

ИЗУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
МЕТОДОМ АПН. IV. ОПЫТНАЯ ПРОВЕРКА ТЕОРИИ
НА СИСТЕМЕ МЕДЬ—РТУТЬ—ЦИНК

Н. А. МЕСЯЦ, М. С. ЗАХАРОВ

(Представлена научным семинаром проблемной лаборатории физико-химических
методов анализа)

В предыдущих работах [1, 2] предложены новые способы изучения химического и фазового состава интерметаллических соединений (и.м.с.) между двумя металлами в ртути с использованием метода АПН.

Целью данной работы явилось изучение тройной системы медь—цинк—ртуть методом АПН. Имеющиеся в литературе данные относительно этой системы противоречивы. Так, Зебрева [3] считает, что и.м.с. CuZn находится в ртути в виде труднорастворимого соединения. Стромберг и Городовых [5] априори предполагая, что и.м.с. CuZn_n находится в ртути в виде труднорастворимого соединения, методом АПН установили, что медь с цинком образуют и.м.с. состава CuZn и его произведение растворимости равно $5 \pm 1 \cdot 10^{-8}$. Вычисленные Козиным [4] из потенциометрических данных [3] величины произведения растворимости (L_p) этого соединения в зависимости от концентрации цинка в амальгаме колебалась от $2,82 \cdot 10^{-7}$ до $7,1 \cdot 10^{-8}$. Козин придерживается мнения, что равновесие в этой системе характеризуется величиной константы диссоциации, так как она более постоянна и равна $2,6 \cdot 10^{-3}$ [4].

Нами проводилось изучение этой системы двумя способами метода АПН, так как медь и цинк восстанавливаются на ртутном электроде и дают отдельные зубцы [1]. Образующееся и. м. с. до потенциала растворения ртути зубца не дает.

Первый способ основан на получении зависимостей глубин зубцов цинка и меди от времени электролиза при неизменной концентрации компонентов в растворе (кривые $I-\tau$). Второй способ—получение зависимостей глубины анодных зубцов элементов при изменяющейся концентрации одного из элементов и постоянной концентрации другого (кривые $I-c$).

Характерный вид кривых $I-\tau$ может служить доказательством фазового состава амальгамы [2], т. е. указывать на то, в каком виде (труднорастворимого осадка или растворимого соединения) существует и.м.с. в ртути.

При исследовании по первому способу проводилось две серии опытов. В первой серии концентрации цинка и меди в растворе, а следовательно, и в амальгаме (предварительное накопление металлов в ртути проводилось на предельном токе цинка и меди) были одинаковыми и равными $5 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л (в растворе). Во второй серии опытов концентрация меди в растворе, а следовательно, и в амальгаме была в два раза больше концентрации цинка.

Полярографирование проводилось на фоне 0,1 М винной кислоты и 0,25 М ацетата аммония. Результаты исследований приведены на рис. 1. Из рисунка следует, что и.м.с. CuZn находится в ртути в виде трудно-растворимого соединения [2]. Из опытных данных можно вычислить произведение растворимости этого соединения по формулам [2]:

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

$$L_p = \frac{I_1^*}{a_1} \cdot \left(\frac{I_2^*}{a_2} \right)^n, \quad (2)$$

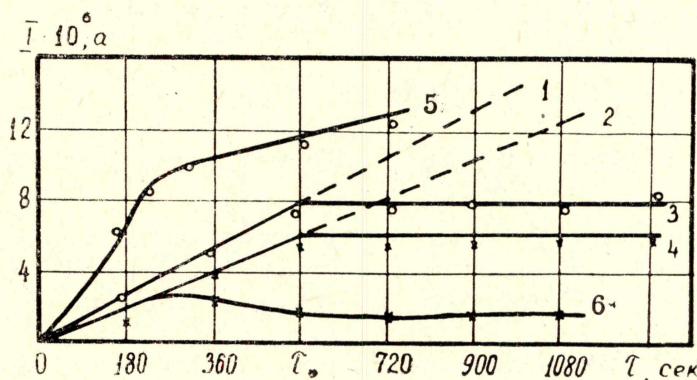


Рис. 1. Зависимость глубины анодных зубцов меди и цинка от времени электролиза при совместном присутствии их в растворе. Эквивалентные концентрации меди и цинка $5 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л. Кривые 1, 2 — зависимости $I - \tau$ для меди и цинка, взятых в отдельности, найденные экспериментально; 3—4 — теоретические и экспериментальные $I - \tau$ кривые для меди и цинка, взятых вместе в эквивалентных концентрациях $= 5 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л; · — экспериментальные точки для меди, к экспериментальные точки для цинка; 5—6 экспериментальные $I - \tau$ кривые для меди и цинка, взятых в соотношении 2:1

где K_1 и K_2 — угловые коэффициенты, определяются из графиков $- \tau$ для элементов, взятых в отдельности; a_1 и a_2 — коэффициенты определяемые из выражения $a = \omega \cdot F \cdot v \cdot \frac{z}{\rho}$ [1]; I_1^* и I_2^* — значения токов элементов, соответствующие равновесным концентрациям металлов, a ; τ_* — время, с которого начинается образование осадка, сек. Вычисленное из опытных данных произведение растворимости составляет $2 \cdot 10^{-6}$. Из этих же данных вычислен состав и. м. с. (n) CuZn_n по формулам [1]:

$$n = \frac{I_2^0 - I_2}{I_1^0 - I_1} \beta, \quad (3)$$

$$n = \frac{a_1}{a_2} \cdot \frac{I_2^*}{I_1^*} = \frac{a_1}{a_2} \cdot \frac{K_2}{K_1}, \quad (4)$$

где $\beta = \frac{a_1}{a_2}$; I_1^0 , I_2^0 — токи, соответствующие начальным концентрациям металлов в амальгаме, a ; I_1 , I_2 — то же, но после взаимодействия элементов с образованием и. м. с., т. е. токи, пропорциональные равновесным концентрациям.

Величина n , вычисленная по этим формулам, равна $0,9 \div 0,93$; следовательно, можно принять $n = 1$. Таким образом, по нашим данным,

и.м.с. между медью и цинком в ртути имеет состав CuZn , что совпадает с литературными данными. Кроме того, это является подтверждением правильности метода изучения и.м.с., предложенного в работе [2]. Кроме кривых $I-\tau$ были получены кривые $I-c$ (рис. 2). Концентрация цинка в растворе при этих исследованиях оставалась постоянной и равной $5 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л, концентрация меди менялась в пределах $(5-9) \cdot 10^{-5}$ г-ион/л. Вид графика в координатах $\lg I_1 - \lg I_2$ представля-

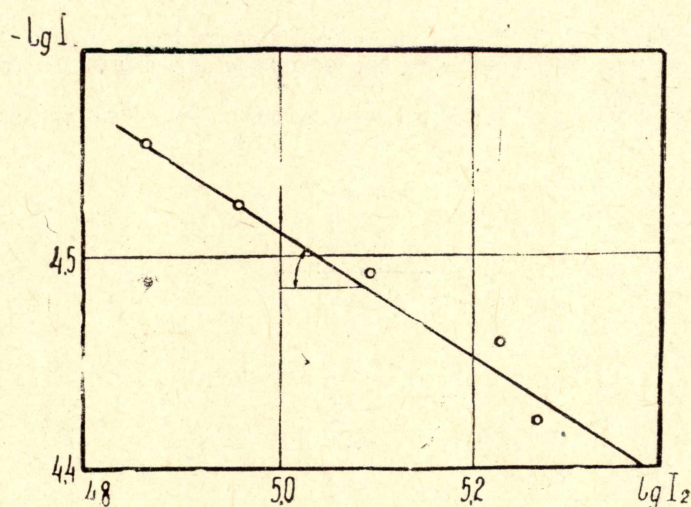


Рис. 2. График уравнения (5) для системы $\text{Zn}-\text{Cu}$. Концентрация цинка постоянна и равна $5 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л; концентрация меди изменяется в интервале $(5-9) \cdot 10^{-5}$ г-ион/л в растворе. Скорость изменения потенциала $W = 0,014$ в/сек

ет собой прямую линию (рис. 2). Это указывает на то, что и.м.с. CuZn_n находится в ртути в виде труднорастворимого осадка [1]. Используя этот график и формулы [1]:

$$\lg I_1 = \lg M - n \lg I_2, \quad (5)$$

где

$$M = L_p a_1 a_2^n, \quad (6)$$

можно найти состав (n) и произведение растворимости (L_p) и. м. с. Угловой коэффициент прямой (равный n), описываемой уравнением (5), равен 0,93, т. е. и.м.с. меди с цинком в ртути имеет состав CuZn . Произведение растворимости, вычисленное по формуле (6), оказалось равным $1 \cdot 10^{-6}$.

Чтобы убедиться, что возможный сдвиг равновесия при снятии анодных зубцов не повлиял на результаты расчетов n и L_p , нами были проведены исследования при разных скоростях изменения потенциала. (Данные на рис. 2 получены при скорости изменения потенциала 0,014 в/сек). Результаты расчетов n и L_p , по данным, полученным при разных скоростях изменения потенциала, совпали, что указывает на отсутствие смещения фазового равновесия при снятии анодных зубцов.

Авторы благодарят профессора А. Г. Стромберга за внимание к работе.

Выводы

Изучена методом АПН система $\text{Cu}-\text{Zn}-\text{Hg}$. Показано, что в этой системе образуется интерметаллическое соединение состава CuZn , кото-

рое является труднорастворимым соединением. Вычислено произведение растворимости этого соединения, равное $(1-2) \cdot 10^{-6}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захаров, А. Г. Стромберг, Н. А. Месяц. Известия ТПИ, (1963) (в печати).
 2. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров, Н. А. Месяц. Известия ТПИ (1963) (в печати).
 3. А. И. Зебрева, М. Т. Козловский. Журнал физич. химии, 30, 1553 (1956).
 4. Л. Ф. Козин. Физико-химические основы амальгамной металлургии. Изд-во «Наука», Алма-Ата, 1964.
 5. А. Г. Стромберг, В. Е. Городовых. Ж. неорганической химии, 8, 2355 (1963).
-