

**ИЗУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
СУРЬМЫ С НЕКОТОРЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ МЕТОДОМ
АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ**

Л. Ф. ЗАИЧКО, М. С. ЗАХАРОВ

(Представлена научно-методическим семинаром проблемной лаборатории микропримесей)

Нередко металлы в ртути образуют между собой интерметаллические соединения, что мешает выполнению анализов, правильному проведению процессов амальгамной металлургии и т. д. Существуют различные методы для обнаружения и изучения интерметаллических соединений (потенциометрический, амальгамная полярография с каплющим электродом, метод амальгамной полярографии с накоплением и др.). Ранее нами [1] изучена возможность образования интерметаллических соединений сурьмы с золотом и никелем и определен состав и произведение растворимости образующихся интерметаллических соединений по методу А. Г. Стромберга и В. Е. Городовых [2], основанному на предположении, что интерметаллические соединения являются мало растворимыми соединениями в ртути.

Но вопрос о фазовой природе интерметаллических соединений в жидкой амальгаме до сих пор еще не решен. В работах [3, 4, 5] предлагается интересный способ установления фазовой природы интерметаллических соединений, основанной на рассмотрении зависимости глубины анодных зубцов элементов, образующих указанные соединения, от времени предварительного накопления в методе амальгамной полярографии с накоплением. Авторы предлагают также для случая, когда оба элемента образуют анодные зубцы, формулы для определения состава интерметаллических соединений и вычисления произведения растворимости или константы диссоциации, характеризующих состояние равновесия в сложных амальгамах. Независимо от предположения о природе интерметаллических соединений состав его можно вычислить по формуле

$$n = \frac{I_2^0 - I_2 \cdot a_1}{I_1^0 - I_1 \cdot a_2}, \quad (1)$$

где

$$a = F\omega \cdot v \frac{z_i}{\delta_i} \quad (2)$$

ω — скорость изменения потенциала *вольт/сек*; v — объем амальгамы электрода, *см³*; F — число Фарадея; z_i — число электронов, участвующих в анодном процессе на один атом элемента; δ — ширина анодного полузубца i -го компонента, *вольт*; I_1 и I_2 — глубины анодных зубцов компонентов при их совместном присутствии в амальгаме; I_1^0 и I_2^0 — глубины анодных пиков тех же компонентов в опытах с отдельными металлами при той же начальной концентрации амальгамы.

Указанные авторы подробно рассмотрели также случай, когда только один из изучаемых элементов дает анодный зубец.

Данная работа посвящается изучению методом амальгамной полярографии с накоплением фазовой природы интерметаллических соединений сурьмы с некоторыми элементами в ртути.

Экспериментальная часть

Все исследования проводились на полярографе типа 7-77-4Б с электроячейкой со вставными стаканчиками [6]. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод; индикаторного-стационарная капля ртути диаметром 0,08 см, полученная электролитическим путем на платиновом контакте. При исследовании взаимовлияния сурьмы и золота в ртути в качестве фона применялся 2 N КОН, при изучении взаимовлияния сурьмы с никелем и медью — 2 N КОН + + 0,5 э.д.а. Содержание примесей тяжелых металлов в полярографируемых растворах было меньше, чем $5 \cdot 10^{-8}$ М. Предварительно были получены полярографические волны

Sb, Au, Ni на соответствующих фонах и выбран потенциал электролиза — 1,65 в. Проводилось 3 серии опытов: в первой серии опытов была снята зависимость $I-\tau$ для Sb в отсутствие Au и Ni (рис. 1). Прямая пропорциональная зависимость (кр. 1) между током окисления амальгамы сурьмы и временем предэлектролиза в условиях опыта наблюдается до 15 мин электролиза, что связано с достижением растворимости сурьмы в ртути. Растворимость, определенная по кривой $I-\tau$, совпадает с растворимостью определенной ранее на фоне 1 N HCl [9]. Вторая серия опытов проведена с растворами с одновременным присутствием ионов сурьмы и золота, взятых в эквивалентных количествах. Результаты исследований представлены кривой 2 (рис. 1). Внешний вид кривой $I-\tau$ для этого случая позволяет сделать вывод (согласно положениям работ [4]), что интерметаллическое соединение сурьмы с золотом находится в ртути в твердом виде и имеет состав SbAu.

Подобная закономерность наблюдается и для случая Sb и Ni (рис. 1, кр. 3), взятых в эквивалентных количествах, что позволяет характеризовать состояние равновесия в сложной амальгаме величиной произведения растворимости. Состав и произведение растворимости для этих соединений определены в [1].

В случае образования осадка и.м.с. нужно учитывать возможность медленного установления равновесия. Поэтому после окончания электролиза перед снятием анодной полярограммы делалась выдержка в течение 1,5; 5; 15 минут. Глубины анодных зубцов получались одинаковыми, что можно рассматривать как указание на установление равновесия в системе сразу после электролиза.

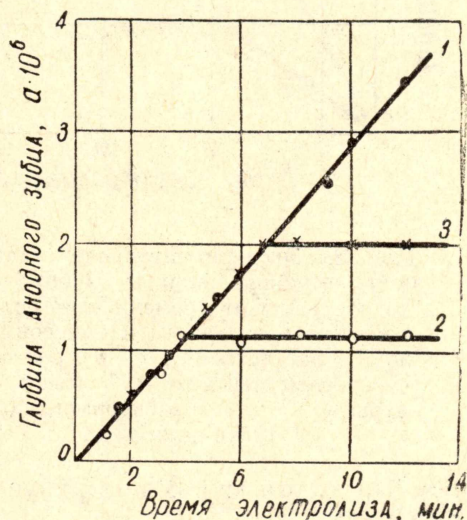


Рис. 1. Кривые: 1 — зависимость $I-\tau$ для сурьмы ($C = 6 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л); 2 — $I-\tau$ кривая для сурьмы в присутствии эквивалентного количества золота; 3 — $I-\tau$ кривая сурьмы в присутствии никеля ($c = 6 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л); $W = 5,3 \cdot 10^{-3}$ в/сек

Нами по кривым $I-\tau$ изучалось также взаимовлияние сурьмы и меди в амальгаме. Согласно теоретическим соображениям, развитым в работе [7], сурьма и медь могут образовывать между собой интерметаллические соединения

в ртути. Кривые для отдельных элементов (Cu и Sb) и при их совместном присутствии в ртути представлены на рис. 2. n , рассчитанное по формуле (1), равно 1,1. Следовательно, интерметаллическое соединение сурьмы с медью в условиях опытов имеет состав CuSb. Из характера кривых $I-\tau$ следует, что CuSb находится в ртути в виде труднорастворимого осадка. Произведение растворимости CuSb вычислялось по формуле (16) работы [4]

$$L_p = \frac{I_1^*}{a_1} \left(\frac{I_2^*}{a_2} \right)^n,$$

оно оказалось равным $3,2 \cdot 10^{-7}$. Результаты расчетов n и L_p по данным, полученным при разных скоростях изменения потенциала, совпали, что указывает на отсутствие смещения фазового равновесия при снятии полярограмм. В сплавах без ртути сурьма образует интерметаллические соединения с Au, Ni, Cu [8].

Выводы

Методом амальгамной полярографии с накоплением найдено, что сурьма с золотом, никелем и медью образует в ртути труднорастворимые интерметаллические соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ф. Заичко, М. С. Захаров. Изв. Томского политехнического института т. 164, 183, 1967.
2. А. Г. Стромберг, В. Е. Городовых. Ж. неорган. химии, 8, 2355 (1963).
3. М. С. Захаров, А. Г. Стромберг, Н. А. Месяц. Изв. Томского политехнического института т. 164, 163, 1967.
4. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров, Н. А. Месяц. Изв. ТПИ, т. 164, 1967, стр. 165.
5. М. С. Захаров, А. Г. Стромберг, Н. А. Месяц. Известия Томского политехнического ин-та т. 164, 171, 1967.
6. В. И. Кулешов, А. Г. Стромберг. Методы анализа хим. реактивов и препаратов, вып. 5-6, ИРЕА, 1963, стр. 37.
7. М. С. Захаров, Н. А. Месяц, Л. Ф. Заичко, Л. Г. Балецкая. Изв. ВУЗ, химия и химическая технология, т. 9, 355 (1966).
8. М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов, т. 1, П, М., 1962, стр. 252.
9. Л. Ф. Заичко, М. С. Захаров. Журн. аналит. химии, № 1, 65, 1966.

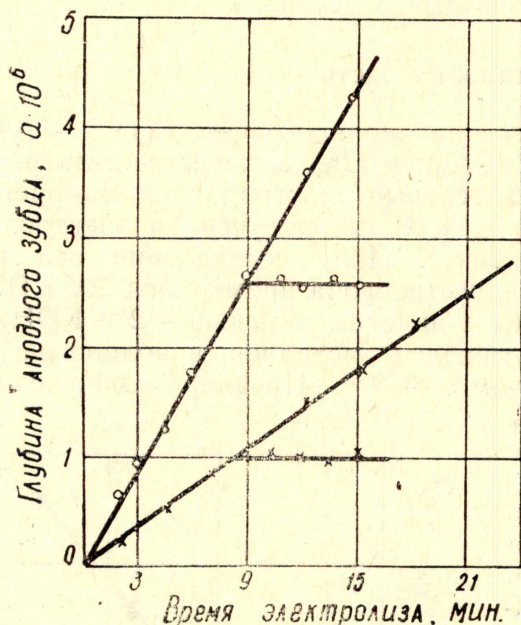


Рис. 2. Экспериментальная зависимость глубин анодных зубцов меди и сурьмы от времени электролиза, взятых в отдельности и при совместном присутствии их в растворе: \circ — экспериментальные точки для сурьмы, \times — экспериментальные точки для меди