

АМАЛЬГАМНО-ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГАЛЛИЯ

О. С. СТЕПАНОВА, М. С. ЗАХАРОВ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

В продолжение работ по амальгамной полярографии [1—4] нами изучалось амальгамно-полярографическое поведение галлия в различных электролитах. Исследования проводились на полярографе типа 7-77-4Б в электролизе, описанном в [5]. Стандартные растворы галлия готовились растворением навески металлического галлия в минимальных количествах (достаточных для растворения) 4—5 N соляной кислоты при температуре 18°C. После растворения навески содержимое колбочки доводится до метки трижды перегнанной водой. Растворы $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-8}$ M готовились путем последовательного разбавления и подкислялись 2 мл 1 N HCl.

Известно [2], что анодный зубец галлия получается на фоне 0,1 N NaSal + 0,1 N KCl. В качестве фонов нами были опробованы следующие растворы: 0,1N KCl; 0,1N KNO₃; ацетатный буфер (pH 4,6); 0,1N NaCl; 0,1 N KCNS (pH 4,6). На перечисленных фонах впервые получены анодные зубцы галлия (табл. 1).

Таблица 1

Амальгамно-полярографическое поведение галлия на некоторых фонах

Фон	C г-ион/л	$I_{2,a}$	φ , в анод. пи- ка (нас. к. э.)	φ , в катод. пика (нас. к. э.)
0,1 N KNO ₃ pH5	$1 \cdot 10^{-5}$	$13,8 \cdot 10^{-7}$	—0,80	—1,15
0,1 N KCl	$1 \cdot 10^{-4}$	$59,2 \cdot 10^{-7}$	—0,85÷—0,9	—1,1
0,1 N NaCl	$1 \cdot 10^{-7}$	$62 \cdot 10^{-8}$	—0,9÷—0,95	—
Ацетатный буфер	$1 \cdot 10^{-5}$	$21,6 \cdot 10^{-7}$	—0,7÷—0,75	—
0,1 N KCNS	$1 \cdot 10^{-4}$	$43 \cdot 10^{-7}$	—0,8÷—0,85	—
0,1 N KCl + +0,1 N NaSal	$1 \cdot 10^{-4}$	$22,5 \cdot 10^{-7}$	—0,8	—1,2

Накопление галлия проводилось при потенциале —1,4 в (нас.к.э.). При этой величине потенциала для галлия достигается диффузионный ток (рис. 1,2).

Для установления обратимости процесса анодного окисления галлия на изученных фонах нами было использовано выражение, имеющее для

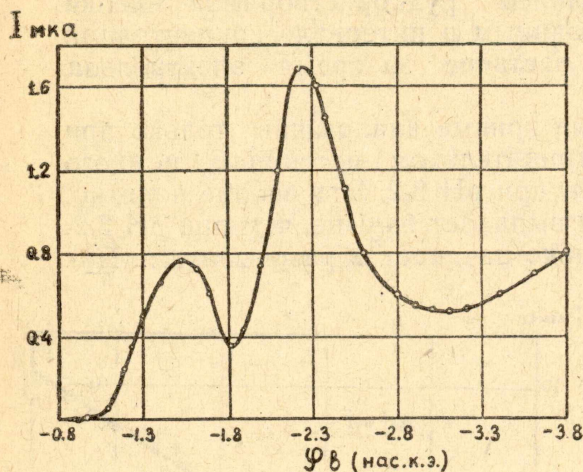


Рис. 1. Влияние потенциала электролиза на глубину анодного зуда галлия на фоне ацетатного буфера pH 4,6.

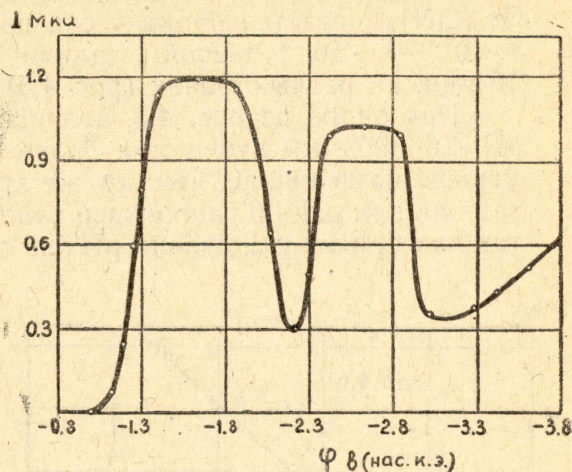


Рис. 2. Влияние потенциала электролиза на глубину анодного зуда галлия на фоне 0,1 N KNO₃ pH.

обратимого анодного процесса в случае линейной полубесконечной диффузии следующий вид [11]:

$$\varphi_n^a - \varphi_{n/2}^a = 2,2 \frac{RT}{ZF}.$$

В нашем случае, где наблюдается сферическая диффузия из конечного объема при медленно изменяющемся потенциале, применение этого уравнения, по-видимому, не внесет заметной ошибки в результаты расчета. Если бы галлий окислялся обратимо, то $\varphi_n^a - \varphi_{n/2}^a = 0,0177$ в. Из опытных данных на всех фонах $\varphi_n^a - \varphi_{n/2}^a \gg 0,0177$.

Следовательно, на всех фонах галлий окисляется необратимо.

При снятии анодной полярографии в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л— $3 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л на всех фонах при pH 3 ÷ 5 получается двойной зубец галлия (рис. 3). Один зубец получается при потенциале—1 в, а другой—при потенциале—0,8 в. Результаты исследований показывают, что зубец при более отрицательном потенциале обусловлен анодным растворением галлия с образованием труднорастворимой пленки гидроокиси галлия Ga(OH)₃ на поверхности ртутной капли, которая образуется и существует в интервале pH = 3 ÷ 9 [6], препятствуя

дальнейшему окислению галлия. При большой анодной поляризации, по-видимому, происходит проникновение атомов галлия сквозь пленку, кото-

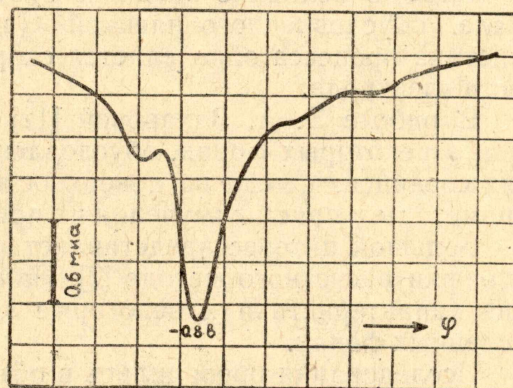


Рис. 3. Двойной зубец галлия на фоне 0,1 N KCl + 0,1 N NaSal $C_{Ga} = 1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л; $r = 0,04$ см; $\tau = 300$ сек; $i_x = 6 \cdot 10^{-8}$ а/мм; $\varphi_{эл} = -1,4$ в (нас. к. э); $\omega = 800$ мв/мин

рые окисляются, и в результате этого получается второй анодный зубец при более положительном потенциале. Зубец при более отрицательном потенциале, обусловленный образованием труднорастворимой пленки $\text{Ga}(\text{OH})_3$, остается практически постоянным в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л галлия в растворе за время электролиза 10 мин. на разных фонах (рис. 4,5).

Как видно из рис. 4,5, полученные кривые аналогичны, только при pH 4,6 анодный зубец при более отрицательном потенциале немного меньше по величине, чем тот же зубец при pH 3,2. Это вполне понятно, так как при pH 4,6 гидроокиси галлия выпадает больше, чем при pH 3,2, так как при этом значении pH она только начинает образовываться. По-

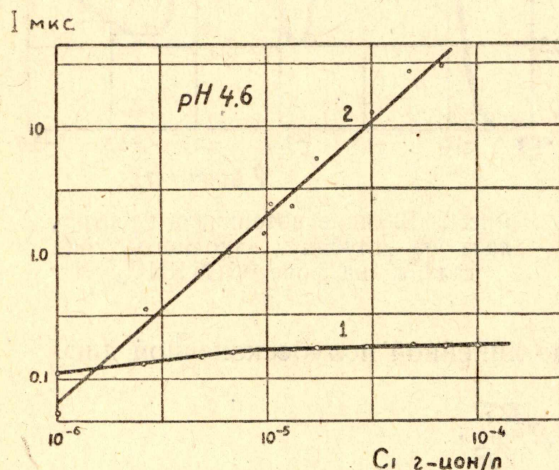


Рис. 4. Изменение высоты двойного зубца галлия от концент. ации последнего в растворе на фоне ацетатного буфера.

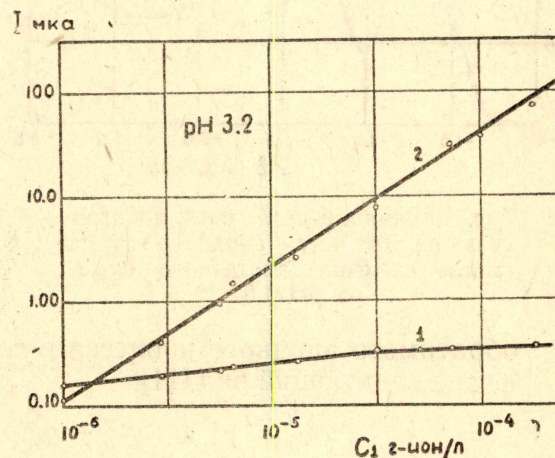


Рис. 5. Изменение высоты двойного зубца галлия от концентрации последнего в растворе на фоне $0,1 \text{ N KNO}_3 + n \text{ 1 N HCl}$ (pH 3,2).

стоянство по величине анодного зубца при более отрицательном потенциале, обусловленного пленкой $\text{Ga}(\text{OH})_3$, можно объяснить тем, что кинетика процесса определяется скоростью диффузии анионов к поверхности электрода.

В работе Э. А. Захаровой [12] были исследованы двойные зубцы меди в некоторых фонах, обусловленные образованием труднорастворимых соединений меди на поверхности ртутной капли, и предложены новые методы и приемы изучения их природы.

Большой интерес представляет использование в амальгамной полярографии расчетного метода [7]. Нами были рассчитаны полярографические характеристики и некоторые коэффициенты для галлия на перечисленных фонах.

Исследования проводились в объеме фона 5 мл, скорость изменения потенциала 666 мв/мин. Важным условием для получения правильных результатов является полное удаление из раствора кислорода очищенным водородом или азотом.

Для тока анодного зубца (I_2, a), для тока предварительного электролиза при перемешивании раствора (I_1, a) и для тока катодного пика (I_3, a) имеем соотношения [7], где C_1 и C_2 — концентрация ионов металла в растворе (г-ион/л) и атомов металла в амальгаме (г-ат/л); K_1, K_2, K_3 — константы электролиза, анодного зубца и катодного пика (а. см. моль $^{-1}$); S — поверхность ртутного микроэлектрода, см 2 . Между токами I_2, I_1, I_3 получены три соотношения:

$$\gamma_{\text{п}} = \frac{I_1}{I_3} = \frac{K_1}{K_3},$$

$$\gamma_{\text{э}} = \frac{I_2}{I_1} = \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{C_2}{C_1},$$

$$\gamma_{\text{ч}} = \frac{I_2}{I_3} = \frac{K_2}{K_3} \cdot \frac{C_2}{C_1}.$$

Кроме того дополнительно можно написать три соотношения между константами и концентрациями:

$$\gamma_{\text{ф}} = \frac{K_2}{K_3}; \quad \gamma_0 = \frac{K_2}{K_1}; \quad \gamma_{\text{к}} = \frac{C_2}{C_1};$$

где $\gamma_{\text{п}}$, $\gamma_{\text{э}}$, $\gamma_{\text{ч}}$, $\gamma_{\text{ф}}$, γ_0 , $\gamma_{\text{к}}$ — коэффициенты перемешивания, электролиза, чувствительности, формы, ослабления и концентрирования. Для удобства сравнения амальгамно-полярографических свойств галлия с таковыми других элементов полученные полярографические характеристики целесообразно привести к выбранным стандартным условиям. За стандартные условия выбраны такие:

$$K_1^0 = 500 \text{ а.с.м. моль}^{-1};$$

$$\gamma_{\text{к}}^0 = 100;$$

$$\omega^0 = 10^{-2} \text{ в/сек},$$

$t^0 = 25^\circ\text{C}$, где ω — скорость изменения потенциала. Тогда

$$\gamma_{\text{п}}^0 = \frac{K_1^0}{K_3^0} = \frac{500 Z}{K_3^0}; \quad \gamma_{\text{ф}} = \gamma_{\text{ф}}^0; \quad \gamma_0^0 = \frac{K_2^0}{500 Z}; \quad \gamma_{\text{э}}^0 = \frac{K_2^0}{500 Z} \cdot 100; \quad \gamma_2^0 = \frac{K_2^0}{K_3^0} \cdot 100.$$

Опытные и расчетные данные представлены в табл. 2—4.

По полученным данным можно сделать вывод, что при одинаковом перемешивании и одинаковом концентрировании чувствительность определения галлия на фоне 0,1N KCl больше таковой на фоне 0,1N KNO₃.

Для галлия в одном и том же растворе электролита ширина полузубца (δ), как показали наши исследования, не зависит от концентрации галлия в растворе и амальгаме (табл. 2). Эти результаты совпадают с результатами, полученными в [7] для других элементов.

Причем чем больше ширина полузубца, тем меньше глубина зубца и меньше значения константы K_2'' . Таким образом, имеются основания считать, что константа анодного зубца будет обратно пропорциональна ширине полузубца.

Нами вычислены значения $\frac{K_{2,1}''}{K_{2,2}''}$ и $\frac{\delta_2}{\delta_1}$, где $K_{2,1}''$ и δ_1 , $K_{2,2}''$ и δ_2 —

константа анодного зубца и ширина полузубца в первом и втором электролитах (табл. 4).

Из табл. 4 видно, что соотношения между константами примерно совпадают с соотношениями ширины полузубцов. Этот факт указывает на то, что различие между константами K_2'' обусловлено различной степенью необратимости электродного процесса (различной шириной полузубца).

Исследовано влияние рН среды на анодный и катодный токи галлия на указанных фонах. Установлено, что в кислой среде (рН 1 ÷ 2,8) восстановление галлия экранируется разрядом ионов гид-

Таблица 2

Амальгамно-полярографические характеристики анодных зубцов галлия

Фон	$-\varphi, b$ (нас. к.э.)	$\omega,$ в/сек	C г-ион/л	τ сек	$q \cdot 10^6$ куло- ны	$I_1 \cdot 10^3$ а	$I_2 \cdot 10^6$ а	$\frac{C_2}{2-at}$ мл	δ мв	K_1	K_2	K_1'	K_2''	$\frac{I_1}{C_1}$	$\frac{I_2}{C_1}$	$I_3 \cdot 10^3$ а	K_3
0,1 N KCl + + 0,1 N Na Sal	+1,4	$11 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	300	37,9	0,129	2,25	$5 \cdot 10^{-7}$	122	64,5	22*	$2,2 \cdot 10^{-4}$	200*	12,0	22,5	—	—
0,1 N KCl	1,4	$11 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	300	92,1	0,306	5,92	$12 \cdot 10^{-7}$	109,8	153	248,4	$5,3 \cdot 10^{-3}$	2213	3	59,2	0,105	52,5
0,1 N KNO ₃	1,4	$11 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	300	22,2	0,074	1,38	$2,2 \cdot 10^{-7}$	134	372,5	238	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2345	7,75	138	0,18	90
Ацетатный бу- фер, pH 4,6	1,4	$11 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	300	30,6	0,1	2,16	$4 \cdot 10^{-7}$	134	500	270	$1,7 \cdot 10^{-3}$	2454	0	216	—	—
0,1 N Na Cl	1,4	$11 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-7}$	600	11,5	0,069	0,62	$1,5 \cdot 10^{-7}$	195	$9,5 \cdot 10^3$	206	$1,9 \cdot 10^{-2}$	1873	190	6200	—	—

*) Заниженные значения K_2 и K_2'' объясняются тем, что на этом фоне галлий дает двойной зубец, суммарная площадь которого под анодным зубцом в кулонах равна 37,9, а глубина анодного зубца в условиях опыта замерялась по высоте более положительного зубца.

роксония (H_3O^+), в нейтральной среде растворы галлия гидролизуются, в щелочной — существующие ионы галлия в изученном интервале потенциалов (до — 2 вольт) не восстанавливаются в ртутной капле. Полярографирование галлия необходимо проводить в буферном растворе с $\text{pH } 3 \div 5$.

Таблица 3

Стандартные значения констант и полярографических характеристик анодных зубцов

Фон	$e/ak \omega$	K_1^0	K_2^0	K_3^0	γ_0^0	$\gamma_{\text{ф}}^0$	$\gamma_{\text{к}}^0$	$\gamma_{\text{п}}^0$	$\gamma_{\text{э}}^0$	$\gamma_{\text{г}}^0$
0,1 N NaCl	$11 \cdot 10^{-3}$	1500	243,4	52,5	0,16	4,6	100	28,4	16	463
0,1 N KNO_3	$11 \cdot 10^{-3}$	1500	238	90	0,16	2,8	100	18,3	16	283

Калибровочные графики для галлия в широком интервале концентраций $1 \cdot 10^{-9} \div 1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л на фоне ацетатного буфера с $\text{pH } 4,6$

Таблица 4

Значение соотношений для галлия на различных фонах

Фон	$\frac{K_{2,1}''}{K_{2,2}''}$	$\frac{\delta_2}{\delta_1}$
NaCl 0,1 N		
KNO_3 0,1 N	0,76	0,7
KNO_3 0,1 N		
Ацетат. буфер	0,87	1
NaCl 0,1 N		
Ацетат. буфер	0,71	0,69
KNO_3 0,1 N		
NaCl 0,1 N	1,31	1,4
Ацетат. буфер		
KNO_3 0,1 N	1,1	1
Ацетат. буфер		
NaCl 0,1 N	1,5	1,4

имеют прямолинейный характер, чего не наблюдается в незабуферных растворах. Выяснена минимальная концентрация галлия, определяемая методом АПН в условиях проведения опыта:

$$r = 0,04 \text{ см};$$

$$v_{\text{ф}} = 5 \text{ мл};$$

$$\varphi_{\text{эл}} = -1,4 \text{ в (нас. к. э.)};$$

$$\tau = 800 \text{ сек}; K_1 = 9 \cdot 10^3;$$

$$i_x = 3 \cdot 10^{-9} \text{ а/мм.}$$

В этих условиях от концентрации $1 \cdot 10^{-9}$ г-ион/л галлия получается анодный зубец в 7 мм. Чувствительность по галлию можно повысить при тщательной очистке азота от следов кислорода, если увеличить время электролиза (до $\tau = 3600 \text{ сек}$), уменьшить объ-

ем фонового раствора и работать на максимальной чувствительности прибора. Учитывая способность галлия давать интерметаллические соединения с Pt, Au, ртутную каплю необходимо подвешивать на серебряной проволочке. Повысить чувствительность по галлию можно с помощью пленочного электрода [9], если добиться минимального значения остаточного тока [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захаров. ЖАХ, т. 18, № 4, 450, 1963.
2. О. С. Степанова, М. С. Захаров. Изв. высших учебных заведений (Химия и хим. технология), № 2, 184, 1964.
3. О. С. Степанова, М. С. Захаров. ЖАХ, т. XX, № 2, 153, 1965.

4. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров, О. С. Степанова, С. Ф. Гурская. Методы анализа химических реактивов и препаратов, вып. 5—6, ИРЕА, М., 1963.
 5. В. И. Кулешов. Методы анализа химических реактивов и препаратов, вып. 5—6, ИРЕА, М., 1963.
 6. М. Бреант, Ж.-К. Мерлен. *Compt. rend.*, 255, 41, 1729, 1962.
 7. М. С. Захаров, А. Г. Стромберг. *ЖФХ*, 38, 130, 1964.
 8. О. С. Степанова, М. С. Захаров. *Изв. ТПИ* (в печати), т. 148.
 9. В. А. Иголинский. Кандидатская диссертация, Томск, 1963.
 10. А. Г. Стромберг. *Изв. ТПИ*, т. 128, 13, 1965.
 11. П. Делахей. Новые приборы и методы в электрохимии, *ИЛ*, 135, 1947.
 12. Э. А. Захарова. *Известия ТПИ*, т. 128, 53, 1965.
-