ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА имени С. М. КИРОВА

Том 174 1971

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ РАСТВОРИМОСТИ Sb В РТУТИ МЕТОДОМ АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ

Л. Ф. ЗАИЧКО, М. С. ЗАХАРОВ

(Представлена научно-методическим семинаром проблемной лаборатории микропримесей)

Растворимость металлов в ртути — важное физико-химическое свойство амальгам. Результаты различных авторов по растворимости плохо растворимых металлов в ртути (G, Mn, Ni, Sb и др.) иногда значительно отличаются друг от друга (табл. 1, Sb).

Таблица 1

Растворимость Sb в ртути по литературным данным, *г-ат/л*

$2{,}4\cdot10^{-2}$	$2{,}4\cdot10^{-4}$	$2{,}59\cdot10^{-4}$	$3{,}5\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-6}$
[1]	[2]	[3]	[4]	[5]

В настоящем сообщении проведено дополнительное исследование сурьмяных амальгам методом амальгамной полярографии с накоплением с целью подтверждения истинного раствора сурьмяной амальгамы и определения растворимости Sb в ртути. Можно предположить, что при электролитическом накоплении сурьма образует не истинную амальгаму, а отлагается на поверхности стационарного ртутного сферического электрода, как на индифферентном материале. Принимая атомный радиус сурьмы 1,61 Å, можно рассчитать, что для образования монослоя сурьмы на поверхности капли ($r_к = 0{,}04$ *см*) необходимо $\sim 1{,}3\cdot10^{14}$ атомов, что соответствует $2{,}4\cdot10^{-8}$ *г*. Если предположить, что сурьма образует истинный раствор с ртутью, то при достижении насыщения [7] в капле будет содержаться $\sim 2{,}2\cdot10^{-8}$ *г* сурьмы. Таким образом, в обоих случаях получаются величины почти одинаковые.

В данной работе изучено поведение сурьмяной амальгамы путем измерения равновесного потенциала. Измерение равновесных потенциалов осуществлялось высокоомным потенциометром с чувствительностью 0,0001 *в*. Потенциал электрода измерялся относительно насыщенного каломельного электрода 3—4 раза и бралось среднее значение. Амальгама сурьмы в стационарной ртутной капле получалась путем электролиза в течение разного времени в перемешиваемом растворе HCl, содержащем Sb^{3+} в определенной концентрации. После измерения равновесного потенциала сурьма подвергалась электрорастворению при линейно меняющемся потенциале. Воспроизводимость результатов контролировалась по величине максимального тока окисления и кулонометрически. Предварительно было установлено, что

растворение сурьмы, сконцентрированной в капле в процессе измерения равновесного потенциала, не происходит.

Изучение равновесного потенциала ртутного электрода осуществлялось так же, как в работах [6].

На рис. 1 приведена зависимость равновесного потенциала электрода от продолжительности электролиза при концентрации сурьмы в растворе $6 \cdot 10^{-6}$ *моль/л*. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что равновесный потенциал сначала изменяется, а затем приобретает постоянное значение, что связано или с достижением растворимости сурьмы в ртути или покрытием ртутной капли монослоем сурьмы. Кулонометрические измерения показали, что постоянство равновесного потенциала достигается, когда концентрация сурьмы в амальгаме составляет (при предположении, что Sb растворяется в ртути) $7—10^{-4}$ *г-ат/л*, что совпадает с данными по растворимости, полученными нами ранее [7].

Рис. 1. Зависимость равновесного потенциала электрода от времени предэлектролиза при концентрации сурьмы в растворе $5 \cdot 10^{-6}$ *моль/л*

Из графической зависимости $\varphi_р$ от концентрации Sb^{3+} в растворе можно предположить, что после достижения растворимости сурьма не отлагается на поверхности ртутной капли во время предэлектролиза.

Рис. 2. Ход кривых $\lg i$—τ для ниспадающей ветви анодного зубца сурьмы. 1 — $r_к = 0{,}021$ *см*; 2 — $r_к = 0{,}04$ *см*

Была получена также экспериментальная зависимость I—τ при постоянной концентрации сурьмы в растворе (τ — время электролитического накопления). Прямая пропорциональная зависимость наблюдается в условиях проведения опытов до достижения растворимости Sb (рис. 2), расчеты из кулонометрических данных этих измерений показали, что растворимость сурьмы составляет $\sim 7 \cdot 10^{-4}$ *г-ат/л*. После достижения растворимости сурьмы не наблюдается сильного разброса точек, что также может свидетельствовать о том, что центры кристал-

лизации Sb образуются не на поверхности, а внутри ртутной капли. С достижением растворимости заметно изменяется и внешний вид зубца. Зубец становится почти постоянным по своей высоте или несколько даже уменьшается, но вершина его закругляется, ширина полузубца заметно возрастает. Это связано, очевидно, с частичным растворением твердой Sb в процессе регистрации анодного зубца сурьмы.

В подтверждение того, что сурьма образует истинную амальгаму с Hg (до достижения насыщения) говорит и тот факт, что ниспадающая ветвь анодного пика для сурьмы подчиняется теоретическому уравнению [8], справедливому для условий сферической диффузии (рис. 2).

Для капель разного радиуса наблюдается разный наклон для прямых в указанных координатах, что свидетельствует о диффузии атомов сурьмы к поверхности ртутной капли. Интересно сравнить экспериментальные данные для сурьмы на стационарном капельном и пленочном амальгамном электродах.

Рис. 3. Зависимость высоты анодного пика сурьмы от концентрации Sb^{3+} в растворе: 1 — для пленочного и 2 — капельного электродов

Поверхности приготовленных нами указанных электродов отличались примерно в 24 раза. Поверхность капли равнялась 0,02 *см*², поверхность пленки — 0,479 *см*².

В одном и том же растворе прямая пропорциональная зависимость между концентрацией сурьмы в растворе и током анодного окисления Sb наблюдается для капли и для пленки для разных концентраций Sb^{3+} в растворе. Растворимость сурьмы, подсчитанная из площади под анодным зубцом для пленочного электрода, составляет 6,6 *г-ат/л*. Этот факт также косвенно свидетельствует о том, что сурьма не отлагается на поверхности ртутного электрода при определении ее методом АПН, а образует истинный раствор (рис. 3).

Таким образом, совокупность приведенных экспериментальных данных дает основание полагать, что сурьма образует с ртутью истинную амальгаму, а не пленку на поверхности капли при определении ее методом АПН. Данные работы [9] также свидетельствуют о том, что сурьма с ртутью до определенной концентрации ($2{,}4 \cdot 10^{-4}$ *г-ат/л*) образует истинный раствор.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. Ytrachan, N. Z. Harris. J. Inst. of Metalls, 85, 17 (1956—1957).
2. А. И. Зебрева, М. Т. Козловский. Collect. Czechosl. Chem. Commun, 25, 3188 (1960).
3. J. Liebl. Dissertation, München, (1956).
4. Л. Ф. Козин. Физикохимические основы амальгамной металлургии, 41, Алма-Ата, 1964.
5. G. Tamman, J. Hinnüber. Z. anorg. und allgem. Chem., 227, 96 (1927).
6. Х. З. Брайнина, Е. М. Ройзенблат. Электрохимия, 1, в. 4, 403-408 (1965).
Х. З. Брайнина, Н. К. Кива, В. Б. Белявская. Электрохимия, 1, в. 3, 311-315 (1965).
7. Л. Ф. Заичко, М. С. Захаров. Журн. аналит. химии, 1, 65, (1966).
8. В. Е. Городовых. Диссертация, Томский политехнический институт, Томск, 1965.
9. С. А. Левицкая, А. И. Зебрева. Электрохимия, П, в. 1, 92-96, (1966).