

ИЗУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
МЕТОДОМ АПН. IV. ОПЫТНАЯ ПРОВЕРКА ТЕОРИИ
НА СИСТЕМЕ КАДМИЙ—ЗОЛОТО—РТУТЬ

Н. А. МЕСЯЦ, Н. П. МИХЕЕВА

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Ранее [1, 2] предложены новые способы изучения химического и фазового состава амальгам при образовании в них интерметаллических соединений (и. м. с.) между двумя металлами с использованием метода АПН.

Целью данной работы явилось изучение тройной системы кадмий—золото—ртуть методом АПН. Эта система была изучена потенциометрическим методом Хартманом и Шольцелем [3] и показано, что образующееся и. м. с. CdAu растворимо в ртути. Константа диссоциации этого соединения при 20° составляет в среднем $2 \cdot 10^{-5}$. Измерения э. д. с. проведены при разных температурах и показано, что при 90°С происходит почти полная диссоциация образующегося и. м. с. Хартманом и Шольцелем проведены исследования по кинетике образования и. м. с. CdAu и найдено, что соединение AuCd находится в ртути в растворенном виде.

Из данных Хартмана и Шольцеля [4, 6] Зебровой вычислены величины произведения растворимости этого соединения и на основании большего постоянства этой величины делается вывод, что оно находится в ртути в виде труднорастворимого осадка. Более детального изучения этой системы в отечественной литературе нет.

Нами проводилось изучение этой системы одним способом метода АПН — получением зависимостей глубин анодных зубцов от времени электролиза при неизменной концентрации компонентов в растворе (кривые $I-\tau$). Наши исследования проводились на фоне 0,1 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. На этом фоне анодный зубец золота перекрывается анодным зубцом ртути, поэтому исследования ограничивались лишь наблюдением за поведением одного зубца кадмия. Это, конечно, затрудняет расчеты равновесных констант образующегося и. м. с.

Исследования проводились с концентрацией кадмия и золота $\approx 5 \cdot 10^{-5}$ г-ион/литр в растворе в соотношениях 1:0,5; 1:1; 1:2; 1:3. При этой концентрации для кадмия в отдельности и в присутствии различного количества золота построены зависимости $I-\tau$ (рис. 1). По виду зависимостей можно сделать заключение, что и. м. с. CdAu находится в ртути в растворенном состоянии [1].

При снятии зависимостей глубины анодного зубца кадмия от времени электролиза в присутствии золота наблюдается увеличение ширины зубца кадмия. Так как ширина полузубца меняется, зависимости $I-\tau$ построены с учетом площадей под зубцом, которые также пропорциональны концентрации металлов, как и высоты зубцов. Расширение

зубца можно связать с двумя явлениями: 1) с растворением твердой фазы и. м. с., если предположить, что и. м. с. CdAu находится в ртути в виде труднорастворимого соединения; 2) с частичной диссоциацией соединения, если считать и. м. с. CdAu растворенным в ртути. Делая выбор между этими двумя предположениями, мы остановились на втором, потому что он более вероятен (скорость растворения твердого осадка намного меньше скорости диссоциации растворенного соедине-

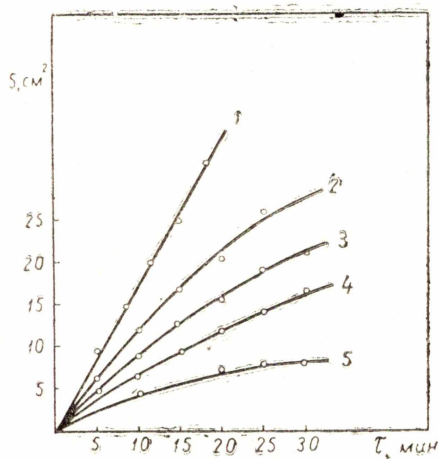


Рис. 1. Зависимость глубины анодного зубца кадмия и кадмия с золотом от времени электролиза. Концентрация кадмия и золота $5 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л в растворе. Кривые: 1 — для одного кадмия, 2, 3, 4, 5 — для Cd с Au в соотношениях 1:0,5; 1:1; 1:2; 1:3. Скорость изменения потенциала 0,016 в/сек.

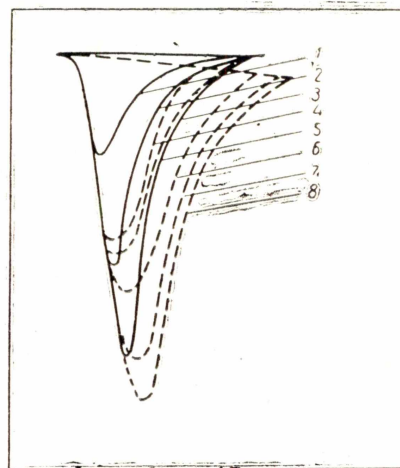


Рис. 2. Серия зубцов Cd, снятых в присутствии золота и без него. Ширина полузубца Cd меняется в 2,5 раза в присутствии золота. Скорость изменения потенциала та же. 1, 2, 3 — зубцы одного Cd. Концентрация $5 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л соответственно за время 3, 6, 9 мин.; 4, 5, 6, 7, 8 — зубцы Cd в присутствии эквивалентного количества золота за время 6, 9, 12, 15, 18 мин.,

ния), а также потому, что полученные нами данные по зависимостям $I-\tau$ указывают на существование и. м. с. в жидком виде. На рис. 2 представлено изменение формы зубца кадмия, связанное с диссоциацией и. м. с. CdAu. Чтобы на результаты расчетов не повлиял сдвиг равновесия в системе $Cd + Au \rightleftharpoons CdAu$ (жидк.), нами проведены исследования этой системы при различных скоростях изменения потенциала с использованием осциллографического полярографа, который дает возможность использовать очень большие скорости изменения потенциала. С помощью дополнительной приставки для закругления чувствительности осциллографического полярографа нами подобрана скорость, при которой заметной диссоциации соединения не наблюдается и ширина полузубца кадмия остается постоянной. При этой скорости изменения потенциала проведены исследования системы Cd—Au—Hg для тех же концентраций металлов в растворе и получены аналогичные зависимости $I-\tau$. Внешний вид зависимостей подтверждает предположение о том, что соединение CdAu растворимо в ртути. Для этого случая нами проведен расчет константы диссоциации этого соединения. Как уже указывалось ниже, в системах, где получается анодный зубец только одного металла, расчеты равновесных констант затруднены. Из наших данных мы не смогли вычислить состав образующегося соединения, поэтому взяли его из литературных данных [3, 4, 7]. Поскольку

$n=1$, т. е. состав соединения $CdAu$, формулы для расчета константы диссоциации упрощаются [1].

$$I_1 = K_1(1-p\alpha)\tau, \quad (1)$$

$$\frac{1}{\alpha}(1-p\alpha)(1-\alpha)^n = \left(\frac{Q}{\tau}\right)^n, \quad (2)$$

$$Q = Kg^{1/n} \cdot \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{Q_1}{K_1}\right)^{1/n} \cdot \left(\frac{K_2}{Q_2}\right)^{\frac{1-n}{n}}. \quad (3)$$

Используя графики для нахождения α из [1] и формулы (1—3), мы нашли, что $Kg=9,8 \cdot 10^{-6} \approx 1 \cdot 10^{-5}$. Эта величина не совпадает с константой диссоциации, найденной Хартманом и Шольцелем [3], но, кроме данных этих авторов, нет других, и мы можем считать, что для окончательного установления этой величины необходимо провести дополнительные исследования системы $Cd-Au-Hg$ потенциометрическим методом. Для проверки возможной цементации кадмия золотом нами проведены опыты с амальгамой золота. Для этого готовилась амальгама золота определенной концентрации и капля из этой амальгамы подвешивалась на кончик ртутного электрода. Накопление кадмия проводилось из раствора обычным путем. Полученные зависимости $I-\tau$ аналогичны приведенным на рис. 1 и указывают на то, что цементация кадмия золотом не происходит.

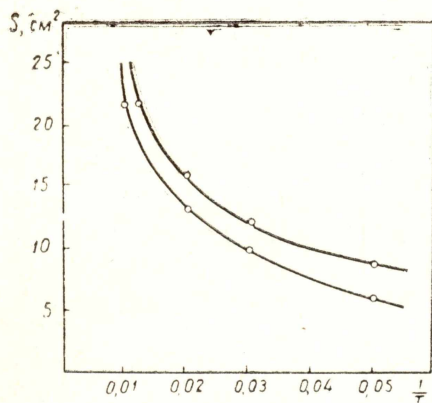


Рис. 3. Зависимость глубины анодного зуба кадмия (1) и кадмия в присутствии золота (2) от температуры.

Очень интересными получились результаты при проведении опытов для системы $Cd-Au-Hg$ при различной температуре. Для этого полярографическая ячейка помещалась в термостат и снимались токи анодного окисления кадмия в присутствии золота (соотношение 1:1) и одного кадмия при 20° , 50° , 70° и $90^\circ C$. Результаты представлены на рис. 3. Действительно, при температуре $90^\circ C$ происходит почти полная диссоциация и. м. с. $CdAu$, и ток анодного окисления кадмия в присутствии золота не намного отличается от тока чистого кадмия. Ширина полужубца также остается постоянной. Эти результаты подтверждают данные Хартмана и Шольцеля [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захаров, А. Г. Стромберг, Н. А. Месяц. Изв. ТПИ, (в печати).
2. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров, Н. А. Месяц. Изв. ТПИ, (в печати).
3. Н. Hartman, K. Scholzel, Z. phys. Chem, 9, 1/2, 106, 1056.
4. А. И. Зебрева. Журнал физ. химии, 35, 948, 1961; 36, 1822, 1962.
5. Л. Ф. Козин. Физико-химические основы амальгамной металлургии. Алма-Ата, 1964.
6. Электрохимия растворов и металлических систем. Труды ин-та хим. наук, т. IX, 1962.
7. М. Хансен, К. Андерко. Структура двойных сплавов, т. 1, 2. М., 1962.