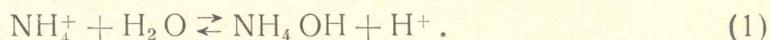


ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТА АМАЛЬГАМЫ АММОНИЯ ОТ рН РАСТВОРА

А. В. КОНЬКОВА

Применяя эффект амальгамы аммония (ЭАА) в целях повышения чувствительности аналитического определения микропримесей методом амальгамной полярографии с накоплением, необходимо знать, какие факторы влияют на ЭАА. Целью настоящей работы явилось исследование по влиянию на ЭАА рН раствора.

Эффект амальгамы аммония возможен при наличии в растворе какой-либо соли аммония (или его гидроокиси), поэтому необходимо учитывать как диссоциацию, так и гидролиз солей аммония. Как известно, в водных растворах солей аммония существует равновесие



При электролизе такого раствора в условиях образования амальгамы аммония на ртутном катоде восстанавливаются оба вида ионов — ион аммония и ион водорода. При этом водород в виде газа удаляется в атмосферу, так как он практически нерастворим в ртути [1, 2] и очень мало растворим в воде [3]. Аммоний же в виде радикала частично проникает в ртуть с образованием амальгамы, частично взаимодействует с водой с образованием NH_4OH и водорода. В свою очередь NH_4OH диссоциирует с образованием иона NH_4^+ . Таким образом, аммоний (точнее его большая часть) как бы совершает в растворе круговой процесс, тогда как водород из раствора постоянно удаляется. В связи с этим равновесие по уравнению (1) должно быть сдвинуто вправо, в сторону образования NH_4OH . Оба рассмотренных процесса (уменьшение концентрации водородных ионов в растворе и увеличение концентрации основания) вызывают увеличение щелочности раствора.

Рассмотрим равновесие (1) в 0,1 н. растворе NH_4Cl с учетом гидролиза соли и диссоциации основания. Степень гидролиза в 0,1 н. растворе NH_4Cl при 25°C составляет 0,01 % [4], т. е. гидролиз в растворе данной концентрации настолько незначителен, что его практически можно не учитывать. Как известно, концентрация соли аммония ($C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$) и гидроокиси аммония ($C_{\text{NH}_4\text{OH}}$) связаны с величиной рН раствора и константой диссоциации ($K_{\text{NH}_4\text{OH}}$) следующим соотношением:

$$\lg C_{\text{NH}_4\text{OH}} = \lg C_{\text{NH}_4\text{Cl}} + \text{pH} - 14 - \lg K_{\text{NH}_4\text{OH}} \quad (2)$$

Согласно этому уравнению величина $C_{\text{NH}_4\text{OH}}$ в 0,1 н. растворе NH_4Cl при $\text{pH} = 5$ равна $5,6 \cdot 10^{-6}$ г-моль/л., т. е. очень мала по сравнению с $C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$. Такая смесь буферными свойствами, разумеется, не

обладает. Однако в процессе электролиза, как было показано выше, разница между концентрацией ионов аммония и концентрацией молекул его гидроокиси в одном и том же растворе уменьшается. В связи с этим буферная емкость аммиачной смеси должна расти и при достаточно длительном электролизе стать достаточной для поддержания постоянства рН.

Ввиду сравнительно малых объемов раствора, в которых проводилось изучение ЭАА (10—15 мл), а также ввиду энергичного перемешивания раствора струей газообразного азота, можно, по-видимому, говорить об изменении рН не только в прикатодном слое, но и во всем объеме раствора.

Нами были проведены опыты по изучению изменения рН во время электролиза растворов $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ с различным начальным значением рН. Величина рН раствора измерялась через определенные промежутки времени электролиза (после дополнительного перемешивания раствора) с помощью стеклянного и каломельного электродов на рН-метре ЛП-58. Результаты этих опытов представлены на рис. 1 и свидетельствуют о правильности изложенных соображений. Как и следовало ожидать, в менее кислом растворе (кривая 1) постоянство рН достигается за меньшее время электролиза, более кислому раствору (кривая 2) времени для этого требуется больше.

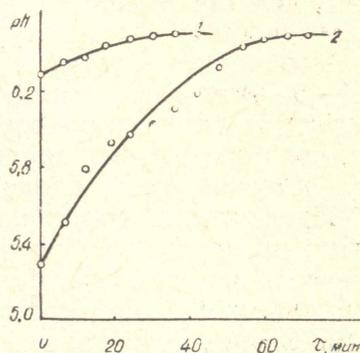


Рис. 1. Зависимость рН раствора $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ от времени электролиза в условиях ЭАА.

Таблица 1

Радиус капли амальгамы аммония в различные моменты времени электролиза при разных рН раствора. Условия опыта:

$$C_{\text{NH}_4^+} = 0,1 \text{ н.}; V = 10 \text{ мл.}; t = 19^\circ \text{C}; \varphi_{\text{к}} = -1,99 \text{ в}$$

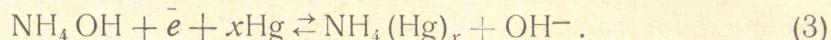
τ мин	r мм						
	pH = 6	pH = 7	pH = 8	pH = 9	pH = 10	pH = 10,5	4н. NH_4OH
0	0,675	0,675	0,675	0,675	0,675	0,675	0,675
1	0,900	0,900	0,925	0,925	0,900	0,900	0,750
2	1,175	1,225	1,200	1,175	1,175	0,175	0,850
3	1,375	1,375	1,400	1,375	1,425	1,400	0,925
4	1,600	1,625	1,625	1,650	1,600	1,600	1,025
5	1,750	1,750	1,800	1,800	1,750	1,800	1,100

На эффект амальгамы аммония большое влияние оказывает концентрация ионов аммония в растворе ($C_{\text{NH}_4^+}$), поэтому в наших экспериментах зависимость ЭАА от рН (в интервале от 6 до 10,5) изучалась при строгом постоянстве $C_{\text{NH}_4^+}$. Для этого исследуемые растворы готовились согласно расчетам по формуле (2). Результаты опытов¹⁾ по влиянию рН на кинетику роста капли амальгамы аммония приведены в табл. 1.

Из сравнения опытных данных легко видеть, что при постоянстве концентрации иона аммония в растворе (и прочих условий опыта)

¹⁾ Опытная установка и методика работы описаны в работах [5, 6].

кинетика роста капли практически не зависит от pH. Для сравнения в табл. 1 приведены также данные, характеризующие кинетику роста капли в концентрированном растворе NH_4OH (4 н.). При этом образование амальгамы аммония идет по следующему уравнению:



Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при восстановлении иона NH_4^+ амальгама аммония образуется легче, чем при восстановлении молекулы NH_4OH . Это положение хорошо согласуется с литературными данными [7].

Необходимо отметить, что в достаточно кислых растворах, при $\text{pH} < 4-5$ амальгама аммония не образуется. Этот интересный факт отмечается также в работах [8] и [9]. Объясняется это, по-видимому, тем, что в кислых растворах на ртутном катоде восстанавливаются преимущественно ионы водорода, а не аммония.

Проведенные нами исследования позволяют сделать следующий вывод: при практическом использовании ЭАА для повышения чувствительности аналитического определения элементов методом АПН величина pH раствора будет оказывать влияние на высоту анодного пика лишь в том случае, если данный элемент подвержен гидролизу. На кинетику роста капли амальгамы аммония и ее предельный радиус pH не влияет.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Вол. Строение и свойства двойных металлических систем. Физматгиз, т. 1, 1960; т. 2, 1962.
2. М. Ш. Хашхожев. «Металлург», № 12, стр. 19, 1939.
3. Краткий справочник химика. Стр. 34, 1954.
4. Б. В. Некрасов. Курс общей химии. Стр. 191, 1962.
5. А. В. Конькова, А. Г. Стромберг. Изв. ТПИ, 164, 147, 1968.
6. А. В. Конькова. ЖАХ, том 23, вып. 3, 451, 1968.
7. C. I. Numan, J. L. Ragle, F. P. Linde. Anal. Chem., 32, 352, 1960.