

О ВРЕМЕНИ ВЫХОДА МЕТАЛЛА ИЗ РТУТНОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЕГО ПОСТОЯННЫМ ТОКОМ

В. В. ПНЕВ, М. С. ЗАХАРОВ

(Представлена научным семинаром лаборатории МП)

В практике анодной амальгамной вольтамперометрии с предварительным электролитическим накоплением металла в амальгаме последовательные определения наиболее удобно проводить на одном и том же электроде.

Одним из условий возможности повторного использования электрода является практически полный выход сконцентрированного в нем металла за время снятия анодной поляризационной $\varphi-t$ кривой.

Ранее нами [1] получено соотношение:

$$C_R(X_1 v_R) = C_R^0 - \frac{1}{2} \lambda_R \left[2(2\gamma + 2)v_R + X^2 - \frac{2\gamma + 2}{2\gamma + 4} - 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(X)^{-\gamma}}{\mu_n^2} \frac{I_{\gamma}(\mu_n X)}{I_{\gamma}(\mu_n)} \exp(-\mu_n^2 v_R) \right], \quad (1)$$

где C_R^0 — начальная концентрация атомов металла в амальгаме, $\lambda_R = \frac{ir_0}{zFSD_R}$, i — ток, r_0 — радиус сферического электрода или толщина пленки, $\gamma = 1/2$ — для сферического и $\gamma = -1/2$ — для плоского электрода, $v_R = \frac{D_R t}{r_0^2}$, D_R — коэффициент диффузии атомов металла в ртути, $X = \frac{r}{r_0}$ — относительная координата, $I_{\gamma}(z)$ — функция Бесселя γ -го порядка, μ_n — корни уравнения:

$$I_{\gamma+1}(z) = 0. \quad (2)$$

Расчеты показывают, что для сферического и пленочного электродов, соответственно при $v_R \geq 0,12$ и $v_R \geq 0,3$ концентрация на поверхности амальгамы описывается уравнением:

$$C_R^S = C_R^0 - \lambda_R \left[(2\gamma + 2)v_R \frac{1}{2\gamma + 4} \right]. \quad (3)$$

Средняя концентрация в амальгаме $[\bar{C}_R(r, t)]$ в любой момент времени t равна [2 стр. 29]:

$$\bar{C}_R(X_1 v_R) = (2\gamma + 2) \int_0^1 X^{2\gamma+1} C_R(X_1 v_R) \lambda_X. \quad (4)$$

Из уравнений (1) и (4) после интегрирования получаем:

$$\bar{C}_R(v_R) = C_R^0 - (2\gamma + 2)v_R. \quad (5)$$

Из уравнения (3) и (5) следует, что разность между концентрацией на поверхности и средней концентрацией выражается уравнением:

$$\bar{C}_R(v_R) - C_R^S = \frac{\lambda_R}{2\gamma + 4}, \quad (6)$$

т. е. разность между этими концентрациями при данном токе не зависит от времени. Таким образом, при $i \rightarrow 0$ (бесконечно медленное растворение) из амальгамы выйдет весь первоначально сконцентрированный металл.

В момент достижения переходного времени будем иметь:

$$\bar{C}_R(\tau) = \frac{\lambda_R}{2\gamma + 4}. \quad (7)$$

Так как $q_{\text{кул.}} = zFV_{\text{Э}}C_R^0 = i\tau$, (где $V_{\text{Э}}$ — объем ртути), то из уравнения (7) следует

$$\theta_n \% = \frac{100r_0^2}{3D_R\tau}, \quad (8)$$

$$\theta_{\text{сф}} \% = \frac{100r_0^2}{15D_R\tau}, \quad (9)$$

где $\theta = \frac{\bar{C}_R(\tau)}{C_R^0}$ — доля остающегося к моменту металла в амальгаме для плоского (уравнение 8) и сферического (уравнение 9) электродов. Для плоского электрода ($r_0 = 3 \cdot 10^{-4}$ см) уже при $\tau \geq 4 \cdot 10^{-2}$ сек в амальгаме остается не более 5% первоначального количества металла. Для сферического электрода ($r_0 = 3 \cdot 10^{-2}$ см, $D_R = 1,5 \cdot 10^{-5}$ см²/сек) то же количество металла остается в амальгаме при $\tau \geq 80$ сек. Из уравнений (8—9) следует, что θ не зависит от C_R^0 .

Экспериментальная проверка уравнения (9) проводилась на примере амальгам Cd и Zn. θ оценивалась по формуле:

$$\theta = \left(1 - \frac{q^1}{q}\right) \cdot 100\%, \quad (10)$$

где $q^1 = i\tau$, q — предельное значение произведения $i\tau$. Результаты измерений приведены на рис. 1. Там же приведены кривые, рассчитанные по уравнению (9). Как видно из рис. 1, опытные и теоретические кривые в пределах ошибки эксперимента совпадают. Из рис. 1 видно, что после 90 секунд электролитического растворения амальгамы постоянным током θ не превышает 10%.

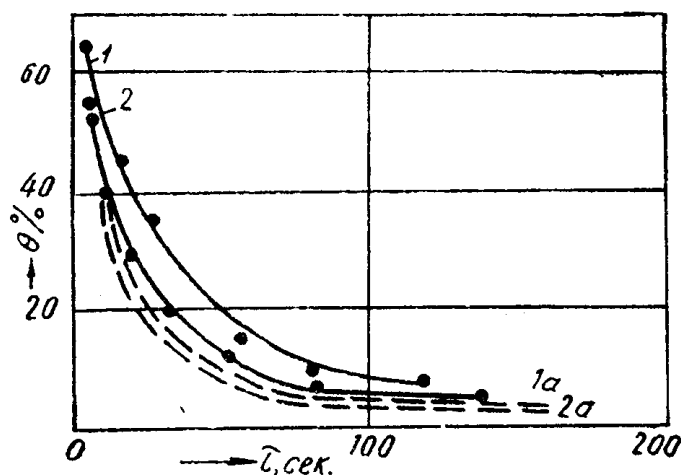


Рис. 1. Зависимость доли ($\theta\%$) металла, остающегося в амальгаме, к моменту τ от величины τ для амальгам Cd (1) и Zn (2) в растворе 0,5 М $K_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-4}$ М $MeSO_4$. 1a и 2a — теоретические кривые по (8).

Условия опытов: 1) $r_0 = 3,52 \cdot 10^{-2}$ см, $D_R = 1,66 \cdot 10^{-5}$ см²/сек., $\varphi_{\text{Э}} = -1,0$ (н. к. э.), $t_{\text{Э}} = 3$ мин.

2) $r_0 = 3,31 \cdot 10^{-2}$ см, $D_R = 1,67 \cdot 10^{-5}$ см²/сек., $\varphi_{\text{Э}} = -1,3$ (н. к. э.), $t_{\text{Э}} = 3$ мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захаров, В. В. Пнев. Изв. ТПИ, 164, 1967, с. 79.
2. А. В. Лыков. Теория теплопроводности. М., Гостехиздат, 1952.