

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 1

МОСКВА

ЯНВАРЬ — 1976 г.

ТОМ XLV

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 543.257.1

ИНВЕРСИОННАЯ АМАЛЬГАМНАЯ ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

В. И. Баканов, М. С. Захаров

В обзоре рассмотрены теоретические основы метода инверсионной амальгамной хронопотенциометрии. Дан анализ переходных времен и зависимостей потенциал—время при электрорастворении амальгам в гальванистических условиях. Подробно рассмотрено применение метода в электроаналитической практике, для изучения кинетики электродных процессов, исследования адсорбции, определения числа электронов и коэффициентов диффузии, исследования комплексообразования, изучения коррозии амальгам и т. д. Изложены основы теории электродных процессов, осложненных протеканием предшествующих, последующих и параллельных химических реакций. Показаны возможности и преимущества метода амальгамной хронопотенциометрии по сравнению с другими электрохимическими методами.

Библиография — 86 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	3
II. Метод инверсионной амальгамной хронопотенциометрии	3
III. Теория метода при отсутствии кинетических осложнений	5
IV. Применение метода амальгамной хронопотенциометрии	10
V. Теория метода при осложнении электродного процесса химическими реакциями	18

I. ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных методов определения малых концентраций элементов и изучения кинетики электродных процессов, протекающих на амальгамах, является метод инверсионной амальгамной хронопотенциометрии (МИАХ). Выполненные к настоящему времени работы показывают, что этот метод отличается простотой применяемой аппаратуры и математической трактовки физико-химических закономерностей. Последнее обстоятельство делает этот метод незаменимым при изучении закономерностей химических реакций, осложняющих электродный процесс. Прямая хронопотенциометрия уже широко используется для этих целей. Работ по применению инверсионной амальгамной хронопотенциометрии для изучения кинетики электродных процессов и определения микр концентраций элементов еще мало. Это, по-видимому, обусловлено новизной метода (первые работы по этому методу появились в 1966 г.) и отсутствием обобщающего обзора по нему.

II. МЕТОД ИНВЕРСИОННОЙ АМАЛЬГАМНОЙ ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Метод инверсионной амальгамной хронопотенциометрии (или просто амальгамной хронопотенциометрии) является разновидностью гальванистического метода, принципиальные основы которого изложены

в^{1,2}. В данном методе на основе анализа переходных времен и формы кривой потенциал — время получают информацию о наличии деполяризатора в амальгаме и определяют физико-химические характеристики электродного процесса.

Впервые гальваностатический метод для изучения электрорастворения амальгамы применил Збинден³. На примере электрорастворения амальгамы меди он показал возможность определения меди в концентрациях до 10^{-6} г-ион/л. Ступенчатое изменение тока и химическое растворение при разомкнутой цепи использовали Брукенштейн и Нэгэй⁴ для определения таллия и свинца в концентрациях $2 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л. При этом амальгаму они получали на вращающемся платиновом электроде.

В работах⁵⁻⁹ предложен новый по своей сути электрохимический метод — метод инверсионной амальгамной хронопотенциометрии. В этом методе следует выделять три стадии.

1. Предварительный электролиз. Металл из раствора концентрируют при определенном потенциале в ртутном электроде с образованием амальгамы или труднорастворимого осадка.

2. Выдержка без перемешивания. После предэлектролиза раствор успокаивается в течение 30—60 сек; при этом поток с электрода практически становится равным нулю¹⁰.

3. Электрорастворение металла из амальгамы при наложении постоянного тока на электрод. В этих условиях самописец регистрирует кривую (хронопотенциограмму), характеризующую изменение потенциала электрода со временем (рис. 1).

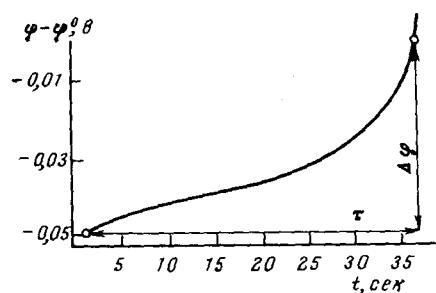


Рис. 1. Теоретически рассчитанная хронопотенциометрическая кривая

формулировке начального условия в теории инверсионной амальгамной вольтамперометрии.

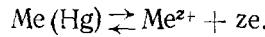
Для регистрации хронопотенциометрических кривых в МИАХ собирают обычную схему для гальваностатических измерений^{1,2}. В рассматриваемом методе используются два типа электродов: ртутный пленочный электрод (стационарный или вращающийся) и стационарный ртутный сферический электрод в виде ртутной капли с радиусом не более 0,1 см. Ртутный пленочный электрод представляет собой пленку ртути толщиной от 4 до 20 мк, нанесенную на отшлифованную поверхность торца серебряной проволоки диаметром 1÷2 мм. Серебряная проволока впрессовывается в тефлоновый цилиндр ($d \approx 8$ мм). Для исследований применяется герметизированная трехэлектродная ячейка. В случае применения вращающегося дискового электрода предусматривается система для регулирования скорости вращения (ступенчатое или плавное)¹². Используемые скорости вращения электрода обычно не превышают 10 000 об/мин.

Если электрорастворение происходит в перемешиваемый электролит, то выдержка проводится до установления равновесного (вернее, начального) потенциала амальгамы. Стадии электроконцентрирования и успокоения раствора рассматривались в работах^{10,11}. Согласно^{10,11}, к концу второй стадии наблюдается равномерное распределение металла по объему электрода. Этот вывод сыграл значительную роль при

III. ТЕОРИЯ МЕТОДА ПРИ ОТСУСТВИИ КИНЕТИЧЕСКИХ ОСЛОЖНЕНИЙ

1. Выражения для переходного времени

Пусть на электроде протекает простая электрохимическая реакция первого порядка:



Полагаем, что в растворе имеется избыток индифферентного электролита, величина ψ_1 -потенциала пренебрежимо мала и не зависит от потенциала, отсутствует специфическая адсорбция исходных и конечных веществ, причем окисленная форма электроактивного вещества растворима в растворе электролита. При этом будем иметь в виду, что восстановленная форма электроактивного вещества диффундирует в условиях ограниченной диффузии, т. е. за время снятия кривой диффузионный слой распространяется на весь объем электрода. Диффузия образующихся при электрорастворении амальгамы ионов от поверхности электрода будет происходить в условиях полубесконечного объема¹³. Это справедливо при $L_x \geq \sqrt{D_0 \tau}$, где L_x — расстояние от поверхности электрода до стенки электролитической ячейки, D_0 — коэффициент диффузии ионов в растворе, τ — переходное время. Практически это условие всегда выполняется, за исключением тонкослойных электролизеров.

При электрорастворении амальгамы при постоянной плотности тока i уравнения распределения концентрации атомов металла имеют вид: на поверхности ртутного пленочного электрода^{5, 14}

$$c_{R,\text{пл.}}^s = c_R^0 - j_R \left[v_R + \frac{1}{3} - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\mu_n^2 v_R)}{\mu_n^2} \right], \quad (1)$$

где $\mu_n = n\pi$, $n = 1, 2, 3, \dots$; $v_R = D_R t / l^2$, t — время; на поверхности ртутного сферического электрода⁹

$$c_{R,\text{сф.}}^s = c_R^0 - j_R \left[3v_R + \frac{1}{5} - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\bar{\mu}_n^2 v_R)}{\bar{\mu}_n^2} \right], \quad (2)$$

где $\bar{\mu}_n$ — корни трансцендентного уравнения $\operatorname{tg} \bar{\mu}_n = \bar{\mu}_n$. В уравнениях (1), (2) $j_R = q_R y_0 / D_R$, $q_R = \frac{i}{zF}$, q_R — поток с электрода; z — число электронов, участвующих в электродном процессе, F — постоянная Фарадея; c_R^0 — начальная концентрация металла в амальгаме; y_0 — характерный размер электрода (для ртутного пленочного электрода $y_0 = l$, для сферического $y_0 = r_0$); D_R — коэффициент диффузии атомов металла в ртути.

Подробный анализ уравнений (1), (2) дан в работах¹⁴⁻¹⁶. При больших t экспоненциальными членами в этих уравнениях можно пренебречь. Для ртутного пленочного электрода при $v_R \geq 0,35$ (тогда, если $D_R = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ и $l \leq 10^{-3} \text{ см}$, то $t \geq 0,035 \text{ сек}$) и для сферического электрода при $v_R \geq 0,14$ (если $r_0 \leq 5 \cdot 10^{-2} \text{ см}$ и $D_R = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, то $t \geq 35 \text{ сек}$) справедливы уравнения (с ошибкой не более 1%):

$$c_{R,\text{пл.}}^s = c_R^0 - j_R \left(v_R + \frac{1}{3} \right) \quad (3)$$

и

$$c_{R,\text{сф.}}^s = c_R^0 - j_R \left(3v_R + \frac{1}{5} \right). \quad (4)$$

При $v_R \geq 34$ (если $D_R = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ и $l \leq 10^{-3} \text{ см}$, то $t \geq 3,4 \text{ сек}$) уравнение (3) приводится к виду:

$$c_{R, \text{пл.}}^s = c_R^0 - j_R v_R. \quad (5)$$

Обычно время регистрации хронопотенциограмм больше 5 сек, поэтому можно использовать формулу (5).

Выражение для переходного времени τ определяется из условия $c_R(1, v'_R) = 0$, где $v'_R = \frac{D_R \tau}{y_0^2}$. Из (3), (5) и (4) получаем для пленочного электрода

$$\tau = \frac{zFlc_R^0}{i} - \frac{l^2}{3D_R}, \quad (6)$$

$$\tau = \frac{zFlc_R^0}{i}; \quad (7)$$

для сферического электрода

$$\tau = \frac{zFlc_R^0}{3i} - \frac{r_0^2}{15D_R}. \quad (8)$$

Анализируя ¹⁴⁻¹⁶ выражения (6) — (8), можно сделать следующие выводы: 1) переходное время для электродов обоих типов прямо пропорционально концентрации металла в амальгаме c_R^0 ; эта закономерность используется в электроаналитической практике; 2) произведение it , согласно (7), не зависит от плотности тока и пропорционально количеству металла в амальгаме; 3) независимость it от плотности тока служит критерием отсутствия предшествующей химической стадии; 4) уравнение (8) можно использовать для нахождения коэффициента диффузии атомов металла в амальгаме; 5) вид зависимости τ от i позволяет изучать адсорбцию поверхностно-активных веществ на электроде.

Выражения для переходного времени в амальгамной хронопотенциометрии отличаются от таковых в обычной хронопотенциометрии¹ (в условиях полубесконечной диффузии). В табл. 1 приведены вычисленные

ТАБЛИЦА 1

Значения переходного времени в инверсионной амальгамной хронопотенциометрии с пленочным электродом (τ_1), со сферическим электродом (τ_2) и в хронопотенциометрии в условиях линейной полубесконечной диффузии (τ_3) ($z = 2$, $l = 10^{-3} \text{ см}$, $r_0 = 0,06 \text{ см}$, $D_R = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$; степень концентрирования металла в ртутном пленочном электроде принята равной 1000 *)

$c_R^0 \cdot 10^{-7}, \text{ г-ион/см}^3$	$i \cdot 10^{-5}, \text{ а/см}^2$	$\tau_1, \text{ сек}$	$\tau_2, \text{ сек}$	$\tau_3, \text{ сек}$	$\frac{\tau_1}{\tau_2}$	$\frac{\tau_1}{\tau_3}$
1	4	480	6	1,6	80	300
2	2	960	12	6,4	80	150
4	1	1920	24	25,6	80	75

* Обычно степень концентрирования металла в ртутном пленочном электроде превышает эту величину ¹⁴

значения τ для хронопотенциометрии в условиях ограниченной линейной и сферической диффузии (амальгамная хронопотенциометрия) и полубесконечной линейной диффузии. Видно, что при прочих одинаковых условиях переходное время в амальгамной хронопотенциометрии значительно больше, чем в прямой хронопотенциометрии (в условиях полу-

бесконечной диффузии), причем эта разница уменьшается с ростом концентрации или с уменьшением плотности тока.

Из табл. 1 видны явные преимущества ртутного пленочного электрода (применительно к аналитической практике).

2. Уравнения хронопотенциометрических кривых

Для обратимого электродного процесса уравнение хронопотенциометрической кривой имеет вид (в координатах перенапряжение диффузии — время)¹⁴⁻¹⁷:

$$\eta_d = \frac{2,3 RT}{zF} L_o, \quad (9)$$

где $L_o^{\text{пл.}} = \lg \frac{v'_R}{v'_R - v_R} \left(1 + \frac{2 j_0}{\pi^{1/2} c_0^0} v_0^{1/2} \right)$ — для ртутного пленочного электрода ($v'_R \geq 3,4$); обозначения: T — абсолютная температура; c_0^0 — начальная концентрация ионов металла в растворе;

$$j_0 = \frac{il}{zFD_0}; \quad v_0 = \frac{D_0 t}{l^2}$$

и

$$L_o^{\text{сф.}} = \lg \frac{(3v'_R + 0,2)}{3(v'_R - v_R)} \left[1 + \frac{j_0}{c_0^0} (1 - \exp v_0 \cdot \operatorname{erfc} v_0^{1/2}) \right] -$$

для ртутного сферического электрода ($v'_R \geq 0,14$). График в координатах η_d , L_o представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона $2,3 RT/zF$. Эта величина может служить критерием обратимости электродного процесса¹⁷; соответствие теоретического значения экспериментальному будет указывать на обратимость электродного процесса.

При больших перенапряжениях ($\eta \gg RT/zF$) будет протекать необратимая электрохимическая реакция: $\text{Me}(\text{Hg}) \rightarrow \text{Me}^{2+} + 2e^-$. Уравнение хронопотенциометрической кривой значительно упрощается¹⁴⁻¹⁷:

$$\eta_n = \frac{2,3 RT}{\beta zF} \left(\lg \frac{i}{i_0} - L_n \right), \quad (10)$$

где

$$L_n^{\text{пл.}} = \lg \frac{v'_R - v_R}{v'_R} \quad \text{и} \quad L_n^{\text{сф.}} = \lg \frac{3(v'_R - v_R)}{(3v'_R + 0,2)}.$$

Отсюда наклон графика зависимости η_n от L_n имеет величину βz ; из начальных перенапряжений можно найти плотность тока обмена i_0 и, следовательно, константу скорости электродного процесса k_s , учитывая соотношение:

$$k_s = \frac{i_0}{zF (c_0^0)^\beta (c_R^0)^\alpha}, \quad (11)$$

где α и β — коэффициенты переноса катодного и анодного процесса соответственно.

Основными факторами, определяющими применимость уравнений (9) и (10), являются плотность тока обмена, величина перенапряжения и переходное время¹⁴. При уменьшении i , η и увеличении τ процессы сдвигаются в сторону обратимых и наоборот.

Делая численную оценку, получаем

$$4 \cdot 10^{-2} \gg k_s \geq 4 \cdot 10^{-5}. \quad (12)$$

Промежуточные значения k_s соответствуют квазиобратимому (квазидиффузионному) электродному процессу. Более подробный анализ хронопотенциометрических кривых дан в работах¹⁴⁻¹⁷.

Некоторые вопросы амальгамной хронопотенциометрии на ртутном пленочном электроде рассмотрены также в работе¹⁸, а на ртутном сферическом электроде в^{19, 20}.

Все вышеприведенные уравнения были получены без учета влияния строения двойного электрического слоя. Для учета строения д. э. с.²¹ в основное уравнение электрохимической кинетики следует ввести величину Φ_1 . Если предположить, что потенциал электрода распределен на последовательно включенных емкостях плотной (C) и диффузной (C_d) частей двойного слоя и считать, что емкости не зависят от потенциала в интервале потенциалов хронопотенциометрической кривой, то:

$$\Phi_1 = \frac{C}{C_d} (\varphi - \Phi_0), \quad (13)$$

где Φ_0 — потенциал нулевого заряда.

Удобным для изучения кинетики электродных процессов является метод циклической хронопотенциометрии¹ (с реверсом тока), позволяющий изучать как анодный, так и катодный процессы. Теория амальгамной хронопотенциометрии с реверсом тока рассмотрена в работах^{22, 23}. Уравнения выведены в предположении, что направление тока меняется на обратное в момент достижения переходного времени, и плотность его не равна плотности тока, протекающего через ячейку до реверса. Если после процесса окисления протекает процесс восстановления, то из анализа теоретических зависимостей вытекает следующее соотношение, которое имеет наиболее простой вид при условии равенства плотностей тока прямого и обратного процессов:

$$\tau = \frac{4}{3} \tau_1, \quad (14)$$

где τ_1 — переходное время процесса окисления.

Характеристичными²³ для катодной ветви хронопотенциометрической кривой в амальгамной хронопотенциометрии на ртутном пленочном электроде являются точки $\tau/4$ и $1,0716\tau$.

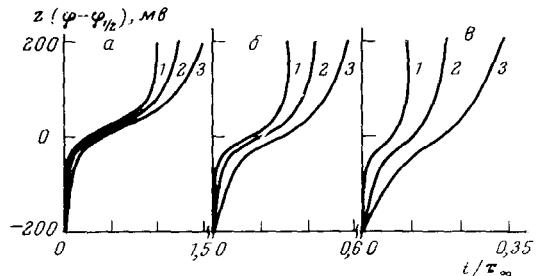
Интересная разновидность метода амальгамной хронопотенциометрии предложена в работах²⁴⁻²⁶ — амальгамная хронопотенциометрия с программированным током. Рассмотрены случаи задания тока в виде линейных, экспоненциальных и синусоидальных функций. Наибольшее практическое применение может найти синусоидальная форма задания тока (при этом почти полностью исключается ошибка в определении величины переходного времени).

3. Влияние заряжения двойного электрического слоя в амальгамной хронопотенциометрии

В хронопотенциометрическом методе часть подаваемых на электрод зарядов потребляется на заряжение двойного электрического слоя (д. э. с.); вследствие этого наблюдается расхождение экспериментальных и теоретических (полученных без учета заряжения двойного электрического слоя) зависимостей¹. Де-Вриз²⁷, используя метод интегральных уравнений, теоретически проанализировал влияние заряжения д. э. с. на хронопотенциометрические кривые электрорастворения амальгам с ртутного пленочного электрода в предположении, что на электроде протекает диффузионно-контролируемый процесс и емкость д. э. с. не зависит от потенциала.

Применяя метод Губера, он выполнил решение интегрального уравнения. Теоретические кривые зависимости φ от t , рассчитанные для некоторых значений K_c и h (см. ниже) приведены на рис. 2; а в табл. 2

Рис. 2. Теоретические кривые зависимости φ от t на ртутном пленочном электроде, рассчитанные с учетом заряжения д. э. с. для различных значений K_c : 1 — 0; 2 — 0,003; 3 — 0,0075 при трех значениях h : а — $h = \infty$; б — $h = 0,1$; в — $h = 0,01$



приведены расчетные значения сдвига хронопотенциометрических кривых ($\Delta\varphi_{\tau/4}$) с учетом и без учета заряжения двойного электрического слоя. Здесь $K_c = \frac{RT}{zF} C_d [c_R^0 (\pi D_R \tau_\infty)^{1/2}]^{-1}$ — параметр, характеризующий искажение хронопотенциометрических кривых; $h = l^2/D_R \tau$; $\lambda = t/\tau_\infty$; τ_∞ — переходное время в условиях полубесконечной диффузии без учета заряжения д. э. с.

ТАБЛИЦА 2

Результаты расчета влияния заряжения д. э. с. на характеристики хронопотенциометрических кривых ($\Delta\varphi_{\tau/4}$ — сдвиг хронопотенциометрической кривой)

$h K_c$	$z (\Delta\varphi_{\tau/4})$, мв			Ошибка в определении величины λ , %	
	0	0,003	0,0075	0,003	0,0075
$h=3$	0	-1,7	-2,6	-1,7	1,9
	-0,6	-2,4	-3,0	0	2,4
$h=1$	-5,6	-7,3	-7,9	0,5	3,5
$h=0,3$	-14,4	-15,8	-16,3	1,5	5,6

Из табл. 2 видно, что ошибка в определении переходного времени меньше 4% при значениях $h > 0,3$. Это значение h характеризует применимость метода Делахея — Маттакса¹, который был использован здесь для определения величины переходного времени. С уменьшением h ошибка в определении переходного времени увеличивается, искажающее влияние емкости д. э. с. становится заметнее (рис. 2); метод Делахея — Маттакса в этих условиях становится непригодным. Из рис. 2 видно, что с увеличением емкости д. э. с. хронопотенциометрические кривые сдвигаются по оси потенциалов с одновременным изменением наклона начального и конечного участков кривой, причем наклон обоих участков одинаков.

Де-Вриз²⁷ подробно проанализировал случай $h \rightarrow 0$ (случай тонких пленок и больших τ). Графический метод Делахея — Маттакса может быть применен в интервале потенциалов $-200 \div +200$ мв при условии, что горизонтальная линия, параллельная оси времени, делит расстояние между начальным и конечным участком кривой в отношении $0,382 : 0,618$. Ошибка в измерении переходного времени при этом для $K_c \leq 0,01$ и $h \leq 0,1$ составляет не более $\pm 4\%$.

Порядок величины ошибки, обусловленной заряжением двойного слоя, можно приближенно оценить по Гирсту¹:

$$\frac{Q_C}{Q_\Phi} = \frac{C_d \Delta \Phi}{i\tau}, \quad (15)$$

где $\Delta \Phi(b)$ — ширина хронопотенциограммы. Очевидно, что ошибка тем меньше, чем выше плотность тока и концентрация электроактивного вещества. Если, например, $C_d = 20 \text{ мкФ/см}^2$, $\Delta \Phi = 0,1 \text{ в}$, $D_R = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, $z=2$, $c^0_R = 10^{-6} \text{ г-а/см}^3$, то при допустимой ошибке в 1% плотность тока не должна превышать $0,1 \text{ а/см}^2$.

IV. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АМАЛЬГАМНОЙ ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИИ

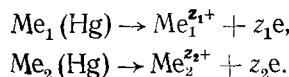
1. Окисление многокомпонентной амальгамы

Если хронопотенциометрические потенциалы полуволны отличаются на значительную величину, то на кривой потенциал — время наблюдается несколько ступенек.

Система уравнений, описывающая распределение концентраций элементов у поверхности ртутного пленочного электрода, имеет вид^{14-16, 28-30}:

$$\sum_{k=1}^m c_{R,k}^S = \sum_{k=1}^m \left\{ c_{R,k}^0 - j_{R,k} \left[v_{R,k} + \frac{1}{3} - 2S_1(v_{R,k}) \right] \right\}. \quad (16)$$

Рассмотрим процесс электроокисления двухкомпонентной амальгамы. В этом случае на электроде протекают следующие реакции:



Металл Me_2 окисляется при более положительных потенциалах. При достижении переходного времени τ , в реакцию вступает Me_2 ; Me_1 продолжает диффундировать к поверхности электрода, где окисляется одновременно с Me_2 . Если Me_1 полностью окисляется за время τ_1 , то он не будет оказывать влияние на величину переходного времени Me_2 .

Доля оставшегося в амальгаме металла Me_1 за время τ_1 можно найти из следующей формулы^{14, 29}:

$$p = \frac{il}{z_1 F c_R^0 D_R}. \quad (17)$$

Из (17) следует, что доля оставшегося металла в ртутной пленке растет с увеличением толщины пленки и плотности поляризующего тока. Оценим величину p при следующих условиях: $i = 2 \cdot 10^{-4} \text{ а/см}^2$, $l = 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, $S = 6 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$, $D_R = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, $c^0_R = 2 \cdot 10^{-6} \text{ г-а/см}^3$; тогда $p = 0,04$. При указанных условиях $\tau = 5 \text{ сек}$. Обычно $\tau > 5 \text{ сек}$, $l < 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, при этом p будет меньше 0,01.

Следовательно, при регистрации кривых самописцем за переходное время практически весь металл будет растворяться из ртутной пленки. В работе¹⁴ на примере окисления амальгам Cd ($1 M \text{ KCl}$), Pb ($1 M \text{ KNO}_3$) и In ($0,5 M \text{ HClO}_4$) экспериментально установлено постоянство $i\tau$ в широком интервале изменения поляризующего тока (от $7,5 \cdot 10^{-7}$ до $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ а}$). Это означает, что металл в условиях амальгамной хронопотенциометрии практически полностью выходит из ртутной пленки.

Используя метод аддитивных функций, авторы³⁰ при рассмотрении окисления двухкомпонентной амальгамы пришли к следующему выра-

жению:

$$\tau_2 - \frac{2t^2}{D_R} [S_1(\tau_1 + \tau_2) - S_1(\tau_1)] = \frac{z_2 F I c_{R,2}^0}{i}, \quad (18)$$

где

$$S_1(\tau_1 + \tau_2) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp[-\mu_n^2(v_{R_1} + v_{R_2})]}{\mu_n^2};$$

$$S_1(\tau_1) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\mu_n^2 v_{R_1})}{\mu_n^2}.$$

Из последнего уравнения следует, что при достаточно большом τ_1 (при $v'_R \geq 0,35$), когда можно пренебречь суммами $S_1(\tau_1 + \tau_2)$ и $S_1(\tau_1)$, переходное время окисления последующего элемента (Me_2) не зависит от переходного времени окисления предыдущего элемента (Me_1). Для сферической диффузии этот вывод справедлив при $v'_R \geq 0,14$ (см. выше). Полученные теоретические результаты были подтверждены на примерах окисления амальгам Tl и Pb в присутствии цинка и амальгамы таллия в присутствии кадмия^{14, 28}.

В условиях полубесконечной диффузии наблюдается взаимное влияние элементов при их совместном присутствии в растворе, что затрудняет их точное количественное определение¹.

2. Определение числа электронов электродной реакции

С использованием уравнения (7) можно определить число электронов z и сделать соответствующие выводы о механизме электродной реакции. Указанный метод был использован при определении числа электронов процесса электроокисления амальгам Pb (1 M KNO_3), Cd (1 M KCl) и In (0,5 M $HClO_4$)¹⁴. Найденные величины z согласуются с теоретическими значениями (табл. 3). Определение числа электронов из хронопотенциометрической кривой рассмотрено ниже.

3. Определение коэффициентов диффузии атомов металлов в ртути

Как было указано выше, анализируя уравнение (8), можно находить коэффициенты диффузии атомов металла в ртути*.

Согласно уравнению (8), график зависимости τ от $1/i$ представляет прямую линию, которая отсекает на оси τ отрезок, равный $r_0^2/15D_R$. Зная r_0 , можно вычислить коэффициент диффузии атомов металла в ртути.

4. Исследование кинетики ионизации амальгам. Применение вращающегося дискового электрода

Уравнения (9) и (10) использовались¹⁷ для изучения процессов электрорастворения амальгам Tl, Pb, Bi и In на ртутном пленочном электроде. При этом было установлено, что электроокисление амальгам

* Вследствие малой толщины ртутного пленочного электрода аналогичное уравнение (6) для этих целей использовать затруднительно.

ТАБЛИЦА 3
Данные по определению числа электронов методом амальгамной хронопотенциометрии

Элемент	$\tau_{\text{оп.}} \cdot 10^3, \text{ кул}$	$i\tau_{\text{теор.}} \cdot 10^3, \text{ кул}$	$z_{\text{оп.}}$	$z_{\text{теор.}}$
Fb	2,65	2,80	1,9	2
Cd	2,87	2,92	2,0	2
In	2,02	2,2	2,8	3

ТАБЛИЦА 4

Результаты изучения процессов электрорасщорения амальгам Tl, Pb и Bi на ртутных стационарном пленочном и дисковом электродах ($n_{об.} = 1200$ об/мин). $T^{\circ} = 293$ К

Амальгамы элементов	Фоновый электролит	Φ^0, b	2,3RT/zF, b		
			опытные значения		теоретические значения
			стационарный электрод	дисковый электрод	
Tl	1 M KNO ₃	-0,484	0,060	0,059	0,058
Pb	1 M KNO ₃	-0,374	0,030	0,029	0,029
Bi	1 M HNO ₃	-0,008	0,020	0,0215	0,0194

ТАБЛИЦА 5

Результаты исследования кинетики электроокисления амальгам Bi и In на стационарном ртутном пленочном электроде

Амальгамы элементов	Фоновый электролит	$c_0^0 \cdot 10^5, e\text{-ион/л}$	$i \cdot 10^6, a$	$\tau, \text{сек}$	$\frac{2,3RT}{\beta zF}, b$	βz	$i_0 \cdot 10^4, a/cm^2$	$k_S, \text{см/сек}$
In	2 M HClO ₄	1,0	0,9	20,0	0,0277	2,1	0,9	$4 \cdot 10^{-5}$
Bi	1 M HClO ₄	1,0	1,3	25,0	0,0233	2,49	1,83	$2 \cdot 10^{-4}$

Tl, Bi, Pb в соответствующих фонах (табл. 4) протекает обратимо, а электроокисление амальгам In и Bi на фоне хлорной кислоты необратимо (табл. 5).

Кинетические исследования очень удобно проводить на вращающемся электроде¹², позволяющем точно учитывать концентрационную поляризацию. Вращающийся дисковый электрод был применен в инверсионной амальгамной хронопотенциометрии для изучения кинетики электрорасщорения амальгам³¹. В работах^{32, 33} указывалось, что амальгамная хронопотенциометрия с вращающимся дисковым электродом отличается простотой интерпретации результатов. Если исходить из общего кинетического уравнения разряда — ионизации²¹, то уравнение хронопотенциометрической кривой электрорасщорения металла из амальгамы с вращающимся дисковым электродом будет иметь вид:

$$\eta = \frac{2,3RT}{\beta zF} \left(\lg \frac{i}{i_0} - L_k \right), \quad (19)$$

где

$$L_k = \lg \left[\frac{v'_R - v_R}{v'_R} - \left(1 + \frac{i_0}{c_0^0} \right) e^{-\frac{zF}{RT} \eta} \right]; \quad (20)$$

$i_0 = i\delta/zFD_0$, δ — толщина диффузионного пограничного слоя на вращающемся диске ($\delta = 0,642 D_0^{1/2} v^{1/2} n_{об.}^{-1/2}$); $n_{об.}$ — скорость вращения электрода, об/сек.

При достаточно высоких перенапряжениях (но не таких, чтобы мог протекать необратимый электродный процесс), кривая зависимости η от L_k переходит в прямую с углом наклона, равным $2,3RT/\beta zF$ (рис. 3). Видно, что с увеличением скорости вращения электрода (с уменьшением параметра i_0/c_0^0) кривая спрямляется при более низких перенапряжениях. Предельный случай соответствует значению $i_0/c_0^0 \ll 1$. Это обстоятельство позволяет упрощать анализ хронопотенциометрических кривых.

Отсюда очевидное преимущество амальгамной хронопотенциометрии с применением вращающегося дискового электрода.

Для диффузионно-контролируемых процессов уравнение хронопотенциометрической кривой имеет вид:

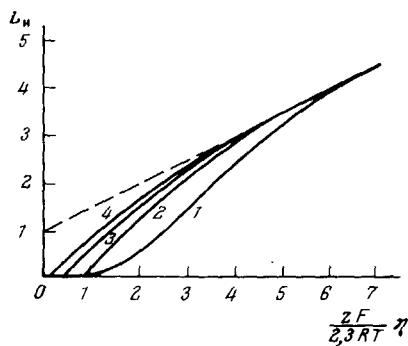
$$\eta_d = \frac{2,3RT}{zF} \left[\lg \left(1 + \frac{j_0}{c_0^0} \right) + L_0 \right], \quad (21)$$

где

$$L_0 = \lg \frac{\tau}{\tau - t}.$$

Из этого уравнения следует, что в координатах $\eta_d - L_0$ график должен иметь вид прямой линии с тангенсом угла наклона, равным $2,3RT/zF$.

Рис. 3. Кривые зависимости η от L_0 для ртутного вращающегося дискового электрода при следующих значениях j_0/c_0^0 : 2 — 4; 3 — 1; 4 — $\ll 1$; $\beta = 0,5$. Кривая 1 построена для стационарного ртутного пленочного электрода



Здесь уместно сравнить полученное уравнение с аналогичным уравнением (9) для стационарного ртутного пленочного электрода; легко заметить очевидную простоту уравнения (21). Анализ уравнения (21) показывает, что увеличение скорости вращения электрода приводит к сдвигу хронопотенциометрических кривых в сторону отрицательных значений потенциала, при этом максимальный сдвиг будет наблюдаться при условии $j_0/c_0^0 \ll 1$.

Исследования, проведенные на ртутном вращающемся дисковом электроде, показали, что процессы электрорастворения амальгам Tl и Pb (на фоне 1 M KNO_3) и Bi (на фоне 1 M HNO_3) контролируются диффузией (см. табл. 4). Исследование ионизации амальгам Cd и Zn

ТАБЛИЦА 6

Результаты исследования кинетики электроокисления амальгам Zn и Cd на ртутном вращающемся дисковом электроде ($i = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ а/см}^2$, $n_{\text{об.}} = 1200 \text{ об/мин}$)

Амальгамы элементов	Фоновый электролит	$c_0^0 \cdot 10^4, \text{ г-ион/л}$	$\frac{2,3RT}{\beta zF}, b$	βz	$i_0 \cdot 10^4, \text{ а/см}^2$	$k_S, \text{ см/сек}$	
						опытные данные	литературные данные
Zn	1 M KNO_3	1,0	0,050	1,16	1,1	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$ ^{36,37}
Cd	1 M Na_2SO_4	0,1	0,040	1,45	1,2	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$ ³⁸ (0,5 M Na_2SO_4)

в соответствующих фоновых электролитах на вращающемся дисковом электроде показало, что электрорастворение указанных металлов из амальгам определяется смешанной кинетикой (табл. 6). Кинетические параметры, найденные методом амальгамной хронопотенциометрии, согласуются с литературными данными ³⁴⁻³⁸.

Следует отметить, что методы, примененные в³⁵⁻³⁸, по своей аппаратуре и интерпретации результатов гораздо сложнее по сравнению с амальгамной хронопотенциометрией.

5. Аналитические возможности метода

Используя уравнение (15), сделаем теоретическую оценку минимальной концентрации, определяемой методом амальгамной хронопотенциометрии. При ошибке, вносимой емкостным током, равной $m\%$, будем иметь^{28, 39}:

для пленочного электрода

$$c_{0,\min}^0 = \frac{10^5 S C_d \Delta\varphi}{m z F \gamma V} (\text{г-ион/л}), \quad (22)$$

для сферического электрода

$$c_{0,\min}^0 = \frac{1,26 \cdot 10^6 r_0^2 C_d \Delta\varphi}{m z F \gamma V} (\text{г-ион/л}), \quad (23)$$

где γ — коэффициент истощения раствора^{40, 41}; V — объем анализируемого раствора.

В пересчете на навеску (g , g) имеем:

$$a_{\min} = \frac{AV}{10g} c_{0,\min}^0, \quad (24)$$

где A — атомный вес определяемого элемента; a_{\min} — минимально определяемое содержание примеси.

Численная оценка a_{\min} , % и $c_{0,\min}^0$ при следующих условиях опыта: $g = 1 \text{ г}$, $A = 100$, $V = 1 \text{ мл}$, $\gamma = 0,63$, $C_d = 20 \text{ мкФ/см}^2$, $D_R = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, $z = 2$, $m = 5\%$, $r_0 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ см}$, $\Delta\varphi = 0,080 \text{ в}$ (для свинца), $S = 0,025 \text{ см}^2$ (для пленочного электрода) дает: $c_{0,\min}^0 = 6,5 \cdot 10^{-9} \text{ г-ион/л}$, $a_{\min}^{\text{пл.}} = 6,5 \cdot 10^{-8} \%$ и $c_{0,\min}^{\text{сф.}} = 6,7 \cdot 10^{-9}$, $a_{\min}^{\text{сф.}} = 6,7 \cdot 10^{-8} \%$.

Эти расчеты подтверждаются экспериментальными данными работ^{6, 7}, в которых определялись свинец, медь и цинк в концентрациях $n \cdot 10^{-9}$ г-ион/л ($n = 4 \div 8$).

При анализе многокомпонентных амальгам возможно наложение хронопотенциограмм (если равновесные потенциалы амальгам близки друг к другу). В связи с этим встает вопрос о разрешающей способности метода. Разрешающую способность можно²⁸ приближенно характеризовать величиной $\Delta\varphi$ (см. рис. 1). Чем меньше значение $\Delta\varphi$, тем больше элементов можно определять из одной хронопотенциограммы. Теоретически показано²⁸, что для обратимых процессов $\Delta\varphi$ падает при уменьшении концентрации ионов деполяризатора в растворе, а для необратимых — не зависит от c^0 (рис. 4). Экспериментальные исследования на примере электроокисления амальгам Pb и Tl на фоне 1 M KNO₃ (обратимые процессы) и Zn на фоне 1 M KNO₃ (необратимый процесс) подтвердили теоретические выводы (см. рис. 4). Величина $\Delta\varphi$ не зависит от толщины ртутной пленки, что является весьма удобным при проведении аналитических исследований (в этом случае не нужен точный контроль толщины пленки, которая может изменяться во время опытов).

Минимальная величина $\Delta\varphi$ была оценена²⁸ для двухвалентных элементов; она равна $\sim 44 \text{ мв}$. Для сравнения укажем, что ширина волн в полярографии с ртутным капающим электродом $\sim 72 \text{ мв}$, а ширина

анодного пика в методе амальгамной полярографии с накоплением ~ 60 мв.

Возможность одновременного определения элементов с достаточной разрешающей способностью и прецизионностью делает метод амальгамной хронопотенциометрии перспективным в аналитической практике. Простота формы хронопотенциометрической кривой позволяет применить данный метод в схемах автоматического контроля непрерывно.

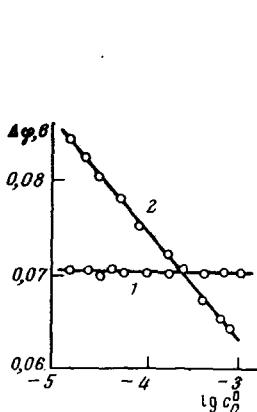


Рис. 4

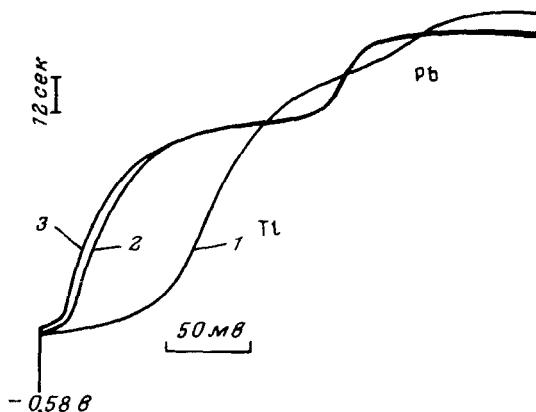


Рис. 5

Рис. 4. Влияние концентрации деполяризатора в растворе на $\Delta\phi$ для процесса электроокисления амальгам цинка (1) и свинца (2)

Рис. 5. Хронопотенциометрические кривые ионизации амальгамы Tl-Pb на стационарном (1) и вращающемся дисковом электродах (2, 3) при скоростях вращения 1200 и 3400 об/мин соответственно

изменяющейся концентрации химических элементов⁴²⁻⁴⁴. Создан макет цифрового хронопотенциографа для анализа следов элементов методом амальгамной хронопотенциометрии⁴³. Другие возможные схемы хронопотенциометрических установок описаны в работах⁴⁵⁻⁴⁷.

Применение ртутного вращающегося дискового электрода позволяет получать более четкие хронопотенциограммы (рис. 5). Это достигается вследствие изменения формы кривой (вместо S-образной на стационарном электроде — «логарифмическая» на вращающемся дисковом электроде).

6. Окисление амальгам в присутствии кислорода

Взаимодействие растворенного в анализируемом растворе кислорода с амальгамами вносит определенный вклад в бестоковое растворение металлов⁴⁸. Авторы⁴⁹ использовали реакцию взаимодействия амальгамы таллия с растворенным кислородом для хронопотенциометрического определения как таллия, так и кислорода. Исследование бестокового восстановления кислорода на амальгаме таллия в присутствии ионов таллия в растворе проводилось в работах^{49, 50}.

Совместное хронопотенциометрическое определение таллия и кислорода возможно при определенных условиях⁴⁹. При определении кислорода концентрация таллия в амальгаме не должна быть большой, чтобы скорость ее растворения в реакции с кислородом можно было измерить. Для определения кислорода предварительным электролизом получают амальгаму таллия, затем из хронопотенциограммы ее разложения диф-

фузионным потоком кислорода при определенном режиме перемешивания раствора находят концентрацию кислорода. При соотношении между концентрациями таллия и кислорода в растворе 10:1 возможно определение кислорода в концентрации $3 \cdot 10^{-7} M$ и ниже⁴⁹. Очевидно, что минимально определяемая концентрация кислорода будет ограничиваться концентрацией окислителей в растворе, способных окислять металл из амальгамы до ионов. На возможность определения следов кислорода в газах или растворах хронопотенциометрическим методом указывается также в работе⁵¹.

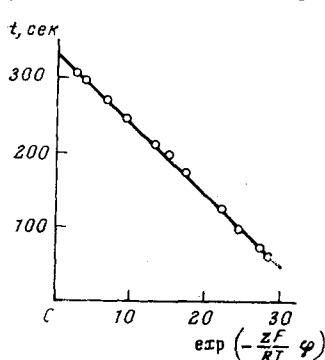


Рис. 6. Соотношение между t и потенциалом при электрорастворении амальгамы свинца

кислорода подчиняется уравнению Шайна⁵⁴; 2) поток металла к поверхности электрода пропорционален потоку кислорода, взятому с обратным знаком с коэффициентом пропорциональности $z/2n$; 3) химическая реакция взаимодействия кислорода с амальгамой предполагается быстрой по сравнению с диффузией, такой, что можно принять $c_{O_2}^S = 0$; 4) раствор интенсивно перемешивается, и, следовательно, поток кислорода (q_{O_2}) на электрод через диффузионный слой толщиной δ_{O_2} равен:

$$q_{O_2} = \frac{zD_{O_2}c_{O_2}^0}{\delta_{O_2}}. \quad (25)$$

Уравнение хронопотенциометрической кривой (в предположении, что на электроде протекает обратимый электродный процесс) имеет вид⁴⁸:

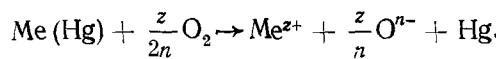
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(zc_{O_2}^0 \frac{D_{O_2}}{D_0} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left(c_R - \frac{3zc_{O_2}^0 D_{O_2} t}{\delta_{O_2} r_0} - \frac{zc_{O_2}^0 r_0 D_{O_2}}{5D_R \delta_{O_2}} + \frac{2zc_{O_2}^0 r_0}{D_R \delta_{O_2}} D_{O_2} S_{cf} \right), \quad (26)$$

где

$$S_{cf} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\bar{\mu}_n^2 v_R)}{\bar{\mu}_n^2}.$$

Уравнение (26) было проверено экспериментально⁴³ на примере окисления амальгам Zn, Pb и Cd. Результаты проверки для амальгамы Pb в координатах t , $\exp \left(-\frac{zF}{RT} \varphi \right)$ представлены на рис. 6. Аналогичные результаты получены для амальгам Zn и Cd. Из угла наклона графика

Авторы⁴⁸ теоретически рассмотрели бестоковое окисление металлов из амальгам в хронопотенциометрических условиях. В этом случае на электроде протекает следующая реакция:



Восстановление кислорода до воды (O^{2-}) или до перекиси водорода (O^{1-}) зависит от природы металла^{52, 53} и экспериментальных условий⁵⁰.

Уравнения хронопотенциометрических кривых были выведены при следующих условиях:

- 1) выражение для распространения концентрации в ртутной капле в присутствии кислорода подчиняется уравнению Шайна⁵⁴;
- 2) поток металла к поверхности электрода пропорционален потоку кислорода, взятому с обратным знаком с коэффициентом пропорциональности $z/2n$;
- 3) химическая реакция взаимодействия кислорода с амальгамой предполагается быстрой по сравнению с диффузией, такой, что можно принять $c_{O_2}^S = 0$;
- 4) раствор интенсивно перемешивается, и, следовательно, поток кислорода (q_{O_2}) на электрод через диффузионный слой толщиной δ_{O_2} равен:

(рис. 6) были рассчитаны значения δ_{O_2} . Для значений $D_{Pb^{2+}}=8,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$, $r_0=0,038 \text{ см}$, $\varphi^0=-0,120$ в получили $\delta_{O_2}=7,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}$, что приблизительно соответствует литературным данным ($\delta_{O_2} \approx 10^{-3} \text{ см}$)⁵⁵.

Выражение для переходного времени при условии $v'_R \geq 0,14$.

$$\tau = \frac{\delta_{O_2} r_0 c_R^0}{3 z c_{O_2}^0 D_{O_2}} - \frac{r_0^2}{15 D_R}. \quad (27)$$

Отсюда следует, что переходное время обратно пропорционально содержанию O_2 в растворе. Эта закономерность была использована⁴⁸ для определения содержания кислорода в ацетатном буфере ($\text{pH}=4,7$). Полученное значение $c_{O_2}^0=8,23 \cdot 10^{-7} M$ соответствует растворимости O_2 в исследуемом растворе.

Таким образом, при использовании реакции взаимодействия растворенного кислорода с амальгамами метод амальгамной хронопотенциометрии может найти применение для определения кислорода в газах или в растворах.

7. Исследование адсорбции на ртути

В литературе все чаще подчеркивается простота хронопотенциометрического метода при изучении адсорбции различных веществ на ртути⁵⁶⁻⁵⁸. Удобен для этих целей плоский ртутный электрод. Если вещество в виде труднорастворимого соединения или осадка металла адсорбируется на поверхности ртутной пленки, то переходное время, характеризующее полное исчерпание как адсорбированного, так и не адсорбированного деполяризатора, будет описываться уравнением

$$\tau = \frac{zF I c_R^0}{i} + \frac{zF\Gamma}{i}, \quad (28)$$

где Γ — количество адсорбированного вещества, моль/см^2 .

Если электроактивное вещество не растворимо в ртути (при условии адсорбции его на поверхности электрода), то формула (28) приводится к виду:

$$\tau_{\text{адс.}} = \frac{2F\Gamma}{i}. \quad (29)$$

Используя данные по $\tau_{\text{адс.}}$, можно построить изотерму адсорбции. Авторы^{56, 59} подробно проанализировали различные модели адсорбции на ртутных электродах и дали анализ переходных времен. По мнению авторов работы⁵⁹, удобным для изучения адсорбции является метод хронопотенциометрии с реверсом тока, позволяющим изучать адсорбционные явления как в анодном, так и катодном процессах.

8. Другие возможные применения метода и некоторые его варианты

Метод амальгамной хронопотенциометрии может быть использован для определения растворимости труднорастворимых металлов в ртути¹⁷. Суть одного из вариантов определения состоит в следующем. При различных концентрациях элемента (растворимость которого определяется в растворе) проводится предварительный электролиз в течение одного и того же времени и каждый раз снимаются хронопотенциограммы. Величина переходного времени с увеличением концентрации возрастает до некоторого предела и далее не изменяется. Эта предельная величина

переходного времени соответствует растворимости металла в ртути. Указанный способ дает правильные результаты только в том случае, если образовавшаяся твердая фаза растворяется с бесконечно малой скоростью.

Рассматриваемый метод также может быть применен для изучения химических процессов⁶⁰, осложняющих электродный процесс электрорастворения амальгамы (образование интерметаллических соединений, комплексообразование). Этот вопрос подробнее рассмотрен в следующей главе.

Применяя метод вращающегося дискового электрода, можно проводить исследования коррозии амальгам в хронопотенциометрических условиях.

Интересный вариант амальгамной хронопотенциометрии — бесстоковая хронопотенциометрия или хронопотенциометрия с заданным сопротивлением — предложен в⁶¹⁻⁶⁴. В этом методе электрорастворение амальгамы контролируется дополнительно вводимыми в цепь сопротивлениями.

В работе⁶⁵ рассматривается амальгамная хронопотенциометрия в двухсторонней тонкопленочной системе. Автором⁶⁵ показано, что при применении этого варианта можно использовать теоретические зависимости, полученные Ансоном с сотр.⁶⁶ для односторонних тонкопленочных систем.

V. ТЕОРИЯ МЕТОДА ПРИ ОСЛОЖНЕНИИ ЭЛЕКТРОДНОГО ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ

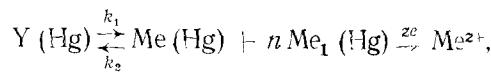
Во многих случаях электродные процессы протекают в несколько стадий. Для понимания механизма электродных процессов и, в частности, правильного истолкования результатов исследований, необходимо знать особенности и закономерности протекания химических реакций у поверхности электрода.

Процесс электрорастворения амальгамы может осложняться химическими реакциями, протекающими в амальгаме или в растворе. Известно, что некоторые металлы образуют между собой растворимые в ртути интерметаллические соединения⁶⁷. При электрорастворении такой амальгамы электродный процесс будет осложняться диссоциацией соединения, протекающей в амальгаме. Если при электрорастворении амальгамы образующиеся ионы металла вступают в химические реакции с компонентами электролита или в реакции комплексообразования, то электродный процесс осложняется протеканием последующей химической реакции.

Теория инверсионной амальгамной хронопотенциометрии с кинетическими осложнениями в основном рассмотрена в работах¹⁴⁻¹⁶. При этом предполагалось, что в растворе имеется избыток индифферентного электролита, адсорбционные эффекты отсутствуют и раствор электролита не перемешивается.

1. Предшествующие химические реакции

Если электрорастворение амальгамы сопровождается протеканием предшествующей химической реакции (диссоциацией интерметаллического соединения), то электродный процесс можно представить схематически следующим образом⁶⁸⁻⁶⁹:



где Y — растворимое в ртути интерметаллическое соединение; Me и Me_1 — атомы металлов, на которые диссоциирует вещество Y . Предполагается, что Y и Me_1 не окисляются при потенциале электроокисления Me .

Выражение для распределения концентрации металла у поверхности электрода любой формы при условии $D_R = D_Y = D$ имеет вид:

$$c_R^S = \frac{c_R^0 - j(S_1 + K_p S_2)}{1 + K_p}. \quad (30)$$

Для ртутного пленочного электрода ($v_R \geq 0,34$):

$$S_1 = v_R + \frac{1}{3}, \quad (31)$$

$$S_2 = \frac{1}{\sqrt{K} \operatorname{th} \sqrt{K}} - \frac{e^{-Kv_R}}{K}. \quad (32)$$

Для ртутного сферического электрода ($v_R \geq 0,14$):

$$S_1 = v_R + \frac{1}{15}, \quad (33)$$

$$S_2 = \frac{1}{3 \sqrt{K} \operatorname{ctg} \sqrt{K} - 1} - \frac{e^{-Kv_R}}{K}, \quad (34)$$

где $K = \lambda_1 + \lambda_2$, $\lambda_1 = \frac{K_1 y^2}{D}$, $\lambda_2 = \frac{K_2 y^2}{D}$, K_p — константа равновесия химической реакции. Отсюда при условии $c_R^S = 0$ имеем следующие выражения для определения переходного времени:

$$v'_K = v_R - K_p S_2(v'_K), \quad (35)$$

где v'_R соответствует переходному времени для предельного случая, когда химическая реакция является быстрой;

$$v'_R = \frac{c_R^0}{j} - \frac{1}{3}; \quad v'_K = \frac{D\tau}{l^2}.$$

Из формулы (35) следует, что кинетический эффект можно обнаружить⁶⁹ при условии:

$$K_p S_2(v'_K) \geq 0,1 v'_K. \quad (36)$$

Согласно (35), с учетом (32) или (34) график зависимости представляет собой прямую линию, наклон которой при низких плотностях тока равен:

для ртутного пленочного электрода

$$\frac{K_p}{\sqrt{K} \operatorname{th} \sqrt{K}};$$

для ртутного сферического электрода

$$\frac{K_p}{3 \sqrt{K} \operatorname{ctg} \sqrt{K} - 1}.$$

По этим соотношениям можно рассчитать K при известном значении K_p . Поскольку v'_K пропорционально концентрации при постоянном j , линейный график зависимости v'_K от концентрации можно проэкстраполиро-

вать к $v'_{\kappa}=0$; из отрезка, отсекаемого на оси ординат, можно определить S_2 и затем рассчитать K_p и K .

Для получения уравнения хронопотенциометрической кривой нужно в кинетическое уравнение подставить выражения для c_R^S и c_O^S . Формула для распределения концентрации c_O^S приводится в работе¹. Уравнения хронопотенциограмм имеют более простой вид^{68, 69} при условии $D_o=D_R$: для обратимых электродных процессов

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_R^0 - jS_1 + K_p S_2}{(1 + K_p) c_O^S}; \quad (37)$$

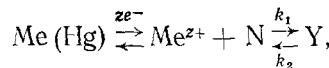
для необратимых электродных процессов

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{\beta zF} \ln \frac{q}{k_S} - \frac{RT}{\beta zF} \ln \frac{c_R^0 - j(S_1 + K_p S_2)}{1 + K_p}. \quad (38)$$

Величина $jK_p S_2/1 + K_p$ вносит поправку на кинетический эффект. Поскольку $jK_p S_2/1 + K_p > 0$, то в случае предшествующей химической реакции хронопотенциометрическая кривая должна сдвигаться в сторону положительных значений потенциалов.

2. Последующие химические реакции

Влияние химической реакции, следующей за переносом электронов, проявляется в процессах с обратимой электрохимической стадией. В необратимых процессах последующая химическая реакция не будет оказывать никакого влияния на кинетику электродного процесса. Поэтому протекание последующей химической реакции будет сказываться только на распределении концентрации металла в растворе. Для рассматриваемого механизма



где Me — металл в амальгаме, Me^{z+} — ионы металла, образующиеся при электрорастворении амальгамы, а затем вступающие с избытком вещества N в реакцию; Y — вещество, образующееся в результате химической реакции (Y не восстанавливается и не окисляется в том интервале потенциалов, в котором окисляется Me), уравнение хронопотенциометрической кривой для обратимых электродных процессов на ртутном пленочном электроде имеет вид (при условии $v_R \geq 0,34$ и $D_R=D_o=D$)^{14, 70}:

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln (v' - v) + \frac{RT}{zF} \ln P(v), \quad (39)$$

где

$$P(v) = \frac{1}{1 + K_p} \left(\frac{2v^{1/2}}{\pi^{1/2}} + \frac{K_p \operatorname{erf} \sqrt{Kv}}{\sqrt{K}} \right). \quad (40)$$

При достаточно большом переходном времени (малой плотности тока) второй член в формуле (40) становится пренебрежимо малым по сравнению с первым. В этих условиях из величины хронопотенциометрического потенциала полуволны можно рассчитать K_p (случай установившегося равновесия химической реакции).

Используя (40), можно затем рассчитать K и, следовательно, k_1 и k_2 .

Величина $K_p \operatorname{erf} \sqrt{Kv} / \sqrt{K}$ вносит поправку на кинетический эффект. Поскольку эта величина положительна, то в случае последующей химической реакции хронопотенциометрическая кривая будет сдвигаться к отрицательным значениям потенциалов:

$$\Delta\varphi_{1/2} = \varphi_{1/2, K} - \varphi_{1/2} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{1 + K_p} \left(1 + \frac{\pi^{1/2} K_p}{\sqrt{2 Kv}} \operatorname{erf} \sqrt{\frac{Kv}{2}} \right) \quad (41)$$

или в предельном случае (малые плотности тока):

$$-\Delta\varphi_{1/2} = \frac{RT}{zF} \ln(1 + K_p). \quad (42)$$

Таким образом, сдвиг хронопотенциометрического потенциала полуволны при некоторой плотности тока становится постоянной величиной, не изменяющейся при дальнейшем уменьшении плотности тока. При этом условии достаточно легко рассчитать константу равновесия K_p .

При больших плотностях тока (малые τ) кинетический эффект исчезающе мал, уравнение (39) в этом случае принимает вид, соответствующий отсутствию кинетических осложнений.

В случае протекания необратимой химической реакции, что имеет место, например, при образовании многих комплексов, уравнение хронопотенциограммы упрощается⁷⁰:

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln(v' - v) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\operatorname{erf} \sqrt{V k_1 v}}{\sqrt{V k_1}}. \quad (43)$$

Если скорость химического превращения достаточно высока, то из (43) имеем при $\sqrt{V k_1 v} \gg 3$:

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln(v' - v) - \frac{RT}{2 zF} \ln k_1, \quad (44)$$

т. е. электродный процесс становится необратимым. Из хронопотенциометрического потенциала полуволны на основании (44) можно определить k_1 .

Автором¹⁴ на основании анализа кривых зависимости φ от t выведен следующий критерий необратимости электродного процесса с последующей химической реакцией:

$$k_f \ll \frac{v' \sqrt{V k_1}}{\operatorname{erf} \sqrt{V k_1 v}}. \quad (45)$$

Таким образом, если скорость химического превращения k_1 выше k_f (k_f — формальная константа скорости катодного процесса), то электродный процесс становится необратимым. Этот вывод согласуется с предположением о необратимости процесса, сделанным выше.

Уравнения хронопотенциометрических кривых для ртутного сферического электрода имеют более сложный вид. В работах^{14, 70} дан их подробный анализ. Там же анализируется квазиобратимый электродный процесс для электродов обоих типов.

3. Критерии для установления кинетических осложнений в амальгамной хронопотенциометрии

Анализ переходных времен и зависимости потенциала от времени позволяет устанавливать кинетические схемы электродных процессов.

Если стадии электрорастворения амальгамы предшествует химическая стадия, величина τ зависит от плотности тока, а кинетические

параметры можно определить из переходных времен. Действительно, представим формулу (35) в виде:

$$v'_R = \frac{c_R^0}{j} - K_p S_2 (v'_R) - b, \quad (46)$$

где $b = 1/3$ — для ртутного пленочного электрода и $b = 1/15$ — для ртутного сферического электрода. Из формулы (46) следует:

$$jv'_R = c_R^0 - j [K_p S_2 (v'_R) + b], \quad (47)$$

откуда видно, что произведение jv'_R зависит от плотности тока; причем при малых переходных временах эта зависимость является линейной.

Когда за стадией ионизации амальгамы следует химическая реакция, а предшествующей стадией является только диффузия в амальгаме, произведение $j\tau$ не зависит от плотности тока, так же как и в отсутствие химических реакций. Поэтому в таких случаях, чтобы получить кинетические данные, необходимо анализировать кривые потенциал — время.

Можно предложить следующие критерии для установления кинетических схем:

1) существование линейной зависимости между логарифмом соответствующей функции времени и потенциалом; 2) зависимость произведе-

ТАБЛИЦА 7

Критерии для установления кинетических схем

Кинетическая схема	Логарифмическая функция времени	Наклон линейного участка *	$i\tau$	$\Delta\varphi_{1/2}, K$
1) $\text{Me}(\text{Hg}) \rightleftharpoons \text{Me}^{z+} + ze$	$\frac{\tau}{\tau - t} \left(1 + \frac{2gt^{1/2}}{\pi^{1/2} D_o^{1/2} C_o^0} \right)$	$\frac{RT}{zF}$	const	0
2) $\text{Me}(\text{Hg}) \rightarrow \text{Me}^{z+} + ze$	$\frac{\tau}{\tau - t}$	$\frac{RT}{\beta zF}$	const	0
3) $\text{Y}(\text{Hg}) \xrightarrow[k_2]{k_1} \text{Me} + n\text{Me}_1 \rightleftharpoons \text{Me}^{z+} + ze$	$\frac{v' - v + K_p (S'_2 - S_2)}{\frac{c_0^0}{j} + \frac{2}{\pi^{1/2}} v^{1/2}}$	$\frac{RT}{zF}$	$f(i)$	>0
4) $\text{Y}(\text{Hg}) \xrightarrow[k_2]{k_1} \text{Me} + n\text{Me}_1 \rightarrow \text{Me}^{z+} + ze$	$v' - v + K_p (S'_2 - S_2)$	$\frac{RT}{\beta zF}$	$f(i)$	>0
5) $\text{Me}(\text{Hg}) \rightleftharpoons \text{Me}^{z+} + ze + \text{N} \xrightarrow[k_2]{k_1} \text{Y}$	$\frac{S(v)}{v' - v}$	$\frac{RT}{zF}$	const	<0
6) $\text{Me}(\text{Hg}) \rightleftharpoons \text{Me}^{z+} + ze + \text{N} \xrightarrow[k_2]{k_1} \text{Y}$	$\frac{\operatorname{erf} \sqrt{k_1 v}}{v' - v}$	$\frac{RT}{zF}$	const	<0

* Наклон линейного участка находится из зависимости перенапряжения от времени.

ния $i\tau$ от плотности тока; 3) изменение потенциала полуволны хронопотенциометрической кривой ($\Delta\varphi_{1/2}$) при наличии кинетических осложнений. Табл. 7 иллюстрирует применение этих критериев для некоторых электродных процессов, протекающих при электрорасщеплении амальгам на ртутном пленочном электроде. Все зависимости, указанные в табл. 7, подробно обсуждались выше.

4. Применение амальгамной хронопотенциометрии для изучения комплексов, образующихся при электрорастворении амальгам

Вопросы инверсионной амальгамной хронопотенциометрии для электродных процессов, осложненных комплексообразованием, рассмотрены в работах^{14, 15, 71-74}.

Если на электроде протекает обратимый процесс с образованием равновесных комплексов в присутствии избытка лиганда, то состав и константа устойчивости комплекса определяются на основании зависимости смещения хронопотенциометрического потенциала полуволны от концентрации лиганда¹⁴. Смещение потенциала полуволны в предположении, что концентрация лиганда у поверхности электрода и в объеме электролита одинаковы, имеет вид⁷⁵:

$$\Delta\varphi_{\tau/2,k} = -\frac{RT}{zF} \ln \sum_{n=0}^p K_n (c_x)^n, \quad (48)$$

где K_n — константа устойчивости n -комплекса, c_x — концентрация лиганда.

Поскольку зависимость $\varphi_{\tau/2,k}$ от $\lg c_x$ аналогична такой же зависимости в полярографическом методе, то анализ выражения (48) можно проводить по методу Де-Форда и Хьюма⁷⁶.

В случае присутствия в растворе только одного типа комплексов уравнение (48) приводится к виду:

$$\Delta\varphi_{\tau/2,k} = -\frac{RT}{zF} \ln K_n - \frac{nRT}{zF} \ln c_x. \quad (49)$$

Согласно этому уравнению, зависимость хронопотенциометрического потенциала полуволны от логарифма концентрации лиганда должна быть линейной; из углового коэффициента этой зависимости можно определить координационное число n , а из отрезка, отсекаемого на оси ординат при $c_x=0$ — величину константы устойчивости K_n .

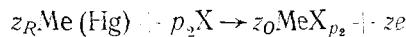
В работе⁷⁴ рассматривалось комплексообразование при наличии концентрационной поляризации по лиганду. Величина $\Delta\varphi_{\tau/2,k}$ в этом случае, так же как и при наличии избытка лиганда, определяется соотношением (49).

Авторы^{14, 71} проверяли полученные теоретические выводы на примере гидроксильных и хлоридных комплексов, образующихся при электрокислении, соответственно амальгам свинца и кадмия. Ионная сила раствора поддерживалась постоянной (путем изменения концентрации KNO_3) и равной единице. Концентрация ионов свинца в растворе равнялась $1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л. Исследования проводились на ртутном пленочном электроде. Установлено, что на фоне 1М КОН свинец образует комплексы состава $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$. Угловой коэффициент зависимости $\Delta\varphi_{\tau/2,k}$ от $c_{\text{опн}}$ оказался равным 85,5 мв. Из отрезка на оси ординат найден $\lg K_n = 12,55$. Полученные данные находятся в хорошем согласии с результатами, приведенными в⁷⁷⁻⁷⁹. Лингейн⁸⁰ получил $\lg K_n = 12,8$ и $n = 3$ при ионной силе, равной 0,1.

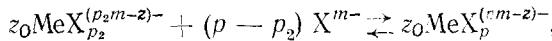
При электрорастворении амальгамы кадмия на фоне 1М ($\text{KCl} + \text{KNO}_3$) происходит последовательное образование комплексов CdCl_4^+ и CdCl_2 ¹⁴. Константы устойчивости оказались равными 21,5 и 60,7 соответственно, что находится в хорошем согласии с работами^{79, 80}.

Метод амальгамной хронопотенциометрии был применен авторами работ^{15, 72} для исследования кинетики электрорастворения амальгамы с

участием комплексных ионов. При этом предполагался следующий механизм:



с последующим равновесием



где P — состав преобладающих в растворе комплексов; p_2 — состав промежуточного комплекса, непосредственно образующегося при электро-растворении амальгамы; z_0 и z_R — порядок электрохимической реакции по окислителю и восстановителю соответственно; X — лиганд.

В работе¹⁵ проанализирован общий случай в предположении, что на электроде протекает квазиобратимый электродный процесс с последующим комплексообразованием. Показано, что состав промежуточного комплекса p_2 и порядок электрохимической реакции можно определить из плотности тока обмена на основании следующих соотношений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln c_R^0} &= az_R - \beta; \quad \frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln c_0^0} = \beta z_0 - a; \\ \frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln c_X} &= p_2 - \beta p. \end{aligned} \quad (50)$$

Полученные выводы были проверены на примере образования гидроксильных и тартратных комплексов цинка, образующихся при электро-

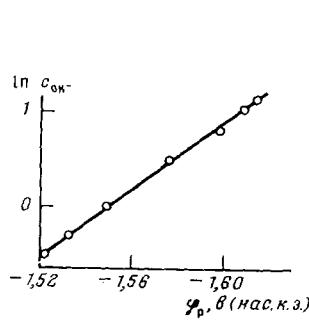


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость равновесного потенциала амальгамы Zn от концентрации OH⁻

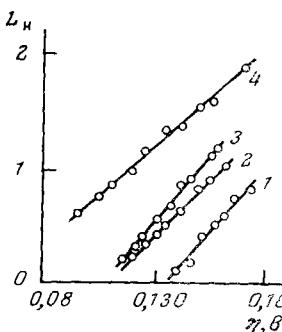
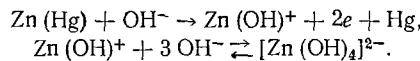


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость $L_u - \eta_{\text{Zn}(\text{Hg})}, \text{Zn}^{2+}$ при концентрациях амальгамы цинка: 1 — $6.1 \cdot 10^{-3}$; 2 — $1.3 \cdot 10^{-2}$; 3 — $3.6 \cdot 10^{-2}$; 4 — $5 \cdot 10^{-2} \text{ g-a/l}$

растворении амальгамы цинка⁷². Ионная сила поддерживалась равной трем добавлением раствора NaCl. Исследования гидроксильных комплексов цинка проводились в растворе состава $xM \text{KOH} + (3-x)M \text{NaCl}$. Для определения состава преобладающих в растворе комплексов изучалась зависимость равновесного потенциала от концентрации ионов OH⁻ при постоянстве концентрации цинка в растворе и амальгаме (рис. 7). Угол наклона графика этой зависимости $p RT/zF$ оказался равным 0,057, отсюда $p=4$ ($z=2$), что совпадает с данными Феттера⁸¹. Величины i_0 , z_R и βz определялись из графика зависимости η от L_u (рис. 8): $i_0^0 = (1.75 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$; $\beta z = 0.48 \pm 0.02$; $z_R = 0.89 \approx 1.0$. Здесь i_0^0 — стандартная плотность тока обмена. Используя (рис. 7) и соотношения (50),

определен p_2 — состав комплекса; p_2 оказался равным $0,96 \approx 1$. На основании полученных данных, реакция ионизации амальгамы цинка может быть представлена следующим образом:



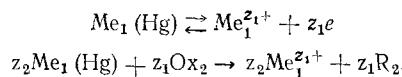
Полученные выводы находятся в хорошем согласии с литературными данными⁸¹.

Аналогичные исследования тартратных комплексов цинка показали, что в соответствии с литературными данными⁸² в растворе преобладающими являются комплексы $\text{Zn}(\text{tarl})$. Установлено, что $z_R = 1,0$; $\beta = -0,49 \pm 0,02$; $i_0^0 = (2,55 \pm 0,33) \cdot 10^{-2}$; $p_2 = 0,13$. На основании полученной величины p_0 можно заключить, что в процессе ионизации амальгамы в основном участвуют гидратированные ионы цинка.

Таким образом, приведенные результаты показывают, что метод амальгамной хронопотенциометрии можно применять для исследования комплексообразования.

5. Параллельные химические реакции в амальгамной хронопотенциометрии

При совместном присутствии в растворе нескольких электроактивных веществ, стандартные потенциалы которых заметно отличаются, возможно протекание параллельной химической реакции окисления амальгамы. Химическое окисление амальгамы в присутствии кислорода изучали в^{7, 83, 84}. Количественная трактовка этого явления для ртутного сферического электрода впервые дана в работе⁸⁵. Авторы исходили из следующего механизма:



где Ox_2 — окисленная форма реагента (это могут быть или ионы более электроположительного металла, чем металл Me_1 , или следы растворенного кислорода); R_2 — восстановленная форма реагента.

Электродная реакция предполагается обратимой. Если скорость химической реакции лимитируется диффузией Ox_2 , то выражение для концентрации можно получить, исходя из уравнения II закона Фика. В основу количественного рассмотрения влияния параллельной химической реакции на электродный процесс электрорасщорения амальгамы авторы⁸⁵ положили равенство:

$$i_0 = i + i_x,$$

где i_0 — общий ток, протекающий в цепи; i — ток электродной реакции; i_x — ток химического окисления амальгамы. Результаты исследования представлены в виде отношения переходных времен:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{45 D_{R_1} \tau_0}{45 D_{R_1} \tau_0 + i_0^2} - \frac{6 D_2^{1/2} z_2 c_2^0}{\pi^{1/2} z_1 r_0 c_{R_1}^0} \tau_0^{1/2} - \frac{3 z_2 D_2 c_2^0}{z_1 r_0^2 c_{R_1}^0} \tau_0, \quad (51)$$

где τ_0 — экспериментальное значение переходного времени; τ — значение переходного времени при отсутствии химической реакции; c_2^0 — начальная концентрация Ox_2 .

На рис. 9 приведены кривые, рассчитанные по уравнению (51), при следующих значениях величин: $r_0 = 0,043 \text{ см}$; $D_{R_1} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$; $D_2 = 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$; $z_1 = z_2$.

Из формулы (6) следует, что если $i \rightarrow 0$, то $\tau \rightarrow \infty$; однако практически, благодаря химическому окислению амальгамы, переходное время всегда конечно и равно τ_x ; оно может быть получено из уравнения (51) при условии $\tau_0/\tau = 0$ (или может быть найдено графически). Например, если $c_2^0/c_{R_1}^0 = 0,33$, то $\tau_x = 70$ сек, т. е. равно максимальному значению переходного времени при химическом окислении амальгамы. При условии $c_2^0/c_{R_1}^0 \leq 0,01$ ошибкой в определении переходного времени за счет химического окисления амальгамы, можно пренебречь.

В виде точек на рис. 9 представлены экспериментальные данные, полученные при изучении электроокисления амальгамы Zn в присутствии в растворе ионов Cd^{2+} . Точки на кривых 2—4 и 6 соответствуют

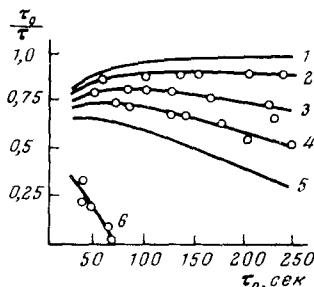


Рис. 9. Теоретически рассчитанные зависимости $\tau_0/\tau - \tau_0$ при следующих значениях $c_2^0/c_{R_1}^0$: 1—0; 2—0,043; 3—0,04; 4—0,067; 5—0,1; 6—0,33. Точками показаны экспериментальные данные. Условия опытов: фон 0,1M KCl, $c_{Zn^{2+}}^0 = 1,7 \cdot 10^{-5} M$, $c_{Cd^{2+}}^0 = 1,6 \cdot 10^{-5}$ (кривые 2—4); $c_{Cd^{2+}}^0 = 1,6 \cdot 10^{-4}$ (кривая 6).

различной продолжительности предэлектролиза (240, 80, 40 и 90 сек соответственно). Следует отметить хорошее совпадение экспериментальных и теоретических кривых.

Авторы⁸⁵ указали два способа уменьшения коррозии амальгам в присутствии различных примесей в растворе: 1) добавление поверхностно-активных веществ (что приводит к усложнению теоретической интерпретации результатов) и 2) дополнительный предэлектролиз в отсутствие перемешивания раствора. В этом случае создается «диффузионный барьер» для Ox_2 , в результате чего концентрация Ox_2 у поверхности электрода уменьшается. Такой же способ был применен в⁸⁶ при изучении многокомпонентной системы в хронопотенциометрических условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии, И. Л., 1957.
2. Б. Б. Дамаскин, Принципы современных методов электрохимических реакций, Изд-во МГУ, М., 1965.
3. С. Zbinden, Boll. Soc. Chim. Biol., 13, 35 (1931).
4. S. Buckenstein, T. Nagai, Anal. Chem., 33, 1201 (1961).
5. М. С. Захаров, В. И. Баканов, Теория и практика амальгамных процессов, Тезисы докл. на Всесоюзн. конф., Алма-Ата, 1966, стр. 29.
6. W. Kemula, J. W. Strojek, J. Electroanal. Chem., 12, 1 (1966).
7. H. A. Vincent, E. N. Wisc, Там же, 11, 54 (1966).
8. М. С. Захаров, В. В. Пнев, Теория и практика амальгамных процессов, Тезисы докл. на Всесоюзн. конф., Алма-Ата, 1966, стр. 32.
9. М. С. Захаров, В. В. Пнев, Изв. Томского политехн. ин-та, 164, 72 (1967).
10. Л. И. Басильева, Е. И. Виноградова, Заводск. лабор., 27, 1079 (1961).
11. W. T. de Vries, E. van Dalen, J. Electroanal. Chem., 8, 366 (1964).
12. Ю. В. Плесков, В. Ю. Филиновский, Вращающийся дисковый электрод, «Наука», М., 1972.
13. J. Coacal, C. Miron, R. V. Bucur, J. Electroanal. Chem., 9, 86 (1965).
14. В. И. Баканов, Кандид. диссерт., Томский государственный университет, Томск, 1968.
15. В. В. Пнев, Кандид. диссерт., Томский государственный университет, Томск, 1968.
16. М. С. Захаров, Докт. диссерт., Томский государственный университет, Томск, 1967.

17. М. С. Захаров, В. В. Пнев, В. И. Баканов, Электрохимия, 7, 611 (1971).
18. В. А. Иголинский, Н. М. Иголинская, Сб. Химия и химическая технология, Кемерово, 1969, стр. 55.
19. Z. Galus, J. Polarogr. Soc., 14, 59 (1968).
20. A. Baranski, Chem. Anal., 16, 989 (1971).
21. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, М., 1952.
22. В. В. Пнев, М. С. Захаров, Сб. Химия и химическая технология, № 13, Тюмень, 1972, стр. 57.
23. F. Bos, E. van Dalen, J. Electroanal. Chem., 17, 21 (1968).
24. М. С. Захаров, В. И. Баканов, Изв. Томского политехн. ин-та, 164, 92 (1967).
25. М. С. Захаров, В. В. Пнев, Там же, 174, 51 (1971).
26. М. С. Захаров, В. И. Баканов, Там же, 174, 44 (1971).
27. W. T. de Vries, J. Electroanal. Chem., 19, 41 (1968).
28. М. С. Захаров, В. В. Пнев, В. И. Баканов, Заводск. лабор., 36, 643, 1970.
29. В. И. Баканов, М. С. Захаров, Сб. Химия и химическая технология, № 13, Тюмень, 1972, стр. 12.
30. В. В. Пнев, М. С. Захаров, Там же, 1972, стр. 64.
31. В. И. Баканов, М. С. Захаров, В. А. Античева, Материалы 4-го Всесоюзн. Совещ. по полярографии, Алма-Ата, 1969, стр. 98.
32. В. И. Баканов, М. С. Захаров, Э. К. Зеленская, Рефераты докладов 5-го Всесоюзн. Совещ. по полярографии, Кишинев, 1972, стр. 141.
33. М. С. Захаров, В. А. Античева, В. И. Баканов, Сб. Химия и химическая технология, № 13, Тюмень, 1972, стр. 1.
34. Г. М. Будов, В. В. Йосев, ДАН, 129, 1321 (1959).
35. W. Cooke, Anal. Chem., 25, 215 (1953).
36. J. E. B. Randles, K. W. Somerton, Trans. Faraday Soc., 48, 951 (1952).
37. T. Kambara, T. Ischii, Rev. Polarogr., 9, 30 (1961).
38. W. Vietslich, P. Delahay, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1874 (1957).
39. М. С. Захаров, В. И. Баканов, Электрохимия техника. Научно-техн. сборник № 5, М., 1970, стр. 77.
40. А. Г. Стромберг, Заводск. лабор., 31, 1175 (1965).
41. А. Г. Стромберг, А. А. Каплин, Ж. аналит. химии, 20, 1043 (1965).
42. Э. В. Галинкер, Матер. Всесоюзн. конф. Успехи полярографии с накоплением, Томск, 1973, стр. 182.
43. А. Я. Маковецкий, Там же, 1973, стр. 220.
44. Г. П. Раннев, Сб. Автоматический контроль и управление при обогащении и гидрометаллургии цветных металлов, Ташкент, 1971, стр. 44.
45. T. Rabusin, G. Smiljanic, F. Jovic, J. Electroanal. Chem., 27, 397 (1970).
46. Н. И. Буренков, Л. С. Лишиц, Р. Ю. Бек, Изв. СО АН СССР, сер. химич. 1971, № 5, 145.
47. С. М. Рабинович, Ю. Е. Геренрот, ЖФХ, 47, 257 (1973).
48. J. Buffle, M. Pelleter, D. Monnier, J. Electroanal. Chem., 43, 185 (1973).
49. А. Н. Доронин, О. Т. Кабанова, Ж. аналит. химии, 24, 791 (1966).
50. А. Н. Доронин, О. Т. Кабанова, Электрохимия, 4, 1460 (1968).
51. M. Pelleter, J. Buffle, D. Monnier, Chimia, 25, 61 (1971).
52. Н. А. Багоцкая, ЖФХ, 27, 362 (1953).
53. J. Madi, Ber. Bunsen. Gesellsch. Phys. Chem., 68, 601 (1964).
54. T. Schain, J. Lewinson, Anal. Chem., 33, 187 (1961).
55. J. Heyrovsky, Principles of Polarography, Prague, 1965, p. 133. 1965, p. 133.
56. А. Б. Эрицлер, Г. А. Тедорадзе, Н. М. Левинсон, Э. М. Подгаецкий, Электрохимия, 7, 1083 (1971).
57. В. Ю. Филипповский, Э. М. Подгаецкий, Там же, 8, 1492 (1972).
58. K. W. Hack, M. L. Deanhardt, Anal. Chem., 45, 179 (1973).
59. H. B. Herman, H. N. Biont, J. Electroanal. Chem., 25, 165 (1970).
60. Н. М. Иголинская, В. А. Иголинский, Матер. Всесоюзн. конф. Успехи полярографии с накоплением, Томск, 1973, стр. 54.
61. Е. М. Скобец, В. Е. Косматый, А. И. Карнаухов, Укр. хим. журнал, 35, 1212 (1969).
62. Е. М. Скобец, В. Е. Косматый, А. И. Карнаухов, Там же, 36, 1103 (1970).
63. В. Е. Косматый, Автореферат канд. диссерт., Киев, Украинская сельскохоз. академия, 1972.
64. Е. М. Скобец, В. В. Гриневич, В. Е. Косматый, А. И. Карнаухов, Матер. Всесоюзн. конф. Успехи полярографии с накоплением, Томск, 1973, стр. 244.
65. В. А. Иголинский, Н. М. Иголинская, Электрохимия, 7, 1401 (1971).
66. C. R. Christensen, F. C. Anson, Analyt. Chem., 35, 205 (1963).
67. Л. Ф. Козин, Физико-химические основы амальгамной металлургии, «Наука», Алма-Ата, 1964.
68. М. С. Захаров, В. В. Пнев, Изв. Томского политехн. ин-та, 164, 79 (1967).

69. *В. В. Пнев, М. С. Захаров, Т. Г. Гурьева*, Сб. Химия и химическая технология, № 13, Тюмень, 1972, стр. 43.
70. *М. С. Захаров, В. И. Баканов*, Изв. Томского политехн. ин-та, 164, 86 (1967).
71. *В. И. Баканов, М. С. Захаров*, Сб. Химия и химическая технология, Тюмень, № 13, 1972, стр. 15.
72. *В. В. Пнев, М. С. Захаров*, Там же, № 13, 1972, стр. 18.
73. *М. С. Захаров, И. Б. Шеломенцова, Н. К. Иванов*, Там же, № 13, 1972, стр. 23.
74. *В. В. Пнев, Л. А. Московских, М. С. Захаров*, Там же, № 13, 1972, стр. 90.
75. *В. И. Кравцов*, Электродные процессы в растворах комплексов металлов, Изд-во ЛГУ, Л., 1969.
76. *D. de Vord, D. Hume*, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5321 (1951).
77. *А. К. Бабко*, Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах, Изд-во АН УССР, Киев, 1955.
78. *К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев*, Константы нестойкости комплексных соединений, «Наука», М., 1959.
79. *S. W. Rabidaew, I. F. Lamons*, J. Amer. Chem. Soc., 73, 2895 (1951).
80. *J. J. Lingane*, Chem. Rev., 29, 1 (1941).
81. *К. Феттер*, Электрохимическая кинетика, «Химия», М., 1967.
82. *H. Matsuda, I. Ayabe*, Z. Electrochem., 63, 1164 (1959).
83. *R. Neeb*, Z. Anal. Chem., 190, 98 (1962).
84. *W. Kemula*, Lecture presented at the International Congress of Polarography in Kyoto, London, Pergamon Press, 1967.
85. *A. Baransky, Z. Galus*, J. Electroanal. Chem., 30, 219 (1971).
86. *J. T. Bowman, A. J. Bard*, Anal. Letters, 1, 553 (1968).

Тюменский индустриальный
институт