

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Г. СТРОМБЕРГ

**АМАЛЬГАМНАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ
КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ МЕТАЛЛОВ В РТУТИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 3 VI 1952)

В течение последних 3—4 лет нами разработано новое направление в полярографии — амальгамная полярография (1). Нами разработаны теоретические основы метода и показана плодотворность этого метода при решении различных аналитических и физико-химических задач. В данной работе метод амальгамной полярографии применен для определения коэффициентов диффузии металлов в ртути.

Принцип метода состоит в том, что капиллярный электрод (капельный электрод) специальной конструкции заполняется разбавленной амальгамой данного металла (концентрация металла около $10^{-3}\%$), которая вытекает каплями в какой-либо раствор индифферентного электролита, находящийся в полярографическом электролизере. В качестве второго электрода мы применяли насыщенный каломельный электрод. Полярографический электролизер с амальгамным капельным электродом изображен на рис. 1. Для предохранения амальгамы от окисления над ней находится инертный газ (в наших опытах водород). Все опыты проводились при $25,0 \pm 0,1^\circ$.

Зависимость силы тока от приложенного напряжения (полярограмма) имеет вид ступеньки (волны). На рис. 2, в качестве примера, представлена анодная волна на амальгаме свинца ($0,73 \cdot 10^{-3}$ моля на литр амальгамы) в 1,0 *N* растворе азотной кислоты (1); для сравнения приведена также катодная волна ионов свинца ($0,57 \cdot 10^{-3}$ моля на литр водного раствора) в том же индифферентном электролите, полученная на ртутном капельном электроде (2). Кривые 3 и 4 представляют графики этих волн в координатах E и $\pm \lg \frac{i}{I-i}$ (где i — сила тока при потенциале E ; I — предельный ток, или высота волны).

Анодная волна амальгамы получается вследствие концентрационной поляризации амальгамного капельного электрода, вызванной замедленной доставкой процессом диффузии атомов металла изнутри амальгамы к границе амальгама — раствор. Когда концентрация атомов металла вблизи поверхности амальгамы становится равной нулю, скорость диффузии, пропорциональная градиенту концентрации, достигает своего максимального значения, и сила тока достигает своего предельного значения (высота волны). Легко видеть, что не должно быть никакой разницы в теоретической зависимости высоты анодной волны амальгамы металла и высоты катодной волны ионов металла в растворе от коэффициента диффузии и других факторов, влияющих на скорость доставки вещества к поверхности электрода. Кривизной поверх-

ности капли можно пренебречь, так как диффузионный слой очень тонок (около 0,05 мм) и поэтому его можно считать, практически плоским. В связи с этим уравнение Ильковича для диффузионного тока (для

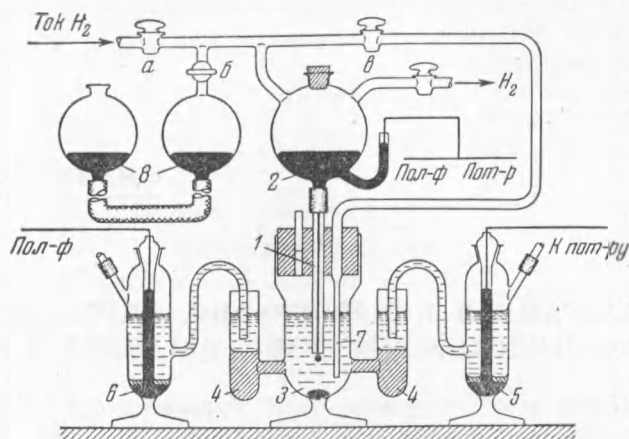


Рис. 1. 1 — капилляр амальгамного капельного электрода; 2 — резервуар с амальгамой; 3 — полярографический электролизер; 4 — электролитические ключи; 5 и 6 — насыщенные каломельные полуэлементы; 7 — трубки для пропускания водорода через электролит; 8 — приспособление для создания начального давления на амальгаму

высоты волны), выведенное для случая катодного выделения ионов металла из раствора на ртутном капельном электроде, должно быть

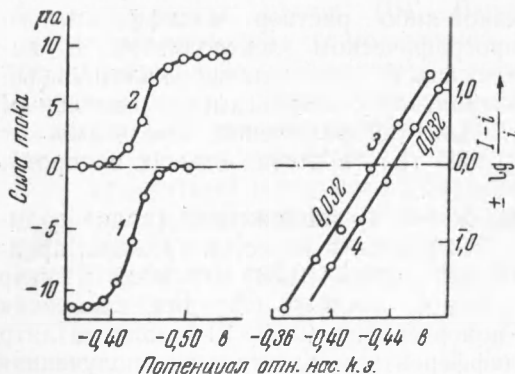


Рис. 2. 0,032 — угловой коэффициент волны; знаки + и — перед логарифмом относятся, соответственно, к катодной и анодной волне

справедливо также и для анодного растворения металла из амальгамы, налитой в амальгамный капельный электрод. Следовательно, мы можем написать для высоты анодной волны амальгамы уравнение Ильковича (⁽²⁾, стр. 50):

$$I = 605 n D^{1/2} m^{3/2} \tau^{1/2} c, \quad (1)$$

где I — высота анодной волны металла в амальгаме в ма; c — концентрация металла в амальгаме в ммол на литр; D — коэффициент диффузии атомов металла в амальгаме в $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$; m — масса амальгамы, вытекающей из капилляра, в мг в секунду; τ — период капания амальгамы в сек; n — число электронов, принимающих участие в электродном процессе, на один атом металла.

Из уравнения Ильковича можно определить коэффициент диффузии металла в амальгаме на основании опытных значений высоты анодной волны амальгамы:

$$D = \left(\frac{K_D}{605 n} \right)^2, \quad (2)$$

$$K_D = 605 n D^{1/2} = \frac{I}{Lc}, \quad L = m^{3/2} \tau^{1/2}, \quad (3)$$

(K_D — константа диффузионного тока анодной волны амальгамы, L — характеристика капилляра).

Нами сделана опытная проверка уравнения Ильковича для анодных волн амальгам различных металлов и доказана его справедливость для этих волн (1).

Для данной работы особое значение имеет следующее следствие из уравнения Ильковича: высота анодной волны амальгамы (или константа диффузионного тока) не должна зависеть от природы неметаллической фазы и, в частности, от природы индифферентного электролита.

В табл. 1 приведены константы диффузионного тока K_D для анодных волн амальгам 5 металлов (кадмия, свинца, цинка, таллия и висмута) в различных индифферентных электролитах.

Таблица 1

Металл	Индифферентный электролит	Константа диффуз. тока при 25°
		$\frac{\mu\text{а}\cdot\text{сек}^{1/2}}{\text{л}}$ мг ^{1/2} ·мм
Кадмий	1,0 M KNO ₃	5,7
	1,0 M KJ	5,5
	1,0 M NH ₄ OH и 1,0 M NH ₄ Cl	5,4
Свинец	1,0 M HNO ₃	4,5
	1,0 M HCl	4,5
	0,5 M NaOH	4,7
Цинк	1,0 M KCl	4,9
	1,0 M NH ₄ OH и 1,0 M NH ₄ Cl	4,6
	1,0 M (NH ₄) ₂ CO ₃	4,6
	0,5 M NaOH	5,1
Таллий	1,0 M NH ₄ OH и 1,0 M NH ₄ Cl	2,6
	1,0 M KNO ₃	2,4
	1,0 M Na ₂ CO ₃	2,8
Висмут	1,0 M HCl	7,2
	0,3 M C ₄ H ₆ O ₆ * и 1,0 M NaOH	7,5

* Винная кислота.

Как видно из таблицы, константа анодного диффузионного тока амальгамы данного метода в различных индифферентных электролитах практически постоянна, что дает дополнительное подтверждение справедливости применения уравнения Ильковича к анодным волнам амальгам и позволяет использовать его для вычисления коэффициентов диффузии атомов металла в амальгаме.

В связи с изложенным выше следует отметить, что в недавно опубликованной работе Фурман и Купер (5) пришли на основании своих опытов к выводу, что константа анодного диффузионного тока амальгамы зависит от природы индифферентного электролита в водном растворе. Этот вывод Фурмана и Купера совершенно не-

понятен теоретически и противоречит нашим опытным данным. Поэтому мы полагаем, что выводы Фурмана и Купера неправильны и связаны с ошибками в их экспериментах.

В табл. 2 приведены средние значения констант диффузионного тока анодных волн амальгам при 25° и вычисленные по формуле (2) коэффициенты диффузии атомов металла в амальгаме при 25° для 5 металлов: кадмия, свинца, цинка, таллия и висмута. В последнем столбце таблицы приведены литературные данные по коэффициентам

Таблица 2

Металл	Константа диффуз. тока $\frac{\mu\text{а}\cdot\text{сек}^{1/2}}{\text{л}}$ мг ^{1/2} ·мм	Кoeff. диффузии металла в ртути в см ² ·сек ⁻¹ (×10 ⁶)	
		по нашим данным	по литер. данным
Кадмий	5,5	2,07	1,68 (3); 1,52 (4)
Свинец	4,5	1,39	1,74 (3)
Цинк	4,8	1,57	1,67 (4); 2,52 (3)
Таллий	2,6	1,60	1,00 (3)
Висмут	7,3	1,62	—

диффузии металлов в ртути при 25°, определенные другими методами*. Как видно из таблицы, между нашими данными и литературными данными по коэффициентам диффузии имеется удовлетворительное согласие. Некоторое расхождение связано, вероятно, с ошибками при опытно определенении коэффициентов диффузии. Так например, данные Вогау⁽³⁾ и Вейшеделя⁽⁴⁾ для коэффициента диффузии цинка в ртути отличаются на 50%. Точность полярографических данных по измерению коэффициентов диффузии на основании табл. I можно оценить в среднем около 5%.

Учитывая простоту полярографических измерений и хорошую воспроизводимость результатов при повторных измерениях высоты анодной волны амальгамы в одном или различных электролитах, мы полагаем, что амальгамный полярографический метод должен давать более точные данные по коэффициентам диффузии металлов в ртути, чем другие методы.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького
Свердловск

Поступило
19 III 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Стромберг, Докт. диссерт., Свердловск, 1951. ² И. Кольтгоф и Д. Лингейн, Полярография, М., 1948. ³ M. Wogaw, Ann. d. Phys., 23, 345 (1907). ⁴ F. Weischedel, Zs. Phys., 85, 29 (1933). ⁵ N. Furman and W. Cooper, J. Am. Chem. Soc., 72, 5667 (1950).

* Для коэффициентов диффузии висмута в ртути мы не нашли данных в литературе.