

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СМЕШАННОГО ПОТЕНЦИАЛА, СМЕШАННОГО ТОКА И ЦЕМЕНТАЦИИ МЕТАЛЛОВ НА АМАЛЬГАМАХ

Ю. Н. ЖИХАРЕВ

(Представлена научным семинаром ХТФ)

Смешанный потенциал и смешанный ток составляют теоретическую основу для коррозии и цементации металлов [1, 2]. Полярография является удобным методом изучения и интерпретации смешанного потенциала и смешанного тока [3, 4, 5]. В наших предыдущих работах [6, 7, 8] рассматривался ряд вопросов, связанных с полярографическим изучением смешанного потенциала и смешанного тока обмена.

Целью данной работы является полярографическая интерпретация смешанного тока обмена в неравновесной системе амальгама (более отрицательного) металла—раствор ионов (более положительного) металла в связи с теорией цементации металлов на амальгамах, а также установление количественных зависимостей между смешанным током и смешанным потенциалом.

Изучалась неравновесная система: $\text{Zn}(\text{Hg})$, $\text{Zn}(2+)$, $\text{Bi}(3+)$ в растворе 1 M HClO_4 . В работе использовался регистрирующий полярограф марки LP-60 и полярографическая ячейка с амальгамным капаящим электродом, описанная в работе [10]. Характеристика амальгамного капаящего электрода $L = 5,22 \text{ мг}^{2/3} \cdot \text{сек}^{1/6}$. Анодом и вспомогательным электродом в нижней ячейке служил насыщенный ртуть-сульфатный электрод. Концентрация цинка в амальгаме (в разных сериях опытов) менялась от $3 \cdot 10^{-5}$ до $8 \cdot 10^{-4}$ г-атом/л и определялась по данным для высоты анодной волны цинка из уравнения Ильковича. Концентрация ионов $\text{Zn}(2+)$ и $\text{Bi}(3+)$ готовилась из приготовленных стандартов.

Смешанный потенциал (и ток) появляются в результате одновременного протекания на амальгамном капаящем электроде в термодинамически неравновесной системе анодных и катодных процессов.

Рассмотрим физический смысл потенциала на капаящем амальгамном электроде в рассматриваемой системе при отсутствии тока в цепи (при разомкнутой цепи). В работе [9] показано, что для отдельной электрохимической системы $\text{M}(\text{Hg})$, $\text{M}(2+)$ точка пересечения анодно-катодной волны на амальгамном капаящем электроде с линией остаточного тока соответствует равновесному потенциалу φ_p . При наличии в растворе ионов другого (более электроположительного) металла $\text{M}_1^{z_1+}$ анодно-катодная волна системы $\text{M}_2(\text{Hg})$, $\text{M}_2^{z_2+}$ поднимается и в точке пересечения анодно-катодной волны и остаточного тока мы имеем уже не равновесный, а смешанный потенциал; при этом через поверхность амальгамы течет в двух направлениях одинаковый ток (смешанный ток обмена) i_c , обусловленный двумя компенсирующими друг друга электродами реакциями. При разомкнутой цепи ($i=0$) в рассматриваемой

смеси двух электрохимических систем устанавливается некоторый стационарно-смешанный потенциал. По мере увеличения концентрации ионов электроположительного металла в растворе (в нашем случае ионов висмута) смешанный потенциал смещается в положительную область вначале по анодной волне цинка, а затем по катодной волне висмута, стремясь к равновесному потенциалу висмута. Значения смешанного потенциала в изучаемой необратимой системе могут быть рассчитаны по уравнениям, выведенным на основе теории замедленного разряда-ионизации [8].

Экспериментальные и расчетные данные находятся в достаточно хорошем согласии. Нужно отметить, что полученные теоретические количественные соотношения могут быть непосредственно использованы в амальгамной металлургии при условии, что раствор и амальгама перемешиваются и процесс цементации имеет стационарный характер. Кроме того, нужно убедиться, что оба процесса лимитируются диффузией, т. е. катодный предельный ток ионов металла $M_1^{z_1+}$ в растворе достигается при потенциалах более отрицательных, чем потенциал, при котором достигается анодный предельный ток электрорастворения металла $M_2^{z_2+}$ из амальгамы. При этом смешанный ток обмена непосредственно характеризует скорость цементации ионов металла $M_1^{z_1+}$ из раствора (если из раствора цементируется только один металл $M_1^{z_1+}$).

Измеряя на опыте смешанный потенциал (перемешиваемой амальгамы и раствора), можно непосредственно вычислить отношение смешанного тока к предельному диффузионному току $\frac{i_c}{I_1}$ или $\frac{i_c}{I_2}$, зная потенциалы полуволн обоих металлов из полярографических данных (I_1 — предельный ток висмута, I_2 — предельный анодный ток цинка). Для вычисления абсолютного значения скорости цементации (смешанного тока обмена) нужно знать из дополнительных электрохимических измерений предельные диффузионные токи I_1 и I_2 , в условиях перемешивания приблизительно одинаковых с полярографической установкой для цементации. Если $I_1 > I_2$, то процесс цементации лимитирует стадия доставки ионов металла $M_1^{z_1+}$ к поверхности амальгамы. Если $I_1 < I_2$, то процесс цементации лимитирует стадия доставки атомов металла из амальгамы к ее границе с раствором.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, В. С. Баготский, Б. Н. Кабанов, З. А. Иофа. Кинетика электродных процессов. Изд-во МГУ, (1952).
2. J. Kolthoff, a. J. Lingane. Polarography. Interc. Publ., N—Y, L, VI, p. 116—121, (1952).
3. Я. Гейровский, Я. Кута. Основы полярографии. Изд-во «Мир», М., гл. 13, стр. 177—181, (1965).
4. R. Ralea. Rev. Chim. Acad. PPP, 7, 431, (1962).
5. А. Г. Стромберг. Теория необратимых полярографических анодно-катодных волн. В сб.: «Теория и практика полярографического анализа». Изд-во Штиинца, Кишинев, стр. 177, (1962).
6. А. Г. Стромберг, А. И. Картушинская. Полярографическое изучение смешанного потенциала в растворе смеси двух окислительно-восстановительных систем. «Электрохимия», 1, № 10, 1291, (1965).
7. А. И. Картушинская, А. Г. Стромберг, Ю. Н. Жихарев. Полярографическое изучение смешанного потенциала в сложных окислительно-восстановительных системах. «Электрохимия».
8. А. Г. Стромберг. Теория электродных процессов на амальгамном капельном электроде. Ж. физической химии, 29, 409, 2152, (1955).
9. А. Г. Стромберг, Х. З. Брайнина. Стационарный потенциал, ток обмена и ток заряжения амальгамного капельного электрода, ДАИСССР, 97, 863, (1954).
10. А. Г. Стромберг. Определение состава разряжающихся комплексов цинка методом амальгамной полярографии. Труды 4-го Всесоюзного электрохимического совещания. Изд-во АН СССР, М., стр. 213, (1959).