

ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМА ФОНОВОГО РАСТВОРА И ВРЕМЕНИ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ВЫСОТУ АНОДНЫХ ЗУБЦОВ ГАЛЛИЯ И ГЕРМАНИЯ

О. С. СТЕПАНОВА, М. С. ЗАХАРОВ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Метод амальгамной полярографии с накоплением позволяет определять концентрации 10^{-7} — 10^{-8} М ряда элементов, образующих амальгаму со ртутью.

Ранее [1—3] было указано на возможность амальгамно-полярографического получения галлия и германия и выяснены некоторые физико-химические закономерности их поведения.

В данной статье представлены результаты по влиянию объема фона и времени электролиза на высоту анодных зубцов галлия и германия.

А. Г. Стромбергом [4] была разработана параметрическая теория анодного зубца. Согласно этой теории глубина анодного зубца

$$I_2 = a(1 - e^{-b}), \quad (1)$$

где

$$a = 3\kappa_2 C_1^0 v \frac{1}{r}; \quad b = \frac{4\pi K_1}{ZF} r_2 \frac{t}{v}. \quad (2)$$

Здесь I_2 — глубина анодного зубца; C_1^0 — начальная концентрация ионов в растворе, моль/мл; v — объем рабочего раствора, мл; t — продолжительность предварительного электролиза, сек; Z — число электронов, участвующих в электродной реакции; F — число Фарадея; r — радиус капли, см; κ_1, κ_2 — константы в уравнениях

$$I_1 = K_1 S C_1 \text{ и } I_2 = K_2 S C_2, \quad (3)$$

где I_1 — ток предварительного электролиза, а;

C_2 — концентрация металла в амальгаме, г-атом/мл.

K_1 зависит от интенсивности перемешивания раствора. Концентрация металла в амальгаме (C_2) после электролиза в течение t секунд током I_1 ампер определяется из соотношений

$$C_2 = \frac{q}{ZFv_k}; \quad q = \int_0^t I_1 dt, \quad (4)$$

(q — количество электричества, протекшее через каплю во время электролиза; v_k — объем капли, см³). При $b \ll 0,1$ [4] глубина анодного зубца определяется выражением

$$I_2 = ab = \frac{12\pi}{ZF} K_1 K_2 C_1^0 r t. \quad (5)$$

Эта зависимость для глубины анодного зубца справедлива при достаточно большом объеме (v) фонового раствора, при достаточно малом времени электролиза (t) и малом радиусе ртутной капли (r), когда практически концентрация ионов определяемого элемента остается постоянной. Из формулы (5) следует далее, что если справедливо неравенство

$$r^2 \frac{t}{v} < 0,1 \frac{ZF}{4\pi K_1} \text{ и } C_1 > 0,95 C_1^0,$$

то глубина анодного зубца не зависит от объема раствора (v) и пропорциональна радиусу капли (r) и времени предварительного электролиза (t).

При $b \gg 3$ [4] глубина анодного зубца определяется уравнением

$$I_2 = a = 3 K_2 C_1^0 v \frac{1}{r},$$

$$r^2 \frac{t}{v} > 3 \frac{ZF}{4\pi K_1} \text{ и } C_1 < 0,05 C_1^0.$$

Из этих соотношений следует, что при достаточно малом объеме раствора, большом времени электролиза и большом радиусе капли (0,1 см) глубина анодного зубца пропорциональна объему раствора, обратно пропорциональна радиусу капли и не зависит от времени электролиза. При средних значениях параметра ($0,1 < v < 3$) зависимости глубины анодного зубца от трех рассматриваемых факторов выражаются формулой (1). Теоретические соображения были подтверждены опытными данными на примере свинца в работах [4, 5]. Так как наши эксперименты проводились в условиях, отличных от использованных авторами, то мы исследовали влияние объема фонового раствора и времени электролиза не только на анодный зубец галлия и германия, а также и на анодный зубец свинца. Результаты, полученные по галлию и германию, сравнивались с результатами по свинцу, как классическому примеру, и делались определенные выводы.

Исследования проводились на венгерском полярографе 7-77-4Б с самописцем в электролизере со вставными стаканчиками разного размера [5] и приспособлением, позволяющим менять положение ртутной капли внутри раствора. Кислород удалялся из рабочего раствора очищенным азотом, который пропусклся через печь с медными стружками при

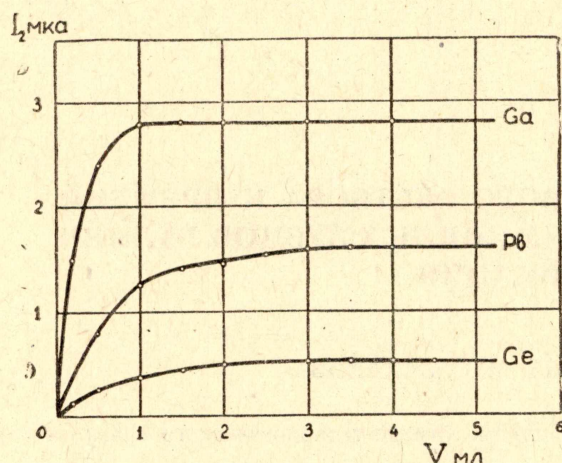


Рис. 1. Влияние объема фона на глубину анодных зубцов свинца, галлия и германия.

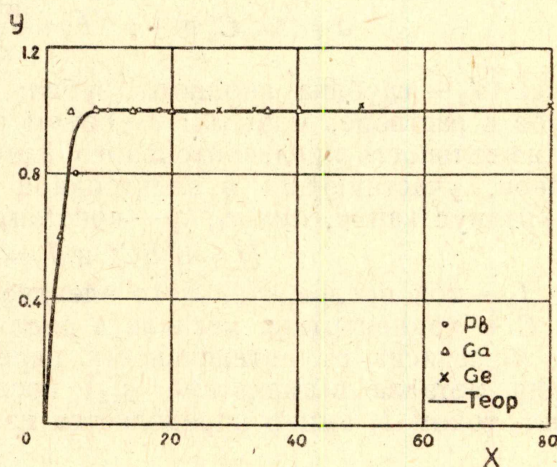


Рис. 2. График в координатах $I_2 / (ab - 1/b)$

$t = 200-300^{\circ}\text{C}$ и щелочным раствором пирогаллола. Энергичное перемешивание осуществлялось только азотом, при изменении объема рабочего раствора менялась скорость подачи азота. После очередного измерения стаканчик с исследуемым раствором заменялся другим, в который помещали свежую порцию фона с добавкой данного элемента в концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ м/л.

Было исследовано влияние объема раствора на глубину анодного зубца в интервале объемов от 0,2 до 5 мл при постоянной продолжительности электролиза 10 мин и радиусе ртутной капли 0,04 см.

Опытные данные представлены на графиках (1—2) в координатах: высота анодного зубца в мка — объем фона, в координатах:

$$\frac{I_2}{ab} \text{ и } \frac{1}{b} (y - x).$$

Из графиков (1—2) видно, что зависимости I_2 от v и I_2/ab от $1/b$ носят идентичный характер. Сравнивая наши данные с полученными ранее по свинцу в работе [5], можно сделать вывод, что зависимость $I_2 - v$ полностью подтверждает теоретические соображения, только в нашем случае сдвинута в сторону меньших значений по осям координат.

Рассмотрим два частных случая предельных значений b для свинца, галлия и германия. Подставим в выражение (2) значения Z и F , а также полученные в опытах K_1 и t ; K_1 вычисляли по формуле (3); ток электролиза рассчитывали из площади под анодным зубцом в электрических единицах. Тогда для свинца

$$\text{а) } b = \frac{12,56 \cdot 1,6 \cdot 10^3}{20,96 \cdot 10^5} 0,0016 \frac{600}{v},$$

откуда

$$b = \frac{0,1}{v}; \text{ если } b \leq 0,1,$$

то

$$v \geq 1 \text{ мл},$$

то есть при $b \leq 0,1$ глубина анодного зубца практически не зависит от объема раствора при $v = 1$ мл (рис. 2);

б) при $b \geq 3$, $b \geq \frac{0,1}{v}$; $v \leq \frac{0,1}{3} \leq 0,033$ мл, то есть линейная зависимость глубины анодного зубца будет сохраняться до $v = 0,03$ мл (рис. 2).

Для галлия:

$$\text{а) } b = \frac{12,56 \cdot 2,9 \cdot 10^3}{3 \cdot 0,96 \cdot 10^5} 0,0016 \frac{600}{v} = \frac{0,125}{v};$$

$$b = \frac{0,125}{v}; \text{ если } b \leq 0,1, \text{ то } v \geq 1,25 \text{ мл},$$

то есть глубина анодного зубца практически не зависит от объема рабочего раствора при $v \geq 1,25$ мл (рис. 2);

$$\text{б) при } b \geq 3, \quad b = \frac{0,125}{v}; \quad v = \frac{0,125}{3} \leq 0,04 \text{ мл},$$

то есть линейная зависимость глубины анодного зубца будет сохраняться до $v = 0,04$ мл (рис. 2).

Для германия:

$$a) \quad b = \frac{12,56 \cdot 0,9 \cdot 10^3}{40,96 \cdot 10^5} \cdot 0,0016 \cdot \frac{600}{v} = \frac{0,036}{v};$$

$$b = \frac{0,036}{v}; \quad \text{если } b \leq 0,1, \quad \text{то } v \geq 0,36 \text{ мл},$$

то есть глубина анодного зубца практически не зависит от объема раствора при $v \geq 0,36$ мл (рис. 2);

$$b) \quad \text{при } b \geq 3. \quad b \geq \frac{0,036}{v}; \quad v \leq \frac{0,036}{3}; \quad v \leq 0,01 \text{ мл},$$

то есть линейная зависимость будет сохраняться до $v = 0,01$ мл (рис. 2). Некоторый разброс точек на графиках (1—2) можно объяснить тем, что очень трудно поддерживать постоянный гидродинамический режим (ошибка не превышает 15—20%).

Выяснение влияния времени электролиза проводилось в условиях энергичного перемешивания рабочего раствора, объем фоновго электролита составлял 0,5 мл, радиус ртутной капли 0,04 см, время предварительного электролиза меняли от 5 мин до 2,5 часов. Концентрация Pb, Ga и Ge — $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Экспериментальные данные представлены на графиках (3—4) в координатах: высота анодного зубца в мка — время электролиза и в координатах: I_2/a от b .

Для свинца полностью подтверждаются теоретические закономерности (рис. 3 и 4). Линейная зависимость сохраняется до $b = 1,26$, то есть это соответствует $t = 9000$ сек. В случае галлия замечено, что анодный зубец растет линейно до $b = 2$, то

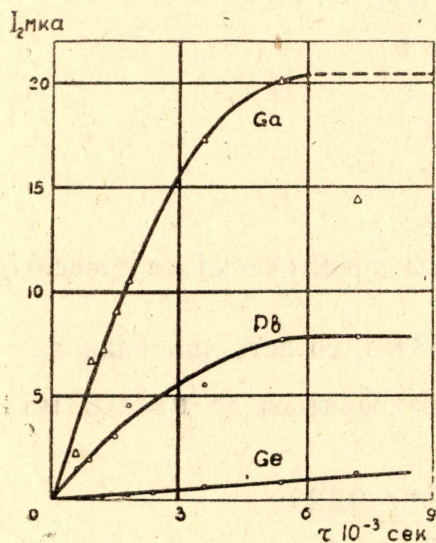


Рис. 3. Влияние времени электролиза на глубину анодных зубцов свинца, галлия и германия.

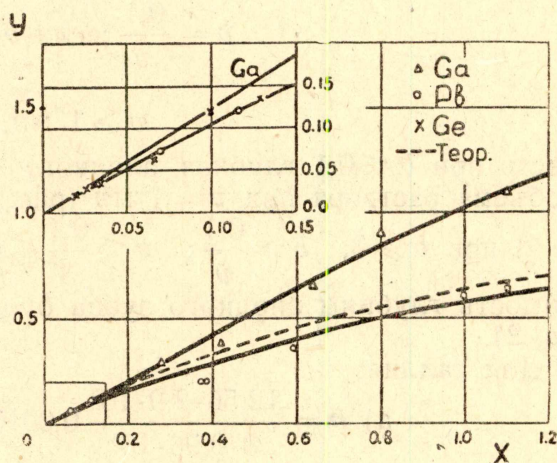


Рис. 4. График в координатах $I_2/a - b$

есть $t = 3600$ сек, а затем зубец уменьшается и после двух с половиной часов совсем исчезает (рис. 3 и 4). Это явление, по-видимому, связано с действием поверхностно-активных веществ (агар-агаровая перемычка). Известно, что поверхностно-активные вещества подавляют катодные волны галлия [8].

Возможность образования интерметаллического соединения галлия с контактом исключается, так как ртутная капля была подвешена на серебряной проволочке, а галлий не взаимодействует с серебром [6].

Для германия найдено, что с увеличением времени предварительного электролиза вплоть до 2,5 часов анодный зубец последнего растет (рис. 3,4). Это можно, по-видимому, объяснить тем, что скорость процесса электролиза определяется не скоростью доставки вещества к электроду, а скоростью диссоциации моногерманата, которая очень мала. К аналогичному выводу раньше пришли Сташкова и Зелянская [7]. Загиб на кривой 4, по всей вероятности, можно будет наблюдать при большем времени электролиза.

Полученные данные позволяют установить оптимальные условия определения микроколичеств галлия и германия в металлах высокой чистоты; объем фонового раствора не должен превышать 1 мл, а время предварительного накопления не больше 1 час.

Выводы

1. Проверена теоретическая зависимость глубины анодного зубца от объема фонового раствора и времени электролиза для свинца, галлия и германия.

2. Установлено оптимальное время электролиза и объем фона для определения микроколичеств галлия и германия методом АПН.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захаров. ЖАХ, 18, 4, 450, 1963.
2. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров, О. С. Степанова, С. Ф. Гурская. Методы анализа химических реактивов и препаратов, вып. 5—6, ИРЕА, М., стр. 95, 1963.
3. О. С. Степанова, М. С. Захаров, Л. Ф. Трушина. Полярографическое поведение германия. ЖАХ, XX, 2, 1965.
4. А. Г. Стромберг. Известия Сибирского отделения Академии наук СССР, № 5, 76, 1962.
5. А. Г. Стромберг, А. А. Каплин. Заводская лабор., т. XXX, № 5, 1964.
6. М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов, т. 1, Металлургиздат, 209, 1962.
7. Н. В. Сташкова, А. И. Зелянская. Известия Сиб. отд. АН СССР, № 1, 59, 1959.
8. А. И. Зелянская, Н. А. Баусова. Известия Вост. филиалов АН СССР, № 7, 51, 1957.