречаются еще и другие применения кулонометрических измерений. По зависимости доли оставшегося в капле металла (рассчитанной из площади под зубцом с остановкой потенциала) от скорости изменения потенциала можно рассчитать коэффициент диффузии металла в ртuti [15]. Измерения площади отдельных частей сложного (двойного) зубца позволяют вычислить толщину пассивирующей пленки на поверхности ртутной капли [15]. Отношение q_{∞}/l , как было показано Иголинским [22], является важной характеристикой анодного зубца, характеризующей его форму. Для изучения кинетики и природы электродного процесса особенно перспективными, по-видимому, являются кулонометрические измерения площади под анодным зубцом с линейно меняющимся потенциалом в зависимости от скорости изменения потенциала. Для катодных процессов такие исследования [24, 25] позволяют определить сопутствующие основному электродному процессу явления адсорбции, пассивации и т. д.

Из приведенного материала видно, что кулонометрические измерения имеют большое значение в методе АПН, в связи с чем следует рекомендовать шире применять их при различных физико-химических и аналитических исследованиях.

Выводы

1. Описана методика кулонометрических измерений в методе АПН, основанная на измерении площади под анодным зубцом с остановкой изменения потенциала.
2. Рассмотрены различные применения кулонометрических измерений в методе АПН.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Lingane. J. Am. Chem. Soc., **67**, 1916, 1945.
2. S. Lord, R. O'Neil, L. Rogers. Anal. Chem., **24**, 209, 1952.
3. K. Gardiner, L. Rogers. Anal. Chem., **25**, 1393, 1953.
4. L. Meites. Anal. Chim. Acta, **20**, 456, 1959.
5. П. Делахей. Новые приборы и методы в электрохимии, М., ИЛ., 1957.
6. I. Lingane. Anal. Chem., **30**, 1716, 1958.
7. К. Д. Омарова. Тр. ин-та хим. наук АН КазССР, VI, 177, 1960.
8. K. Abrisch, I. Classen. Die coulometrische Analyse, Weinheim, 1961.
9. H. Kies. J. Electroanal. Chem., **4**, 257, 1962.
10. П. К. Агасян. Завод. лабор., XXX, 1964.
11. М. Т. Козловский, К. Д. Омарова, С. А. Левицкая. Вестник Каз., АН ССР, № 2, 1964.
12. W. Mac Nevin, B. Becker. Anal. Chem., **24**, 6, 986, 1952.
13. Э. А. Захарова, Л. Н. Попова. Изв. ТПИ, **128**, 64, 1964.
14. Э. А. Захарова. Изв. ТПИ, **128**, 53, 1964.
15. Э. А. Захарова. Диссертация, Томский государственный университет, Томск, 1965.
16. М. С. Захаров, А. Г. Стромберг. ЖФХ, **38**, 130, 1964.
17. В. Е. Городовых. Диссертация, Томский политехнический институт, Томск, 1964.
18. Н. Т. Човнык, В. В. Ващенко. ЖФХ, **37**, 538, 1963.
19. О. С. Степанова, М. С. Захаров. Изв. ТПИ, **151**, 21, 1966.
20. Л. Ф. Заичко, М. С. Захаров. ЖАХ (в печати).
21. Э. К. Спирин. Диссертация, ТПИ, Томск, 1965.
22. В. А. Иголинский. Томский политехнический институт, Диссертация, Томск, 1963.
23. А. Г. Стромберг. Настоящий сборник, стр. 128.
24. R. Osteryoung, G. Lauer, F. Anson. Anal. Chem., **34**, 1833, 1962.
25. I. Christie, G. Lauer, R. Osteryoung, J. Electroanal. Chem., **7**, 60, 1964.