

ИЗУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
В РТУТИ МЕТОДОМ АПН. 1. ТЕОРИЯ. ЗАВИСИМОСТЬ ГЛУБИНЫ
АНОДНЫХ ЗУБЦОВ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАЛЛА
В АМАЛЬГАМЕ

М. С. ЗАХАРОВ, А. Г. СТРОМБЕРГ, Н. А. МЕСЯЦ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

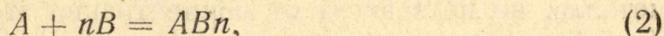
Одним из нас [1] предложен новый способ определения состава и произведения растворимости интерметаллических соединений (и. м. с.) между двумя металлами в ртути с использованием метода амальгамной полярографии с накоплением (АПН) в предположении, что и. м. с. является твердой фазой в ртути, то есть мало растворимым соединением. Однако вопрос о природе и.м.с. в жидкой амальгаме до сих пор еще не решен и является спорным. Одни авторы [2] рассматривают и.м.с. как малорастворимые соединения; другие [3] — как растворимые в ртути межмолекулярные (комплексные) соединения между атомами двух металлов (или между металлом и ртутью).

Целью данной работы является: 1) теоретическое рассмотрение некоторых следствий, которые вытекают из теории АПН при взаимном влиянии двух элементов в амальгаме на глубину анодных зубцов при двух указанных выше предположениях о природе и. м. с. и установление критериев, которые позволили бы сделать выбор между этими двумя предположениями; 2) получение математических соотношений для определения по опытным данным состава и.м.с. и его произведения растворимости или константы равновесия; 3) обсуждение осложнений, связанных с нарушением равновесия в амальгаме при снятии анодной полярограммы, и способов устранения их влияния на результаты расчетов.

Пусть компоненты (металлы) A и B в амальгаме образуют между собой и.м.с.:



($p > m$). Для простоты предположим, что в и. м. с. содержится только один атом компонента A . Тогда



где

$$n = \frac{p}{m} \quad (3)$$

Пусть концентрации компонентов A и B в амальгаме в равновесии с и. м. с. равны c_1 и c_2 . Тогда

$$L_p = c_1 \cdot c_2^n, \quad (4)$$

$$K_g = \frac{c_1 \cdot c_2^n}{c_3}, \quad (5)$$

где L_p — произведение растворимости и. м. с. в предположении, что и. м. с. малорастворимое соединение; K_g — константа диссоциации и. м. с. в предположении, что и. м. с. растворимое соединение; c_3 — концентрация и. м. с. AB_n в равновесии с A и B .

Если начальные концентрации A и B в амальгаме были соответственно c_1^0 и c_2^0 , то после образования и. м. с. по уравнению (2) (независимо от его природы) имеем очевидное соотношение между концентрациями:

$$n(c_1^0 - c_1) = c_2^0 - c_2. \quad (6)$$

Отсюда

$$n = \frac{c_2^0 - c_2}{c_1^0 - c_1}. \quad (7)$$

Зная c_1^0 , c_2^0 , c_1 и c_2 , можно из (7) вычислить n независимо от предположения о природе и. м. с.

Полагаем, что оба металла дают анодные зубцы при анодном растворении металлов из амальгамы, а и. м. с. не дает анодных зубцов (как это имеет место, например, для сложной амальгамы $Cu - Zn - Hg$). Тогда из теории АПН получим следующие соотношения [4, 5]:

$$c_i = \frac{q_i}{z_i F \cdot V}, \quad (8)$$

$$q_i = I_i \cdot \frac{\delta_i}{W}, \quad (9)$$

$$c_i = \frac{I_i}{a_i}, \quad (10)$$

$$a_i = W F V \cdot \frac{z_i}{\delta_i}, \quad (11)$$

где c_i — концентрация i -го компонента (1-го или 2-го) в амальгаме, z -атом/см³; z_i — число электронов, участвующих в анодном процессе растворения металла (i -го компонента) из амальгамы, на один атом; V — объем амальгамы, см³; W — скорость изменения потенциала, вольт/сек; F — постоянная Фарадея; q_i — площадь под анодным зубцом i -го компонента, равна количеству электричества (кулон), затраченному в процессе анодного растворения этого компонента (металла из амальгамы; предполагается, что выход металла из амальгамы в процессе снятия анодной полярограммы равен 100 %); I_i — глубина анодного зубца i -го компонента, a ; $\frac{\delta_i}{W} = \frac{q_i}{I_i}$ — эффективная ширина

анодного полузубца i -го компонента, вольт; она зависит от природы металла, но не зависит от концентрации атомов металла в амальгаме. Коэффициент a_i в формуле (11) зависит от природы металла, но не зависит от его концентрации в амальгаме. Коэффициенты a_1 и a_2 для обоих металлов легко определяются из опытов с этими металлами, взятыми порознь.

Таким образом, глубина анодного зубца (I_1 и I_2) или площадь под анодным зубцом (q_1 и q_2), как видно из формулы (8) и (10), пропорциональны равновесной концентрации свободных атомов металла в амальгаме, содержащей и. м. с., при условии, что в процессе анодного растворения металла равновесие не успевает заметно сместиться. Это позволяет вычислять L_p при K_d непосредственно по формулам (4) и (5), если известен состав и. м. с. (n). Из соображений простоты расчетов удобнее пользоваться опытными данными по глубине анодного зубца (I_1, I_2) и формулой (10).

Подставляя значения c_i из (10) в (7), получим выражение

$$n = \frac{I_2^0 - I_2}{I_1^0 - I_1} \beta, \quad (12)$$

$$\beta = \frac{a_1}{a_2}, \quad (13)$$

где I_1^0 и I_2^0 — глубина анодных зубцов обоих металлов при той же начальной концентрации (c_1^0 и c_2^0), но когда отсутствует образование и. м. с., т. е. в опыте с отдельными металлами.

Выражение (12) очень удобно для вычисления состава и. м. с., так как оно справедливо как для растворимых, так и для нерастворимых и. м. с.

Если n получается дробным (неправильная дробь), то, выразив его как отношение целых чисел, находим по формуле (3) значения m и p .

Более точные значения можно получить из графика, если формулу (12) представить в виде:

$$(I_2^0 - I_2) = \frac{n}{\beta} (I_1^0 - I_1), \quad (14)$$

где I_1 и I_2 — глубина анодных зубцов компонентов A и B при их совместном присутствии в амальгаме; I_1^0 и I_2^0 — то же, когда они порознь находятся в амальгаме при той же начальной концентрации.

На графике в координатах $(I_2^0 - I_2)$ и $(I_1^0 - I_1)$ независимо от природы и. м. с. должна получиться прямая линия, выходящая из начала координат, с угловым коэффициентом n/β . Коэффициент β легко вычисляется по опытным данным из формул (13) и (11).

Для того, чтобы убедиться, что на результаты расчетов n не повлиял заметно сдвиг равновесия (2) в процессе анодного растворения металла, нужно проделать опыты и расчеты по формуле (12) или из графика по уравнению (14) при разных значениях скорости изменения потенциала W . Если в широком интервале изменения W (на 2—3 порядка) значение n не меняется, то определенный таким способом состав и. м. с. можно считать достаточно надежным.

Рассмотрим теперь ряд математических соотношений, которые получаются при получении анодных полярограмм сложных амальгам при двух различных предположениях о природе и. м. с. в амальгаме.

Случай 1, а. И. м. с. находится в осадке, т. е. является мало-растворимым соединением. Начальная концентрация компонента A в амальгаме остается постоянной ($c_1^0 = \text{const}$), а концентрация компонента B меняется (c_2^0 — переменная величина). Тогда из формулы (4) с учетом (10) получаем:

$$\lg I_1 = \lg M - n \lg I_2, \quad (15)$$

где

$$M = L_p \cdot a_1 \cdot a_2^n. \quad (16)$$

При правильности первого предположения о природе и. м. с. (и. м. с. является малорастворимым соединением) на графике в координатах $\lg I_1$ и $\lg I_2$ должна получиться прямая линия. Из графика находим n и $\lg M$ и далее из (16):

$$L_p = \frac{M}{a_1 a_2^n}. \quad (17)$$

Случай 1, б. То же, но c_1^0 — меняется, а $c_2^0 = \text{const}$. Тогда вместо (15) получим

$$\lg I_2 = \frac{1}{n} \lg M - \frac{1}{n} \lg I_1. \quad (18)$$

Из графика в координатах $\lg I_2$ и $\lg I_1$ находим n и $\left(\frac{1}{n} \lg M\right)$ и из (16) получаем

$$\lg L_p = \left(\frac{1}{n} \lg M\right)n - \lg a_1 - n \lg a_2. \quad (19)$$

Для того, чтобы убедиться, что сдвиг равновесия (2) при получении анодной полярограммы сложной амальгамы не повлиял на результаты, следует повторить опыты, построить графики и сделать расчеты n и L_p при разных скоростях изменения потенциала W . Если в широком диапазоне изменения W результаты расчетов по формулам (15) — (17) или (18) — (19) дают одинаковые значения n и L_p , то можно считать результаты этих расчетов достаточно надежными.

Если при всех значениях W на графиках в координатах $\lg I_1$ и $\lg I_2$ или $\lg I_2 - \lg I_1$ получатся кривые линии, то этот опытный факт не согласуется с теоретическими уравнениями (15) и (18) и может рассматриваться как указание на то, что предположение о малой растворимости и. м. с. является неправильным (если имеется уверенность, что это отклонение от прямолинейной зависимости не вызвано какими-либо другими не учтенными в опытах причинами, например, сдвигом равновесия).

Нужно учитывать также возможность медленного установления равновесия в случае образования осадка и.м.с. Поэтому после окончания электролиза и перед снятием анодной полярограммы следует сделать достаточно большую выдержку, чтобы между образующимся осадком и.м.с. и жидкой амальгамой успело установиться состояние, близкое к равновесному.

Для того, чтобы выбрать необходимое время выдержки, следует рекомендовать проводить опыты с разными интервалами времени выдержки капли амальгамы после электролиза. Если глубина анодных зубцов при разном времени выдержки получится одинаковой, то это может рассматриваться как указание на установление равновесия в системе после электролиза.

Случай 2, а. И. м. с. находится в растворе в виде молекул (или комплексов) AB_n в равновесии с компонентами A и B согласно уравнению реакции (2). Считаем $c_1^0 = \text{const}$ и c_2^0 — переменное. Учитывая, что

$$c_3 = c_1^0 - c_1, \quad (20)$$

получим из (5) и (10)

$$\lg \frac{I_1}{I_1^0 - I_1} = \lg N - n \lg I_2, \quad (21)$$

где

$$N = K_g \cdot a_2^n. \quad (22)$$

Из формулы (21) следует, что при правильности исходных предположений о природе и.м.с. и отсутствии методических ошибок на графике в координатах $\lg I_1/I_1^0 - I_1$ и $\lg I_2$ должна получиться прямая линия. Из графика находим состав и.м.с. и его константу диссоциации:

$$K_0 = \lg N - n \lg a_2. \quad (23)$$

Если $c_2^0 = \text{const}$ и c_1^0 — переменное, то учитывая

$$c_3 = \frac{1}{n} (c_2^0 - c_2), \quad (24)$$

получим из (4) и (10)

$$\lg \frac{I_1}{I_2^0 - I_2} = \lg N' - n \lg I_2, \quad (25)$$

$$N' = K_0 \cdot a_2^{n-1} \cdot a_1. \quad (26)$$

Из прямой на графике $\lg \frac{I_1}{I_2^0 - I_2}$ и $\lg I_2$ находим n и K_0 :

$$\lg K_0 = \lg N' - (n - 1) \lg a_2 - \lg a_1 + \lg n. \quad (27)$$

При отсутствии заметного сдвига равновесия (2) за время снятия анодной полярограммы повторение опытов при разных W должно дать совпадающие результаты при расчете n и K_0 по формулам (21) — (27).

Кроме того, должны получиться совпадающие результаты при расчетах n по формулам (12) — (14), (21) и (25) и при расчетах n по формулам (23) и (27).

Если же на графиках в координатах $\lg I_1/I_1^0 - I_1$, $\lg I_2$ или $\lg I_1/I_2^0 - I_2$, $\lg I_2$ получатся кривые линии, то (после проверки при разных W на отсутствие сдвига равновесия) это может служить указанием на неправильность предположения о том, что и.м.с. является растворимым в ртути соединением.

Следует заметить, что при наличии в растворе растворимых и.м.с. можно ожидать более заметного сдвига равновесия при снятии анодной полярограммы, чем для случая малорастворимых и.м.с., так как скорость растворения твердого осадка и.м.с. в амальгаме в общем более медленный процесс, чем скорость установления гомогенного равновесия в случае растворимого и.м.с.

Можно даже предвидеть, как предельный случай, что растворимое и.м.с. вообще может не обнаружиться методом АПН, если равновесие состояния между и.м.с. и свободными металлами по уравнению химической реакции (2) восстанавливается очень быстро, в особенности, если проводить исследование в области малых скоростей изменения потенциала. Поэтому если потенциметрическим методом и.м.с. обнаруживается, а методом АПН не обнаруживается, то это может служить первым предварительным указанием на то, что такое и.м.с. скорее всего находится в амальгаме в растворе.

Подводя итоги изложенному выше материалу, можно сделать заключение, что с помощью рассматриваемого приема (линейность или нелинейность графика в определенных координатах) имеется возможность с помощью метода АПН получить косвенные указания о природе и.м.с. между двумя металлами, а также вычислить равновесные параметры для этого и.м.с.

С экспериментальной точки зрения изучение и.м.с. с помощью метода АПН значительно проще, чем методом потенциометрии, и, таким образом, является ценным дополнением к этому методу.

Выводы

1. Предложен способ расчета состава и.м.с. двух металлов в ртути по опытным данным метода АПН, не требующий предположений о природе и.м.с.

2. Получены теоретические соотношения между глубинами анодных зубцов двух металлов в ртути при их анодном растворении из амальгамы в методе АПН в случае образования между ними нерастворимого или растворимого в ртути и.м.с., из которых можно получить косвенные указания о природе и.м.с. в ртути, а также вычислить состав и.м.с. и его произведение растворимости или константу диссоциации.

3. Обсуждена возможность получения ошибочных данных по составу и константе равновесия для и.м.с. из-за сдвига равновесия при анодном растворении металлов из амальгамы, а также значение проведения опытов при разных скоростях изменения потенциала для устранения этих ошибок.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, В. Е. Городовых. Ж. неорг. химия **8**, 2355, 1963.
2. А. И. Зебрева. Сб. Электрохимия растворов и металлических систем. Труды ИХН АН КазССР, Алма-Ата, **9**, 53 (приведена библиография по изучению и.м.с. в амальгамах), 1962.
3. Н. Hartmann, K. Sholzel. Z. Phys. Chem., N. F. **9**, 106, 1956.
4. А. Г. Стромберг Изв. ТПИ, **128**, 1965.
5. Э. А. Захарова. Настоящий сборник.