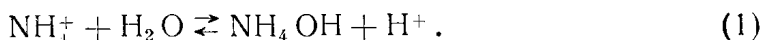


ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТА АМАЛЬГАМЫ АММОНИЯ ОТ рН РАСТВОРА

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 pH.

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 pH не только в прикатодном слое, но и во всем объеме раствора.

Нами были проведены опыты по изучению изменения pH во время электролиза растворов $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ с различным начальным значением pH. Величина pH раствора измерялась через определенные промежутки времени электролиза (после дополнительного перемешивания раствора) с помощью стеклянного и каломельного электродов на pH-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 pH достигается за меньшее время электролиза, более кислому раствору (кривая 2) времени для этого требуется больше.

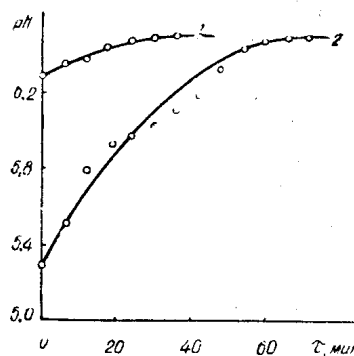


Рис. 1. Зависимость pH раствора $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ от времени электролиза в условиях ЭАА.

Таблица 1

Радиус капли амальгамы аммония в различные моменты времени электролиза при разных pH раствора. Условия опыта: $C_{\text{NH}_4^+} = 0,1 \text{ н.}$; $V = 10 \text{ мл.}$; $t = 19^\circ \text{C.}$; $\varphi_k = -1,99 \text{ в.}$

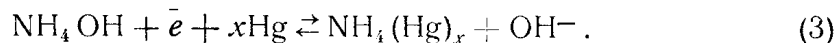
$\tau, \text{ мин.}$	$r, \text{ мм}$						
	pH = 6	pH = 7	pH = 8	pH = 9	pH = 10	pH = 10,5	4н. NH_4OH
0	0,675	0,675	0,675	0,675	0,675	0,675	0,675
1	0,900	0,900	0,925	0,925	0,900	0,900	0,750
2	1,175	1,225	1,200	1,175	1,175	0,175	0,850
3	1,375	1,375	1,400	1,375	1,425	1,400	0,925
4	1,600	1,625	1,625	1,650	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 pH (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 pH 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.