

ИЗУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ
С ЗОЛОТОМ И НИКЕЛЕМ МЕТОДОМ АМАЛЬГАМНОЙ
ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ

М. С. ЗАХАРОВ, Л. Ф. ЗАИЧКО

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

За последнее время для определения следовых количеств ряда элементов все более широкое применение находит метод амальгамной полярографии с накоплением на стационарном ртутном электроде. Довольно часто металлы в ртути образуют между собой интерметаллические соединения, что мешает проведению анализов, правильному проведению процессов амальгамной металлургии и т. д.

Представляет интерес изучить интерметаллические соединения сурьмы с рядом элементов методом амальгамной полярографии с накоплением [1, 2].

Согласно теоретическим соображениям, развитым в работе [3], устойчивые интерметаллические соединения в ртути образуются между металлами, если атом одного из них имеет незаполненную внешнюю α - или s -оболочку. Из рассматриваемых элементов атом золота имеет незаполненную s -оболочку, а атом никеля — α -оболочку. Поэтому, исходя из теоретических соображений, можно ожидать образования интерметаллических соединений сурьмы с золотом и никелем.

Способы определения состава интерметаллических соединений указанным методом изложены в работах [1, 4]. Согласно Кемуля [4] определение состава интерметаллических соединений проводится из соотношений концентраций элементов в растворе, при которых наблюдается полное исчезновение анодных зубцов. Следует отметить, что для определения состава интерметаллического соединения этим методом необходимо учитывать соотношение коэффициентов диффузии ионов в растворе. Это обусловлено тем, что при прочих одинаковых условиях электролиза количество вещества, выделенного на электроде, будет прямо пропорционально D^m (D — коэффициент диффузии ионов в растворе; m — показатель степени и одинаков для всех ионов).

Определение состава интерметаллического соединения AB_n по [1] проводится по формуле:

$$\frac{n+1}{n} = \lg \frac{x_m''}{x_m'} \left| \lg \frac{C_1'}{C_1''} \right|,$$

где n — число атомов добавляемого элемента в интерметаллическом соединении (Au, Ni); C_1' , C_1'' — концентрации ионов металла в растворе (Sb) для двух серий опытов. Значения x_m'' и x_m' находятся из гра-

фика для двух серий опытов в координатах $\lg y \left(y = \frac{I}{I^0} \right)$ и $\lg x \left(x = \frac{C_2}{C_1} \right)$. Значения I^0 , I , C_2 и C_1 легко определяются из опыта.

При $\lg y_m = 0$ находятся из графика значения $\lg x_m'$ и $\lg x_m''$ и по уравнению определяется n .

Экспериментальная часть

Все исследования проводились на полярографе типа 7-77-4Б с электророячейкой со вставными стаканчиками [5]. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод. Индикаторным электродом служила стационарная капля ртути диаметром 0,04 см. При исследовании взаимовлияния сурьмы и золота в ртути в качестве фона применялся 2НКОН, при изучении взаимовлияния сурьмы с никелем — 2НКОН + 0,5 М эда. Содержание примесей тяжелых металлов было меньше, чем $5 \cdot 10^{-8}$ М.

Таблица 1

Результаты исследований по взаимовлиянию сурьмы с золотом и никелем в ртути

$\frac{[Au]}{[Sb]}$	Глубина анодного зубца Sb (мкв) при концентрации сурьмы в растворе, мол/л			$\frac{[Ni]}{[Sb]}$	Площадь под анодным зубцом сурьмы, (кул)·10 ⁶		
	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$\frac{[Au]}{[Sb]}$	$2 \cdot 10^{-5}$		$1,2 \cdot 10^{-5}$	$\frac{[Ni]}{[Sb]}$	$1 \cdot 10^{-5}$
0	2,36	0	1,92	0	43	0	32,6
0,04	1,92	0,05	1,48	0,077	31/32	0,09	24
0,08	1,52	0,1	1	0,154	26,7	0,18	19,6
0,1	1,36	0,15	0,52	0,231	22,3	0,27	16,3
0,2	0,48			0,3	17,1	0,4	11,5
0,3	0,4	0,3	0,28	0,4	13,4	0,6	6,3
0,4	0,32	0,4	0,24	0,6	7,3	0,7	4,5
0,6	0,24	0,5	0,22	0,7	4,1	0,9	1,3
0,8	0,16	0,6	0,16				
		0,8	0,1	0,9	1,3	1	0
0,9	0,08	0,9	0,06	1	0		
1	0	1	0				

Обсуждение результатов

Из табл. 1 видно, что анодные зубцы сурьмы полностью исчезают при соотношениях концентраций $[Au]:[Sb] = 1$ и $[Ni]:[Sb] = 1$. Соотношения коэффициентов диффузии для каждой изучаемой пары ионов приблизительно равны единице (коэффициенты диффузии определялись по уравнению Ильковича). Значения n , вычисленные по методу [1], равны соответственно ~ 1 и ~ 1 . Стандартные растворы сурьмы и золота готовились из металлов, а никеля — из соли NiSO₄.

Проводились 2 серии опытов: в первой серии при изучении взаимовлияния Sb и Au концентрация Sb составляла $2,6 \cdot 10^{-5}$ М/л, во второй — $2 \cdot 10^{-5}$ М/л. При изучении взаимовлияния Sb и Ni концентрации сурьмы в растворе составляли $1,2 \cdot 10^{-5}$ М/л и $1 \cdot 10^{-5}$ М/л для 1 и 2-й серии соответственно. Растворы золота и никеля добав-

лялись в электролизер во время исследования до полного исчезновения зубцов сурьмы. Для получения воспроизводимых результатов перемешивание раствора очищенным от кислорода азотом поддерживалось одинаковым. Электролитическое накопление проводилось в течение 5 минут, после чего через 1 минуту после отключения азота снималась анодная полярограмма.

Потенциал электролиза при накоплении Sb, Au и Ni составлял — 1,65 в (нас.к.э.). При этом потенциале для всех указанных элементов

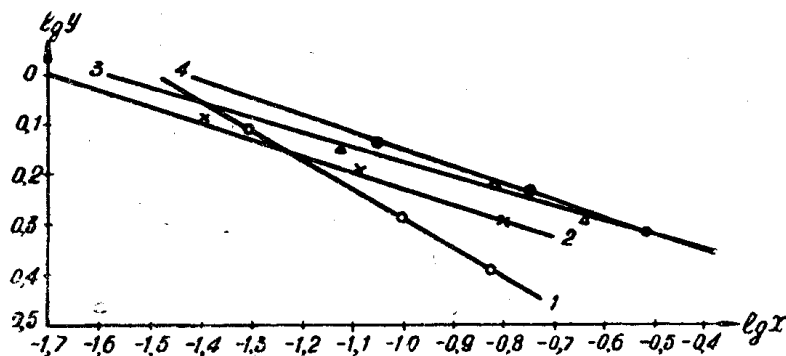


Рис. 1. График зависимости $\lg y - \lg x$
 1,2—Au_nSb $C_{Sb} \cdot 10^5$ мол/л: 1—2,6; 2—2.
 3,4—SbNi_n $C_{Sb} \cdot 10^5$ мол/л: 3—1,2; 4—1.

достигается диффузионный ток. Объем фона составлял 5 мл. Результаты исследований представлены в табл. 1 и 2 и на рисунке.

Таблица 2

Расчетные данные по определению состава интерметаллических соединений по методу Стромберга и Городовых

$\lg x_m''$	C_1'' , мол/л	$\lg x_m'$	C_1' , мол/л	n , вычисленное по [1]	Состав интерметаллического соединения
2,53	$2 \cdot 10^{-5}$	2,33	$2,6 \cdot 10^{-5}$	1	AuSb
2,58	$1 \cdot 10^{-5}$	2,42	$1,2 \cdot 10^{-5}$	1	NiSb

Следовательно, интерметаллические соединения имеют состав AuSb и NiSb. В сплавах без ртути эти металлы образуют интерметаллические соединения AuSb₂ и NiSb [6].

Для интерметаллических соединений AuSb и NiSb было вычислено произведение растворимости L_p по уравнению (16) работы [1].

$$\lg L_p = n \lg x_m + (n + 1) \lg C_1^0 - n \lg K',$$

$\lg x_m$ получается из графика в координатах $\lg x - \lg y$,

C_1^0 — концентрация атомов сурьмы в амальгаме при отсутствии золота и никеля и вычисляется по уравнению:

$$C_1^0 = \frac{q}{zFV_k},$$

где q — площадь под анодным зубцом в кулонах;

K' вычислялась из отношения констант диффузионного тока элементов в исследуемых электролитах.

Для системы Ni—Sb $K' = \frac{K_{\text{д}}^{\text{Ni}}}{K_{\text{д}}^{\text{Sb}}} = 0,5$, а для системы Au—Sb $K' = 1$.

Произведения растворимости вычислялись для двух серий опытов. Для соединения AuSb при концентрациях сурьмы в растворе $2,6 \cdot 10^{-5}$ М и $2 \cdot 10^{-5}$ М произведение растворимости соответственно равно $2,8 \cdot 10^{-9}$ и $2,1 \cdot 10^{-9}$ г-ат²/л². Для соединения NiSb при концентрациях сурьмы $1,2 \cdot 10^{-5}$ М и $1 \cdot 10^{-5}$ М произведение растворимости равно $1,9 \cdot 10^{-8}$ и $1,5 \cdot 10^{-8}$ г-ат²/л². Таким образом, с изменением концентрации сурьмы в растворе, а следовательно и в амальгаме, L_p изменяется. По-видимому, к представлению равновесия в системах Au—Sb и Ni—Sb в ртути в виде произведения растворимости нужно относиться с осторожностью.

Выводы

Методом амальгамной полярографии с накоплением определены состав интерметаллических соединений никеля и золота с сурьмой.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, В. Е. Городовых. Ж. неорганической химии, 8, 2355, 1963.
2. О. С. Степанова, М. С. Захаров, Л. Ф. Трушина, В. И. Апарина. Изв. вузов. Химия и химич. технология, 7, 184, 1964.
3. М. С. Захаров, Л. Ф. Заичко, Н. А. Месяц, Л. Г. Балецкая. Изв. высших учебных заведений, химия и хим. технология, (в печати).
4. W. Ketula, Z. Galus. Physical chemistry 7, 553 (1959).
5. В. И. Кулешов, А. Г. Стромберг. Сб. Методы анализа химических реактивов и препаратов, вып. 5—6, стр. 37, ИРЕА, М., 1963.
6. М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов, т. I, II, стр. 251. Металлургиядат, М., 1962.