

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ВИСЯЩЕЙ РТУТНОЙ КАПЛИ НА ЕЕ АКТИВНУЮ ПОВЕРХНОСТЬ В МЕТОДЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ АПН

Ю. А. КАРБАИНОВ, А. Г. СТРОМБЕРГ

В связи с разработкой метода экстракционной АПН представляет большой интерес сравнение рабочей поверхности (эффективной) и вычисленной поверхности ртутной капли.

С одной стороны, можно предполагать, что часть поверхности ртутной капли, подвешенной на платиновом контакте определенного диаметра (впаянном в стеклянную трубочку), будет экранирована. С другой стороны, в методе экстракционной АПН, где изучается поведение элементов в неводных средах в присутствии различных комплексообразователей, в частности оксихинолина, дитизона, диэтилдитиокарбамата натрия и др., важно оценить роль последних как поверхностноактивных веществ.

Выяснение указанных причин дает возможность судить о том, с какой точностью в расчетах можно заменить ртутную каплю, подвешенную на платиновом контакте, идеальной сферой.

Влияние размера ртутной капли на ее активную поверхность изучено на примере меди в неводной среде: 1%-ный оксихинолин в хлороформе + 0,2 N NH_4NO_3 в метаноле; таллия и свинца — в неводной среде: $5 \cdot 10^{-3}$ %-ный дитизол в хлороформе + 0,2 N NH_4NO_3 в CH_3OH .

Определение эффективной поверхности проводилось снятием $i \sim \tau$ кривой на осциллографическом полярографе за такой промежуток времени, когда фронт диффузии отойдет на небольшое расстояние от поверхности ртутной капли и диффузию, таким образом, можно считать линейной. В таком случае для расчета эффективной поверхности можно использовать уравнение [1]:

$$i = zF \cdot S \cdot D_i^{1/2} \cdot C \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi \tau}}, \quad (1)$$

i — ток в амперах, значение которого в данный момент времени рассчитывается по τ кривой;

z — число электронов, участвующих в электродном процессе;

F — число Фарадея, 96500 кул.;

S — эффективная поверхность электрода;

D_i — коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{сек.}$;

C — концентрация ионов металла в растворе, моль/л. ;

τ — время, сек.

Если построить график в координатах $i \sim f(1/\tau^{1/2})$, то угловой коэффициент прямой в этих координатах, исходя из уравнения (1), будет равен:

$$\tau g_v = \frac{zF \cdot D_i^{1/2} \cdot C}{\pi^{1/2}} \cdot S.$$

Из этого выражения, зная D_i и определив значение τg_v графически, можно рассчитать эффективную поверхность S . Определение эффективной поверхности производилось на примере свинца и таллия для катодного процесса и на примере меди для катодного и анодного процессов. Накопление при снятии анодной $i \sim \tau$ кривой проводилось от венгерского полярографа ОН-101. Концентрация атомов металла в ртути рассчитывалась из площади под анодным зубцом по формуле

$$C_2 = \frac{q}{zF \cdot V_k},$$

где q — площадь под анодным зубцом, *кул*;

V_k — объем ртутной капли, *см*³.

При изучении катодных токов значения коэффициентов диффузии для Cu^{2+} принимались соответственно равными: $3,02 \cdot 10^{-6}$; $2,4 \cdot 10^{-6}$ и $5,45 \cdot 10^{-6}$ *см*²/*сек.*, при изучении анодных токов значение коэффициента диффузии меди в ртути принималось равным $0,93 \cdot 10^{-5}$ *см*²/*сек.* [2].

Методика эксперимента заключалась в следующем. Готовится один из вышеуказанных растворов фона. На осциллографическом полярографе снимается $i \sim \tau$ кривая фона при определенном значении потенциала (в нашем случае при изучении $\text{Cu}(2+)$ $\phi_{\text{бр}} = 0,7$, $\text{Pb}(2+)$ и $\text{Tl}(+)$ $\phi_{\text{бр.}} = -0,8$ вольт отн. ртути на дне. В фоновый раствор делается добавка стандартного раствора одного из изучаемых элементов точно известной концентрации и снимается $i \sim \tau$ кривая. Кривые фотографируются на пленку (мы использовали пленку чувствительностью 90 ед. по ГОСТу). Измерения на негативной пленке производились с помощью микроскопа МИР-2. При снятии анодной $i \sim \tau$ кривой ячейка переключалась на регистрирующий полярограф, производилось в течение определенного промежутка времени накопление при потенциале — 1,0 в (отн. ртути на дне). Затем снова переключалась на осциллографический полярограф и снималась анодная $i \sim \tau$ кривая при потенциале — 0,1 вольт. После чего накопление металла повторяется; снимается анодный зубец на регистрирующем полярографе и рассчитывается площадь под зубцом, из которой определяется концентрация металла в капле. Концентрация меди, свинца и кадмия в растворе была соответственно равной: $2 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-3}$ и $1,66 \cdot 10^{-3}$ *моль/л.* Для устранения влияния платиновой проволоочки (в нашем случае диаметр контакта был равен 0,15 *мм*) на условия диффузии внутри капли контакт шлифовался «заподлицо». Геометрическая поверхность ртутной капли вычислялась двумя способами. По первому способу за геометрическую поверхность ртутной капли принималась поверхность шара известного объема, исходя из формул:

$$V = \frac{m}{d},$$

$$S = 4\pi \cdot r^2, \quad (5)$$

m — вес ртутной капельки в *граммах*;

d — плотность ртути в *г/см*³.

По второму способу поверхность рассчитывалась по формуле шарового сегмента:

$$S = \pi/4 (c^2 + 4h^2), \quad (6)$$

где c — основание капли (диаметр контакта);

h — высота сегмента.

Высоту находили следующим образом [3]: по формуле

$$V = \frac{q}{13,6}, \quad (7)$$

где q — количество ртути в граммах, выделившейся на контакте за время τ ; рассчитывается объем капли в см^3 . Здесь величина q определяется по формуле

$$q = \alpha \cdot I \cdot \tau,$$

где I — ток электролиза, ампер; τ — время электролиза, сек; α — электрохимический эквивалент (для Hg_2^{2+} $\alpha = 2,079 \text{ мг/а-сек.}$ (4). После этого, определив объем капли и зная основание сегмента c , по формуле

$$V = \pi h \left(\frac{c^2}{8} + \frac{h^2}{6} \right) \quad (9)$$

Таблица 1

Элемент	$V \cdot 10^{(1)}, \text{см}^3$	$S \cdot 10^{(2)}, \text{см}^2$	$S \cdot 10^{(3)}, \text{см}^2$	$S_k \cdot 10^{(4)}, \text{см}^2$	$S_a \cdot 10^{(5)}, \text{см}^2$	S_k/S
Cu (2+)	0,180	0,294	0,360	0,288	0,284	0,80
	0,710	0,730	0,770	0,640	0,640	0,83
	1,380	1,140	1,230	0,935	0,936	0,76
	2,160	1,530	1,620	1,470	1,457	0,91
	3,00	1,910	1,970	1,690	1,680	0,86
	3,580	2,140	2,230	1,830	1,830	0,82
	4,530	2,520	2,600	2,280	2,280	0,88
	6,160	3,080	3,100	2,800	2,795	0,90
Pb (2+)	0,180	0,294	0,360	0,314	—	0,87
	0,710	0,730	0,770	0,700		0,91
	1,380	1,140	1,230	0,985		0,80
	2,160	1,530	1,620	1,360		0,84
	3,00	1,910	1,970	1,620		0,82
	3,580	2,140	2,230	2,010		0,90
	4,530	2,520	2,600	2,210		0,85
	6,160	3,080	3,100	2,580		0,83
Tl (+)	0,180	0,294	0,360	0,431	—	1,2
	0,710	0,730	0,770	0,785		1,02
	1,380	1,140	1,230	1,226		0,998
	2,160	1,530	1,620	1,770		1,10
	3,00	1,910	1,970	1,905		0,97
	3,580	2,140	2,230	2,200		0,99
	4,530	2,520	2,600	2,840		1,08
	6,160	3,080	3,100	3,100		1,00

1) объем ртутной капли; 2) поверхность по формуле (5); 3) поверхность по формуле (9); 4) катодная активная S_k поверхность; 5) анодная активная поверхность, S_a .

путем подбора находится значение h и рассчитывается поверхность ртутной капли по формуле (6). Данные по изучению эффективной поверхности ртутной капли в зависимости от разных значений ее радиусов для меди, свинца и таллия на различных фонах сведены в табл. 1.

Каждое значение, приведенное в этой таблице, является средним из двух-трех измерений.

Из таблицы видно, что отношение активной поверхности ртутной капли к действительной в случае таллия близко к единице, в случае же меди и свинца это отношение в среднем составляет 0,85—0,87. Разницу в отношениях активной поверхности, вычисленной из временной зависимости анодного и катодного тока в случае меди и катодного тока в случае таллия и свинца к сферической поверхности ртутной капли, полученную в наших опытах (0,85—0,87 и 1,00), можно объяснить, по-видимому, тем, что доля активной поверхности ртутной капли при прочих постоянных условиях зависит от природы металла, его устойчивости к действию поверхностно-активных веществ.

Выводы

1. Изучено влияние размера висящей ртутной капли на ее активную поверхность в методе экстракционной АПН на примере $\text{Cu} (2+)$ в системе 1%-ный оксихинолин в $\text{CHCl}_3 + 0,2\text{N NH}_4\text{NO}_3$ в $\text{CH}_3\text{OH} (1:1)$ и на примере $\text{Pb} (2+)$ и $\text{Tl} (+)$ в системе $5 \cdot 10^{-3}$ %-ный дитизон в $\text{CHCl}_3 + 0,2\text{N NH}_4\text{NO}_3$ в $\text{CH}_3\text{OH} (1:1)$.

2. Показано, что доля активной поверхности висящей ртутной капли в изученных условиях в случае $\text{Cu} (2+)$ и $\text{Pb} (2+)$ составляет 85—87%, а в случае $\text{Tl} (1+)$ — 100% и зависит от природы металла, его устойчивости к действию поверхностно-активных веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Делахей. Новые приборы и методы в электрохимии, ИЛ., М., 1957.
 2. Э. А. Захарова. Кандидатская диссертация, Томск, 1965.
 3. А. Г. Стромберг, В. З. Башкатов. Известия Томск. политехн. ин-та (в печати).
 4. Краткий справочник химика, АН УССР, 1962.
-