

катодных плотностях тока, превышающих $0,5 \text{ А/см}^2$, наблюдается снижение выхода по току, обусловленное интенсификацией процесса взаимодействия свинца и хлора, а также обеднением прикатодного слоя расплава электромоторным компонентом — хлоридом свинца. Снижение выхода по току при малых плотностях тока удовлетворительно описывается уравнением Лоренца — Дроссбаха [3, 4].

Важной характеристикой работы электролизеров с биполярными электродами является величина межэлектродного расстояния и ее влияние на показатели процесса электролиза. Полученные экспериментальные данные показывают, что эта величина мало влияет на выход свинца по току (табл. 2). С увеличением межэлектродного расстояния возрастает лишь удельный расход электроэнергии на единицу массы выделившегося свинца. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что отношение R_I/R_{II} практически не изменяется с увеличением расстояния между электродами, а общее сопротивление электролизной ячейки возрастает.

Выполненные исследования показали, что электролиз с применением биполярного электрода достаточно эффективен для электролитического выделения свинца из хлоридных расплавов. Электролизеры с горизонтальным расположением электродов характеризуются более высокими значениями выходов по току и меньшим удельным расходом электроэнергии на единицу массы выделенного свинца.

1. *Bouchard J. M.* L'électrolyse du chlorure d'aluminium.— J. four elec. et ind. electrochim., 1979, N 10, p. 16—19.
2. *Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей* / Под ред. Н. К. Воскресенской.— М.: Изд-во АН СССР, 1961.— Т. 2. 585 с.
3. *Делимарский Ю. К., Марков Б. Ф.* Электрохимия расплавленных солей.— М.: Металлургиздат, 1960.— 326 с.
4. *Бегунов А. И., Скобеев И. К.* Катодный выход по току при электролизе расплавленных солей с горизонтально расположенными электродами.— Изв. вузов. Цв. металлургия, 1977, № 1, с. 76—81.

Ин-т общ. и неорг. химии АН УССР,
Киев

Поступила 08.06.84

УДК 541.135

ПРИМЕНЕНИЕ СЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕКТРОДА В ИНВЕРСИОННОЙ ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИИ

А. И. Карнаухов

В практике инверсионных электрохимических методов анализа широко используются различные варианты ртутных и графитовых электродов и практически не находят применения в качестве индикаторных электродов благородные металлы. Это связано с нерегулярностью микроскопической поверхности металлов, низким перенапряжением водорода, повышенной способностью к адсорбции компонентов раствора и, как следствие, с наличием больших остаточных токов. Указанные обстоятельства снижают чувствительность инверсионных вольт-амперометрических измерений и отрицательно сказываются на аналитических возможностях метода. Однако в инверсионном хронопотенциометрическом режиме с заданным сопротивлением недостатки металлических электродов не ощутимы, а высокая химическая и электрохимическая их устойчивость в различных средах, простота механического обновления поверхности определяют возможность их использования.

Применение инверсионных электрохимических методов в анализе может быть расширено за счет использования металлических электродов в области высоких температур, при определении металлов, не образующих амальгам, а также в исследовании биоактивных систем, не допускающих контакта с ртутью.

В данной работе исследована индикаторная функция серебряного электрода в инверсионном хронопотенциометрическом режиме с заданным сопротивлением. Выражение для переходного времени процесса электрорастворения металла с поверхности индифферентного электрода получено в работе [1]

$$\tau = \frac{zFsD_0C_0^0t_{эл}}{i\delta}, \quad (1)$$

где $t_{эл}$ — время электролиза; s — поверхность электрода; D_0 — коэффициент диффузии ионов; C_0^0 — концентрация ионов в растворе; F — число Фарадея; z — число электронов, участвующих в электрохимической реакции; δ — толщина диффузионного слоя; i — ток растворения.

По аналогии с [2] замена $i = \frac{\eta}{R' + r} = \frac{\eta}{R}$, где η — перенапряжение в данный момент времени; r — внутреннее сопротивление ячейки; R' — заданное сопротивление цепи; $R' \gg r$ приводит к выражению для переходного времени электрорастворения металла в хронопотенциометрическом режиме с заданным сопротивлением:

$$\tau = \frac{zFsD_0C_0^0t_{эл}R}{\eta\delta}. \quad (2)$$

Из выражения (2) следует прямо пропорциональная зависимость переходного времени от концентрации ионов металла в растворе, времени электролиза и заданного сопротивления. В это выражение не входят кинетические показатели, и на чувствительность ($d\tau/dc$) не оказывает влияние обратимость электродного процесса.

В работе использовали серебряный дисковый электрод с геометрической макроповерхностью $\sim 0,02$ см². В качестве вспомогательного электрода применяли насыщенный коломельный электрод. Электролиз выполняли в потенциостатическом режиме из перемешиваемых магнитной мешалкой растворов. Дифференциальные хронопотенциограммы регистрировали низкочастотным осциллографом С-1-19Б по ранее описанной методике [3]. Исследованы условия концентрирования и электроокисления железа, кобальта и никеля.

Оптимальные потенциалы электролитического концентрирования были выбраны на основании кривых переходное время — потенциал электролиза в области предельных токов и составляли для Fe (III) — 1,8 В на фоне 1 М КОН + 0,1 М H₂C₄H₄O₆, для Ni (II) и Co (II) — 1,3 В на фоне 2 М NH₄ОН. С учетом составов выбранных фонов металлы восстанавливали из комплексных ионов [Fe(C₄H₄O₆)_n]³⁻²ⁿ, [Co(NH₃)_n]²⁺ и [Ni(NH₃)_n]²⁺.

При стандартизованных условиях электрохимической инверсии получены прямо пропорциональные зависимости между величиной переходного времени и концентрацией ионов металлов в растворе, заданным сопротивлением и временем электролиза. Полученные экспериментальные данные находятся в хорошем соответствии с уравнением (2) и определяют аналитические возможности серебряного электрода. Различные наклоны прямых обусловлены разным значением $zD_0/\eta\delta$.

Серебряный электрод был использован при разработке методики определения подвижных форм железа в почвах из оксалатной буферной вытяжки Тамма [4]. К 5 г воздушно-сухой почвы в конической колбе прибавляли 100 мл реактива Тамма и смесь взбалтывали в течение 1 ч, а затем фильтровали через плотный фильтр. К 1 мл фильтрата прибавляли 10 мл фона — (1 М КОН + 0,1 М H₂C₄H₄O₆) и хронопотенциографировали в режиме: $E_{эл} = -1,8$ В, $R = 70$ кОм. Время электролиза не превышало 1 мин для различных почв. Электролиз проводили в перемешиваемых растворах. За 15 с до окончания электролиза прекращали перемешивание и хронопотенциограммы регистрировали в успокоенных растворах. Содержание железа в растворах устанавливали методом добавок. Статистическая обработка результатов показала, что

Определение подвижных форм железа в почвах (вытяжка Тамма)

Почва	τ_{X} , с	$\tau_{\text{X}+\text{Fe}}$, с	$\Delta\tau$, с	Содержание железа, г/кг почвы	
				Хронопотенциометрический метод	Атомно-абсорбционный метод
Чернозем мощный	3,8	5,2	1,4	2,230	2,140
Содовый корковый солонец	2,7	5,7	3,0	0,743	0,693
Темно-серая оподзоленная	2,9	5,1	2,2	1,041	1,078
Серая оподзоленная	2,6	4,0	1,4	1,367	1,278
Черноземно-луговая солончаковая	2,1	4,1	2,0	0,826	0,867
Дерново-подзолистая	2,4	4,2	1,8	1,101	1,038

коэффициент вариации в диапазоне 10^{-6} — 10^{-5} М не превышал 5,5 %. Параллельно железо определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Сатурн» (таблица).

По сравнению с традиционными колориметрическими приемами определение железа инверсионно-хронопотенциометрическим методом имеет преимущество благодаря простоте и экспрессности определений. Устранена необходимость дополнительных химических операций, связанных с окислением Fe (II) \rightarrow Fe (III), так как процесс электролитического концентрирования металла на электроде осуществляется в условиях гарантирующих восстановление Fe (II) и Fe (III). Методика применима для исследования окрашенных растворов.

1. Захаров М. С., Пнев В. В., Московских Л. А. Пленочная хронопотенциометрия с накоплением.— *Электрохимия*, 1971, 7, № 8, с. 1092—1095.
2. Пнев В. В., Карнаухов А. И. Теория вольт-амперометрии с заданным сопротивлением цепи.— *Укр. хим. журн.*, 1977, 43, № 5, с. 483—487.
3. Карнаухов А. И., Гриневич В. В., Скобец Е. М. Дифференциальный вариант инверсионной хронопотенциометрии с заданным сопротивлением в окислительной цепи.— Там же, 1973, 39, № 7, с. 718—723.
4. *Агрохимические методы исследования почв*.— М.: Наука, 1975.— 656 с.

Укр. с.-х. акад., Киев

Поступила 21.06.84

УДК 536.7

**ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ
ГИПОХЛОРИТА И ХЛОРАТА НАТРИЯ
В ДИАФРАГМЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ**

А. К. Горбачев, В. Н. Потапов, Е. Ф. Максимчук

Качество получаемой каустической соды диафрагменным методом электролиза в значительной мере определяется содержанием в ней хлората натрия. Опыт работы диафрагменных хлорных электролизеров с окисно-рутениевыми титановыми анодами показал, что при повышенной плотности тока наблюдается повышенное содержание хлората натрия в католите, а затем в жидкой каустической соде. Процесс образования хлората натрия исследован в основном в бездиафрагменных электролизерах при получении хлората натрия и калия в области pH 6—10 [1—8] и не изучен в условиях работы диафрагменного хлорного электролизера при более низких значениях pH анолита [9].

Чтобы определить пути снижения содержания кислородсодержащих соединений хлора в каустической соде, изучали процессы образования гипохлорита и хлората натрия в анолите хлорного диафрагменного электролизера. В хлорных диафрагменных электролизерах наряду с основными процессами протекают побочные, которые и приводят к за-