

ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ГЛУБИНУ АНОДНОГО ЗУБЦА В МЕТОДЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ АПН

Ю. А. КАРБАИНОВ, А. Г. СТРОМБЕРГ

В работе [1] изучена теоретически зависимость глубины анодного зубца от потенциала электролиза при полностью необратимом протекании электродного процесса на примере водных растворов.

Представляло большой интерес изучить характер зависимости тока анодного зубца от потенциала электролиза в методе экстракционной АПН для трех случаев протекания электродного процесса при $b \leq 0,1$ [2]:

- а) обратимый электродный процесс;
- б) необратимый электродный процесс;
- в) полностью необратимый электродный процесс.

Для случая обратимого электродного процесса зависимость тока анодного зубца от потенциала электролиза изучена на примере $Cd(2+)$, для случая необратимого электродного процесса на примере $Cu(2+)$ на фоне: 1%-ный оксихинолин в хлороформе + $0,2N NH_4NO_3$ в метаноле. Изученный интервал изменений потенциалов: для кадмия $-0,7 \div -1,4$ в; для меди $-0,3 \div -0,9$ в; для индия $-1,3 \div 2,1$ в относительно ртути на дне. Степень обратимости катодного процесса теоретически может быть охарактеризована формулой [3]:

$$\varphi_{п/2}^к - \varphi_{п}^к = 2.2 \frac{RT}{zF}.$$

Приближенно можно принять справедливым для обратимого анодного зубца аналогичное соотношение:

$$\varphi_{п}^а - \varphi_{п/2}^а = 2.2 \frac{RT}{zF},$$

где $\varphi_{п}^к$ и $\varphi_{п}^а$ — потенциалы катодного и анодного пиков;

$\varphi_{п/2}^к$; $\varphi_{п/2}^а$ — потенциалы полупиков.

В нашем случае $\varphi_{п}^а - \varphi_{п/2}^а$ для кадмия, меди и индия соответственно равны: 0,036; 0,09 и 0,21 в. Расчетные значения (по формуле, приведенной выше) 0,03; 0,03 и 0,19 (в). Исходя из этого, анодный процесс в случае кадмия обратимый, в случае же меди и индия полностью необратимый.

Условия опытов были следующие: катодом служила стационарная ртутная капелька, полученная электролитическим путем на платиновом контакте, впаянном в стеклянную трубку, из насыщенного раствора азотнокислой ртути (одновалентной). В опытах радиус капли был ра-

вен 0,044 см. Анодом служила ртуть на дне электролизера. Рабочий объем раствора $V = 10$ мл. Время электролиза $\tau_s = 5$ мин. Постоянный режим перемешивания в процессе электролиза поддерживался магнитной мешалкой, скорость вращения которой была равной 420 об/мин.

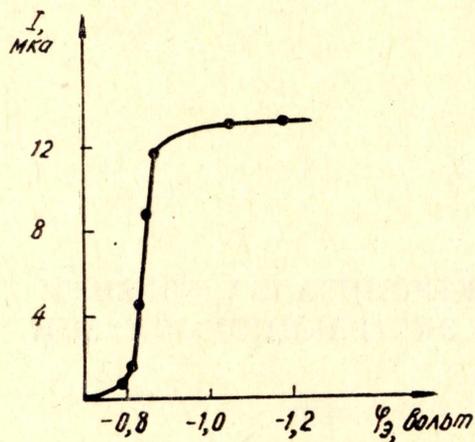


Рис. 1. Зависимость тока анодного зубца от потенциала электролиза. Концентрация Cd (2+) $9 \cdot 10^{-5}$ моль/л, чувствительность $2 \cdot 10^{-7}$ а/мм, остальные условия в тексте

Полученная экспериментальная зависимость тока анодного зубца от потенциала электролиза для кадмия, индия и меди представлена на рис. 1, 2, 3. Каждое значение тока анодного зубца на этих графиках есть среднее из четырех измерений. Как видно из рисунков, экспериментальные кривые зависимости тока анодного зубца от потенциала электролиза имеет форму полярографической волны. При этом в случае кадмия экспериментальная кривая имеет форму обратимой полярографической волны, в случае же индия — необратимой.

Для построения теоретической кривой $I = f(\varphi_s)$ по уравнению (2) необходимо опытным путем определить потенциал полу-

волны, коэффициент переноса и знать значение предельного тока анодного зубца, другими словами, надо знать три характеристики из четырех, входящих в уравнение (2).

Подобная проверка согласия теории с опытом, на наш взгляд, является неудачной. Экспериментальную кривую зависимости тока анодного зубца от потенциала электролиза лучше всего сравнивать непосредственно с катодной полярографической волной, а не с кривой, описываемой уравнением (2). При этом опытную и теоретическую волны (за теоретическую будем принимать полярографическую волну (1)) целесообразнее представлять в координатах

$$\lg \frac{I}{I^* - I} - \varphi \text{ и } \lg \frac{i}{I_k - i} - \varphi,$$

где

I — ток анодного зубца при данном потенциале электролиза, мкА;
 I^* — предельное значение тока анодного зубца, соответствующее предельному значению тока электролиза, в мкА;

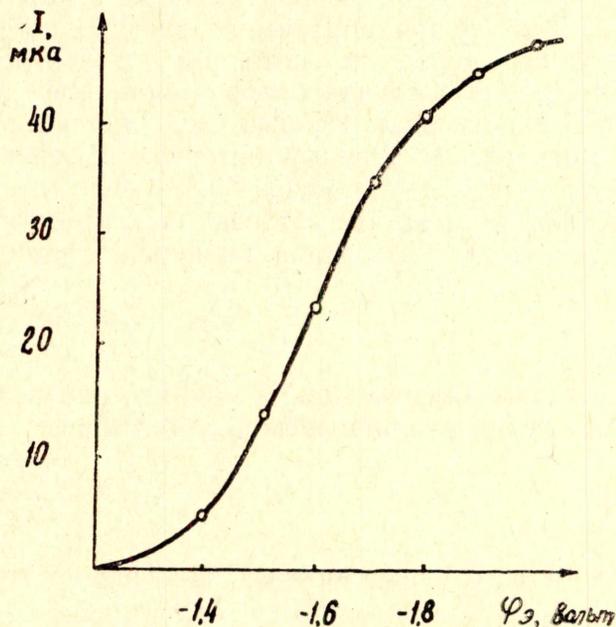


Рис. 2. Зависимость тока анодного зубца от потенциала электролиза. Концентрация In (3+) $9 \cdot 10^{-4}$ моль/л, чувствительность $6 \cdot 10^{-7}$ а/мм. Остальные условия в тексте

i — мгновенное значение тока, соответствующее данному потенциалу (из полярографической волны);

I^k — высота полярографической волны, *мкА*.

Таким образом, сравнение опытных данных с теоретическими целесообразно производить по значению $\varphi_{1/2}$ обеих кривых и угловому коэффициенту прямых, полученных в указанных выше координатах.

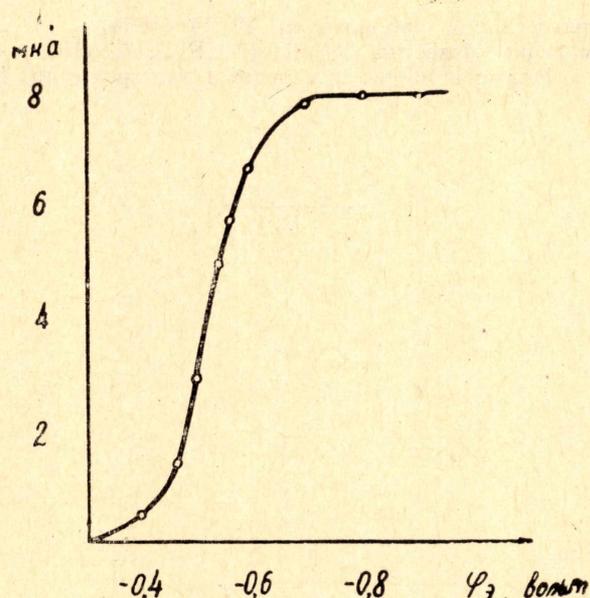


Рис. 3. Зависимость тока анодного зубца от потенциала электролиза. Концентрация $\text{Cu} (2+)$ $9 \cdot 10^{-5}$ моль/л, чувствительность $2 \cdot 10^{-7}$ а/мм. Остальные условия в тексте

В нашем случае зависимость тока анодного зубца от потенциала электролиза для кадмия, индия и меди в координатах $\lg \frac{I}{I^* - I} - \varphi$ и за-

висимость $\lg \frac{i}{I^k - i} - \varphi$, полученная на основе полярографических волн этих элементов, дает следующие результаты. Для кадмия при обратимом протекании электродного процесса ($\text{tg } \nu = 0,032$) теоретическая прямая практически совпадает с экспериментальной, для меди — при необратимом протекании электродного процесса ($\text{tg } \nu = 0,084$). Эти прямые несколько расходятся ($\varphi_{1/2\text{теор}} = -0,48$ в, $\varphi_{1/2\text{оп}} = -0,51$ в). Угловые же коэффициенты обеих прямых практически совпадают ($\text{tg } \nu = 0,084 - 0,088$). При полностью необратимом протекании электродного процесса в случае индия теоретическая и опытная прямые заметно расходятся, причем теоретическая прямая проходит в области более положительных потенциалов ($\varphi_{1/2} = -1,53$ в), чем экспериментальная ($\varphi_{1/2} = -1,64$ в). Причина этого расхождения нам пока не ясна. Различаются несколько и угловые коэффициенты ($\text{tg } \nu = 0,240 \div 0,270$).

Таким образом, изложенные выше результаты по зависимости тока анодного зубца от потенциала электролиза в случае кадмия, индия и меди на фоне неводной смеси: 1%-ный оксихинолин в хлороформе + 0,2 N NH_4NO_3 в CH_3OH позволяють в целом сделать вывод, что для обратимого, необратимого и полностью необратимого протекания элек-

тродного процесса в методе экстракционной АПН зависимость тока анодного зубца от потенциала электролиза так же, как и в водных растворах, выражается кривой, по характеру напоминающей катодную полярографическую волну.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захаров. Завод. лаборатория, 30, 14 (1964).
 2. А. Г. Стромберг. Известия СО АН СССР, 5, 76 (1962).
 3. П. Делахей. Новые приборы и методы в электрохимии, ИЛ., М., (1957).
-