

ИЗУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РТУТИ  
МЕТОДОМ АПН. II. ТЕОРИЯ. ЗАВИСИМОСТЬ ГЛУБИНЫ  
АНОДНЫХ ЗУБЦОВ ОТ ВРЕМЕНИ ЭЛЕКТРОЛИЗА

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

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

В предыдущей статье [1] были рассмотрены способы расчета состава и произведения растворимости или константы равновесия интерметаллических соединений (и.м.с.) двух металлов в ртути методом АПН (в случае, когда оба металла дают анодные зубцы), а также предложены критерии для выяснения природы и.м.с. (малорастворимое или растворимое соединение), основанные на прямолинейности или криволинейности графиков в соответствующих координатах.

В данной статье предлагается еще один способ установления природы и. м. с. и вычисления их равновесных параметров ( $n$ ,  $L_p$  или  $K_a$ ), основанный на рассмотрении зависимости глубины анодных зубцов от времени предварительного электролиза в методе АПН.

Для удобства сравнения материала в обеих статьях нумерация формул и рисунков в этой статье продолжается, а обозначения букв, указанные в предыдущей статье, не даются повторно.

Покажем, что при образовании в ртути малорастворимого и.м.с. зависимость глубины анодных зубцов от времени электролиза на стационарном ртутном электроде (висячая ртутная капля) в растворе ионов обоих исследуемых металлов будет иметь вид, схематически показанный на рис. 1.

Пока время электролиза  $\tau < \tau_*$ , концентрация атомов металла в ртути будет меньше, чем это требуется для достижения величины произведения растворимости по формуле (4) (см. предыдущую статью), и глубины анодных зубцов обоих металлов будут расти пропорционально их концентрации в растворе.

$$I_1^0 = K_1\tau; I_2^0 = K_2\tau. \quad (28)$$

При времени  $\tau > \tau_*$  начнется образование осадка. Пусть компонент  $A$  находится в избытке по сравнению с эквивалентной концентрацией  $\left(c_1^0 > \frac{1}{n} c_2^0\right)$ . Тогда, очевидно, концентрация компонента  $A$  в растворе (в ртути) будет увеличиваться (по кривой 1а), а концентрация компонента  $B$  будет уменьшаться (по кривой 2а). Рассмотрим некоторые количественные соотношения. Заметим, что по опытным данным на кривых 1а и 2а (рис. 1) можно вычислять  $n$  и  $L_p$  по формулам (12) — (19), рассмотренным в предыдущей главе.

Но есть и некоторые особенности. Пусть через время  $\tau_0$  глубина  $I_2$  стала меньше соответствующей глубины зубца  $I_2^0 = K_2\tau_0$  на-

столько, (например, в 20 раз), что ею можно пренебречь как вычитаемым в разности  $(I_2^0 - I_2)$ .

Тогда из формулы (12) получаем:

$$I_1 = \kappa_3 \tau, \quad (29)$$

$$\kappa_3 = \kappa_1 - \frac{\beta}{n} \cdot \kappa_2. \quad (30)$$

Это означает, что при  $\tau > \tau_0$  зубец  $I_1$  будет расти пропорционально времени  $\tau$  с коэффициентом  $\kappa_3$ , определяемым выражением (30).

Из (30) получаем формулу для вычисления  $n$ :

$$n = \frac{\kappa_2}{\kappa_1 - \kappa_3} \cdot \beta. \quad (31)$$

Из времени  $\tau_*$  на рис. 1 можно вычислить произведение растворимости  $L_p$  по формуле:

$$L_p = \frac{\kappa_1}{a_1} \left( \frac{\kappa_2}{a_2} \right)^n \tau_*^{n+1}. \quad (32)$$

В случае нерастворимого и. м. с. теоретический вид кривых  $I_1, \tau$  и  $I_2, \tau$  при избытке компонента  $A$  ( $c_1^0 > \frac{1}{n} c_2^0$ )

после несложных преобразований удобно представить в таком виде:

$$I_1 = \kappa_1 (1 - p\alpha) \tau, \quad (33)$$

$$I_2 = \kappa_2 (1 - \alpha) \tau =$$

$$= \kappa_2 \frac{P^{n+1/n}}{\left( \frac{1}{p} - \alpha \right)^{1/n}} \cdot \frac{1}{\tau^{1/n}}, \quad (34)$$

где  $\alpha = nx/c_2^0$  — доля прореагировавшего компонента,  $B$  — определяется из соотношения:

$$(1 - p\alpha)(1 - \alpha)^n = \left( \frac{P}{\tau} \right)^{n+1}, \quad (35)$$

$$P = \left( \frac{a_1}{\kappa_1} \right)^{1/n+1} \cdot \left( \frac{a_2}{\kappa_2} \right)^{n/n+1} \cdot L_p^{1/n+1}, \quad (36)$$

$$\frac{1}{p} = \frac{nc_1^0}{c_2^0} = \frac{n \cdot \kappa_1}{\beta \cdot \kappa_2}, \quad (37)$$

$$x = c_1^0 - c_1 = \frac{1}{n} (c_2^0 - c_2), \quad (38)$$

$1/p$  — избыток компонента  $A$  над  $B$  в амальгаме сверх эквивалентного соотношения ( $c_1^0 = \frac{1}{n} c_2^0$ );

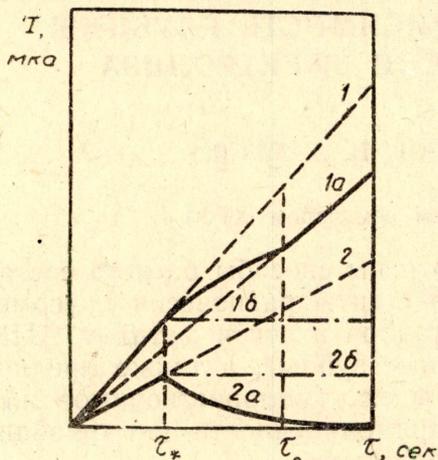


Рис. 1. Схематический вид зависимости глубины анодных зубцов двух металлов в амальгаме от времени электролиза при образовании между металлами малорастворимого и. м. с. в ртути. Кривая 1 — для металла  $A$  при отсутствии  $B$ ; 2 — для металла  $B$  при отсутствии  $A$ . Кривые 1а и 2а — то же при совместном присутствии обоих металлов при тех же начальных концентрациях и других условиях опыта. Кривые 1б и 2б — то же, что 1а и 2а, когда оба металла находятся в эквивалентных количествах ( $c_1^0 = \frac{1}{n} c_2^0$ ).

При  $\tau_*$  имеем  $\alpha = 0$  и из (33) и (34) получаем:

$$\tau_* = I_{1*}^0 / \kappa_1 = I_{2*}^0 / \kappa_2.$$

При  $\tau \gg \tau_*$  имеем  $\alpha \rightarrow 1$ ,  $I_2 \rightarrow 0$  и

$$I_1 \rightarrow \kappa_1 (1 - p) \tau, \quad (39)$$

что совпадает с формулами (29) и (30) с учетом (37).

В формулах (33), (34) и (35) неизвестными переменными являются  $I_1$ ,  $I_2$  и  $\alpha$ . Они однозначно определяются из этих трех уравнений, если из опытных данных известны численные значения  $\kappa_1, \kappa_2, n, p, P$ .

Коэффициенты  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$  определяются из графиков  $(I_1^0, \tau)$  и  $(I_2^0, \tau)$ ;  $n$  — вычисляется по формулам (12); (31) или (42). Коэффициенты  $p$  и  $P$  вычисляются по формулам (36) и (37) по опытным данным для  $a_1, a_2$  и  $L_p$ .  $a_1$  и  $a_2$  вычисляются из формулы (11) и  $L_p$  по формулам (17), (19), (32) или (43). Вид графика формулы (35) в безразмерных координатах  $\alpha$  и  $\tau/P$  (или  $P/\tau$ ) зависит еще от двух параметров  $p$  и  $n$ , которые могут быть различными для разных систем. Удобно для каждого значения  $n$  ( $n = 1, 2, 3$  и т. д.) построить графики  $\alpha, \tau/P$  (или  $\alpha, P/\tau$ ) с серией кривых при разных  $p$  (напр.,  $p = 1, 0; 0,5; 0,2; 0,1; 0,05$  и т. д.). Определив  $\alpha$  при данных  $n, p$  и  $\tau/P$ , легко по формулам (33) и (34) вычислить теоретические значения  $I_1$  и  $I_2$  при любом  $\tau$  для данной конкретной системы.

Если компоненты  $A$  и  $B$  поступают в амальгаму во время электролиза в эквивалентном количестве ( $c_1^0 = \frac{1}{n} c_2^0$ ), то после времени  $\tau_*$  глубина зубцов обоих элементов должна оставаться постоянной (прямые 1б и 2б на рис. 1), как следует из формулы (4):

$$c_2 = (nL_p)^{1/n+1} = \text{const} \quad \text{и} \quad c_1 = \left(\frac{L_p}{n^n}\right)^{1/n+1} = \text{const}. \quad (40)$$

Зная постоянное значение глубины этих зубцов ( $I_{1*}$  и  $I_{2*}$ ), можно вычислить  $n$  и  $L_p$  по формулам:

$$n = \beta \frac{I_{2*}}{I_{1*}} = \beta \cdot \frac{\kappa_2}{\kappa_1}, \quad (41)$$

$$L_p = \frac{I_{1*}}{a_1} \cdot \left(\frac{I_{2*}}{a_2}\right)^n. \quad (42)$$

Из формул (35), (33) и (34) при  $p = 1$  получаем:

$$\left. \begin{aligned} 1 - \alpha &= \frac{P}{\tau}; \\ I_{1*} &= \kappa_1 P; \quad I_{2*} = \kappa_2 P \end{aligned} \right\}. \quad (43)$$

Предположим теперь, что и. м. с. является растворимым в ртути соединением. Тогда схематическое изображение зависимости глубины анодных зубцов двух металлов (порознь и вместе) от времени предварительного электролиза можно представить кривыми на рис. 2.

Как видно из рисунка, в этом случае вид зависимости  $I_1 \tau$  совсем иной, чем на рис. 1. Таким образом, по внешнему виду кривых  $I_1 \tau$  при совместном присутствии в ртути двух металлов можно даже без количественных расчетов сделать заключение о природе и. м. с. При образовании малорастворимого и. м. с. на одной из кривых  $I_1 \tau$  (для того металла, который находится в недостатке по сравнению с эквивалентным количеством) должен получиться максимум и затем сни-

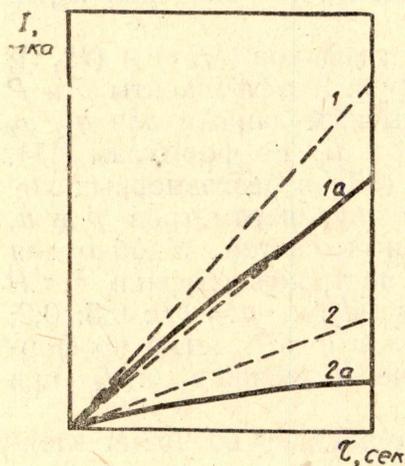
жение глубины анодного зубца до очень малых значений, а для металла, взятого в избытке, кривая будет монотонно возрастать сначала по кривой линии, а затем пропорционально времени, но с угловым коэффициентом прямой меньше, чем в случае одного металла в ртути. При образовании растворимого и. м. с. глубина обоих зубцов всегда растет со временем электролиза. Если металлы взяты в эквивалентном количестве, то в случае образования малорастворимого и. м. с. на графике  $I_1\tau$  получаются две горизонтальные прямые, тогда как при образовании растворимого и. м. с.

(как будет показано ниже) при эквивалентном соотношении концентраций обоих металлов будет наблюдаться монотонное возрастание обеих кривых.

Это резкое различие в виде графиков  $I_1\tau$  может послужить достаточно убедительным доводом в пользу одного из двух рассматриваемых предположений, если будет уверенность, что в условиях проведения опытов при снятии анодной полярограммы равновесные соотношения практически не нарушаются.

Рассмотрим теперь некоторые количественные соотношения и расчеты, которые можно сделать по опытным кривым  $I_1\tau$  на рис. 2 для растворимого и. м. с. Пользуясь опытными данными для  $I_1^0, I_2^0$  и  $I_1$  и  $I_2$  (и другими данными) из кривых на рис. 2, можно вычислить состав и. м. с.  $n$  и константу диссоциации  $K_d$  по формулам (12) — (14) и (21) — (27) предыдущей статьи и убедиться в прямолинейности графиков в соответствующих координатах, подтверждающих теоретические уравнения, выведенные для растворимых и. м. с.

Рис. 2. Схематический вид зависимости глубины анодных зубцов двух металлов в амальгаме от времени предварительного электролиза при образовании между металлами растворимого в ртути и. м. с.. Кривые 1, 2 и 1а, 2а — те же, что и на рис. 1.



Кроме того, можно получить некоторые дополнительные соотношения. При достаточно больших  $\tau$  ( $c_1^0$  и  $c_2^0$ ) изменение глубины анодного зубца  $I_2$  металла, находящегося в недостатке по сравнению с эквивалентным соотношением концентраций, становится слабым и можно считать этот зубец приблизительно постоянным  $I_{2*} = \text{const}$  в некотором интервале времени электролиза. При этом из формулы

$$K_d = \left( \frac{I_{2*}}{a_2} \right)^n \cdot \frac{I_1}{I_1^0 - I_1} \quad (44)$$

следует, что для сохранения постоянства  $K_d$  глубина анодного зубца второго металла, взятого в избытке, должна быть пропорциональна времени электролиза ( $I_1 = \kappa_3 \tau$ ). Отсюда получаем выражение для вычисления  $K_d$ :

$$K_d = \left( \frac{I_{2*}}{a_2} \right)^n \cdot \frac{\kappa_1}{\kappa_2 - \kappa_3} \quad (45)$$

Если металлы взяты в эквивалентных количествах ( $c_1^0 = \frac{1}{n} c_2^0$ ) и, кроме того,  $I_1 \ll I_1^0$  и  $I_1^0 - I_1 \simeq I_1^0$ , то легко получить соотношение

$$\lg I_1 = \lg H + \frac{1}{n+1} \lg \tau \quad (46)$$

При этом в координатах  $\lg I_1, \lg \tau$  должна получиться прямая линия с угловым коэффициентом  $\frac{1}{n+1}$ . Определив из графика свободный член  $H$ , можно вычислить  $K_d$  по формуле:

$$K_d = (n+1) \lg H - \lg \kappa_1 - n \lg \frac{a_1}{n}. \quad (47)$$

В случае растворимого и. м. с. теоретический вид кривых  $I_1, \tau$  и  $I_2, \tau$  при избытке компонента  $A \left( c_1^0 \gg \frac{1}{n} c_2^0 \right)$  можно представить в виде:

$$I_1 = \kappa_1 (1 - p\alpha) \tau, \quad (48)$$

$$I_2 = \kappa_2 (1 - \alpha) \tau. \quad (49)$$

Таким образом, по внешнему виду выражения для  $I_1$  и  $I_2$  не отличаются от ранее рассмотренного случая для нерастворимого и. м. с. (сравним с (33) и (34)).

Однако выражение для  $\alpha$  будет иметь другой вид:

$$\frac{1}{\alpha} (1 - p\alpha) (1 - \alpha)^n = \left( \frac{Q}{\tau} \right)^n, \quad (50)$$

$$Q = K_d^{1/n} \cdot \frac{1}{n} \cdot \left( \frac{a_1}{\kappa_1} \right)^{1/n} \cdot \left( \frac{\kappa_2}{a_2} \right)^{\frac{1-n}{n}}. \quad (51)$$

При этом при  $\tau \rightarrow 0$   $I_2 \rightarrow 0 \infty$ . Раскрытие этой неопределенности показывает, что в рассматриваемом случае растворимого и. м. с.  $I_2$  не будет стремиться к нулю.

Покажем это для частного случая:

$$n = 1, 1/p \gg 1 \text{ и } 1/p - \alpha \simeq 1/p.$$

Тогда

$$\alpha = \tau/pQ + \tau$$

и

$$I_2 = \kappa_2 pQ \cdot \frac{\tau}{pQ + \tau}. \quad (52)$$

При  $\tau \rightarrow \infty$

$$pQ + \tau \simeq \tau$$

и

$$I_{2\infty} = \kappa_2 pQ = p a_2 \cdot K_d. \quad (53)$$

Из формулы (53) можно вычислить константу диссоциации  $K_d$ :

$$K_d = \frac{I_{2\infty}}{p a_2}, \quad (54)$$

где  $I_{2\infty}$  — предельное значение глубины анодного зубца на графике  $I_2, \tau$ , измеренное в опыте с большим соотношением  $1/p$  концентраций компонентов  $A$  и  $B$  (например,  $1/p > 10$ ).

Таким образом, даже при большом избытке компонента  $A$  концентрация компонента  $B$  ( $c_2 = I_2$ )  $a_2$  стремится к постоянной величине  $pK_d$ , а не к нулю. Если избыток  $A$  будет не такой большой, то и концентрация  $B$  не будет стремиться к нулю.

Для теоретических расчетов величин  $I_1$  и  $I_2$  формулу (50), так же как и (35), удобно представить в виде нескольких графиков для разных  $n$ , и на каждом графике в виде серии кривых в безразмер-

ных координатах  $\alpha$  и  $Q/\tau$  (или  $\tau/Q$ ) при различных заданных значениях параметра  $p$ . С помощью найденных из графиков значений  $\alpha$  легко вычислить теоретический вид графиков  $I \tau_1, \alpha$  или  $I \tau_2, \alpha$  для любого конкретного случая.

При эквивалентном соотношении концентраций компонентов  $A$  и  $B$  в амальгаме ( $c_1^0 = \frac{1}{n} c_2^0, p = 1$ ;) из формул (50), (48) и (49) получим:

$$1 - \alpha = \left( \frac{\alpha}{1 - \alpha} \right)^{1/n} \cdot \frac{Q}{\tau}, \quad (55)$$

$$I_1 = \kappa_1 Q \left( \frac{\alpha}{1 - \alpha} \right)^{1/n}, \quad (56)$$

$$I_2 = \kappa_2 Q \left( \frac{\alpha}{1 - \alpha} \right)^{1/n}, \quad (57)$$

$$I_1/I_2 = \kappa_1/\kappa_2. \quad (58)$$

При  $\tau \rightarrow \infty, \alpha \rightarrow 1$  и  $I_1$  или  $I_2$  будут расти. Таким образом, в случае растворимого и. м. с. условия постоянства  $I_1$  и  $I_2$  при  $p = 1$  не будут выполняться. В частности, при  $n = 1$  получим

$$I_1 = \kappa_1 (\alpha Q \tau)^{1/2}; \quad I_2 = \kappa_2 (\alpha Q \tau)^{1/2}. \quad (59)$$

При  $\tau \rightarrow \infty$  и  $\alpha \rightarrow 1$  получим:

$$I_{1\infty} = \kappa_1 (Q \tau)^{1/2}; \quad I_{2\infty} = \kappa_2 (Q \tau)^{1/2}, \quad (60)$$

т.е. при  $p = 1, n = 1$  и больших  $\tau, I_1$  и  $I_2$  будут увеличиваться пропорционально корню квадратному из времени электролиза.

В заключение следует заметить, что не следует упускать из вида возможность получения неточных результатов во всех указанных выше расчетах по опытным данным метода АПН из-за возможного сдвига равновесия в процессе анодного растворения металлов при снятии анодной полярограммы. Это замечание имеет особенное значение при наличии в амальгаме растворимых и.м.с., так как в этом случае равновесие между и.м.с. и свободными атомами металла в ртути должно быть значительно более подвижным, чем при наличии и.м.с. в виде твердой фазы.

Поэтому обязательным условием при проведении исследований по и. м. с. методом АПН является повторное проведение исследований при разных скоростях изменения потенциала ( $W$ ) в достаточно широком диапазоне изменения  $W$ . Только в том случае, если численные значения  $n$  и  $K_d$  (или  $L_p$ ), а также вид графиков при разных  $W$  будут оставаться одинаковыми, или во всяком случае их численные значения с ростом  $W$  будут приближаться к постоянному пределу, можно считать полученные результаты достаточно надежными и делать на их основании определенные выводы о природе и. м. с. и численном значении параметров  $n, K_d$  или  $L_p$ .

При выявлении в опытах с разными  $W$  отклонений от равновесия реакции образования и. м. с. можно, очевидно, по величине и характеру этих отклонений и зависимости их от  $W$  судить о скорости процессов образования и растворения осадков и.м.с. или скорости образования и диссоциации растворимых и. м. с.

## Выводы

1. Предложен новый критерий для решения с помощью метода АПН вопроса о природе и.м.с. в амальгаме. В дополнение к ранее установленным закономерностям показано, что вид кривых на графике зависимости глубины анодных зубцов двух металлов в амальгаме от времени предварительного электролиза, полученных в методе АПН, может являться критерием для суждения о природе и.м.с. в амальгаме.

2. Установлены некоторые новые количественные соотношения, позволяющие по кривым  $I_{1\tau}$  вычислять параметры  $n$ ,  $L_p$  или  $K_d$ .

3. Получены теоретические выражения для зависимости глубины анодных зубцов от времени электролиза в методе АПН при образовании между двумя металлами нерастворимых или растворимых и.м.с.

4. Обсуждено значение проведения исследований при разных скоростях изменения потенциала для выявления и учета отклонений от состояния равновесия в амальгаме в случае образования нерастворимых или растворимых и.м.с. при использовании метода АПН.

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захаров, А. Г. Стромберг, Н. А. Месяц. Настоящий сборник, стр. 167.