

ЗАВИСИМОСТЬ КИНЕТИКИ РОСТА КАПЛИ АМАЛЬГАМЫ
АММОНИЯ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ АММОНИЯ
В РАСТВОРЕ

А. В. КОНЬКОВА

Концентрация ионов аммония в растворе ($C_{\text{NH}_4^+}$) является одним из факторов, оказывающих на эффект амальгамы аммония (ЭАА)¹⁾ наиболее сильное влияние, так как от величины $C_{\text{NH}_4^+}$ зависит кинетика роста капли амальгамы аммония, т. е. средняя рабочая поверхность, а, следовательно, и высота пика определяемой примеси.

Общее количество разрядившихся ионов аммония за данное время τ пропорционально концентрации (точнее активности) ионов аммония в растворе:

$$M = K_A \cdot f \cdot C_{\text{NH}_4^+}, \quad (1)$$

где M — общее количество разрядившихся ионов аммония за время τ электролиза;

K_A — коэффициент пропорциональности;

f и $C_{\text{NH}_4^+}$ — коэффициент активности и концентрация ионов аммония.

Учитывая, что в образовании амальгамы аммония участвует только часть $m = \alpha M$ от общего количества M разрядившихся радикалов аммония и выражая m через радиус капли амальгамы аммония, получим

$$m = \frac{4\pi P}{3 \cdot 1,5 RT} (r^3 - r_0^3), \quad (2)$$

где P — давление газа в пузырьке газа, атм;

T — температура в градусах Кельвина;

R — универсальная газовая постоянная;

r и r_0 — радиус капли амальгамы соответственно в момент времени электролиза τ и $\tau = 0$.

И далее:

$$\frac{\rho \frac{4}{3} \pi (r^3 - r_0^3)}{1,5 RT} = K_A \alpha \cdot f \cdot C_{\text{NH}_4^+}. \quad (5)$$

(α — доля радикалов аммония, участвующих в образовании амальгамы аммония, от общего числа разрядившихся радикалов). Выразим из уравнения (3) величину r^3 .

$$r^3 = r_0^3 + A_C f \cdot C_{\text{NH}_4^+}, \quad (4)$$

¹⁾ Сущность ЭАА изложена в предыдущих работах [1—3].

где

$$A_c = \frac{3K_A \alpha 1,5 RT}{4\pi P} \quad (5)$$

является величиной, не зависящей от $C_{\text{NH}_4^+}$, но зависящей от времени электролиза. Зависимость A_c от времени электролиза обусловлена изменением во времени величины K_A которая из (1) равна

$$K_A = \frac{M}{f \cdot C_{\text{NH}_4^+}},$$

где M — функция времени: $M = K_\tau \cdot \tau$ (K — коэффициент пропорциональности). Соответственно величину A_c можно записать как

$$A_c = a' \tau, \quad (6)$$

где

$$a' = \frac{3 \cdot 1,5 RT \alpha K_\tau}{4\pi P a_{\text{NH}_4^+}}. \quad (7)$$

Графическое выражение уравнения (4) должно представлять собой в координатах r^3 $a_{\text{NH}_4^+}$ ряд прямых, выходящих из точки на оси ординат, соответствующей значению r_0^3 . По углу наклона такой прямой можно определить величину A_c для данного момента времени электролиза. Экспериментальная зависимость A_c от τ должна представлять собой прямую, проходящую через начало координат.

Для экспериментальной проверки выражений (4) и (6) проведены опыты, результаты которых представлены в табл. 1. Описание установки и методики проведения опытов приведены в работе [3]. Электролизу подвергались буферные смеси $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ с наибольшей буферной емкостью ($\text{pH} = 9$) при постоянном значении pH и различных значениях $C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$. Общие условия опытов: объем раствора 10 мл; напряжение, наложенное на ячейку, 4 вольта; температура 20°C.

Таблица 1

Радиус капли амальгамы аммония через 1, 2, 3 и 4 мин. электролиза в растворах NH_4Cl различной концентрации

$C_{\text{NH}_4^+}$ г-ион/л	f	$a_{\text{NH}_4^+}$	r_1^3 мм	r_1^3 мм ³	r_2 мм	r_2^3 мм ³	r_3 мм	r_3^3 мм ³	r_4 мм	r_4^3 мм ³
0,01	0,88	0,010	0,74	0,40	0,76	0,44	0,78	0,47	0,82	0,55
0,05	0,79	0,040	0,82	0,55	0,91	0,75	1,00	1,00	1,08	1,26
0,10	0,74	0,074	0,88	0,68	1,04	1,12	1,16	1,56	1,28	2,10
0,20	0,67	0,134	1,00	1,00	1,24	1,91	1,42	2,86	1,60	4,10
0,50	0,58	0,290	1,18	1,33	1,40	2,74	1,66	4,56	1,88	6,65

Если по данным табл. 1 построить график в координатах r^3 , $a_{\text{NH}_4^+}$ то можно видеть, что зависимость r^3 , $a_{\text{NH}_4^+}$ в разбавленных растворах действительно представляет собой прямые, выходящие из одной точки на оси ординат, которая совпадает с опытным значением куба начального радиуса капли ртути $r_0^3 = 0,36 \text{ мм}^3$. В концентрированных растворах наблюдается отклонение от полученной зависимости. Это объясняется тем, что опыты по влиянию концентрации иона аммония в растворе на кинетику роста капли амальгамы аммония проводились при постоянстве внешнего напряжения, а не при постоянстве потенциала катода²⁾.

²⁾ Потенциал катода зависит от $C_{\text{NH}_4^+}$ и в концентрированных растворах изменяется во времени сильнее, чем в разбавленных.

Из табл. 1 видно также, что с увеличением концентрации ионов аммония в растворе скорость роста капли амальгамы аммония увеличивается, что еще раз подтверждает выводы, сделанные нами ранее в работе [3].

В табл. 2 приведены данные по зависимости A_c от времени электролиза. Величины A_c определены как углы наклона прямых на графике $r^3, a_{\text{NH}_4^+}$, построенном по данным табл. 1. Результаты, приведенные в табл. 2, подтверждают справедливость уравнения (6).

Таблица 2

Значения величины A_c в различные моменты времени электролиза

A_c	5	11	16	23
$\tau_{\text{мин}}$	1	2	3	4

Согласие, наблюдающееся между теоретическими выражениями (4) и (6) и экспериментальными данными, может, по-видимому, свидетельствовать о справедливости полученных выражений и дает возможность путем изменения концентрации ионов аммония в растворе в определенной степени управлять процессом эффекта амальгамы аммония.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. ЖАХ 20, 769, 1965.
2. А. В. Конькова. ЖАХ 23, вып. 3, 451, 1968.
3. А. В. Конькова, А. Г. Стромберг. Изв. ТПИ, 164, 147, 1967.