ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА им. С. М. КИРОВА

Том 164 1967

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ПРЕДЕЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ НЕОБРАТИМОГО АНОДНОГО ЗУБЦА НА РТУТНОМ ПЛЕНОЧНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

А. Г. СТРОМБЕРГ, Л. Н. ПОПОВА

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

В предыдущей работе [1] нами сделана попытка применить предельное уравнение необратимого анодного зубца на ртутном пленочном электроде [2] для определения состава аммиачных комплексов цинка, принимающих непосредственное участие в процессе анодного растворения цинка из амальгамы цинка. В этой работе установлено, что при обычных для метода амальгамной полярографии с накоплением (АПН) условиях работы результаты расчетов состава комплекса и коэффициента переноса недостаточно хорошо согласуются с результатами работы других исследователей [3—8], которые определяли кинетические параметры для этого электродного процесса другими методами.

Целью настоящей работы является изучение влияния скорости изменения потенциала и толщины пленки ртути в достаточно широком диапазоне изменения этих факторов на потенциал пика анодных зубцов цинка при нескольких концентрациях аммиака (лиганда) в растворе для более детальной проверки предельного уравнения анодного зубца.

Работа проводилась в ячейке обычной конструкции [9] с использованием полярографа ОН-101 (Венгрия). Раствор имел состав: $2{:}10^{-5}$ *г-ион/л* Zn (2+) + $x M NH_3$ + $x M NH_4Cl$ + $(3-x) M NaCl$. Ионная сила раствора во всех опытах оставалась постоянной и равной 3. Условия проведения опытов: потенциал электролиза — 1,5 *в*; продолжительность электролиза 2 *мин;* объем раствора 3 *мл*. Для поддержания постоянной концентрации аммиака в растворе азот (для удаления кислорода воздуха из раствора) насыщался перед электролизером аммиаком путем пропускания через несколько склянок Дрекселя с раствором аммиака.

Особое внимание в работе уделено точному измерению потенциалов пиков анодных зубцов. Омическое падение напряжения в ячейке не превышало 0,001 *в*, и поэтому им можно было пренебречь. Для уменьшения инерционности самописца работа проводилась при нулевом демпфировании самописца. При этом инерционность самописца не искажает вольтамперные кривые, как показали опыты по снятию обычной катодной полярограммы на капающем ртутном электроде в прямом и обратном направлениях. Потенциалы полуволн в обоих случаях совпадали между собой, что указывает на отсутствие влияния инерционности самописца. Все значения потенциалов в тексте и на рисунках приведены относительно насыщенного каломельного электрода. Ртутный пленочный электрод представлял собой серебряную проволочку длиной 4 *мм* и диаметром 1 *мм* (поверхность 0,13 $см^2$).

Пленка ртути разной толщины получалась на этой серебряной проволочке путем проведения электролиза азотнокислого раствора ртути. Толщина пленки ртути в разных опытах менялась от 1 до 30 *мк*. Скорость изменения потенциала менялась на полярографе ОН-101 в пределах 100—1000 *мв/мин*.

Предельное уравнение для потенциала пика ($\varphi_п$) анодного зубца на пленочном электроде имеет вид [2]

$$\varphi_п = \varphi_р - \frac{b}{\beta} \lg \frac{i_0 RT}{z^2 F^2 V c_2 W \beta}, \qquad (1)$$

где $\varphi_р$ — равновесный потенциал, *вольт*; i_0 — ток обмена, *а*; β — коэффициент переноса; V — объем ртути (амальгамы) в пленке, *см*^{3}; W — скорость изменения потенциала, *в/сек*; c_2 — концентрация атомов металла (цинка) в пленке амальгамы, *г-атом/см*^{3}; $b = 2{,}3\,RT/zF = 0{,}059/z$ (при 25°С); z — число электронов, участвующих в электродном процессе на один атом.

Выразим i_0, $\varphi_р$ и V через другие величины:

$$i_0 = S j_0 c_3^{q_2 - \beta p} c_1^{\beta} c_2^{\alpha}, \qquad (2)$$

$$\varphi_р = \varphi_0 + b \lg \frac{c_1}{c_2 c_3^{q_2}}, \qquad (3)$$

$$V = S \cdot d, \qquad (4)$$

где S — поверхность пленочного электрода, *см*^{2}; c_1 — концентрация (комплексных) ионов металла в растворе, *г-ион/см*^{3}; c_3 — концентрация лиганда, *моль/см*^{3}; p — состав преобладающих равновесных комплексов в растворе; q_2 — состав комплексов, участвующих в процессе анодного растворения металла из амальгамы; j_0 — стандартная плотность тока обмена; φ_0 — стандартный (формальный) электродный потенциал; d — толщина пленки ртути (амальгамы), *см*.

Подставляя выражения (2) — (4) в (1), получим:

$$\varphi_п = \varphi_0 - \frac{b}{\beta}\left[\lg \frac{j_0 RT}{z^2 F^2 \beta} - \lg d - \lg W + q_2 \lg c_3\right]. \qquad (5)$$

Из выражения (5) следует, что при предельных условиях (очень тонкие пленки и очень малые скорости изменения потенциала), когда диффузия не является лимитирующей стадией в электродном процессе, потенциал пика анодного зубца должен следующим образом зависеть от интересующих нас факторов. В координатах $\varphi_п$, $\lg d$ или $\varphi_п$, $\lg W$ график в соответствии с уравнением (5) должен изображаться прямой линией с угловым коэффициентом $b/\beta = 0{,}030/\beta$.

Эти прямые линии, полученные при двух разных концентрациях лиганда (c_3'' и c_3'), должны быть на указанных графиках параллельны между собой и находиться на расстоянии $q_2 b/\beta \lg c_3''/c_3'$.

Зависимость потенциалов пиков от скорости изменения потенциала при малых значениях W (от 0,1 *в/мин* до 1 *в/мин*) представлена на рис. 1. Видно, что эта зависимость в данном интервале изменения W является линейной, угловые коэффициенты прямых приблизительно одинаковы и равны $b/\beta = 0{,}085$, что соответствует $\beta = 0{,}34$. Это значение β согласуется с данными работ [5, 8], в которых коэффициент β в аммиачных растворах цинка определялся другими методами. При бо́льших скоростях изменения потенциала ($W > 1$ *в/мин*) линейный характер зависимости нарушается (рис. 2). В механизме

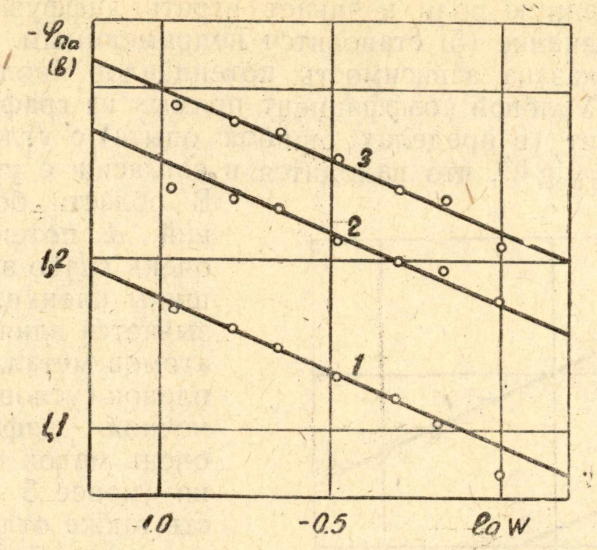

Рис. 1. Зависимость потенциала пика анодного зубца цинка от скорости изменения потенциала (*в/мин*) при разных концентрациях аммиака (лиганда) в растворе. Кривая 1—0,10; 2—0,23; 3—0,86 *моль/л* NH_3. Состав раствора: 2.10^{-5} *г-ион/л* Zn (2+) $+xM NH_3+xM NH_4Cl+(3-x)M NaCl$. Условия опыта: потенциал предварительного электролиза $\varphi_э=-1{,}5$ *вольт*; продолжительность электролиза $\tau=2$ *мин*; толщина пленки $d=5$ *мк*.

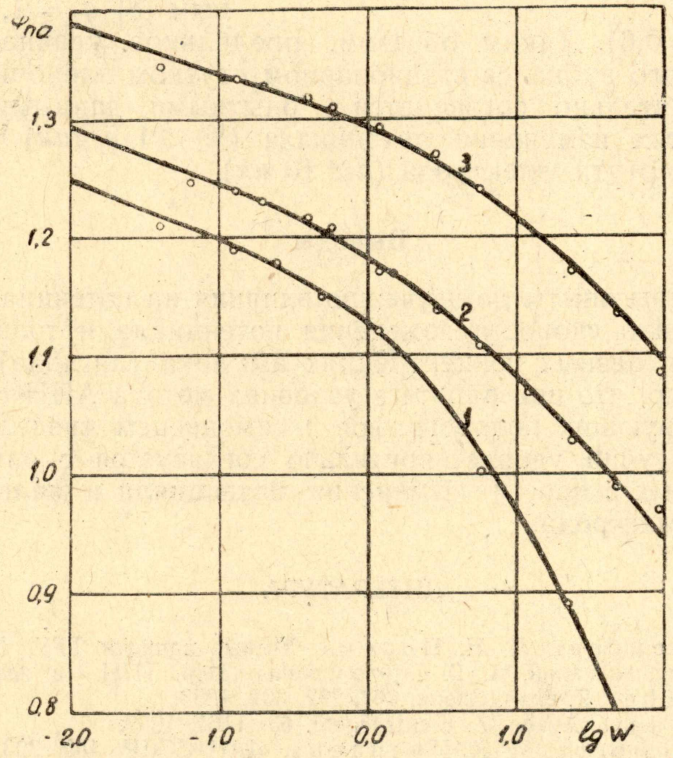

Рис. 2. Зависимость потенциалов анодных пиков цинка от логарифма скорости изменения потенциала ([*W*]-*в/мин*) при различных концентрациях аммиака в растворе: 1 — 0,13 *моль/л*; 2 — 0,4 *моль/л*; 3—2,5 *моль/л* (состав раствора см. в подписях к рис. 1).

процесса существенную роль начинает играть диффузия металла из амальгамы, и уравнение (5) становится неприменимым.

На рис. 3 показана зависимость потенциалов анодных пиков от толщины пленки. Угловой коэффициент прямых на графике $\varphi_п$, $\lg d$ — $b/\beta = 0{,}09$ совпадает (в пределах ошибок опыта) с угловым коэффициентом прямых $\varphi_п \lg W$, что находится в согласии с уравнением (5). В области больших значений d потенциалы пиков очень слабо зависят от толщины пленки, так как сказывается влияние диффузии атомов металла из толстых пленок (условия полубесконечной диффузии). При очень малой толщине пленки (менее 3 *мк*) зависимость также отличается от теоретической. Отклонение от теоретической прямой, возможно, связано с тем, что очень тонкие пленки из-за шероховатости поверхности серебряной проволочки не имеют одинаковой толщины по всей поверхности.

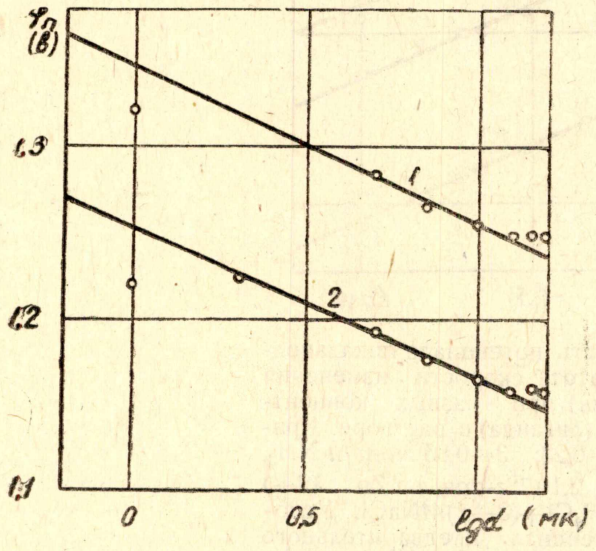

Рис. 3. Зависимость потенциалов пиков анодных зубцов цинка от толщины пленки амальгамы при двух концентрациях аммиака (лиганда) в растворе: 1—1,0 *моль/л*; 2—0,13 *моль/л*.

Расстояния между прямыми на рис. 1 и 3 соответствуют $q_2 = 1{,}2$ (по данным [8] $q_2 = 1$, в работе [7] получено $q_2 = 0{,}6$). Таким образом, предельное уравнение необратимого анодного зубца на стационарном ртутном пленочном электроде удовлетворительно согласуется с опытными данными при очень малых скоростях изменения потенциала ($W < 1$ *в/мин*) и малой толщине пленки ртути электрода ($d < 10$ *мк*).

Выводы

1. Проведены опыты по изучению влияния на потенциал пика анодного зубца цинка скорости изменения потенциала и толщины пленки амальгамы при разных концентрациях аммиака (лиганда) в растворе.

2. Показано, что при работе в условиях метода АПН с использованием регистрирующих полярографов с самописцем предельное уравнение анодного зубца удовлетворительно согласуется с опытными данными при малых скоростях изменения потенциала и малых толщинах пленки ртути электрода.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, Л. Н. Попова. Ученые записки ТГУ, (в печати).
2. В. А. Иголинский, А. Г. Стромберг. Изв. ТПИ, (в печати).
3. H. Gerischer. Z. phys. Chem., **202**, 292, 302, 1953.
4. H. Matsuda, I. Ayabe, Z. Elektrochem. **63**, 1164, 1959.
5. А. Г. Стромберг, М. К. Иванцова. ДАН СССР, **100**, 303, 1955.
6. А. Г. Стромберг. ЖФХ, **31**, 1074, 1957.
7. А. Г. Стромберг. ЖФХ, **38**, 2999, 1964.
8. А. И. Молодов, В. В. Лосев. Электрохимия, 1, 149, 1965.
9. В. И. Кулешов, А. Г. Стромберг. Сб. трудов ИРЕА, 5—6, 37, 1963.