

## ИЗУЧЕНИЕ АМАЛЬГАМНО-ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СУРЬМЫ НА ЩЕЛОЧНОМ ФОНЕ

Л. Ф. ЗАИЧКО, М. С. ЗАХАРОВ

(Представлена научно-методическим семинаром проблемной лаборатории  
микропримесей)

В продолжение исследований по изучению амальгамно-полярографического поведения сурьмы [1, 2] в данной работе установлено и изучено амальгамное поведение сурьмы при анодном окислении амальгамы последней на сильно щелочном фоне (2N KOH). На этом фоне наблюдается образование двойных анодных зубцов сурьмы. Условия проведения опытов:  $C_{Sb} = 1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $v$  р-ра = 5 мл;  $\varphi_э = -1,65$  в (нас.к.э.);  $r_k = 0,04$  см;  $\tau_э = 2$  мин. Работа проводилась как на разных каплях, так и на одной — в течение рабочего дня. Результаты получились аналогичными. В случае работы на одной и той же капле проводилась проверка полноты растворения сурьмы из амальгамы путем повторного получения полярограммы.

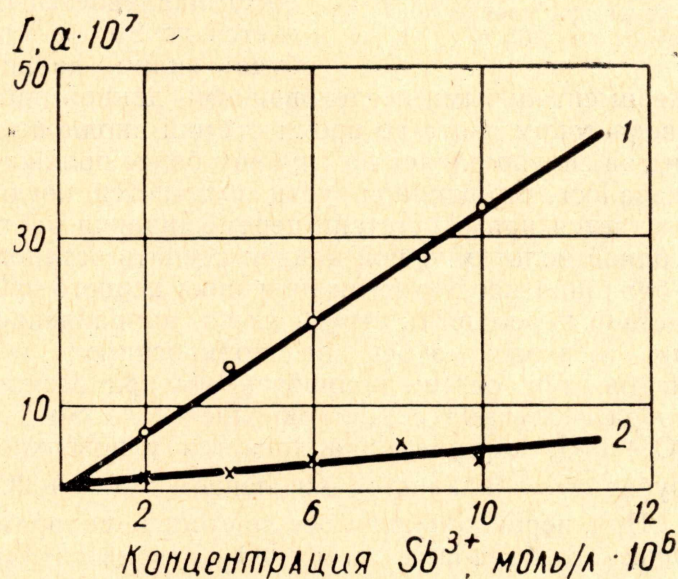


Рис. 1. Градуировочный график для Sb на 2N KOH. Кривая 1 — для первого анодного зубца; кривая 2 — для второго анодного зубца

В литературе есть сведения [3] и детальное изучение природы двойных зубцов Си и Рб на щелочном и карбонатном фонах [4, 5] и галлия на различных фонах [6]. При снятии анодной полярограммы сурьмы на

2 N KOH ясно заметно 2 анодных зубца с потенциалами пиков — 0,76 в (нас.к.э.) и — 0,41 в (нас.к.э.). Зависимость высоты анодных зубцов сурьмы от концентрации ее ионов в 2 N растворе KOH изображена на рис. 1. Более отрицательный зубец (первый) по величине всегда больше более положительного зубца (второго) и увеличивается пропорционально росту концентрации  $Sb^{3+}$  в растворе. Второй зубец также растет с увеличением концентрации  $Sb^{3+}$  в растворе, правда, несколько хуже вос-

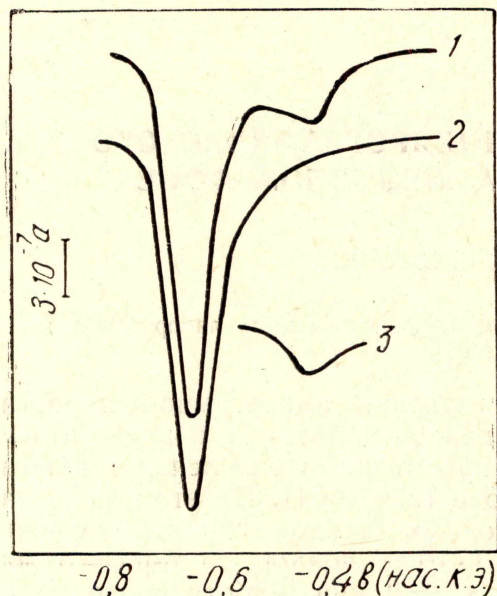


Рис. 2. Двойные анодные зубцы Sb на 2 N KOH.

1 — полярограмма снята без перемешивания раствора; 2 — с перемешиванием в течение 1,5 мин; 3 — второй зубец сурьмы при съемке полярограммы с — 0,63 в

производится. Аналогичная зависимость наблюдалась и от времени электролиза. Изменение концентрации фона в интервале 2—4 N не оказывало заметного влияния на форму анодных зубцов сурьмы. Можно предположить следующие причины образования двойных анодных зубцов сурьмы: а) образование пассивирующей пленки соединения сурьмы на поверхности ртутной капли, б) ступенчатое окисление амальгамы сурьмы. Предложение об образовании мало растворимой пленки соединения сурьмы на поверхности ртутной капли является мало вероятным, так как в сильно щелочной среде  $Sb^{3+}$  существует в виде хорошо растворимого соединения  $KSbO_2$  [7].

В литературе есть данные [8, 9], согласно которым  $Sb^{3+}$  в сильно щелочных растворах восстанавливается до  $Sb^0$  и окисляется до  $Sb^{5+}$ . Эти данные, как будет видно дальше, подтверждаются и экспериментальными исследованиями данной работы. Перемешивание раствора током азота во время съемки анодной полярограммы в условиях опытов сильно влияет на глубину более положительного зубца сурьмы. Оказалось, что двойной зубец получается, когда анодная полярограмма снимается при отсутствии перемешивания раствора. Если же при съемке анодной вольтамперной кривой сделать остановку потенциометрического барабана после достижения пика первого зубца в течение 1—1,5 мин, раствор перемешать струей азота, направленной на стационарную каплю, то второй зубец на полярограмме не появляется (рис. 2). Очевидно, при снятии полярограммы при отсутствии перемешивания раствора амальгама сурьмы окисляется до  $Sb^{3+}$  ( $Sb^0 + 4OH' \rightarrow SbO_2' + 2H_2O + 3e$ ), которая накапливается у поверхности электрода, и второй зубец обуславливается окислением  $SbO_2' + 2OH' \rightarrow SbO_3' + 2H_2O + 2e$ . При перемешивании же раствора во время остановки потенциометрического барабана ионы  $SbO_2'$  отводятся от поверхности электрода, в результате чего второго зубца не получается.

Подтверждением того, что первый зубец соответствует трехэлектронному окислению амальгам сурьмы, является и тот факт, что площадь в кулонах под первым зубцом оказалась равной количеству электричества, пошедшего на восстановление сурьмы  $Sb^{3+}$  до  $Sb^0$  в катодном цикле (табл. 1).

Кроме того, более положительный зубец получается и при снятии анодной полярограммы без предварительного электролиза, если концентрация сурьмы ( $\text{Sb}^{3+}$ ) в растворе порядка  $10^{-4}$  моль/л, а начало

Таблица 1  
 Определение числа электронов, участвующих в процессе анодного окисления амальгамы сурьмы на 2 N KOH. Условия опытов:  $v=5$  мл  
 $r_k=0,04$  см;  $C_{\text{Sb}}=1 \cdot 10^{-4}$  моль/л, зубцы снимались без накопления

$q \cdot 10^6$ к катодного процесса	$q \cdot 10^6$ к под анодным $n_a$ зубцом	
11,85	11,68	3
11,44	11,35	3
11,38	11,55	3
12,35	11,9	3

съемки полярограммы с  $-0,6$  в (рис. 2). Этот факт является дополнительным подтверждением того, что более положительный зубец обусловлен окислением  $\text{SbO}'_2$  до  $\text{SbO}'_3$ . Таким образом, кинетику образования второго, более положительного, зубца сурьмы на 2 N KOH определяет, вероятно, концентрация сурьмы ( $\text{SbO}'_2$ ) в приэлектродном слое.

### Выводы

Показано, что при анодном окислении амальгамы сурьмы на сильно щелочном фоне образуются двойные зубцы. Приводится возможный механизм образования двойных зубцов, обусловленный ступенчатым окислением сурьмы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ф. Заичко, М. С. Захаров. Сб. Методы анализа химических реактивов и препаратов, М., ИРЕА, 37, 1963.
2. Л. Ф. Заичко, М. С. Захаров. Журнал аналит. химии 21, 65, (1966).
3. С. И. Синякова, И. В. Маркова. Завод., лабор., 27, 521, 1961.
- \* 4. Э. А. Захарова. Изв. Томского политехнического института, 128, 53, 1964.
5. Э. А. Захарова. Кандидатская диссертация, Томский госуниверситет, 1965.
6. О. С. Степанова. Диссертация. Исследования в области амальгамно-полярографического поведения Ga и Ge методом амальгамной полярографии с накоплением. Томск, 1964.
7. Г. Реми. Курс неорганической химии, М., том 1, 717, 1963.
8. I. M. Kolthoff, R. L. Probst, Analyt. Chem. 21, 753, 1949.
9. Д. Павлов, Д. Лазарев, ДАН СССР, 118, 1, 103, 1958.