

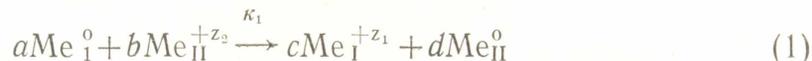
ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ЦЕМЕНТАЦИИ НА СТАЦИОНАРНОМ СФЕРИЧЕСКОМ РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Б. Ф. НАЗАРОВ, Ю. Н. ЖИХАРЕВ

(Представлена научным семинаром ХТФ)

При анализе малых количеств (10^{-9} % и менее) вещества методом амальгамной полярографии с накоплением (АПН) или методом хронопотенциометрии [1] одной из существенных помех является окисление амальгамы кислородом, присутствующим в растворе, а также реакция цементации между концентрируемой примесью и катионами анализируемого металла. Целью данной работы является изучение реакции цементации на стационарном ртутном сферическом электроде в условиях метода амальгамной полярографии с накоплением.

Будем считать, что химическая реакция на электроде



протекает необратимо, т. е. можно написать в общем случае

$$v = \frac{dQ_{II}}{dt} = K_{II} S (C_R^s)^a (C_o^s)^b, \quad (2)$$

где v — скорость реакции цементации;

Q_{II} — количество прореагировавшего металла (Me_{II});

C_R^s — концентрация восстановленной формы металла Me_I на поверхности электрода;

C_o^s — концентрация окисленной формы металла Me_{II} на поверхности электрода;

t — время;

K_{II} — константа скорости реакции (1);

$(a+b)$ — порядок реакции (1);

S — поверхность электрода.

Рассмотрим случай, когда процесс цементации протекает в перемещиваемом растворе и достаточно медленно, так что

$$\frac{dC_R}{dx} = 0, \quad (3)$$

т. е. концентрации вещества Me_I на поверхности электрода и в глубине электрода одинаковы (это условие легко оправдывается для $C_R > C_o$). Кроме того, будем считать, что после электролиза (время электролиза больше 5 минут) распределение концентрации Me_{II} подчиняется закону полубесконечной сферической диффузии, а поток вещества к поверхности электрода выражается формулой [3]

$$D \frac{dC_o}{dx} \Big|_{x=r_o} = DS \frac{1}{r_o} (C_o^o - C_o^s). \quad (4)$$

Концентрацию на поверхности вещества Me_I найдем по формуле

$$C_R^s = C_R^o - \frac{Z_2}{Z_1} \frac{Q_o}{\Phi}, \quad (5)$$

где C_R^o — начальная концентрация вещества Me_I ; Φ — объем электрода. Из (2), (4) и (5) получим уравнение в дифференциальной форме для скорости цементации:

$$\frac{d\alpha_t}{dt} = \frac{Z_1}{Z_2} A \left\{ C_o + \left[\frac{\nu^a (Q_R^o)^{1-a} d(1-\alpha_t)}{KS(1-\alpha_t)^a d_t} \right]^{1/b} \right\}, \quad (6)$$

где α — доля прореагировавшего металла Me во время t . $A = \frac{SD}{rQ_R^o}$.

Уравнение (6) справедливо для реакции цементации любого порядка. Однако в явном виде нам удалось получить решения только для некоторых значений a и b .

Наиболее простые решения получаются для значений $b=1$. При $b \leq 1$ уравнение (6) становится нелинейным и его, по-видимому, можно решить только численными методами.

Для значений $b=1$ после интегрирования уравнение (6) при $a=1$ принимает следующий вид:

$$\alpha_t = \frac{Z_2}{Z_1} AC_o t + A \frac{\nu}{KS} \ln(1-\alpha_t). \quad (7)$$

Для любых значений a будем иметь при $b=1$

$$\alpha_t = \frac{Z_2}{Z_1} AC_o t + A \frac{\nu^a}{KS} (Q_R^o)^{1-a} \frac{[(1-\alpha)^{1-a} - 1]}{1-a}. \quad (8)$$

Эксперимент проводился в обычном электролизере [4]. В качестве индифферентного электролита был выбран 1 N KNO_3 . На электроде при разомкнутой цепи протекала реакция



Концентрация Zn^{++} в ячейке составляла $1 \cdot 10^{-7}$ г-ион/мм и $8 \cdot 10^{-7}$ г-ион/мл. Время накопления составляло 5 минут, после чего контакты размыкались и протекала реакция (9).

Электролиз проводили в перемешиваемом растворе. После 5 минут распределение концентрации таллия в растворе можно считать соответствующим полубесконечной сферической диффузии. Действительно, при $t=300 \text{ сек}$ в уравнении

$$q = SD^{1/2} C_o \frac{1}{\sqrt{\pi t}} + SDC_o \frac{1}{r_o}, \quad (10)$$

где q — поток вещества, первым слагаемым можно пренебречь, т. е. наступит стандартное состояние. Однако устранить конвекцию нам не удалось. Опытная величина потока была в $\theta=1,44$ раза больше, чем рассчитанная по уравнению (10). Тем не менее стационарность потока вещества на электрод не нарушалась, следовательно, чтобы привести в соответствие опытные данные и теоретические уравнения, необходимо домножить правую часть уравнения (4) на величину θ , тогда конечное уравнение для реакции второго порядка будет иметь вид

$$\alpha_t = \theta \frac{Z_2}{Z_1} AC_o t + \theta A \frac{\nu}{KS} \ln(1-\alpha_t). \quad (11)$$

Концентрация таллия в растворе для различных серий менялась

от $5 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л, т. е. в 20 раз. Время цементации для различных серий меняли от 30 до 600 сек. Опытные данные представлены на рис. 1.

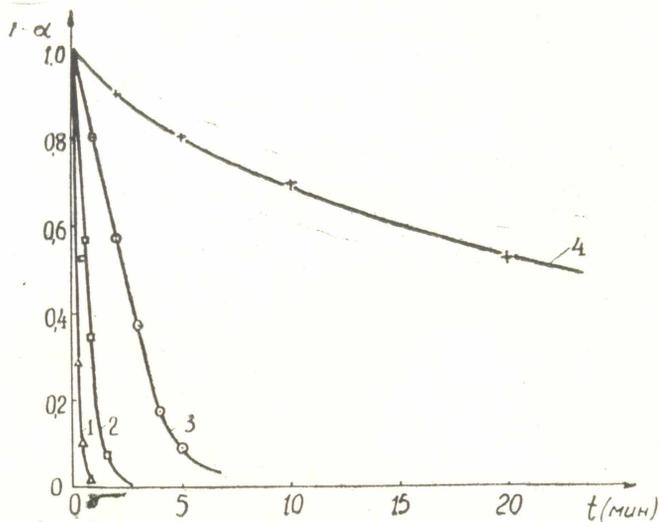


Рис. 1. Изменение оставшейся в ртутной капле доли металла со временем для разных концентраций ионов галлия в растворе: 1— $5 \cdot 10^{-3}$, 2— $1 \cdot 10^{-3}$, 3— $5 \cdot 10^{-4}$, 4— $1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л.

Константа скорости цементации была найдена из опытных данных второй кривой по формуле

$$KS = \frac{\theta AV \ln(1 - \alpha_t)}{\alpha_t - \theta \frac{Z_2}{Z_1} AC_0 t} \quad (12)$$

Значение величины KS , найденное по формуле (12), составляет $3,44 \frac{\text{см}^6}{\text{сек. г-ат}}$.

Из уравнения (11) следует, что для реакции второго порядка зависимость α_t или $1 - \alpha_t$ от $C_0 t$ при постоянном значении A или Q_R^0 (начальной концентрации цинка) должна описываться одной кривой. На рис. 2 представлены теоретическая кривая (уравнение 11 было рассчитано методом последовательных приближений) и опытные данные.

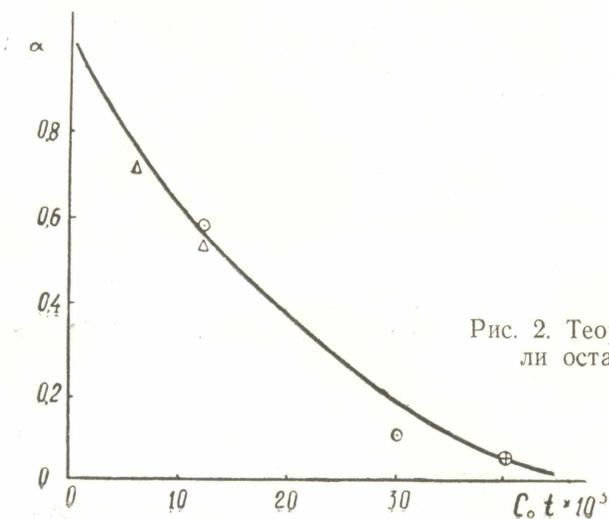
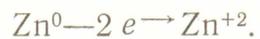
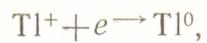


Рис. 2. Теоретическая зависимость изменения доли оставшегося металла в ртутной капле.

Как видно из рис. 2, отклонение опытных точек от теоретической кривой находится в пределах ошибки опыта, т. е. реакция (10) протекает как электрохимическая реакция по схеме [2].



ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Пнев. Диссертация. Томский политехнический институт, Томск, 1969.
2. В. В. Лосев. Диссертация. Институт физической химии АН СССР, М., 1968.
3. П. Делахей. Новые приборы и методы в электрохимии. ИЛ. М., 1957.
4. А. Г. Стромберг, Э. А. Захарова. Ж. «Заводская лаборатория», 30, 261, М., 1964.