

**МЕТОД АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ. II.
К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ ДВОЙНЫХ АНОДНЫХ
ЗУБЦОВ ГАЛЛИЯ**

О. С. СТЕПАНОВА, М. С. ЗАХАРОВ

Для анализа веществ высокой степени чистоты за последние годы все большее распространение получает метод амальгамной полярографии с накоплением. Однако в ряде случаев оценка качества и количества определяемой примеси затруднена из-за появления аномальных двойных или тройных зубцов одного элемента. В литературе есть сведения о получении двойных зубцов свинца [1, 2], меди [3, 4]. В [4] исследовалось влияние различных факторов на форму анодного зубца меди в щелочном и карбонатном фонах с целью выяснения причин аномального поведения амальгам меди при анодном растворении в указанных фонах.

Данная работа посвящена выяснению причин появления двойных анодных зубцов галлия при снятии вольтамперных кривых методом амальгамной полярографии с накоплением. Изучение причин и условий возникновения двойного анодного зубца позволяет предупреждать образование этого зубца или же предупреждать ошибочные выводы о качественном составе исследуемого раствора или амальгамы.

Экспериментальная часть

В работе использовался самопишущий венгерский полярограф 7-77-4/В. Полярографическая ячейка и электроды не отличались от описанных ранее [5]. Стандартные растворы галлия готовились из навески металлического галлия, растворенной в соляной кислоте, и последовательного разбавления тридистиллятом до конечной концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л. Для приготовления растворов фона использовались реактивы марки сп.ч., о.ч. или х.ч., содержащие в исследуемом растворе галлия менее $1 \cdot 10^{-8}$ г-ион/л.

В течение одного дня работа проводилась с одной и той же каплей ртути ($r = 0,04$ см), в случае отклонения высот зубца галлия больше 5% электролитически осаждалась новая капля ртути. Потенциал электролиза составлял — 1,4 в (нас.к.э.). При этом значении потенциала на всех исследуемых фонах достигается предельный диффузионный ток галлия. Удаление растворенного кислорода из испытуемых растворов и перемешивание электролита во время электролиза осуществлялось барботажом, очищенным от следов кислорода азотом.

Анодные зубцы галлия получались на фонах салицилата натрия, подкисленного соляной кислотой до pH 3÷5, ацетатного буфера pH 4,6, азотнокислого натрия и хлористого натрия, подкисленных до pH

4—5 [7]. На всех фонах (рН 3—5) при снятии вольтамперных кривых галлия методом амальгамной полярографии с накоплением при наличии в ртутном стационарном электроде только галлия образуется не один зубец, соответствующий окислению амальгамы галлия, а два (рис. 1). Можно предположить, что образование двойного зубца галлия может быть обусловлено одной из следующих причин:

1) ступенчатым окислением амальгамы галлия, т. е. окислением галлия сначала до ионов более низкой валентности, которые остаются

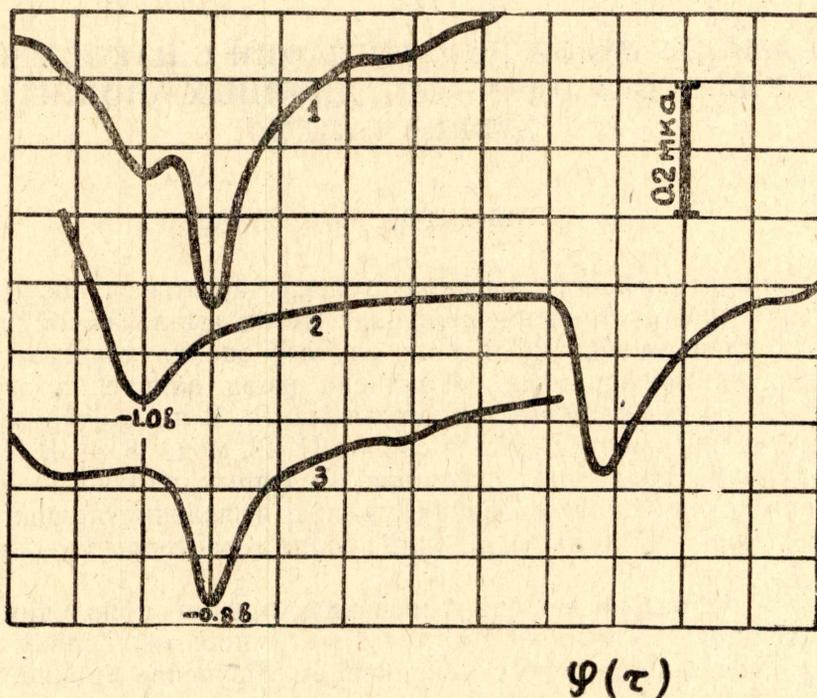


Рис. 1. Исследование природы двойного зубца галлия на фоне $0,1 N KCl + 0,1 N NaSal$. Условия опытов: $C_{Ga} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}$; $\tau = 5 \text{ мин}$. 1—двойной зубец галлия; 2—двойной зубец галлия. Остановка потенциала произведена после достижения потенциала пика более отрицательного зубца; 3—анодный зубец галлия после повторного снятия.

в приэлектродном слое, а затем последние окисляются до 3-валентного состояния;

2) образованием на поверхности стационарного ртутного электрода твердой пленки соединения галлия.

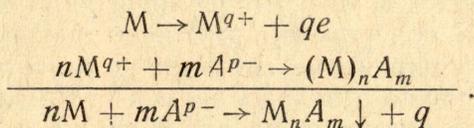
Справедливость первого предположения можно проверить, используя кулонометрические измерения [4]. Исследования показали, что этот прием может быть с успехом применен лишь при решении аналогичных задач для элементов, когда нет других электродных процессов, кроме восстановления металла [6]. При катодном же восстановлении галлия практически невозможно получить «чистого» диффузионного тока последнего, так как он катализирует катодное выделение водорода [6, 7].

Помимо кулонометрических измерений поставленную задачу можно решить качественно также следующим образом. Предположим, что при потенциале первого (более отрицательного) зубца происходит окисление галлия до ионов более низкой валентности. Эти ионы в простом виде или в виде сложных ионов при отсутствии перемешивания раствора могут некоторое время оставаться у поверхности электрода (коэффициент диффузии ионов галлия в растворе $\sim 1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$), за счет чего концентрация ионов галлия низшей валентности у поверхности ртутной

капли значительно больше таковой в объеме раствора. При более положительном потенциале может происходить процесс окисления ионов галлия низшей валентности до ионов галлия высшей валентности, и ввиду большой концентрации их у поверхности электрода может получиться второй зубец. Если же после получения первого зубца изменение потенциала прекратить и раствор энергично перемешать для отвода ионов галлия от поверхности электрода в глубь раствора, то второго, более положительного, зубца не должно получиться. Для проверки вышесказанного нами при снятии анодных зубцов галлия делались остановки потенциала после достижения потенциала пика первого (более отрицательного) зубца до падения тока до фоновой линии с одновременным энергичным перемешиванием раствора для отвода ионов галлия низшей валентности от поверхности ртутной капли (рис. 1). После этого сразу же снималась повторная полярограмма. На этой полярограмме более отрицательного зубца не наблюдалось и получался лишь более положительный зубец (рис. 1). Следовательно, предположение о том, что более положительный зубец галлия образуется за счет протекания процесса окисления ионов галлия низшей валентности до ионов галлия высшей валентности, не подтвердилось. Остается предположить, что оба зубца галлия обусловлены окислением амальгамы галлия до высшей валентности. Причем во время протекания процесса при более отрицательном потенциале на поверхности ртутного электрода образуется пленка гидроокиси галлия, которая и препятствует дальнейшему окислению амальгамы (увеличивается энергия активации процесса). При изменении потенциала электрода в более положительную область атомы галлия приобретают дополнительную энергию, процесс окисления амальгамы возобновляется, и получается второй анодный зубец.

Возникает вопрос, почему при повторном снятии полярограммы (рис. 1) наблюдается только более положительный анодный зубец галлия. На наш взгляд, отсутствие более отрицательного зубца можно объяснить тем, что при повторном снятии полярограммы пленка гидроокиси галлия на поверхности ртутной капли не успевает разрушиться, так как предыдущая полярограмма снималась до $-0,6$ в (нас.к.э.). Эта труднорастворимая пленка на поверхности ртутной капли и тормозит окисление оставшегося галлия в амальгаме (за один цикл снятия анодной полярограммы без остановки потенциала после достижения пика из амальгамы выделяется до 80% металла), поэтому мы не наблюдаем первого анодного зубца галлия при более отрицательном потенциале; при дальнейшей деполяризации электрода происходит частичное разрушение пленки и дальнейшее окисление атомов галлия до ионного состояния.

Процесс образования пленки малорастворимого соединения между соответствующими анионами и металлом, происходящий при анодной поляризации электрода, в общем случае можно представить следующими уравнениями, если использовать классический механизм «осаждения из пересыщенного раствора»:



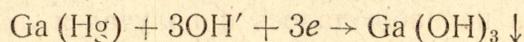
Электродный процесс в этом случае состоит из нескольких стадий: подвода анионов из объема раствора к поверхности электрода, ионизации атомов металла, из которого состоит электрод (амальгама галлия) и химической реакции образования соединения. Достаточно большая скорость последней реакции по сравнению со скоростью отвода ионов металла в глубину раствора является необходимым условием образова-

ния осадка на поверхности электрода. Осадок образуется у поверхности электрода, если соблюдается условие:

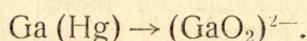
$$(C_M^S)^n \cdot (C_A)^m \geq L,$$

где C_M^S — концентрация ионов металла у поверхности электрода;
 C_A — концентрация анионов у поверхности электрода;
 L — произведение растворимости соединения $M_n A_m$.

Вполне понятно, чем меньше величина произведения растворимости, тем при более низкой концентрации определяемого иона происходит образование пленки малорастворимого соединения, то есть пассивация электрода. В данном случае нерастворимая пленка может быть образована гидроокисью галлия $Ga(OH)_3$. Известно [9], что гидрат окиси галлия образуется в кислой среде уже при pH 3,3 ÷ 3,5 по реакции



и может существовать до pH 9 ÷ 10. При pH больше 10 на электроде идет реакция:



Оценим с точностью до 5% концентрацию ионов галлия у поверхности ртутного электрода (C_{Ga}^S) при снятии анодной вольтамперной кривой. Для расчета C_{Ga}^S возьмем pH фонового раствора 4. В этих условиях проведения опыта происходит образование двойных анодных зубцов при растворении амальгамы галлия.

Произведение растворимости для гидроокиси галлия при 25° C составляет $1,4 \cdot 10^{-34}$ г-ион/л [10]:

$$L = a_{Ga}^{3+} \cdot a_{OH'}^3,$$

где a_{Ga}^{3+} и $a_{OH'}$ — активности ионов галлия и гидроксила в водном растворе. При pH = 4 $a_{OH'} = 10^{-10}$. Коэффициент активности ионов галлия в условиях опыта вычислялся по общепринятому выражению:

$$\lg f = - \frac{0,5Z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}},$$

где μ — ионная сила раствора;
 Z — валентность иона.

Ионная сила исследуемого раствора составляла 0,1, а коэффициент активности ионов галлия — 0,09. Отсюда

$$a_{Ga} = f_{Ga} \cdot C_{Ga}^S$$

и

$$C_{Ga}^S = \frac{L}{f_{Ga} \cdot a_{OH'}^3} = \frac{1,4 \cdot 10^{-34}}{0,09 \cdot 10^{-30}} = 1,55 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л},$$

то есть концентрация ионов галлия в приэлектродном слое должна равняться $1,55 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л для того, чтобы произошло образование пленки гидроокиси галлия на поверхности ртутного электрода.

Поскольку концентрирование металла в ртутной капле в методе амальгамной полярографии с накоплением в оптимальных условиях эксперимента происходит примерно на два порядка по сравнению с концентрацией последнего в исследуемом растворе, становится ясно, что при концентрации ионов галлия в растворе с $9 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л и выше пленка гидроокиси галлия на ртутной капле начинает быть заметна невооруженным глазом при снятии анодных зубцов галлия. Капля сначала тускнеет, затем сереет и при дальнейшей деполяризации ртутного электрода снова становится блестящей.

Если же учесть, что вблизи электрода при протекании катодного процесса рН может увеличиваться даже на две единицы, то вполне реальным является образование на поверхности электрода гидроокиси галлия. В результате торможения процесса анодного растворения пленкой гидроокиси галлия при потенциале $-1,0$ в (нас. к. э.) получается анодный зубец, глубина которого в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-6}$ — 10^{-4} г-ион/л и времени электролиза 10 минут практически всегда остается постоянной (рис. 2, 3).

Полученные кривые аналогичны, только при рН 4,6 анодный зубец при более отрицательном потенциале немного меньше по высоте, чем этот же зубец при рН 3,2. Это вполне понятно, так как при рН 4,6 произведение растворимости гидроокиси галлия достигается при меньшей концентрации ионов галлия у поверхности электрода, чем при рН 3,2, так как при этом значении рН она только начинает образовываться. При концентрациях $1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л галлия в растворе более отрицательный зубец больше по величине, чем более положительный (рис. 4). Это объясняется тем, что при окислении амальгамы галлия почти все количество галлия идет на образование гидроокисной пленки и только оставшаяся небольшая часть галлия в амальгаме при более положительном потенциале окисляется до Ga^{3+} и переходит в раствор. При концентрации галлия в растворе $1 \cdot 10^{-7}$ М и менее нами наблюдался только один зубец в процессе анодного окисления амальгамы галлия при более отрицательном потенциале, так как при этих концентрациях галлия в растворе в приэлектродном слое в анодном цикле не достигается произведение растворимости и нет никаких кинетических затруднений для окисления последнего.

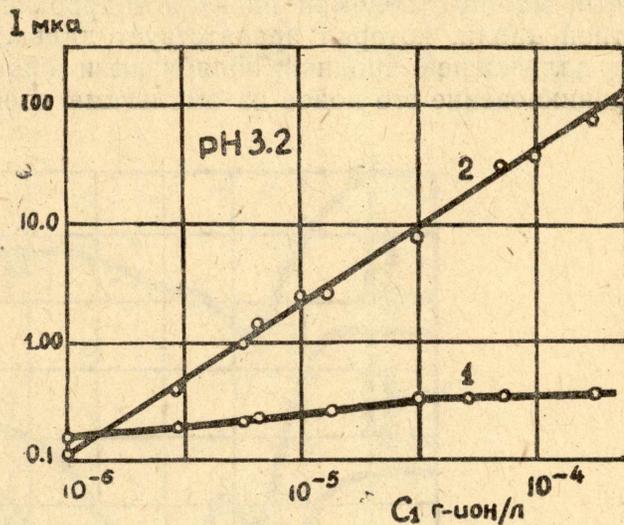


Рис. 2. Изменение величины анодного тока галлия от концентрации последнего в растворе $0,1N KNO_3 + nM HNO_3$:
1—для более отрицательного зубца;
2—для более положительного зубца.

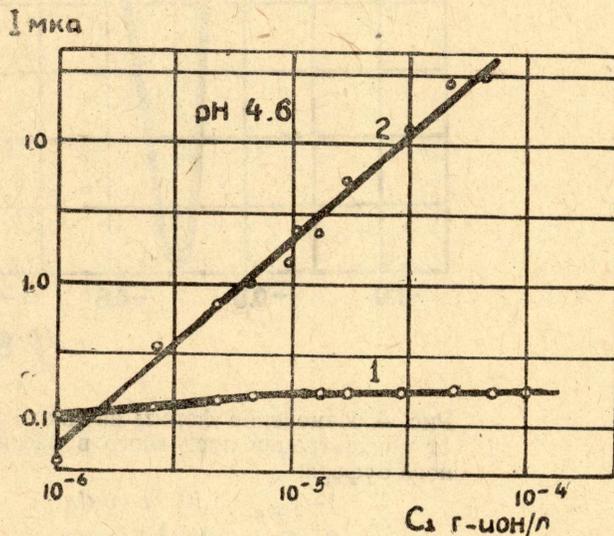


Рис. 3. Изменение величины анодного тока галлия от концентрации последнего в растворе ацетатного буфера:
1—для более отрицательного зубца;
2—для более положительного зубца.

Подводя итог вышесказанному, можно так представить образование двойных анодных зубцов галлия: в катодном процессе ион галлия восстанавливается до металла и образуется амальгама последнего. В анодном цикле при окислении этой амальгамы образуется зубец, обусловленный малорастворимой пленкой гидроокиси галлия на поверхности ртутной капли, которая препятствует дальнейшему окислению галлия. При дальнейшей анодной поляризации происходит окисление галлия и проникновение его ионов из амальгамы сквозь микротрещины пленки,

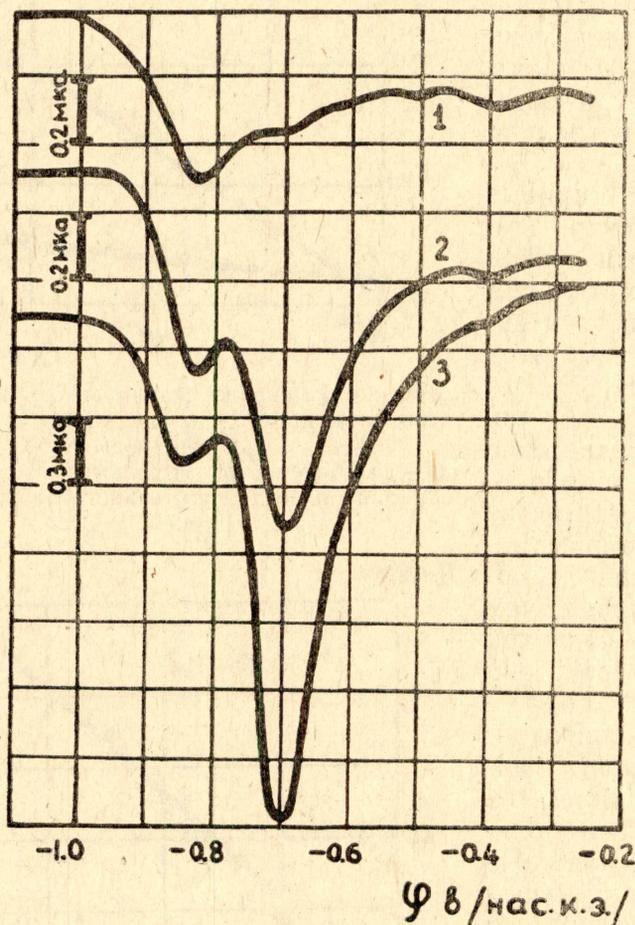


Рис. 4. Изменение формы анодного зубца галлия от концентрации последнего в растворе ацетатного буфера:

$$1 - C_{\text{Ga}} = 1.10^{-6} \text{ г-ион/л.}$$

$$2 - C_{\text{Ga}} = 3.10^{-6} \text{ г-ион/л.}$$

$$3 - C_{\text{Ga}} = 5.10^{-6} \text{ г-ион/л.}$$

Время электролиза 10 мин.

в результате чего получается второй анодный зубец при более положительном потенциале.

Постоянство по величине анодного зубца при различных рН раствора, обусловленного пленкой, можно объяснить тем, что кинетика процесса образования гидроокиси галлия определяется концентрацией гидроксильных ионов в приэлектродном слое.

Выводы

Установлена причина образования двойных анодных зубцов галлия при снятии вольтамперных кривых методом амальгамной полярографии с накоплением. При количественном определении микроконцентраций галлия в растворе необходимо учитывать суммарный ток анодного растворения амальгамы галлия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. А. Захарова, Л. Н. Попова. Изв. ТПИ, **128**, 64, 1965.
2. С. И. Синякова, И. В. Маркова. Завод. лабор., **27**, 521, 1961.
3. W. Kęmala, E. Rakowska, Z. Kublik. J. Electroan. Chem., **1**, 205, 1959/1960.
4. Э. А. Захарова. Изв. ТПИ, **128**, 53, 1965.
5. О. С. Степанова, М. С. Захаров, Я. Ф. Трушина. ЖАХ, **20**, 153, 1965.
6. О. С. Степанова. Исследования в области амальгамно-полярографического поведения галлия и германия методом амальгамной полярографии с накоплением, кандидатская диссертация, Томск, 1964.
7. О. С. Степанова, М. С. Захаров. Изв. ТПИ, **148**, (в печати).
8. М. С. Захаров. Ж. аналит. химии, **18**, 450, 1963.
9. М. Бреант, Ж.-К. Мерлен, Compt. rend., **255**, N 41, 1729, 1962.
10. В. А. Циммергакл, Г. В. Лаврова. Украинский хим. журнал, **29**, 258, 1963.