

ИЗУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ КАДМИЯ С ЛИТИЕМ МЕТОДОМ АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ

А. А. КАПЛИЦ, Н. К. ДЖАБАРОВА, А. Г. СТРОМБЕРГ

(Представлена научным семинаром кафедры физической химии)

Исследование взаимодействия в многокомпонентных системах, в частности выявление возможности образования интерметаллических соединений (и. м. с.) в ртути, является важной задачей амальгамной полярографии с накоплением (АПН). Это связано с тем, что при образовании и. м. с. полярографические характеристики определяемого металла (i , φ_n , $\delta_{1/2}$) могут существенно меняться.

В литературе сравнительно мало данных о сложных амальгамах щелочных металлов [1, 2]. В связи с этим начата серия работ по изучению изменения электрохимических свойств амальгам щелочных металлов при введении в них третьего, хорошо растворимого в ртути компонента.

В настоящей работе изучена система Li-Cd-Hg методом АПН.

Экспериментальная часть

Исследования проведены на полярографе LP-60 и осциллополярографе ОП-2. В качестве индикаторного электрода использован ртутный пленочный электрод с толщиной пленки 10 мк и поверхностью 0,15 см². Электрод сравнения — донная ртуть. В качестве индифферентного электролита выбран 0,02 М раствор (C₂H₅)₄NJ в N,N — диметилформамиде (ДМФА). На этом фоне регистрируются отдельные анодные пики лития и кадмия при потенциалах —1,9 в и —0,3 в соответственно. Все численные значения потенциалов приведены по отношению к донной ртути. Стандартные растворы лития и кадмия готовились растворением в ДМФА солей LiClO₄ (х. ч.) и CdJ₂ (ч. д. а.). ДМФА дважды перегонялся в кварцевом аппарате. Соль (C₂H₅)₄NJ дважды очищалась перекристаллизацией из спирта. Для перемешивания раствора применялся аргон.

С целью устранения влияния цементации и возможности проведения концентрирования лития и кадмия при разных потенциалах применен прием переноса электродов [3]. Для работы в неводных средах с донной ртутью в качестве электрода сравнения разработана новая конструкция электролитической ячейки. Донная ртуть переносится из одного стаканчика в другой при замкнутой цепи в кварцевой чашечке; рабочий электрод при этом опускается в цилиндрическое отделение с электролитом, расположенное в чашечке. Такой перенос электродов, как показали опыты, исключает окисление амальгам щелочных металлов. В электро-

лизер помещались четыре кварцевых стаканчика с растворами фона 2,4 и с добавками кадмия 1 и лития 3. В стаканчике 1 проводился электролиз кадмия при потенциале $-1,8$ в и регистрация анодного тока окисления кадмия. Электролиз повторялся в тех же условиях, и после электролитического концентрирования кадмия электроды переносились в стаканчик 2 для промывки электродов в перемешиваемом растворе. Затем в стаканчике 3 без растворения амальгамы кадмия проводилось электролитическое концентрирование лития при потенциале $-2,2$ в, последующее растворение и регистрация вольт-амперной кривой сложной амальгамы. Далее проводилось концентрирование лития и электрорастворение его амальгамы в стаканчике (3). Изучение системы Li-Cd-Hg проводилось по I-C и I- τ кривым [4,5].

При изучении зависимости высот анодных пиков элементов при постоянной концентрации лития в растворе ($C_1=8 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л) от концентрации кадмия в растворе в интервале $1,2 \cdot 10^{-4} - 1,2 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л обнаружено уменьшение величины анодного тока лития от концентрации кадмия. При этом одновременно происходит отклонение от линейной зависимости величины анодного тока кадмия от концентрации. Это свидетельствует о наличии взаимодействия между элементами в амальгаме. Прямолинейность графика в координатах $\lg I_1 - \lg I_2$ (рис. 1) указывает на образова-

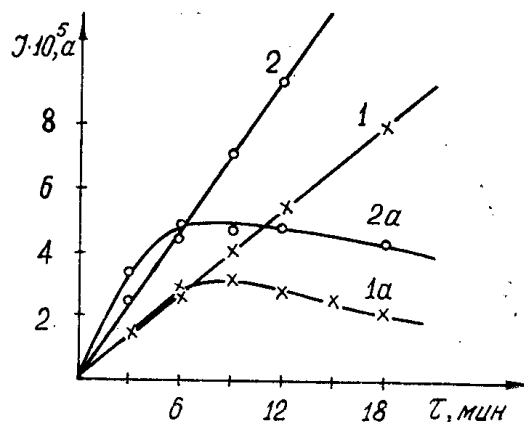


Рис. 1. К изучению системы Li-Cd-Hg по I=C-кривым: I_1 и I_2 — величины анодных пиков лития и кадмия при совместном присутствии в амальгаме, a ; $\tau_0=3$ мин; $V_{\text{пл}}=1,2 \cdot 10^{-4}$ см³; $W=400$ мв/мин.

ние труднорастворимого соединения типа LiCd_n . Стехиометрический коэффициент n образующегося соединения определяется из графика как угловой коэффициент наклона прямой. Произведение растворимости n . м. с. вычисляется по соотношениям [4]:

$$\lg L = \lg N - \lg a_1 - n \lg a_2; \quad (1)$$

$$N = I_1 \cdot I_2^n, \quad (2)$$

где I_1 и I_2 — токи анодного окисления лития и кадмия при их совместном присутствии в амальгаме, a ;

a_1 и a_2 — коэффициенты, зависящие от природы металла, но не зависящие от их концентрации в амальгаме. Коэффициент a_1 рассчитывается из экспериментальных данных по соотношению

$$a_1 = W \cdot F \cdot v \cdot \frac{Z_1}{\sigma_1} \quad (3)$$

где v — объем амальгамы, см³;

$\frac{\delta i}{W}$ — эффективная ширина анодного полупика, сек;

Z_1 — зарядность ионов, участвующих в электродной реакции.

Рассчитанная из данных трех серий опытов величина $n=0,62; 0,64; 0,65$, т. е. в среднем около $2/3$. Следовательно, состав образующегося и. м. с. можно представить формулой $\text{LiCd}_{2/3}$ или Li_3Cd_2 . Значения a_1 и a_2 , рассчитанные по (3), равны 0,4 и 1,5 для лития и кадмия. Согласно (1) произведение растворимости для Li_3Cd_2 получается $1,2 \cdot 10^{-5}; 1,4 \cdot 10^{-5}; 0,9 \cdot 10^{-5}$ (г-ат/л)⁵.

Для подтверждения полученных результатов были сняты зависимости высот анодных пиков лития и кадмия при их совместном присутствии в амальгаме от времени предварительного электролиза при неизменной концентрации элементов в растворе. Равновесные параметры и. м. с. в ртути в этом случае рассчитываются по формулам [5]:

$$n = \frac{a_1}{a_2} \times \frac{K_2}{K_1}; \quad (4)$$

$$I = \frac{K_1}{a_1} \times \left(\frac{K_2}{a_2} \right)^n \cdot \tau_*^{n+1}, \quad (5)$$

где K_1 и K_2 — угловые коэффициенты наклона J - τ — кривых;

τ_* — время электролиза, при котором в амальгаме достигается концентрация металлов, соответствующая началу образования и. м. с. Графики в координатах J - τ амальгам отдельных элементов прямолинейны (рис. 2). При совместном присутствии лития и кадмия в амальгаме наблюдается загиб на прямых при времени электролиза $\tau=6$ мин, что свидетельствует об образовании труднорастворимого соединения. Из трех серий опытов по графику J - τ согласно уравнению (4) получено $n=0,66; 0,64; 0,69$, т. е. в среднем $2/3$. Согласно (5) произведение растворимости получается $0,2 \cdot 10^{-5}; 0,5 \cdot 10^{-5}; 0,1 \cdot 10^{-5}$.

Значения n в широком интервале скоростей изменения потенциала $W=0,007; 0,016; 0,12$ в/сек) совпадает. Это указывает на то, что равновесие между твердой фазой и. м. с. и жидкой амальгамой практически не нарушается в процессе анодного растворения металлов из амальгамы.

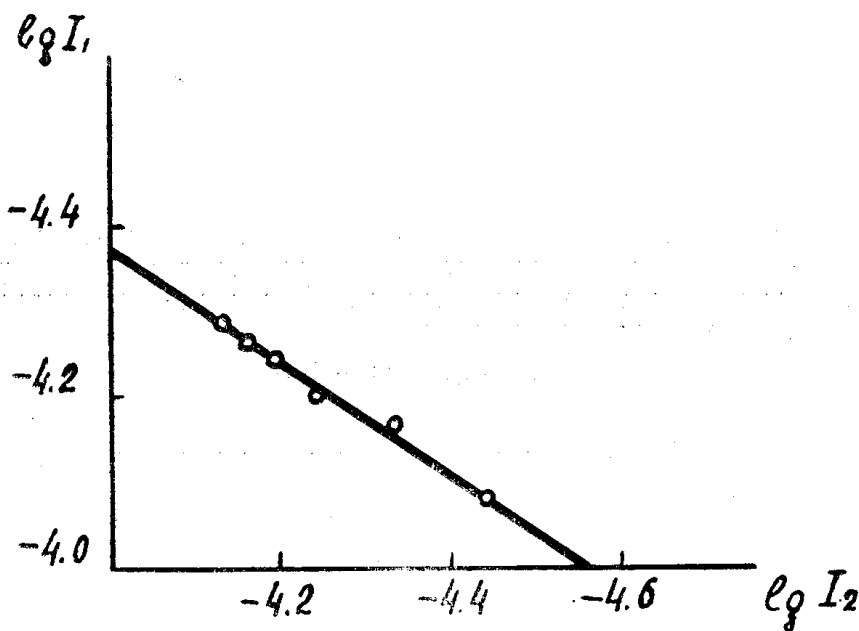


Рис. 2. К изучению системы $\text{Li} - \text{Cd} - \text{Hg}$ по $I = \tau$ — кривым: кривые 1 и 2 — для лития и кадмия в отдельности; кривые 1а, 2а — для лития и кадмия при совместном присутствии в амальгаме; $C_{\text{Li}} = 1 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л; $C_{\text{Cd}} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л.

Данные, полученные по первому способу, следует считать более достоверными. Поэтому за среднее значение произведения растворимости соединения Li_3Cd_2 можно принять величину $(1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$.

Выводы

1. Методом АПН обнаружено образование в ртути труднорастворимого интерметаллического соединения лития с кадмием.

2. По известным методикам изучения и. м. с. методом АПН определен состав образующегося соединения и рассчитано его произведение растворимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Коршунов, А. Б. Григорьев. «Электрохимия», 6, 1204 (1970)
2. В. Н. Коршунов, В. В. Селевин, К. Б. Хлыстова. «Электрохимия», 8, 912 (1972).
3. А. А. Каплин, Э. А. Захарова. Сб. «Получение и анализ веществ высокой чистоты». М., «Наука», (1966), стр. 174.
4. М. С. Захаров, А. Г. Стромберг, Н. А. Месяц. Изв. ТПИ, 164, 165, 171 (1967).
5. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров, Н. А. Месяц. «Электрохимия», 3, 1440 (1967).