

**МЕТОД АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ.
ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СУРЬМЫ, II**

М. С. ЗАХАРОВ, Л. Ф. ЗАИЧКО

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

В продолжение работ по изучению амальгамно-полярографического поведения сурьмы [1, 2] в рассматриваемой работе определены коэффициенты $\gamma_n^0, \gamma_s^0, \gamma_{\phi}^0, \gamma_o^0, \gamma_k^0$ (коэффициенты перемешивания, электролиза, чувствительности, формы, ослабления и концентрирования для Sb^{3+} при стандартных условиях: $t^0 = 25^\circ C, \omega = 10^{-2}$ в/сек; $\kappa_1 = 500z \cdot D^{0,45}$ а.с.м.моль $^{-1}$ [3, 4] на солянокислом фоне [3].

$$\gamma_{\phi}^0 = \frac{\kappa_2^0}{\kappa_3^0} = \frac{\kappa_2}{\kappa_3}, \quad (1); \quad \gamma_n^0 = \frac{500zD^{0,45}}{\kappa_3^0}, \quad (2); \quad \gamma_k^0 = 100, \quad (3);$$

$$\gamma_o^0 = \frac{\gamma_{\phi}^0}{\gamma_n^0}, \quad (4); \quad \gamma_s^0 = 100\gamma_o^0, \quad (5); \quad \gamma_{\phi}^0 = 100\gamma_o^0, \quad (6); \quad \kappa_3^0 = \kappa_3 \frac{0,1}{\omega^{1/2}}, \quad (7);$$

$$\kappa_3 = \frac{I_3}{Sc_1}, \quad (8); \quad \kappa_2 = \frac{zFr}{3} \frac{I_2}{g}, \quad (9); \quad \kappa_2^0 = \kappa_2 \frac{\omega^{1/2}}{0,1}. \quad (10)$$

Значения коэффициентов объясняется в работе [4]. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Полярографические коэффициенты для Sb^{3+} на солянокислом фоне

Фон	κ_2	κ_3	γ_n^0	γ_{ϕ}^0	γ_o^0	γ_s^0	γ_r^0	$D \cdot 10^5$
1 N HCl	322	36	0,227	9	39,6	3960	900	0,93
3 N HCl	330	38	0,232	8,7	37,5	3750	870	1,2
6 N HCl	340	38	0,241	9	37,4	3740	900	1,1

Эти данные свидетельствуют о том, что чувствительность определения сурьмы на 1N, 3N и 6N HCl при одинаковом коэффициенте концентрирования (100) практически одинакова. Это обусловлено тем, что обратимость процесса окисления—восстановления сурьмы на всех 3 исследованных фонах почти одинакова, о чем говорят практически одинаковые значения $\gamma_{\phi}^0, \gamma_o^0, \gamma_n^0, \gamma_s^0$. Далее было определено число электронов, участвующих в процессе анодного окисления амальгамы

сурьмы, полученной при электролизе на стационарном ртутном электроде. Определение числа электронов проводилось 2 путями.

1. Сравнивались площади под вольтамперными кривыми восстановления и окисления сурьмы на 1N HCl. Из литературных данных известно [5], что на солянокислом фоне Sb^{3+} восстанавливается до Sb^0 , т. е. в процессе восстановления участвует 3 электрона. Площади под вольтамперными кривыми замерялись планиметром, бралось среднее значение из 3 измерений. По опытным данным площади под вольтамперными кривыми катодного и анодного процессов соответственно равны $6,7 \cdot 10^{-5}$ и $6,3 \cdot 10^{-5}$ кулон. Отсюда следует

$$\frac{g_{кат}}{g_{ан}} = \frac{3}{n} \sim \frac{1}{1}.$$

Следовательно, анодный процесс окисления амальгамы сурьмы на исследованном фоне протекает с участием трех электронов.

2. В литературе описан способ определения числа электронов при окислении амальгамы путем сравнения площадей под вольтамперными кривыми изучаемого анодного процесса и процесса с известным числом участвующих электронов [6]

$$z'_a = z_a \frac{q'_a}{q_a} \left(\frac{D'_p}{D_p} \right)^{0,5}. \quad (11)$$

В этой работе не учтены следующие факторы: а) полагается, что ток электролиза на стационарный сферический электрод прямо пропорционален коэффициенту диффузии ионов в растворе в степени 0,5. Авторы [3] показали, что ток электролиза пропорционален $D^{0,45}$.

В формуле не учитывается зависимость тока анодного окисления амальгамы элемента от коэффициента диффузии атомов в ртути для метода АПН с капельным стационарным электродом. В работе [7] показано, что анодный ток окисления пропорционален $\sqrt{D_2}$. С учетом отмеченного для более общего случая нами предлагается следующая формула для вычисления числа электронов, участвующих в анодном процессе при $c_{1,x} = c_{1,2}$:

$$z_x = z_2 \frac{q_x}{q_2} \left(\frac{D_{1,2}}{D_{1,x}} \right)^{0,45} \cdot \left(\frac{D_{2,2}}{D_{2,x}} \right)^{0,5 *}, \quad (12)$$

где z_x, z_2 — число электронов изучаемого анодного процесса и процесса с известным числом электронов;

q_x, q_2 — площади под зубцами (кул) указанных анодных процессов;

$c_{1,x}, c_{1,2}$ — концентрация ионов в растворе;

$D_{1,x}, D_{1,2}$ — коэффициенты диффузии ионов в растворе;

$D_{2,x}, D_{2,2}$ — коэффициенты диффузии атомов в ртути.

По указанному уравнению рассчитано число электронов для процесса анодного окисления сурьмы на 1N HCl. Значение коэффициента диффузии Sb^{3+} в 1N HCl равно $0,93 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ (определено по уравнению Ильковича). Коэффициент диффузии для таллия в том же электролите равен $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$. Отношение площадей под вольтамперными анодными кривыми равно $\frac{q_{ан}^{Sb}}{q_{ан}^{Tl}} = 7,5$. z_x , рассчитанное по уравнению (12), соответствует $2,7 \sim 3$.

Изучено влияние температуры на катодный процесс восстановления Sb методом классической полярографии в интервале температур

*) $\frac{D_{2, Tl}}{D_{2, Sb}} = 0,73$ [8].

+ 20 ÷ + 80° С. Опыты проводились в термостате, температура измерялась с точностью $\pm 1^\circ$ С. Результаты исследований влияния температуры на катодные волны сурьмы в 1N HCl в координатах $\lg H - \frac{1}{T}$ представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что график представляет собой 2 пересекающиеся прямые. Это указывает на то, что при $t \approx 40^\circ$ происходит изменение механизма электродной реакции катодного процесса. Рассчитана энергия активации для катодного процесса сурьмы на солянокислом фоне, она равна 4,2 ккал/моль·гр и 1,1 ккал/град·моль для интервала температур 20–40° С и 40–80° С соответственно.

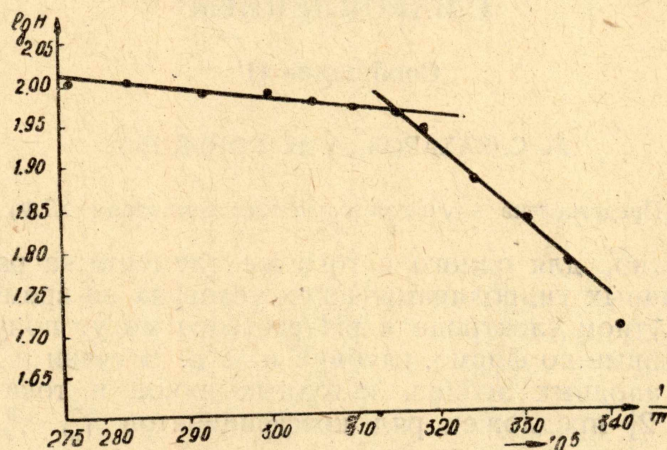


Рис. 1. График зависимости высоты полярографической волны от $\frac{1}{T}$ на 1 N HCl. Концентрация $Sb = 4 \cdot 10^{-4}$ M/l.

Более поздние данные по изучению влияния температуры на анодный катодный ток методом АПН будут изложены в другой работе [9].

Выводы

1. Рассчитаны полярографические коэффициенты для анодного зубца Sb^{3+} на 1N, 3N, 6N HCl.
2. По предложенной формуле определено число электронов, участвующих в процессе анодного окисления сурьмы на 1N HCl ($n = 3$).
3. Рассчитана энергия активации катодного процесса Sb на 1N HCl.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ф. Заичко, М. С. Захаров. Сб. Методы анализа хим. реактивов и препаратов, М., ИРЕА, стр. 37, 1963.
2. Л. Ф. Заичко, М. С. Захаров. Ж. аналит. химии, 21, 65 (1966).
3. М. С. Захаров, А. Г. Стромберг. Ж. аналит. химии, 20, 1279 (1965).
4. М. С. Захаров, А. В. Конькова. Полярографические коэффициенты некоторых элементов в методе АПН (настоящий сборник).
5. Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьева. Полярографический анализ, М., 1959.
6. Э. К. Спирин, А. Г. Стромберг. Определение числа электронов, участвующих в катодной и анодной поляризации в методе АПН (настоящий сборник).
7. М. С. Захаров, А. Г. Стромберг. Ж. физической химии, 38, 130 (1964).
8. А. Г. Стромберг, Э. А. Захарова. Электрохимия, 1, 1036 (1965).
9. Л. Ф. Заичко, М. С. Захаров. Ж. аналит. химии, 22, 876, 1967.