

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ КАПЛИ ПЕНЫ АМАЛЬГАМЫ АММОНИЯ

А. В. КОНЬКОВА

До настоящего времени (в частности, в работе [1]) увеличение анодного пика примеси за счет ЭАА объяснялось увеличением эффективной константы электролиза

$$K_{\text{эф}} = K_3 \frac{S_2}{S_1}, \quad (1)$$

где K_3 — действительная константа электролиза, характеризующая условия перемешивания;

S_2 и S_1 — соответственно поверхности электрода в стадии накопления определяемой примеси и в стадии ее анодного растворения.

Никаких способов экспериментальной оценки поверхности капли пены амальгамы аммония (S_2) предложено не было. Между тем такая оценка представляет немалый интерес.

В настоящей работе предлагается способ экспериментальной оценки средней рабочей поверхности капли пены амальгамы аммония на основе известного выражения для тока электролиза в перемешиваемом растворе:

$$i_3 = K_3 C_{\text{и}} \bar{S}, \quad (2)$$

где i_3 — часть общего тока электролиза в условиях ЭАА, обусловленная ионами определяемой примеси;

\bar{S} — средняя во времени рабочая поверхность капли пены амальгамы аммония¹⁾, на которой ведется накопление примеси;

$C_{\text{и}}$ — концентрация примеси в растворе.

Из уравнения (2) следует, что для определения средней поверхности необходимо из опыта найти величины i_3 и K_3 . Значение тока электролиза определяемого элемента при наличии ЭАА легко определяется из площади под анодным пиком:

$$i_3 = \frac{Q}{\tau}, \quad (3)$$

где Q — площадь под анодным пиком, выраженная в кулонах;

τ — время электролиза, сек.

¹⁾ При наличии ЭАА накопление примеси в различные моменты времени электролиза ведется на различной поверхности электрода. Это вызывает необходимость ввести термин «средняя поверхность».

Величину константы электролиза, не зная \bar{S} , непосредственно из опыта определить нельзя, однако ее можно оценить другим способом. При одинаковых условиях опыта константа электролиза при наличии ЭАА (K_3) может отличаться от константы электролиза без ЭАА (K'_3) за счет дополнительного перемешивания приэлектродного слоя раствора выделяющимися пузырьками газа. Для оценки этого различия необходимо получить анодные пики какого-либо элемента на одной и той же поверхности S_0 (при прочих равных условиях) при выделении и при отсутствии выделения газовых пузырьков с поверхности электрода. Отличие этих пиков будет характеризовать разницу констант электролиза:

$$\frac{I}{I'} = \frac{K_3}{K'_3}.$$

Такие пики можно получить, например, в растворе KCl при потенциалах электролиза, равных потенциалам в опытах с ЭАА и без ЭАА. При этом дополнительное перемешивание приэлектродного слоя раствора KCl происходит за счет выделения газообразного водорода.

Разумеется, такое определение вносит некоторую погрешность в оценку величины K_3 (так как количество водорода, выделяющееся при электролизе KCl и NH_4Cl может быть различным), однако эта погрешность сравнительно невелика, потому что изменение K_3 из-за выделения пузырьков не может быть большим.

Опыты показали, что величина K_3/K'_3 равна приблизительно 1,3 (пики свинца в 0,1 н. KCl при напряжении 4,0 и 1,0 вольта оказались равными: $I = 5,8 \cdot 10^{-8}$ а и $I' = 4,5 \cdot 10^{-8}$ а).

Таким образом, средняя поверхность вспененной капли амальгамы аммония может быть найдена из выражения

$$\bar{S} = \frac{Q}{1,3 K'_3 \tau C_{\text{и}}} \quad (4)$$

Экспериментальное определение величин K_3 и S проводилось нами при следующих условиях опыта: объем раствора $V = 5$ мл; концентрация ионов аммония в растворе $C_{\text{NH}_4^+} = 10^{-4}$ г-ион/см³; pH = 5,6; $T = 290^\circ \text{K}$; начальный радиус капли $r_0 = 0,055$ см; без ЭАА напряжение, наложенное на ячейку, $E = 1,0$ в и время электролиза $\tau = 30$ мин; с ЭАА — $E = 4,0$ в и $\tau = 5$ мин. В качестве определяемого элемента был взят свинец в концентрации $1,4 \cdot 10^{-9}$ М, анодные пики получены на чувствительности полярографа $4 \cdot 10^{-9}$ а/мм.

В этих условиях пик свинца, полученный без ЭАА, имел высоту $H' = 13$ мм; площадь под пиком $Q' = 0,87 \cdot 10^{-6}$ кулон. В условиях ЭАА пик свинца имел высоту $H = 30$ мм; $Q = 1,81 \cdot 10^{-6}$ кулон.

Учитывая, что время электролиза при ЭАА в 6 раз меньше, найдем увеличение пика $6H/H' = 13,8$. По формуле (3) найдем значения i_3 и i'_3 . Они равны соответственно $6 \cdot 10^{-9}$ а и $4,83 \cdot 10^{-10}$ а. Отсюда

$$K'_3 = \frac{i'_3}{4\pi r_0^2 C_4} = 8,63 \cdot 10^3 \text{ а см}^2/\text{г-ион} \quad (5)$$

и $K_3 = 1,3 K'_3 = 11,2 \cdot 10^3 \text{ а см}^2/\text{г-ион}$. Средняя поверхность, на которой велось накопление в условиях ЭАА, определенная по формуле (4), составила

$$\bar{S}_1 = \frac{1,81 \cdot 10^{-6}}{1,3 \cdot 8,63 \cdot 10^3 \cdot 300 \cdot 1,4 \cdot 10^{-12}} = 0,382 \text{ см}^2.$$

Теперь оценим среднюю поверхность \bar{S}_2 из выражения:

$$\bar{S}_2 = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} S d\tau. \quad (6)$$

На графике в координатах $S_1 \tau$ интеграл $\int_0^{\tau} S d\tau$ представляет собой площадь под кривой, а \bar{S}_2 — высоту равновеликого прямоугольника с основанием τ . \bar{S}_2 , полученная таким способом, равна $0,44 \text{ см}^2$, т. е. только в 1,1 раза больше \bar{S}_1 .

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать следующие выводы:

1) значения средней рабочей поверхности капли амальгамы аммония, оцененные опытным (S_2) и теоретическим (\bar{S}_1) путем, практически совпадают;

2) дополнительное увеличение поверхности капли за счет ее пористости приблизительно равно ее уменьшению за счет экранирования газовыми пузырьками. Увеличение средней поверхности по сравнению с первоначальной в этих опытах составило:

$$\bar{S}/S_0 = 0,382/0,04 \simeq 9,55 \text{ раза.}$$

Следовательно, наблюдаемое увеличение тока $i_s/i'_s = 12,4$ обусловлено увеличением рабочей поверхности (в 9,55 раза) и увеличением константы электролиза (в 1,3 раза).

Из сравнения численных оценок увеличения тока электролиза свинца (12,4) и увеличения высоты его анодного пика (13,8) видим, что высота анодного пика при наличии ЭАА увеличивается несколько больше (в 1,11 раза), чем соответствующий ток электролиза. Очевидно, это объясняется цементацией свинца аммонием, которая в данном случае вполне возможна, или ошибкой опыта ($\sim 10\%$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Карбанин. Кандидатская диссертация. Томск, 1965.