

**ИЗУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РТУТИ
МЕТОДОМ АПН. III ТЕОРИЯ. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ
МЕТОДОМ АПН И ПОТЕНЦИОМЕТРИЕЙ. ТОЛЬКО ОДИН
МЕТАЛЛ ДАЕТ АНОДНЫЙ ЗУБЕЦ**

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

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

В предыдущей статье [1] был изложен прием определения фазового состава амальгам для случая, когда оба металла, образующие между собой в ртути интерметаллическое соединение, дают анодные зубцы. Однако в практике метода АПН чаще встречаются случаи, когда только один элемент дает анодный зубец. Данная работа посвящена разработке приема метода АПН для изучения фазового состава амальгам для случаев, когда из двух, образующих между собой интерметаллическое соединение элементов, только один элемент дает анодный зубец.

Пусть в ртути взаимодействуют между собой два элемента с образованием интерметаллического соединения:



Если интерметаллическое соединение существует в ртути в виде труднорастворимого осадка, то равновесие в системе характеризуется произведением растворимости. А. Г. Стромбергом и А. Е. Городовых [2] для такой системы получено выражение:

$$\lg y = \lg K - n \lg z, \quad (2)$$

где
$$y = \frac{c_1}{c_1^0}; \quad K = \frac{L_p}{c_1^{n+1}}; \quad z = \frac{c_2}{c_1^0},$$

c_1, c_1^0, c_2 — концентрации в *грамм-атомах/л* соответственно элемента A в отсутствие элемента B , A в присутствии B и B в присутствии A в амальгаме. L_p — произведение растворимости интерметаллического соединения.

Из уравнения (2) видно, что график в координатах $\lg y - \lg z$ представляет собой прямую линию. Таким образом, если окажется, что график, построенный по экспериментальным данным, в указанных координатах будет прямой линией, то интерметаллическое соединение существует в ртути в виде твердого осадка. Для построения графика y и z удобно выразить через величины, известные из опыта [2]:

$$y = \frac{I_1}{I_1^0}; \quad z = \left[x - \frac{n}{K'}(1 - y) \right]; \quad x = \frac{\times C_2}{\times C_1}; \quad (3)$$

$$K' = \frac{K_2}{K_1}; \quad K_1 = \frac{I_1'}{zF \times C_1}; \quad K_2 = \frac{I_2'}{zF \times C_2},$$

где I_1, I_1^0 — глубина анодного зубца элемента A в отсутствие и при-

существовании компонента B ; $\times C_2$ и $\times C_1$ — концентрации ионов соответственно B и A в растворе ($\times C_1 = \text{const}$); K_1 и K_2 — константы электролиза для B и A соответственно; z — число электронов, участвующих в электродном процессе на один ион; F — число Фарадея; I'_1 и I'_2 — токи электролиза для B и A соответственно. При экспериментальном определении I'_1 и I'_2 необходимо $\times C_1$ и $\times C_2$ в растворе брать не ниже 10^{-3} грамм-ион/л для того, чтобы остаточный ток был несопоставим с фарадеевским током.

Отрезок, отсекаемый прямой (2) на оси абсцисс, численно равен $\lg K$. Отсюда можно вычислить произведение растворимости изучаемого интерметаллического соединения:

$$L_p = K^\circ C^{n+1}. \quad (4)$$

Если интерметаллическое соединение существует в ртути в виде труднодиссоциирующего растворимого соединения, то равновесие в системе будет характеризоваться константой диссоциации. Для рассматриваемой системы выражение для константы диссоциации (K_d) запишется:

$$K_d = \frac{C_1 \cdot C_2^n}{C_3}, \quad (5)$$

где C_3 — концентрация интерметаллического соединения в ртути. Ее можно выразить следующим образом:

$$C_3 = {}^\circ C_1 - C_1. \quad (6)$$

Разделив левую и правую части уравнения (5) на величину ${}^\circ C_1^n$, получаем

$$\frac{K_d}{{}^\circ C_1^n} = \frac{C_1}{({}^\circ C_1 - C_1)} \cdot \frac{C_2}{{}^\circ C_1^n}, \quad (7)$$

Положив, что $\frac{K_d}{{}^\circ C_1^n} = K$; $\frac{C_1}{{}^\circ C_1 - C_1} = y'$; $\frac{C_2}{{}^\circ C_1^n} = Z^n$,

и логарифмируя, имеем

$$\lg y' = \lg K - n \lg Z. \quad (8)$$

Это уравнение представляет собой прямую линию в координатах $\lg y' - \lg z$. Следовательно, если график, построенный по экспериментальным данным в координатах $\lg y' - \lg z$, окажется прямой линией, то интерметаллическое соединение в ртути существует в виде труднодиссоциирующего жидкого соединения.

Для построения графика величина z определяется по уравнению (3), а y' вычисляется из выражения:

$$y' = \frac{I_1}{{}^\circ I_1 - I_1}. \quad (9)$$

Отрезок, отсекаемый прямой (8) на оси абсцисс, равен $\lg K$. Отсюда можно вычислить константу диссоциации изучаемого интерметаллического соединения:

$$K_d = K^\circ C_1^n. \quad (10)$$

Теоретически можно ожидать, что при растворении амальгамы во время снятия анодных зубцов методом АПН равновесие в амальгамной системе будет смещаться справа налево.

Если интерметаллическое соединение существует в ртути в виде твердого осадка, то смещение равновесия будет менее заметным из-за малой скорости растворения осадка (на этом принципе основаны амаль-

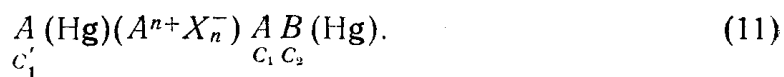
гамно-полярнографические методы определения растворимости трудно растворимых металлов в ртути).

При существовании интерметаллического соединения в ртути в виде труднодиссоциирующего растворимого соединения сдвиг равновесия при снятии анодного зубца будет более значительным. В этом случае как в координатах $\lg y - \lg z$, так и в координатах $\lg y_1 - \lg z$ может не получиться прямой линии. В этих условиях, как указывалось в [1], необходимо увеличивать скорость изменения потенциала при снятии анодного зубца до такой величины, пока в одной из систем координат получится прямая линия. Большие скорости изменения потенциала с линейной разверткой потенциала можно получить на осциллографическом полярнографе конструкции ЦЛА. Для построения вышеуказанных графиков необходимо знать величину n , т. е. состав интерметаллического соединения. Для случая, когда из двух изучаемых элементов только один элемент дает анодный зубец, величину n методом АПН определить пока не представляется возможным. Поэтому для изученных интерметаллических соединений величину n нужно брать из литературных данных; для неизученных интерметаллических соединений величину n нужно определять потенциометрическим методом или методом электропроводности. Последние методы позволяют определять n независимо от фазового состава амальгамы.

Более плодотворно можно решать вопрос о фазовом составе амальгамы, применяя для решения этого вопроса помимо метода АПН и другие методы и, в частности, потенциометрический метод. Зебревой [3] предложено о фазовом составе амальгам судить по постоянству произведения растворимости или константы диссоциации, вычисленных из потенциометрических измерений. Однако Козин [4] показал, что такой способ не позволяет решить рассматриваемый вопрос.

Для определения фазового состава амальгам по потенциометрическим данным нами предлагается графический прием, который, на наш взгляд, является более наглядным, чем прием, предложенный Зебревой.

Для изучения интерметаллических соединений в ртути потенциометрическим методом собирается амальгамная концентрационная цепь типа:



В этой цепи правый электрод является исследуемым электродом. Амальгама его содержит определенное количество электроположительного элемента B и переменные количества электроотрицательного элемента A . В левом электроде (электрод сравнения) находится амальгама электроотрицательного элемента A определенной концентрации. Э. д. с. цепи (11) описывается уравнением

$$E = b \ln \frac{C_1'}{C_1}, \quad (12)$$

где

$$b = \frac{RT}{nF}.$$

Если в тройной системе $AB\text{Hg}$ между элементами A и B происходит взаимодействие, то э. д. с. цепи (11) будет больше, чем это должно быть при C_1 .

Предположим, что образующееся интерметаллическое соединение находится в ртути в твердой фазе. В этом случае состояние

равновесия в амальгаме будет характеризоваться произведением растворимости:

$$L_p = C_1 \cdot C_2^n \quad (13)$$

При изучении интерметаллических соединений в ртути обычно концентрации компонентов A и B малы ($10^{-3} - 10^{-4}$ г-атом/л). Поэтому можно принять $f_1 = f_1' = 1$ или $f_1 = f_1' \neq 1$. В обоих случаях в выражении для э. д. с. (12) отношение $\frac{f_1'}{f_1} = 1$. С учетом этих соображений можно записать следующее:

$$E = b \lg \frac{a_1'}{a_1} = b \lg \frac{f_1 C_1'}{f_1 C_1} \approx b \lg \frac{C_1'}{C_1}, \quad (12a)$$

т. е. можно использовать в расчетах C_1 и C_2 , не делая предположения об идеальности раствора (амальгамы). Кроме того, можно считать f_1, f_2 и $f_3 \approx \text{const}$ и ввести их в константы L_p или K_d . В этом случае также можно использовать в расчетах C_1 и C_2 , не делая предположения об идеальности раствора, но численное значение L_p и K_d будет немного отличаться от истинного значения.

Логарифмируя выражение (13), получаем

$$\lg C_1 = \lg L_p - n \lg C_2. \quad (14)$$

Уравнение (14) представляет собой уравнение прямой (при $C_2 = \text{const}$ и $C_1' = \text{const}$). Следовательно, если график, построенный в координатах $\lg C_1 - \lg C_2$, окажется прямой линией, то состояние равновесия в системе характеризуется произведением растворимости и интерметаллическое соединение в ртути при изучаемых условиях находится в виде труднорастворимого осадка. Величина $\lg C_1$ вычисляется по экспериментальным данным (C_1' и E) из выражения:

$$\lg C_1 = \lg C_1' - \frac{E}{b'}, \quad (15)$$

где $b' = \frac{2,3 RT}{nF}$.

На основании простых соображений значение C_2 можно выразить следующим образом:

$$C_2 = {}^\circ C_2 - n({}^\circ C_1 - C_1), \quad (16)$$

где ${}^\circ C_2$ — начальная концентрация элемента B в правом электроде; ${}^\circ C_1$ — концентрация компонента A в правом электроде — при отсутствии взаимодействия между A и B .

Отрезок (a), отсекаемый прямой на оси абсцисс, численно равен $\lg L_p$. Отсюда по данным потенциометрических измерений можно вычислить произведение растворимости интерметаллического соединения:

$$L_p = 10^a. \quad (17)$$

Теперь предположим, что образующееся интерметаллическое соединение в ртути находится в жидкой фазе. В этом случае равновесие будет характеризоваться константой диссоциации (см. 5).

Логарифмируя выражение (5), получим

$$\lg P = \lg K_d - n \lg C_2, \quad (18)$$

где $P = \frac{C_2}{C_3}$.

Из уравнения (18) видно, что если график в координатах $\lg P - \lg C_2$ окажется прямой линией (при ${}^\circ C_2 = \text{const}$ и $C_1' = \text{const}$),

то состояние равновесия в системе характеризуется константой диссоциации и интерметаллическое соединение в ртути при изучаемых условиях находится в жидкой фазе.

Величину C_3 по экспериментальным данным можно вычислить из уравнения:

$$C_3 = C_1 - C_1 e^{-\frac{E}{b}}. \quad (19)$$

Величина C_1 по экспериментальным данным вычисляется из выражения (15).

Значение константы диссоциации интерметаллического соединения вычисляется из выражения:

$$K_d = 10^l, \quad (20)$$

где l — отрезок, отсекаемый прямой на оси абсцисс.

Выводы

1. Предложен графический способ изучения фазового состава амальгам методом АПН при образовании в них интерметаллических соединений двух элементов, из которых только один элемент дает анодный зубец. Предложенный способ позволяет вычислить L_p или K_d интерметаллического соединения.

2. Предложен графический прием изучения фазового состава амальгам потенциометрическим методом при образовании в них бинарных интерметаллических соединений. Предложенный прием позволяет вычислить L_p или K_d интерметаллического соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров, Н. А. Месяц. Настоящий сборник 172.
2. А. Г. Стромберг, В. Е. Городовых. Ж. неорганической химии, 8. 2355 (1963).
3. А. И. Зебрева. ЖФХ, 35, 948 (1961).
4. Л. Ф. Козин. Физико-химические основы амальгамной металлургии. Изд. Каз. АН ССР, Алма-Ата, стр. 185 (1964).