

**К ВОПРОСУ ОЦЕНКИ ГРАНИЦ ЧИСЛЕННОГО ЗНАЧЕНИЯ
ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ИЛИ КОНСТАНТЫ
НЕСТОЙКОСТИ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ДВУХ МЕТАЛЛОВ В РТУТИ, ОПРЕДЕЛЯЕМЫХ С ДОСТАТОЧНОЙ
ТОЧНОСТЬЮ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

А. Г. СТРОМБЕРГ, Ю. П. БЕЛОУСОВ

В опубликованных ранее работах по изучению интерметаллических соединений в ртути потенциометрическим методом вопрос о влиянии концентрации электроположительного металла на точность результатов до сих пор не рассматривался [2]. В данной работе обсуждаются условия, которые необходимы для обнаружения с достаточной точностью на потенциометрической кривой малорастворимого или растворимого и.м.с. с данным составом m и произведением растворимости L или константы нестойкости K_n , а также границы численных значений L и K_n , которые могут быть обнаружены при различных условиях на опыте.

На основе безразмерных переменных α и β нами ранее получены уравнения для малорастворимого [1]:

$$A \beta / \alpha = [1 - m(1 - \alpha) / \beta]^m, \quad (1)$$

где

$$A = L / C_2^{m+1}, \quad (2)$$

и для растворимого [1]

$$B(1 - \alpha) / \alpha = [1 - m(1 - \alpha) / \beta]^m, \quad (3)$$

где

$$B = K_n / C_2^m - \quad (4)$$

и.м.с. двух металлов в ртути, анализ которых позволяет сделать важные для практики выводы.

Для выяснения границ численного значения L или K_n найдем максимальные и минимальные значения A и B . Максимальные значения параметров A и B определяются из заданного минимального отклонения $\Delta E_{\min}$ потенциометрической кривой в присутствии и.м.с., которое должно быть не меньше некоторой величины, для того чтобы можно было бы его уверенно установить и измерить с приемлемой для практики точностью. Примем это значение $\Delta E_{\min}$ равным 5 мВ и найдем величину $\epsilon_{\min}$, которая равна при 20° С

$$\epsilon_{\min} = \Delta E_{\min} z F / 2,3 RT = 0,085 z. \quad (5)$$

Максимальное значение параметра A определяется из заданного минимального значения $\Delta E_{\min}$ в максимуме потенциометрической кривой, которое на основании [1] равно

$$\epsilon_{\min} = \lg(1 + 1/qA_{\max}). \quad (6)$$

Считая $z = 2$, находим из формул (5) и (6)

$$A_{\max} = 2,12/q \text{ или } -\lg A_{\max} = \lg q - 0,33, \quad (7)$$

и в соответствии с уравнением (2) имеем

$$-\lg L_{\max} = -\lg A_{\max} - (m+1) \lg C_2. \quad (8)$$

Максимальное значение параметра B на основании [1] равно

$$(\varepsilon_{\infty})_{\min} = \lg(1 + 1/B_{\max}). \quad (9)$$

Для $z = 1, 2$ и 3 величина $\lg B_{\max}$ соответственно равна $+0,66$; $+0,33$, $+0,1$.

И по формуле (4) имеем

$$-\lg K_{n, \max} = -\lg B_{\max} - m \lg C_2. \quad (10)$$

Минимальные значения параметров A и B можно оценить способом, в основу которого положены имеющиеся в литературе [3, 4] указания, что при концентрациях свободных атомов металла 10^{-5} — 10^{-6} г·атом/л потенциометрические измерения становятся ненадежными¹. Если считать, что концентрация C_1 металла M не меньше заданной величины ($C_1 = 10^{-6}$ г·атом/л), то согласно [1] для точки пересечения потенциометрической кривой с осью абсцисс на графике ε, δ имеем²

$$A_{\min} = 1/\beta = C_1/C_2 \text{ или } -\lg A_{\min} = \lg C_2 + 6 \quad (11)$$

и

$$-\lg L_{\min} = -m \lg C_2 + 6. \quad (12)$$

Для определения минимального значения параметра B примем значение $C_1 = 10^{-6}$ г·атом/л для правого края потенциометрической кривой на графике ε, δ [2], где отклонение $\varepsilon_{\infty} - \varepsilon = h = 0,05$. Обозначим $h = \lg b$, тогда $\alpha_{\infty}/\alpha_1 = b$ или

$$\alpha_1 = b \alpha_{\infty} = b B / (B + 1). \quad (13)$$

Подставляя выражение (13) в уравнение (3), получим

$$\beta_1 = d / (B + 1), \text{ где } d = \frac{m B (1 - b) + 1}{1 - \left[\frac{B(b - 1) + 1}{b} \right]^{1/m}}. \quad (14)$$

Кроме того, α_1 можно представить в виде

$$\alpha_1 = C'_1/C_1 = \beta_1 \cdot C'_1/C_2. \quad (15)$$

Подставляя в выражение (15) значение β_1 из формулы (14) и логарифмируя полученное уравнение, находим

$$-\lg B_{\min} = 6,05 - \lg d + \lg C_2 \quad (16)$$

и

$$-\lg K_{n, \min} = 6,05 - \lg d - (m - 1) \lg C_2. \quad (17)$$

Границы определяемого значения параметра A представлены на рис. 1, а параметра B —на рис. 2. Верхняя наклонная линия дает значения $-\lg A_{\min}$ или $-\lg B_{\min}$ при разных значениях $-\lg C_2$ и трех значениях m . Горизонтальные прямые дают значения $-\lg A_{\max}$ при трех значениях m или $-\lg B_{\max}$ при трех значениях z .

¹ Применяя длительную очистку растворов водородом, в работе [4] для свинцовых и кадмиевых амальгам предел применимости уравнения Нернста был снижен до $2 \cdot 10^{-7}$ г·атом/л.

² Аналогичное значение $A_{\min}$ можно также получить при условии, что концентрация C'_1 в точке максимума не меньше той же величины ($C'_1 = 10^{-6}$ г·атом/л).

На рис. 3 представлен график в координатах $-\lg L$; $-\lg C_2$ для пяти разных значений состава m , построенный по формулам (8) и (12).

На рис. 4 представлен график в координатах $-\lg K_H$; $-\lg C_2$ при разных значениях m , построенный по формулам (10) и (17).

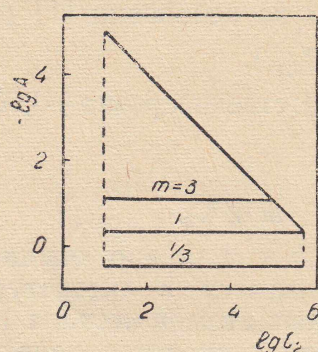


Рис. 1. График зависимости $-\lg A$ от $-\lg C_2$, построенный по формулам (7) и (11)

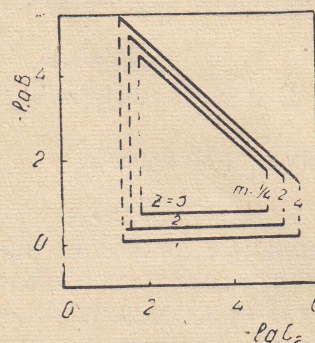


Рис. 2. График зависимости $-\lg B$ от $-\lg C_2$, построенный по формулам (9) и (16)

Как видно из графиков рис. 3 и рис. 4, потенциометрическим методом можно определять L и K_H в сравнительно узком интервале значений, когда фигуративная точка истинной величины L или K_H лежит внутри

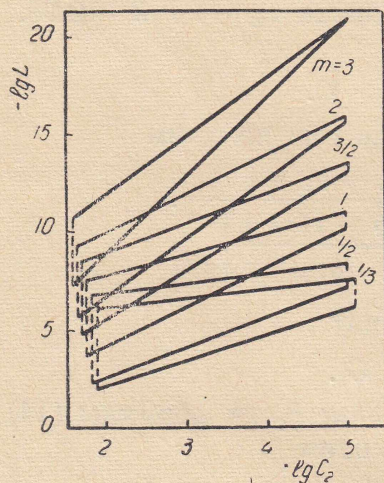


Рис. 3. График зависимости $-\lg L$ от $-\lg C_2$

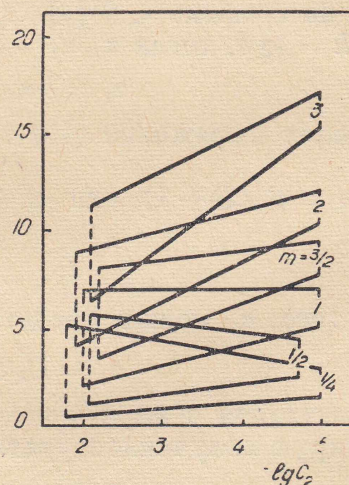


Рис. 4. График зависимости $-\lg K_H$ от $-\lg C_2$

четыреугольника для состава m изучаемого и.м.с. Если фигуративная точка значений L или K_H лежит на графике ниже четырехугольника, то на опытной потенциометрической кривой не будет обнаружено отклонения и можно сделать ошибочный вывод об отсутствии взаимодействия между металлами. Наоборот, если фигуративная точка на графике рис. 3 или рис. 4, находится выше четырехугольника для данного m , то при проведении опыта будет обнаружено значительное отклонение опытных точек, но воспроизводимость опытов будет очень плохая. Таким образом, в зависимости от концентрации C_2 фигуративная точка может находиться внутри или вне четырехугольника.

Отсюда следует ряд важных выводов для практики потенциометрических исследований. Для того, чтобы обнаружить образование и.м.с. между металлами в амальгаме или доказать его отсутствие, нужно снять несколько потенциометрических кривых при разных значениях концентрации C_2 более электроположительного металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, Ю. П. Белоусов. «Электрохимия», 1973, № 3.
 2. М. Т. Козловский, А. И. Зебрева, В. П. Гладышев. Амальгамы и их применение. Алма-Ата, «Наука», 1971.
 3. Е. В. Леонтович, В. В. Лосев, М. А. Дембровский. «Электрохимия», 5, 32, 1969.
 4. Р. Н. Матакова, А. И. Зебрева. «Электрохимия», 6, 732, 1970.
-