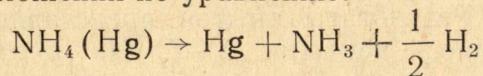


ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТА АМАЛЬГАМЫ АММОНИЯ ОТ  
ПРИРОДЫ АНИОНА И ПРИСУТСТВИЯ НЕКОТОРЫХ КАТИОНОВ

А. В. КОНЬКОВА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Эффект амальгамы аммония (ЭАА) в амальгамной полярографии с накоплением (АПН) является одним из перспективных приемов повышения чувствительности определения некоторых элементов. Сущность ЭАА состоит в том, что при электролизе растворов, содержащих ион аммония, на стационарной ртутной капле при достаточно отрицательном потенциале образуется неустойчивая амальгама аммония, которая при разложении по уравнению:



превращает каплю ртути в каплю пены амальгамы аммония. При этом поверхность электрода увеличивается в 10—20 раз, вследствие чего увеличивается скорость накопления в ртути определяемого элемента, ионы которого разряжаются на электроде одновременно с ионами аммония в процессе предварительного электролиза. При снятии анодной полярограммы объем капли уменьшается до первоначального размера, как только потенциал катода станет положительнее равновесного потенциала аммония (из-за разложения амальгамы аммония). Таким образом, в опыте с ЭАА концентрация определяемого элемента в ртутной капле и высота его анодного пика увеличиваются в 10—20 раз по сравнению с опытом без ЭАА при прочих равных условиях опыта. Предыдущие исследования по ЭАА в неводных и водных растворах изложены в работах [1—4].

Водные растворы солей аммония в смеси с гидроокисью аммония, или без нее, являются наиболее распространенными фонами как в классической полярографии, так и в методе АПН. Природа фона, как известно, может оказывать существенное влияние на электрохимиче-

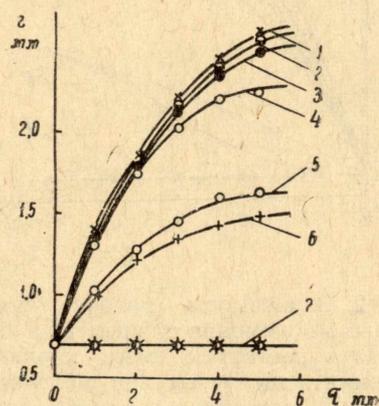
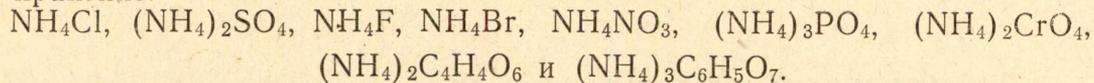


Рис. 1. Зависимость радиуса капли амальгамы аммония от времени электролиза в 1 N растворах солей аммония с различными анионами. Условия опыта: объем раствора 10 мл; наложенное напряжение 4 вольта; температура 16°C; pH — 5—6. 1 —  $\text{NH}_4\text{F}$ ; 2 —  $\text{NH}_4\text{Br}$ ; 3 —  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 4 —  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; 5 —  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ; 6 —  $\text{NH}_4$  тартрат и  $\text{NH}_4$  — цитрат; 7 —  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ .

ские процессы восстановления ионов и окисления металлов. Это влияние связано с влиянием специфической адсорбции ионов фона, строения двойного слоя и комплексообразования на скорости электродных процессов.

Целью работы является исследование влияния природы аниона фона и присутствия некоторых катионов на кинетику роста капли пены амальгамы аммония и предельный радиус этой капли.

В качестве исследуемых растворов были взяты растворы солей аммония, которые наиболее часто употребляются в полярнографической практике:



Опыты проводились в электролитической ячейке из оптического стекла с плоскопараллельными стенками. Ячейка закрывалась крышкой из фторопласта с отверстиями для рабочего электрода, электролитического ключа и трубки для пропускания азота через электролит.

Катодом служила ртутная капля на платиново-серебряном контакте, анодом — насыщенный каломельный электрод. Условия проведения опытов даны в подписях к рисункам.

Увеличение радиуса капли амальгамы аммония во время электролиза регистрировалось с помощью микроскопа МИН-2 (x37, цена 1 деления 0,05 мм).

Результаты опытов представлены на рис. 1 кривыми 1—7. Из рис. 1 можно видеть, что кинетика роста капли амальгамы аммония и ее предельный радиус в значительной степени зависят от природы аниона аммонийной соли, причем в этой зависимости имеется определенная закономерность.

По своему влиянию на кинетику роста капли амальгамы аммония и ее предельный радиус все исследованные анионы можно разделить на три группы:

1)  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  — анионы, способные к окислению на аноде;

2)  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$  — анионы, не дающие ни анодных, ни катодных волн;

3)  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  — анионы, которые

Рис. 2. Зависимость радиуса капли амальгамы аммония от времени электролиза в растворах смеси хлоридов аммония и щелочных или щелочноземельных металлов в соотношении 9 : 1. Условия опыта: объем раствора 10 мл; напряжение 4 вольта, pH 5—6, температура 24°C. 1 —  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 2 —  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$ ; 3 —  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KCl}$ ; 4 —  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{LiCl}$ ; 5 —  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{SrCl}_2$ ; 6 —  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{BaCl}_2$ ; 7 —  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CaCl}_2$ .

являются сильными окислителями и способны к восстановлению на катоде.

Первая группа почти не влияет на эффект амальгамы аммония, вторая группа заметно влияет на ЭАА и третья группа полностью подавляет ЭАА.

Подавление ЭАА в присутствии сильных окислителей (ионы  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) следует, очевидно, объяснить тем, что разрядившийся радикал  $\text{NH}_4^0$ , являющийся сильным восстановителем<sup>1)</sup>, реагирует с этими

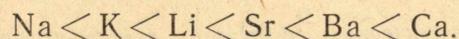
<sup>1)</sup> Восстановительные свойства радикала аммония обусловлены тем, что он является донором атомарного водорода.

окислителями с образованием продуктов восстановления ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ), аммиака и воды.

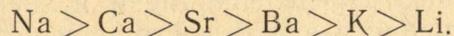
Заметное влияние кислородных анионов второй группы на ЭАА также, по-видимому, следует объяснить их окисляющим действием.

Зависимость ЭАА от присутствия катионов изучалась на примере некоторых щелочных и щелочноземельных металлов. В качестве исследуемых катионов были взяты:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Ca}^+$ . Кинетика роста капли изучалась в растворах следующего состава:  $0,9\text{N NH}_4\text{Cl} + 0,1\text{N MeCl}_n$ . Результаты опытов представлены на рис. 2. На этом рисунке кривая 1 характеризует кинетику роста капли в чистом растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $0,9\text{N}$ ), а кривые 2—7 — кинетику роста капли в растворах состава  $\text{C}_{\text{NH}_4^+} = 9\text{N}$ ;  $\text{C}_{\text{Me}^{n+}} = 1\text{N}$ . Из рис. 2 видно, что присутствие катионов замедляет скорость роста капли, а в присутствии иона кальция капля совсем не растет.

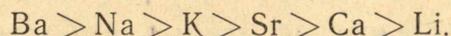
По степени влияния на кинетику роста капли исследуемые катионы можно расположить в следующий ряд:



Для стандартных потенциалов этих металлов имеем ряд:



И для потенциалов полуволн имеем ряд:



Отсутствие параллелизма в этих трех рядах указывает на то, что влияние катионов нельзя отнести за счет их совместного разряда с ионами аммония. Возможно, зависимость ЭАА от присутствия катионов следует объяснить влиянием природы амальгамы металла на каталитическую скорость разложения радикала аммония на аммиак и водород (на поверхности электрода или внутри амальгамы).

### Выводы

1. Исследована зависимость кинетики роста капли амальгамы аммония и ее предельного радиуса от природы аниона соли аммония и присутствия в растворе соли аммония ионов щелочных и щелочноземельных металлов.

2. Показано, что природа аниона аммонийной соли и присутствие в растворе катионов щелочных, и особенно щелочноземельных, металлов оказывает существенное влияние на кинетику роста капли и ее предельный радиус.

3. Показано, что для получения ЭАА в водных растворах нельзя использовать в качестве фона аммонийные соли, анионы которых являются сильными окислителями.

4. Показано, что, несмотря на отрицательное влияние катионов щелочных и щелочноземельных металлов на кинетику роста капли амальгамы аммония и ее предельный радиус, применение ЭАА для повышения чувствительности определения элементов в растворах смеси солей аммония и этих металлов (кроме кальция) возможно.

Выражаю глубокую благодарность профессору А. Г. Стромбергу за ценные указания при выполнении работы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. ЖАХ, 20, 769, 1965.
2. А. Г. Стромберг, А. В. Конькова. Ж. Электрохимия (в печати).
3. А. В. Конькова, А. Г. Стромберг. Изв. ТПИ, т. 164, 147, 1967.
4. А. В. Конькова. ЖАХ, т. 23, вып. 3, 451, 1968.