

ИЗУЧЕНИЕ СМЕШАННОГО ПОТЕНЦИАЛА В НЕОБРАТИМЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

А. И. КАРТУШИНСКАЯ, Ю. Н. ЖИХАРЕВ

(Представлена научным семинаром лаборатории МП)

Настоящая работа посвящена полярографическому изучению смешанного потенциала в неравновесных системах. В полярографической литературе имеется мало данных по смешанному потенциалу [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Этот вопрос важен в теоретических исследованиях, а также имеет практическое применение при изучении коррозии амальгам в амальгамной металлургии. В задачу исследования входит изучение взаимного влияния компонентов сложных окислительно-восстановительных систем (от соотношения их концентраций, потенциалов полуволн и т. д.) на капающем амальгамном электроде и объяснение полученных результатов на основе теории необратимых анодно-катодных волн [7].

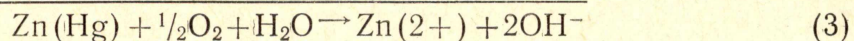
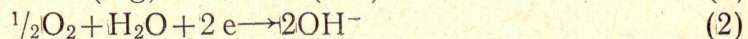
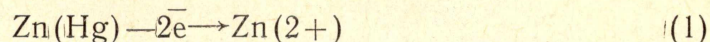
Изучены две окислительно-восстановительные системы:

- 1) $Zn(Hg)$, $Zn(2+)$, O_2 , OH^- в растворе 1 М КОН,
- 2) $Zn(Hg)$, $Zn(2+)$, $Cu(2+)$ в растворе 1 М NH_4Cl + 1М NH_4OH .

В работе использовался регистрирующий полярограф марки $LP-60$ и полярографическая ячейка с амальгамным капающим электродом, описанная в работе [8]. Амальгама цинка готовилась в верхнем электролизере; катодом являлся ртутный капающий электрод, анодом — цинковый электрод (платиновая пластинка, электролитически покрытая цинком), электролит — 0,2 М раствор $ZnSO_4$. В дно верхнего электролизера был впаян другой капилляр, который служил амальгамным капающим электродом и погружался в нижнюю полярографическую ячейку. Характеристика амальгамного капающего электрода $m^{1/3}\tau^{1/6} = 5,22 \text{ мг}^{2/3} \cdot \text{сек}^{1/6}$. Анодом и вспомогательным электродом в нижней ячейке служил насыщенный каломельный электрод. Концентрация цинка в амальгаме (в разных сериях опытов) менялась в первой системе от $2 \cdot 10^{-5}$ до $53 \cdot 10^{-5}$ г-атом/л, во второй системе от $4,8 \cdot 10^{-5}$ до $35 \cdot 10^{-5}$ г-атом/л и определялась по данным высоты анодной волны из уравнения Ильковича. Концентрация ионов цинка в растворе в первой системе во всех опытах оставалась постоянной и равной $2 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л, во второй системе изменялась в определенном соответствии с концентрацией цинка в амальгаме. Концентрация кислорода в растворе определялась по первой волне кислорода из калибровочного графика, построенного по значению растворимости кислорода в 1 М КОН в равновесии с воздухом при $25^\circ C$.

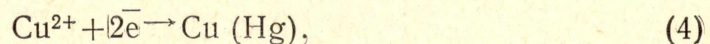
Сложные полярограммы первой системы имели четыре волны. Си-

стема $Zn(Hg)$, $Zn(2+)$, O_2 , OH^- является неравновесной, и в ней протекают две сопряженные электрохимические реакции:

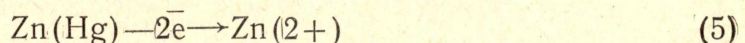


С увеличением концентрации растворенного кислорода скорость этой реакции увеличивается, причем вторая волна кислорода растет медленнее, чем первая; анодная волна цинка уменьшается, катодная волна цинка увеличивается, а суммарная анодно-катодная волна цинка остается неизменной.

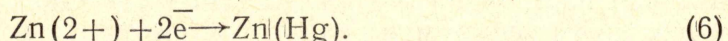
Сложные полярограммы второй системы дают также четыре волны. Первые две волны соответствуют ступенчатому восстановлению комплексов меди. Суммарный процесс можно представить в виде:



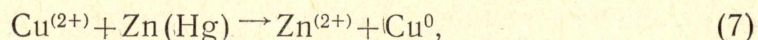
третья волна — анодное растворение цинка:



и четвертая волна — восстановление ионов цинка:



Одновременно с электрохимическими процессами на поверхности ртутной капли протекает химический процесс, который можно представить в виде



на вероятность которого указывает уменьшение анодной волны цинка и катодной волны меди в эквивалентных количествах.

В связи с тем, что рассматриваемые системы являются неравновесными, в них устанавливается смешанный потенциал. Величина его зависит от концентрации кислорода или меди в растворе и может быть определена непосредственно потенциометрически (при отсутствии тока в цепи) или полярографически как потенциал, отвечающий точке пересечения полярограммы с остаточным током. С увеличением концентрации кислорода или меди в растворе анодно-катодная волна цинка «поднимается» и точка пересечения полярограммы с остаточным током (смешанный потенциал) перемещается в положительную область потенциалов сначала по анодной волне цинка, затем по второй волне кислорода или меди и, наконец, по первой волне кислорода или меди, стремясь в пределе к их равновесным потенциалам. Смешанный потенциал может быть рассчитан по уравнению необратимой волны, выведенной на основе теории замедленного разряда ионизации [7]. Для расчета смешанного потенциала, перемещающегося по анодной волне цинка, использовалось уравнение

$$\varphi_{см} = \varphi_{1/2,a} + \frac{b}{\beta} \lg \frac{h\Sigma}{h_a - h\Sigma}. \quad (8)$$

Для случая перемещения смешанного потенциала по 2-й волне кислорода или меди применялось уравнение

$$\varphi_{см} = \varphi_{1/2}'' - \frac{b}{\alpha''} \lg \frac{h_a - h_1}{h\Sigma - h_a}. \quad (9)$$

И в случае перемещения смешанного потенциала по 1-й волне кислорода или меди расчет проводился по уравнению

$$\varphi_{см} = \varphi_{1/2}' - \frac{b}{\alpha'} \lg \frac{h_a}{h_1 - h_a}, \quad (10)$$

где $\varphi_{1/2,a}$ — потенциал анодной полуволны цинка; $\varphi''_{1/2}$ — потенциал второй полуволны кислорода или меди; $\varphi'_{1/2}$ — потенциал первой полуволны кислорода или меди; $b = 2,3 \frac{RT}{zF} = 0,0295$ (при 25°C); β — коэффициент ионизации атомов цинка, α' , α'' — коэффициенты разряда соответственно для 1-й и 2-й волн кислорода или меди; h_a — высота анодной волны цинка; h_1 — высота 1-й волны кислорода или меди; h_{Σ} — суммарная высота двух волн кислорода или меди.

Значения смешанного потенциала, полученные расчетным путем по вышеприведенным формулам, находятся в согласии со значениями смешанных потенциалов, полученных экспериментально. Отклонения, которые имеют место при относительно больших концентрациях кислорода или меди в растворе, мы объясняем протеканием реакций (3) для первой системы и (7) для второй системы.

При больших концентрациях амальгамы значения смешанного потенциала отклоняются от равновесного на сравнительно небольшую величину (~0,20 вольта) при изменении содержания кислорода от значений $<1 \cdot 10^{-5}$ до $15 \cdot 10^{-5}$ м/л и $<5 \cdot 10^{-5}$ до $50 \cdot 10^{-5}$ м/л для меди. При малых концентрациях амальгамы значение смешанного потенциала изменяется на 1,2 вольта при увеличении концентрации кислорода от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1,8 \cdot 10^{-5}$ м/л и на 0,9 вольта при увеличении концентрации меди от $5 \cdot 10^{-5}$ до $15 \cdot 10^{-5}$ м/л.

Полученные экспериментальные данные показывают, что в двух приведенных окислительно-восстановительных системах при сравнимых концентрациях цинка в амальгаме и кислорода или меди в растворе измеряется не равновесный потенциал, а смешанный. Приведенные результаты объясняют отклонение опытных значений [9, 10] равновесного потенциала от значений потенциалов, вычисленных по формуле Нернста в других системах, где имеются электроположительные примеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Kolthoff, J. Lingane. Polarography. В. 2. Intersc. Publ. New York, London, 1952, ch., VI.
2. Я. Гейровский, Я. Кута. Основы полярографии. М., «Мир», 1965, гл. 13, с. 116.
3. J. Kolthoff, C. Miller. J. Am. Chem. Soc. 62, 2171 (1940).
4. J. Lingane. J. Am. Chem. Soc. 65. 870 (1943).
5. А. Г. Стромберг. В ст. «Теория и практика полярографического анализа». Кишинев, изд-во «Штиница», 1962; с. 177.
6. А. Г. Стромберг, А. Картушинская. «Электрохимия», 1965, 1, 1291.
7. А. Г. Стромберг. «Физич. химия», 1955, 29, 409, 2152.
8. А. Г. Стромберг. Труды 4-го Всесоюзного электрохимического совещания. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 213.
9. B. Miller, Helv. chim. acta 46, 671, 1963.
10. F. Cha o, M. Costa. Compt. rend. 261, 990, 1965; 262, 1357, 1966.