

ВЫБОР УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА И ФОРМЫ ЭЛЕКТРОДА В МЕТОДЕ АПН С УЧЕТОМ РАСТВОРИМОСТИ МЕТАЛЛА ИЛИ И.М.С. В РТУТИ

А.Г.Стромберг, Н.К.Джабарова, А.А.Каплин

В процессе предварительного электролиза в методе АПН могут создаваться условия, при которых достигается предел растворимости определяемого металла в объеме электрода. Это существенно ограничивает аналитические возможности метода не только при определении труднорастворимых в ртути элементов, но и при определении достаточно хорошо растворимых элементов при использовании электродов с малым объемом ртути (ртутнографитовый электрод, ультрамикроэлектроды). Поэтому при выборе условий электролиза и формы электродов необходимо учитывать возможность выпадения твердой фазы в объеме электрода при достижении предела растворимости металла в ртути. Аналогична ситуация при выпадении в объеме электрода осадка труднорастворимого в ртути интерметаллического соединения.

Для учета растворимости металла при выборе условий полярографирования нужно оценить максимальную концентрацию ионов электроактивного металла в водном (или неводном) растворе и минимальный объем раствора. Эта оценка будет зависеть от условий предварительного электролиза и формы электрода.

В основу расчетов положим уравнения параметрической теории метода АПН / 1,2 /.

$$C_a^* V = \gamma C_a^{max} V_{min}, \quad (1)$$

$$\gamma = 1 - \exp[-B], \quad (2)$$

$$B = \frac{K_e T_e}{ZF} \cdot \frac{S}{V_{min}}, \quad (3)$$

где C_a^* - растворимость металла в ртути, г-атом/л; C_a^{max} - максимальная концентрация ионов в растворе, при которой после электролиза, при заданных условиях, в электроде получена насыщенная амальгама, г-ион/л; V - объем ртути в электроде, мл; V_{min} - минимальный объем раствора, при котором после электролиза в электроде получается насыщенная амальгама, мл; γ - степень истощения; B - безразмерный параметр, характеризующий условия электролиза; K_e - коэффициент электролиза, характеризую-

ший условия электролиза; K_e - коэффициент электролиза, характеризующий интенсивность перемешивания раствора на его границе с электродом, $\text{а/см} \cdot \text{моль}^{-1}$; продолжительность электролиза - τ_e , сек; S - поверхность электрода, см^2 ; Z - число электронов, участвующих в электродной реакции, на один атом металла.

Будем рассматривать два типа стационарных ртутных электрода: в виде капли и в виде пленки на серебряной цилиндрической подложке.

Введем обозначения:

$$\mu = \frac{C_a^*}{C_{\text{и}}^{\text{max}}}, \quad (4) \quad \omega = V_{\text{min}} / v, \quad (5)$$

$$\kappa = S/v, \quad (6) \quad j = K_e \tau_e / ZF. \quad (7)$$

С использованием этих обозначений уравнения (1) - (3) принимают следующий вид:

$$\mu = j \omega \quad (8) \quad B = \frac{j \kappa}{\omega} \quad (9)$$

Отсюда

$$\omega = j \kappa \frac{1}{B} \quad (10) \quad \text{и} \quad \mu = j \kappa \frac{j}{B} \quad (11)$$

Если все условия, кроме j и κ , заданы, то из (8) находим

$$j = \frac{\mu}{\omega}, \quad (12)$$

где μ и ω определяются по опытным данным из уравнений (4) и (5).

Подставляя (12) в (2) получим

$$B = -2,3 \lg(1 - \mu/\omega) \quad (13)$$

и из (9)

$$j = -\frac{\omega}{\kappa} 2,3 \lg(1 - \mu/\omega). \quad (14)$$

Из уравнения (7) оцениваем значения K_e и τ_e , необходимые для того, чтобы получить заданное значение $C_{\text{и}}^{\text{max}}$ по уравнению (4).

Если заданы все условия кроме $C_{\text{и}}^{\text{max}}$ и V_{min} , то эти величины, согласно (4) и (5), оцениваем из соотношений

$$C_{\text{и}}^{\text{max}} = \frac{1}{\mu} C_a^* \quad (15), \quad V_{\text{min}} = \omega v \quad (16)$$

Зная из опыта величины $\mathcal{K}$, v , γ и B , нужно определить μ и ω .

Величина $\mathcal{K}$ в выражении (6) характеризует отношение поверхности ртутного электрода к его объему и зависит от формы и размера электрода. Для сферического электрода (капли) (индекс 1)

$$\mathcal{K}_1 = \frac{S}{v} = \frac{3}{r}, \quad (17)$$

где r — радиус сферы. Для пленочного электрода (индекс 2)

$$\mathcal{K}_2 = \frac{S}{v} = \frac{1}{h}, \quad (18)$$

где h — толщина пленки ртути.

Величины $\mathcal{J}$, B , γ характеризуют условия электролиза. Рассмотрим в зависимости от степени истощения раствора два крайних случая. При практическом отсутствии истощения раствора (с погрешностью менее 5%) имеем:

$$B < 0,05; \quad \gamma \approx B, \quad \frac{\mathcal{J}}{B} \approx 1 \quad (19)$$

При практически полном истощении раствора (с погрешностью менее 5%) получаем

$$B' > 3 \quad \text{и} \quad \gamma \approx 1. \quad (20)$$

Сделаем численные оценки величин μ и ω при заданных значениях $\mathcal{J}$, $\mathcal{K}$ и B для двух типов электродов и двух крайних случаев истощения раствора.

Для расчета $\mathcal{J}$ по уравнению (7) принимаем $\kappa_e = 5 \cdot 10^2 \text{ а/см. моль}^{-1}$; $\tau_e = 4 \cdot 10^2 \text{ сек}$; $z = 2$; $F \approx 10^5 \text{ а.сек/г-экв}^{-1}$. При этом $\mathcal{J} \approx 1$ (21).

Для расчета $\mathcal{K}$ рассмотрим каплю радиусом $r = 0,04 \text{ см}$ и пленку толщиной $h = 10^{-3} \text{ см}$ с такой же поверхностью как у капли $S_1 = S_2 \text{ см}^2$ (22). Тогда, согласно (14) и (15), $\mathcal{K}_1 = 75$; $\mathcal{K}_2 = 10^3$ (23). При этом $v_1 = 4/3\pi r^3 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ мл}$ (24) и из условия (22) получаем

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{3h}{r} = 13; \quad v_2 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ мл}. \quad (25)$$

Рассмотрим предварительный электролиз без истощения и примем $B = 0,01$. Тогда из соотношения (11), (10) и (16), с учетом сделанных выше численных оценок (21) — (25), находим

$$\mu = \mathcal{K}_1 = 75; \quad \omega_1 = \frac{\mathcal{K}_1}{B} = 7,5 \cdot 10^3; \quad (26)$$

$$\mu_2 = \kappa_2 = 10^3 \quad \omega_2 = \frac{\kappa_2}{B} = 10^5. \quad (27)$$

При этом
$$\frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{\kappa_2}{\kappa_1} = 13. \quad (28)$$

Из соотношений (26) - (28) и (12), (13) следует, что максимальная концентрация ионов в растворе при проведении электролиза без истощения на ртутной капле при заданных условиях ($\kappa_2, \tau_2, \eta, B$) должна быть в 75 раз меньше, чем растворимость металла в ртути, и на ртутной пленке - в 1000 раз меньше. Соответствующие минимальные объемы раствора должны быть в $7,5 \cdot 10^3$ раз больше объема капли и в 10^5 раз больше объема пленки.

Если проводить предварительный электролиз с полным истощением то, принимая $B = 3$, получим из соотношений (11), (10) и (20) с учетом сделанных численных оценок

$$\mu_1' = \frac{\kappa_1}{B'} = 25; \quad \omega_1' = 25 \quad (29)$$

$$\mu_2' = \frac{\kappa_2}{B'} = 330; \quad \omega_2' = 330 \quad (30)$$

При этом соблюдается условие (28).

Кроме того из сравнения выражений (26) и (29) или (27) и (30) получаем

$$\frac{\mu_1}{\mu_1'} = \frac{\mu_2}{\mu_2'} = B' = 3, \quad (31)$$

$$\frac{\omega_1}{\omega_1'} = \frac{\omega_2}{\omega_2'} = \frac{B'}{B} = 300. \quad (32)$$

Соответствующие объемы растворов должны быть в 25 и в 330 раз больше объема ртути в электроде, т.е. согласно (32), в 300 раз меньше, чем в условиях отсутствия истощения раствора.

Выясним, как изменятся численные оценки (21) - (32) и значения C_{max} и V_{min} при изменении размеров электрода или условий опыта. Если пленочный электрод имеет объем, одинаковый с каплей при той же толщине пленки, то его объем и поверхность, согласно (25), будут больше в 13 раз. При этом численные оценки (21) - (32) не изменятся, но минимальный объем раствора для пленочного электрода увеличится в 13 раз, т.е. будет равен 26 мл (без истощения раствора) и 78 мм^3 (с полным истощением раствора).

Если константа электролиза в 10 раз больше ($K_e = 5 \cdot 10^3$ а/см·моль⁻¹) при тех же значениях τ_e и Z , то $\nu = 10$ и, соответственно, в выражениях (26), (27) и (29), (30) значения μ и ω в 10 раз больше. При этом C_{max} в 10 раз меньше, а V_{min} в 10 раз больше рассчитанных ранее.

Следует заметить, что в уравнении (12) концентрации C_{max} и C_a^* могут быть выражены в любых, но обязательно одинаковых, единицах. Если концентрации металлов в амальгаме и растворе будут выражены в разных единицах, то численное значение коэффициента пропорциональности изменится. Например, если растворимость металла в ртути выражена в весовых процентах (ρ^*), а концентрация ионов металла в растворе в г/мл (m), то вместо соотношения (12) получим

$$m = \frac{0,135}{\mu} \rho^* \quad (33)$$

Рассмотрим случай, когда при предварительном электролизе одновременно выделяются два металла, образующие между собой в амальгаме интерметаллическое соединение (и.м.с.). При этом их концентрация в амальгаме не должна превышать значения, определяемого условием

$$C_{a,1}^* = \frac{L}{(C_{a,2}^*)^n} \quad (34)$$

где L - произведение растворимости и.м.с. в ртути; $C_{a,1}^*$ - концентрация определяемого металла M ; $C_{a,2}^*$ - концентрация мешающего металла N ; n - состав и.м.с. MN_n .

Согласно уравнению (4)

$$C_{a,2} = \mu_2 C_{и,2} \quad (35)$$

Из (34) и (35) находим

$$C_{a,1}^* = \frac{L}{(\mu_2 C_{и,2})^n} \quad (36)$$

Подставляя (36) в (12), получаем искомое выражение

$$C_{и,1}^{max} = \frac{1}{\mu_1} \frac{L}{(\mu_2 C_{и,2})^n} \quad (37)$$

Из уравнения (8) следует, что

$$\mu_2 = \frac{j_2}{j_1} \mu_1 \quad (38)$$

Степени истощения j_2 и j_1 для обоих металлов могут различаться из-за их заряда (z_1 и z_2), коэффициентов диффузии

ионов в растворе и других параметров, входящих в коэффициенты электролиза $K_{e,1}$ и $K_{e,2}$.

Если $Z_1 = Z_2$, то, принимая приближенно $K_{e,1} \approx K_{e,2}$, вместо (37) получим более простое соотношение:

$$C_{и}^{max} = \frac{L}{M^{n+1} \cdot C_{и,2}^n} \quad (39)$$

Полученные уравнения позволяют оценить условия, при которых образование твердой фазы металла или и.м.с. в ртути могут нарушить прямолинейность градуировочного графика и вызвать ошибки в анализе с использованием метода АПН.

Литература

1. А.Г.Стромберг. Изв. СО АН СССР, 5, 76 (1962).
2. А.Г.Стромберг, А.А.Каплин. ЖАХ, 20, 1043 (1965).

ОЧИСТКА РЕАКТИВНОГО КАРБАЗОЛА

В.П.Допатинский, Е.Е.Сироткина, В.Д.Пирогов

Поставляемый в нашей стране Харьковским коксохимическим заводом реактивный карбазол марки "чистый" (ВТУ № РУ-463-51 и МРТУ 6-02-3815-67) является продуктом выделения карбазола из антраценовой фракции каменноугольной смолы. Способы выделения карбазола на Харьковском КХЗ не постоянны, в связи с чем существенно меняется чистота выпускаемого реактивного карбазола. Этот карбазол содержит (5+8)% примесей, в основном спутников карбазола - антрацена и фенантрена. Сравнительная оценка содержания основных компонентов в реактивном карбазоле различных серий и дат выпуска приведена в табл. I.

Таблица I.

Результаты анализов реактивного карбазола различных серий

Серия и дата выпуска	Содержание компонентов, % вес.			Т _{пл.} карбазола, °С	Внешний вид (окраска)
	карбазола по /2/	антрацена по /2/	фенантрена по /1/		
8 от 20.09.61	-	1,5	3,0	239-240	зеленоватый
3 от 23.03.64	96,0	1,8	3,5	238-240	грязно-серый
3 от 21.06.66	-	-	-	234-236	" "
14 от 1.11.57	98,2	1,6	0,6	244-245	белый
6 от 24.05.65	-	1,1	2,0	241-242	желтоват.