

ИЗУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ГАЛЛИЯ С ЗОЛОТОМ, КОБАЛЬТОМ И НИКЕЛЕМ МЕТОДОМ АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ

О. С. СТЕПАНОВА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Ранее [1] была показана возможность изучения состава интерметаллических соединений галлия и германия с медью, а также кадмия с золотом методом амальгамной полярографии с накоплением. Приемы определения состава интерметаллических соединений методом амальгамной полярографии с накоплением изложены в работах [2, 3].

Известно, что галлий дает интерметаллические соединения с золотом, кобальтом и никелем состава $(\text{Ga}_4\text{Au}_5)\text{Hg}_x$, $(\text{Ga}_7\text{Co}_{10})\text{Hg}_x$, $(\text{Ga}_7\text{Ni}_{10})\text{Hg}_x$ [5] и GaAu , GaCo , GaNi [4]. Представляет интерес изучить интерметаллические соединения галлия с золотом, кобальтом и никелем методом амальгамной полярографии с накоплением подтвердить их состав. О преимуществе этого метода перед потенциометрическим и др. сказано в работе [1].

По методу, изложенному в работе [2], определение состава интерметаллического соединения производится из соотношения концентраций элементов, при которых анодные зубцы последних полностью исчезают. Определение состава интерметаллического соединения AB_n по методу, предложенному А. Г. Стромбергом и В. Е. Городовых [3], производится по формуле

$$\frac{n+1}{n} = \lg \frac{x_m''}{x_m'} \left| \lg \frac{c_1'}{c_1''} \right|, \quad (1)$$

где n — число атомов добавляемого элемента в интерметаллическом соединении (Au, Co, Ni); c_1' , c_1'' — концентрации ионов металла в растворе (Ga) для двух серий опытов. Для определения значения $\lg \frac{x_m''}{x_m'}$ строится график для двух серий опытов в координатах $\lg y - \lg x$,

$$\text{где } y = \frac{I}{I_1}; \quad x = \frac{c_2}{c_1}. \quad (2)$$

Здесь I_1 и I глубина анодного зубца элемента, концентрация которого в растворе остается постоянной (Ga), соответственно без добавки второго элемента в электролизер и с добавками, c_2 — концентрация ионов металла в растворе, концентрация которых меняется (Au, Co, Ni) в процессе опыта.

Значения I_1 , I и $\frac{c_2}{c_1}$ определяются из опыта. При $\lg y_m = 0$ нахо-

дятся из графика значения $\lg x_m''$ и $\lg x_m'$ и по уравнению (1) определяется n .

Экспериментальная часть¹⁾

Исследования проводились на полярографе типа 7-77-4Б с электролизером, конструкция которого описана в работе [6]. В качестве фона использовался ацетатный буфер (рН 4,6). Анодный зубец галлия на этом фоне идет при потенциале — 0,75 в (нас. к. э.). Содержание примесей тяжелых металлов в этих растворах было меньше $1 \cdot 10^{-8}$ г-ион/л. Проводились две серии опытов: в первой серии — концентрация галлия составляла $1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л, во второй серии $1,6 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л и $2 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л. Растворы золота, кобальта и никеля добавлялись в электролизер во время исследования до полного исчезновения зубцов галлия. Для получения воспроизводимых результатов режим перемешивания во всех опытах поддерживался постоянным. Время электролиза составляло 300 сек. Потенциал электролиза при накоплении галлия с золотом, кобальтом и никелем составлял — 1,4 в (нас. к. э.). При этих потенциалах для всех указанных

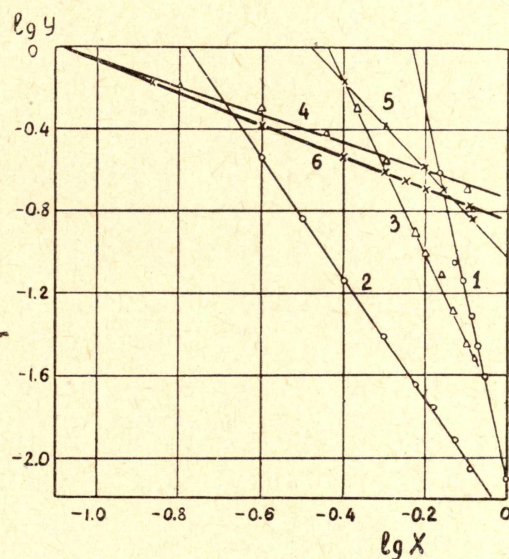


Рис. 1. График зависимости $\lg y - \lg x$
 $C_{2G1} - aAu_n C_{Ga} \cdot 10^{+4}$ г-ион/л (1) —
 — 1,0; (2) — 2,0; (3,4) — $Ga Co_n$
 $C_{Ga} \cdot 10^{+4}$ г-ион/л (3) — 1, 0; (4) — 2,0
 5,6) — $Ga Ni_n C_{Ga} \cdot 10^{+4}$ г-ион/л (5) —
 — 1, 0; (6) — 1,6

элементов достигается диффузионный ток. Объем раствора составлял 5 мл, радиус стационарной ртутной капли $r = 0,04$ см.

После окончания электролиза перекрывался азот и через 1 мин. снималась анодная полярограмма.

Результаты исследований представлены в таблицах 1 и 2, на рис. 1. Каждое измерение повторялось не менее четырех раз [7].

¹⁾ Экспериментальная часть выполнена с участием студентки-дипломантки О. К. Тихоновой.

Таблица 1

Результаты исследований взаимовлияния галлия с золотом, кобальтом и никелем

$\frac{[Au]}{[Ga]}$	Глубина анодного зубца галлия (мкА) при концентрации галлия (г—ион/л)		$\frac{[Co]}{[Ga]}$	Глубина анодного зубца галлия (мкА) при концентрации галлия г—ион/л		$\frac{[Ni]}{[Ga]}$	Глубина анодного зубца галлия (мкА) при концентрации галлия (г—ион/л)	
	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$		$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$		$1 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
0	8	16,3	0	12,6	29,2	0	12,3	15,3
0,1	6	12	0,1	12,3	25,2	0,1 0,125	8,1	10,7
0,2	4,9	7,2	0,2	9,3	—	0,2 0,25	6,3 —	— 7,8
0,3	3,8	4,7	0,3	9,6	20,7	0,3	4,5	—
0,4	2,8	3	0,4	9	19	0,37 0,4	— 4	6 —
0,5	1,8	1,8	0,5	7,5	14,8	0,5	2,2	4,4
0,6	1,5	0,9	0,6 0,65	5,7 4,8	11,8 10	0,6 0,625	1,7 —	— 3,2
0,625	1,2	0,7	0,7	4,3	9	0,65	1,4	—
0,7	1	0,5	0,75	3,5	7,2	0,7	1,1	—
0,75	0,8	0,4	0,8	2,4	6	0,75	0,9	2,2
0,8	0,6	0,3	0,85	2,2	4,5	0,8 0,85	0,6 0,4	— —
0,85	0,45	0,2	0,9	1,5	3	0,87	—	1,4
0,9	0,3	0,1	0,95	0,8	1,5	0,9	0,3	—
0,95	0,1	0,05	1	0	0,5	0,95	0,1	—
1	0	0	1,05	0	0	1	0	0,8
1,05	0	0				1,05 1,125 1,25 1,3	0 0 0 0	— 0,5 0,2 0

Таблица 2

Расчетные данные по определению состава интерметаллических соединений по методу А. Г. Стромберга и В. Е. Городовых [3]

$\lg x_m''$	$\frac{c_1''}{\frac{2-ион}{л}}$	$\ln x_m'$	$\frac{c_1'}{\frac{2-ион}{л}}$	Состав интерметаллического соединения	n (вычислено по методу А. Г. Стромберга)
—0,79	$2 \cdot 10^{-4}$	—0,24	$1 \cdot 10^{-4}$	$GaAu_n$	1,19
—1,1	$2 \cdot 10^{-4}$	—0,48	$1 \cdot 10^{-4}$	$GaCo_n$	1,1
—1,1	$1,6 \cdot 10^{-4}$	—0,44	$1 \cdot 10^{-4}$	$GaNi_n$	0,9

Из табл. 1 видно, что при значении соотношений $\frac{[Ni]}{[Ga]} = 1$,

$\frac{[Au]}{[Ga]} = 1$ и $\frac{[Co]}{[Ga]} = 1$ анодные зубцы галлия полностью исчезают. Значения n (табл. 2) для интерметаллических соединений $GaAu_n$, $GaCo_n$ и $GaNi$ соответственно равны 1.

Следовательно, интерметаллическое соединение золота с галлием имеет состав $GaAu$, что находится в согласии с данными [8], такого же состава эти металлы образуют интерметаллическое соединение в сплавах без ртути [4]. Интерметаллические соединения галлия с кобальтом и никелем имеют состав $GaCo$ и $GaNi$ и находятся в соответствии с [9] и в противоречии с работой [5].

Для интерметаллических соединений $GaCo$ и $GaNi$ было вычислено произведение растворимости (L_p). Последнее находилось из уравнения (16) работы [3]

$$\lg L_p = n \lg x_m + (n + 1) \lg c_1^0 - n \lg \kappa', \quad (13)$$

$\lg x_m$ — получается из графика $\lg x - \lg y$; c_1^0 — концентрация атомов галлия в амальгаме при отсутствии кобальта и никеля, c_1^0 вычисляется по уравнению

$$c_1^0 = \frac{i \cdot \tau}{z F v_k},$$

где i — ток накопления галлия в отсутствии кобальта и никеля; τ — время накопления, сек; z — валентность ионов галлия; F — число Фарадея; v_k — объем капли, cm^3

$$\kappa' = \frac{\kappa_2}{\kappa_1},$$

где κ_2 — константа электролиза для кобальта и никеля в отсутствии галлия, κ_1 — константа электролиза для галлия в отсутствии кобальта и никеля, κ_2 и κ_1 определялись из следующих уравнений:

$$\kappa_1 = \frac{i_1}{z F c_1} \text{ и } \kappa_2 = \frac{i_2}{z F c_2},$$

где i_1 — ток электролиза Ga , mA ; i_2 — ток электролиза Co и Ni , mA .

Произведения растворимости для интерметаллических соединений $GaCo$ и $GaNi$ соответственно равны $2,6 \cdot 10^{-16}$ и $3,90 \cdot 10^{-16}$ г-атом²мл⁻². Для интерметаллического соединения $GaAu$ L_p вычислить нельзя, так как анодного зубца золота, а также катодной волны золота не удалось получить, поскольку потенциал анодного пика более положителен, чем потенциал анодного растворения Hg , а восстановление ионов золота в ацетате начинается прямо от потенциала растворения ртути [10, 11]. Следует отметить, что при изучении взаимовлияния галлия и золота форма анодного зубца меняется. Анодный зубец галлия делается аномальным по внешнему виду: искажаются как электрохимическая, так и диффузионная ветви анодного зубца, зубец уменьшается по высоте, расширяется, делается более тупым, раздваивается, и, наконец, при соотношении концентраций галлия и золота 1 : 1 анодный зубец галлия полностью исчезает и появляется новый анодный зубец при потенциале—0,25 в (нас. к. э.) (рис. 2). На рис. 2 представлены полярограммы, из которых видно влияние золота на анодный зубец галлия. Анодный зубец при потенциале—0,25 в (нас. к. э.), по-видимому, со-

ответствует окислению интерметаллического соединения GaAu. В то же время можно предположить, что во время работы в электролизер и испытуемые растворы попало загрязнение в виде меди и анодный зубец при потенциале $-0,25$ в (нас. к. э.) соответствует окислению последней. Но, во-первых, медь на испытуемом фоне (ацетатном буфере с pH 4,6) идет при потенциале $-0,1$ в (нас. к. э.), во-вторых, мы не наблюдали бы анодного зубца меди в присутствии галлия такой концентрации

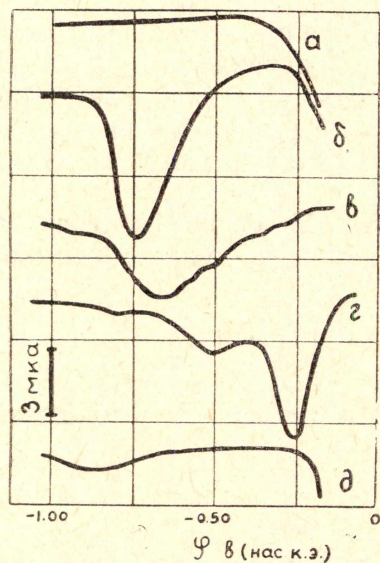
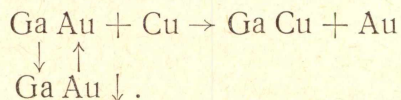


Рис. 2. Полярограмма анодного окисления галлия и золота а) фон, б) анодный зубец галлия ($1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л), в) Ga с добавкой Au, г) Ga и Au (1:1), д) Ga и Au (1:1) + Cu ($1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л).

($1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л), так как Ga и Cu взаимодействуют между собой и дают интерметаллическое соединение GaCu [1]. Следовательно, остается предположить, что анодный зубец с пиком $-0,25$ в (нас. к. э.) соответствует окислению интерметаллического соединения. Нами делались добавки меди в концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л в электролизер к испытуемому раствору, содержащему ацетатный буфер с растворами галлия и золота при отношении концентраций последних 1:1, с целью выяснения природы анодного зубца с потенциалом пика $-0,25$ в (нас. к. э.). Анодный зубец при этом потенциале исчез и на полярограмме не стало никаких пиков (рис. 2, д). Это, по-видимому, можно объяснить тем, что медь вступила в реакцию с молекулами интерметаллического соединения GaAu



К сожалению, нет никаких цифровых данных по константе диссоциации GaAu и GaCu, чтобы утверждать именно такой

механизм реакции, но на основании экспериментальных данных можно предположить, что константа диссоциации интерметаллического соединения GaCu есть величина меньшая, по сравнению с константой диссоциации GaAu.

В литературе встречаются указания [12, 13], что в жидкой фазе сложных амальгам находятся молекулы интерметаллического соединения. Исходя из этого предположения о существовании в ртути молекул интерметаллического соединения, Тамманн и его сотрудники [13] на основании отклонений потенциалов сложных амальгам от потенциалов соответствующих простых амальгам вычисляли константы диссоциации интерметаллических соединений в ртути. В то же время имеются соединения [14—16], что при растворении интерметаллического соединения в ртути происходит полная диссоциация его на составляющие компоненты. Концентрация в жидкой фазе амальгамы свободных атомов, входящих в состав соединения металлов, определяется не константой диссоциации интерметаллического соединения, а величиной произведения растворимости этого соединения в ртути [17].

Этот вопрос нами подробно будет изучаться в дальнейшем, и здесь мы на нем больше останавливаться не будем. Значения n и L_p позволяют оценить максимальные значения концентраций ионов в растворе обоих металлов, образующих малорастворимое интерметаллическое

соединение в ртути, при которых произведение растворимости этого соединения (при данных условиях опыта еще не достигается, и, следовательно, при совместном определении обоих металлов в анализе не вносится ошибка).

Максимальные концентрации можно рассчитать по уравнению (17) из работы [3]

$$c_1 c_2 = \frac{Lp}{\gamma_1 \gamma_2^n} = \frac{Lp}{(\kappa')^n (\gamma_1^{n+1})}, \quad (4)$$

где γ_1 и γ_2 — коэффициенты накопления, которые соответственно равны:

$$\gamma_1 = \frac{\kappa_1 \tau}{v_{\kappa}}, \quad \gamma_2 = \frac{\kappa_2 \tau}{v_{\kappa}}. \quad (5)$$

Если произведение концентраций меньше константы в первой части уравнения (4), то взаимное влияние металлов при совместном определении методом амальгамной полярографии будет отсутствовать. Из формулы (4) получаем для максимально допустимой концентрации ионов галлия и кобальта в растворе (а), а также галлия и никеля в растворе (б) (при $\tau = 1800$ сек):

$$\text{а) } c_1 c_2 = 0,4 \cdot 10^{-24} \text{ г—ион}^2/\text{мл}^2;$$

$$\text{б) } c_1 c_2 = 0,8 \cdot 10^{-24} \text{ г—ион}^2/\text{мл}^2.$$

Таким образом, при равных концентрациях ионов галлия и кобальта, а также галлия и никеля в растворе ($c_1 = c_2$) и данных условиях проведения опыта ($\gamma_{\text{Ga}} = 2,66 \cdot 10^{-3}$) максимально допустимая концентрация этих ионов в растворе, при которой еще не образуется интерметаллическое соединение между галлием и кобальтом в ртути (а), а также между галлием и никелем в ртути (б) (не достигается величина произведения растворимости), соответственно равна:

$$\text{а) } c_1 = c_2 \quad \sqrt{0,4 \cdot 10^{-24}} = 0,638 \cdot 10^{-12} \text{ г—ион/мл};$$

$$c_2 = 10 c_1; \quad c_1 = 0,2 \cdot 10^{-12} \text{ г—ион/мл};$$

$$c_2 = 100 c_1; \quad c_1 = 0,638 \cdot 10^{-13} \text{ г—ион/мл};$$

$$\text{б) } c_1 = c_2 \quad \sqrt{0,8 \cdot 10^{-24}} = 0,9 \cdot 10^{-12} \text{ г—ион/мл};$$

$$c_2 = 10 c_1; \quad c_1 = 0,30 \cdot 10^{-12} \text{ г—ион/мл};$$

$$c_2 = 100 c_1; \quad c_1 = 0,9 \cdot 10^{-13} \text{ г—ион/мл}.$$

Если произведение $c_1 c_2$ превышает допустимое предельное значение $Lp/\gamma_1^{n+1}(\kappa')^n$ в данных условиях проведения анализа, то нужно уменьшать величину γ , то есть уменьшить τ и κ_1 , и увеличить v_{κ} (см. формулу 5).

Выводы

1. Методом амальгамной полярографии с накоплением определен состав интерметаллических соединений галлия с золотом, кобальтом и никелем в ртути.

2. Вычислены произведения растворимости интерметаллических соединений галлия с кобальтом и никелем в ртути.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. С. Степанова, М. С. Захаров, Л. Ф. Трушина, В. И. Апарина. Известия ВУЗ СССР, серия «Химия и хим. технология», № 2, стр. 184, 1964.
 2. W. Kemula, Z. Galus. *Physical chem.* 7, 553 (1959).
 3. А. Г. Стромберг, В. Е. Городовых, Ж. неорг. химии, т. 8, вып. 10, 2355 (1963).
 4. М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. Т. 1. Металлургиздат, 225 и 797 (1962).
 5. В. И. Лысенко. Сб. трудов, № 7 «Металлургия цветных металлов и методы их анализа, ГНТИГУМ, М., 303 (1962).
 6. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров, Л. Ф. Заичко. Завод лаборат. 27, 517 (1961).
 7. Л. Батурнер, М. Позин. Математические методы в химической технике. Госхимиздат, 460 (1960).
 8. Справочник химика, т. 1, ГИТИХЛ, Л.—М., 412 (1962).
 9. Справочник химика, т. 1, ГИТИХЛ, Л.—М., 445 (1962).
 10. M. Kolthoff, L. Lingane. *Polarography*, L., т. 2, 501 (1952).
 11. Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьева. Полярографический анализ. М., 675 (1959).
 12. W. Kemula, Z. Galus, Z. Kublik. *Nature*. 182, 1228 (1958).
 13. G. Tammann, W. Iander, *Z. anorg. chem.* 124, 105 (1922).
 14. А. И. Зебрева. Материалы второго совещания по полярографии. Казань, 52 (1962).
 15. А. И. Зебрева, М. Т. Козловский. Материалы II-го совещания по полярографии. Казань, 53 (1962).
 16. А. И. Зебрева. Труды института хим. наук, АН Каз, ССР, т. 9, 53 (1962).
 17. А. И. Зебрева. ЖФХ, 35, 948, (1961).
-