

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА ОТ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФфуЗИИ ИОНОВ В МЕТОДЕ ЭАПН

Ю. А. КАРБАИНОВ, А. Г. СТРОМБЕРГ

В соответствии с теоретическими соображениями, развитыми А. Г. Стромбергом [1, 2, 3], одним из важнейших путей повышения чувствительности метода амальгамной полярографии с накоплением является резкое увеличение константы электролиза. При этом в практической работе важно знать и оценивать влияние различных факторов на константу электролиза. Такими факторами, прежде всего, являются: влияние интенсивности перемешивания раствора, влияние числа электронов, участвующих в электродном процессе, и, наконец, влияние коэффициента диффузии ионов металла в растворе. Что касается первых двух факторов, по этому вопросу имеется в настоящее время уже большое число интересных работ [4÷10]. М. С. Захаров на примере водных растворов изучал зависимость константы электролиза от коэффициента диффузии ионов металла в растворе. Было показано, что при прочих постоянных условиях справедливо соотношение

$$K_э = \text{const } D_i^{0,38}.$$

В ряде случаев значения показателя при коэффициенте диффузии были получены равными $n = 0,39 \div 0,42$. Таким образом, эти данные противоречивы. В своей работе мы и поставили задачу — выяснить эту зависимость.

Исходя из параметрической теории А. Г. Стромберга, ток электролиза ($i_э$) в зависимости от концентрации ионов металла в растворе (C_1) и поверхности стационарной ртутной капли (S) в перемешиваемом растворе определяется соотношением [11]

$$i_э = K_э \cdot S \cdot C_1, \quad (1)$$

здесь $K_э$ — константа скорости электрохимического концентрирования металла в ртутной капле или константа электролиза. Константа электролиза характеризует интенсивность доставки вещества к электроду и зависит главным образом от скорости перемешивания раствора в процессе электролиза. Ее физический смысл, основываясь на соотношении (1), заключается в следующем: константа электролиза — это ток электролиза при поверхности ртутной капли, равной $S = 1 \text{ см}^2$, и концентрации ионов металла в растворе, равной $C_1 = 1 \text{ г-ион/см}^3$. Численное значение константы электролиза находится из площади под анодным зубцом:

$$K_э = \frac{q}{\tau_э \cdot S \cdot C_1}, \quad (2)$$

где q — площадь под анодным зубцом, в кул.;

τ_3 — время электролиза, сек.

С другой стороны, из теории Нернста—Левича, выражение для тока электролиза при наличии стационарной диффузии в перемешиваемом растворе можно записать в виде

$$i = zF \cdot S \cdot D \cdot \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0}, \quad (3)$$

где D — коэффициент диффузии ионов металла в растворе, $\text{см}^2/\text{сек}$.

Сравнивая выражения (1) и (3), видно, что константа электролиза K_3 прямо пропорциональна числу электронов, участвующих в электродном процессе, то есть при прочих постоянных условиях справедливо соотношение

$$K_3 = \text{const} \cdot z. \quad (5)$$

С другой стороны, ток электролиза зависит от коэффициента диффузии ионов металла в растворе, следовательно, для константы электролиза можно записать:

$$K_3 = \text{const} \cdot z \cdot D^n. \quad (6)$$

Прологарифмировав выражение (6), получим

$$\lg K_3 = \lg (\text{const} \cdot z) + n \lg D.$$

График в координатах $\lg K_3 = f(\lg D)$ должен дать прямую линию, тангенс угла наклона которой $\lg n = n$, а отрезок, отсекаемый по оси ординат, есть $\lg (\text{const} \cdot z)$. Так, полуэмпирическим путем можно определить показатель n при коэффициенте диффузии.

О том, как из площади под анодным зубцом оценивается константа электролиза, было сказано выше.

Значения же коэффициентов диффузии ионов можно в принципе рассчитать различными способами. В случае обратимого процесса электровосстановления коэффициент диффузии ионов можно оценить по уравнению Шевчика для обратимого катодного зубца на плоском электроде [12]:

$$I_{\text{п.к.}}^{\text{обр}} = 2,72 \cdot 10^5 \cdot z^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot W^{1/2} \cdot S \cdot C_1.$$

Зная опытное значение высоты зубца ($I_{\text{к.п}}$), можно вычислить D . Можно воспользоваться также уравнением Коттреля [13] для зависимости диффузионного тока от времени в случае линейной полубесконечной диффузии:

$$I = zF \cdot S \cdot C \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\tau}};$$

Если построить график в координатах $I = f\left(\frac{1}{\sqrt{\tau}}\right)$, то по угловому коэффициенту можно рассчитать D , если поверхность электрода S задана. Однако применение этих уравнений для расчета D ограничено (обратимость, большая скорость изменения потенциала и т. д.). С определенной точностью коэффициент диффузии ионов металла в растворе может быть рассчитан при помощи дифракционного микрометода [14—16]. В нашем случае для всех изучаемых элементов (медь, свинец, кадмий) были получены четкие полярографические волны без максимумов, и мы для расчета коэффициентов диффузии использовали уравнение Ильковича [17].

Зависимость константы электролиза от коэффициентов диффузии ионов металла в растворе изучена на примере трех элементов одина-

ковой валентности (меди, свинца и кадмия) на различных фонах: 1% оксихинолин в $\text{CHCl}_3 + 0,2 \text{ N NH}_4\text{NO}_3$ в CH_3OH ; $5 \cdot 10^{-3}$ % дитизон в $\text{CHCl}_3 + 0,2 \text{ N NH}_4\text{NO}_3$ в CH_3OH ; 2% — диэтилдитиокарбамат в $\text{CHCl}_3 + 0,2 \text{ N NH}_4\text{NO}_3$ в CH_3OH (1:1).

Особое внимание обращалось на то, чтобы условия проведения опытов (в особенности режим перемешивания в процессе электролиза) во всех опытах поддерживались постоянными. С этой целью для перемешивания раствора в процессе электролиза мы использовали магнитную мешалку, скорость вращения которой в опытах поддерживалась постоянной и равной 420 об/мин. Катодом служила ртутная капелька, полученная электролитическим путем на платиновом контакте (диаметром 0,15 мм), впаянном в стеклянную трубочку, при токе 30 ма в течение 1 мин. Радиус ртутной капли при этом был равен $r_k = 0,044$ см. Анодом служила ртуть на дне электролизера. Измерения проводили на венгерском полярографе ОН-101.

Методика эксперимента заключалась в следующем. Готовился один из вышеуказанных фоновых растворов (отдельно готовился экстрагент и электролит, после чего смешивались в соотношении 1:1).

Фоновый раствор в количестве 10 мл переносится в ячейку для полярографирования, сюда же вводится определенная добавка стандартного раствора, и смесь в течение 25—30 минут продувается азотом (для очистки раствора от кислорода). После этого ток азота прекращается, включается магнитная мешалка и проводится электролиз. Опыт повторяется 7—8 раз и в каждом случае рассчитывается значение константы электролиза и берется среднее значение. Площадь под анодным зубцом, используемая в расчетах $K_{эл.}$, определялась по планиметру. На ртутном каплющем электроде снимается катодная волна изучаемого элемента на данном

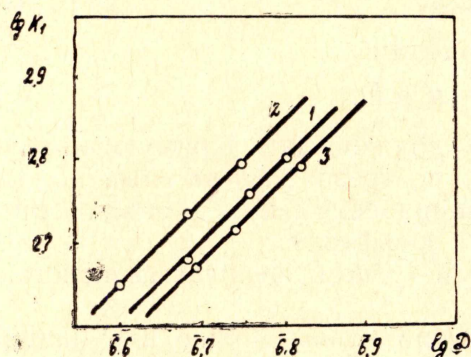


Рис. 1. Зависимость $\lg K_1$ от $\lg D$. 1 — фон 1%-ный оксихинолин в $\text{CHCl}_3 + 0,2 \text{ N NH}_4\text{NO}_3$ в CH_3OH ; 2 — фон $5 \cdot 10^{-3}$ %-ный дитизон в $\text{CHCl}_3 + 0,2 \text{ N NH}_4\text{NO}_3$ в CH_3OH ; 3 — фон 2%-ный диэтилдитиокарбамат натрия в этилацетате + $0,2 \text{ N NH}_4\text{NO}_3$ в CH_3OH

фоне и рассчитывается значение коэффициента диффузии по уравнению Ильковича. Подобным же образом находятся значения констант электролиза и коэффициентов диффузии на данном фоне для двух других элементов, после чего строится график в координатах $\lg K_2 = f(\lg D)$ и определяется показатель n . Результаты исследований представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что эта зависимость выражается прямой линией, угловой коэффициент которой равен $= 0,46 \div 0,47$, или с точностью до 4% можно принять $n = 0,5$. Таким образом, константа электролиза в зависимости от коэффициента диффузии ионов в растворе выражается соотношением

$$K_2 = \text{const} \cdot z \cdot D^{1/2}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг. Завод. лаборатория (в печати).
2. А. Г. Стромберг. Известия Томск. политехн. ин-та, 128, 38 (1965).
3. А. Г. Стромберг, А. А. Каплин. Журн. аналит. химии (в печати).
4. Э. К. Спирин, В. И. Кулешов. Завод. лаборатория (в печати).

5. В. И. Кулешов. Известия Томск. политехн. ин-та (в печати).
 6. В. И. Кулешов, А. А. Каплин. Завод. лаборатория (в печати).
 7. Б. Ф. Назаров, В. И. Слонов. Журн. аналит. химии (в печати).
 8. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. Журн. аналит. химии, 8, 769 (1965).
 9. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. Завод. лаборатория (в печати).
 10. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. Известия Томск. политехн. ин-та, (в печати).
 11. А. Г. Стромберг. Известия СО АН СССР, 5, 76 (1962).
 12. О. Sevcik, Coll. czech. chem. Commun., 13, 349 (1948).
 13. П. Делахей. Новые приборы и методы в электрохимии, ИЛ., М., (1957).
 14. Я. П. Гохштейн. Журн. физ. химии, 4, 1417 (1954).
 15. Я. П. Гохштейн. Журн. физ. химии, 2, 403 (1957).
 16. Я. П. Гохштейн. Журн. аналит. химии, 2, 71 (1953).
 17. Я. Гейровский, Я. Кута. Основы полярографии, Москва, стр. 69, 1965.
-