

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ИЗУЧЕНИЮ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И РАСТВОРИМОСТИ НИКЕЛЯ В РТУТИ МЕТОДОМ АПН

Н. В. ПОДКОРЫТОВА, Б. Ф. НАЗАРОВ

(Представлена научно-методическим семинаром кафедры физической химии)

Вопрос о величине растворимости и фазовой природе никеля в ртути не решен. В работах [1, 3] растворимость никеля изучалась по измерению высоты анодного пика никеля на второй капле ртути и было сделано предположение, что на первой капле никель окисляется как с поверхности, так и из жидкой фазы амальгамы. Высказывались мнения, что наблюдаемые анодные пики никеля обусловлены растворением его из амальгамы [2] или с поверхности электрода [11, 12]. Данные по величине

растворимости никеля в ртути, определенной различными авторами [1, 3—9], также противоречивы.

Целью нашей работы является изучение фазовой природы никеля в условиях, наблюдаемых при определении его методом АПН, и вычисление из полученных данных растворимости никеля в ртути.

Исследования проводились на полярографе ОН-101 (Венгрия) с циркуляционным электролизером для метода АКПН [10].

Рабочим электродом служил ртутный пленочный электрод, а электродом сравнения — насыщенный каломельный электрод. Пленка ртути на электроде получалась путем электролиза из насыщенного раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$; количество ртути рассчитывалось кулонометрическим методом, считая выход по току, рав-

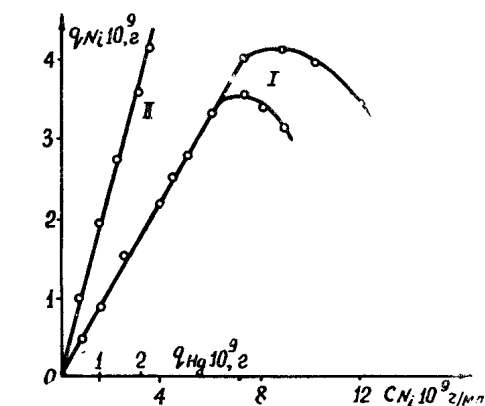


Рис. 1. Зависимость количества окисленного никеля от концентрации его в растворе (кривая I) и зависимость количества растворенного никеля в максимуме от количества ртути q_{Hg} (кривая II). $\Phi_{\text{э}} = -1,1$; $\tau_{\text{э}} = 1$ мин

ным 100%. Содержание никеля в амальгаме определялось также кулонометрически по площади под анодным зубцом. В работе использовался фон, состоящий из 4 мл 0,1 М раствора KSCN и 1 мл 0,1 М раствора KCl , потенциал анодного пика никеля равен — 0,45 в (отн. нас. к. э.). Исследования проведены при 17°C.

Получены зависимости количества окисленного никеля (q_{Ni}) от концентрации никеля в растворе для различного количества ртути (q_{Hg}) на электроде, все кривые получены при постоянном времени электролиза. На рис. 1 (кривые I) представлены в качестве примера зависимости для

$q_{Hg} = 2,18 \text{ мг}$ и $1,87 \text{ мг}$. Эти зависимости имеют прямолинейный характер, но при определенной концентрации никеля в растворе количество окисленного никеля падает.

Для изучения фазовой природы никеля в ртути была изучена зависимость между количеством окисленного никеля в его максимальном значении q_m (рис. 1, кривые I) от q_{Hg} (рис. 1, кривая II). Эта зависимость прямолинейна, что доказывает окисление никеля из жидкой фазы амальгамы.

Для объяснения зависимостей q_{Ni} от концентрации его в растворе сделано предположение об образовании пересыщенных амальгам никеля. При определенной концентрации никеля в амальгаме или при определенном времени выдержки после электролиза начинается его кристаллизация, что приводит к уменьшению анодных пиков никеля. В этом случае имеем

$$q = C_t V + q_{кр}, \quad (1)$$

где q — общее количество металла на электроде, г,

C_t — концентрация растворенного металла в амальгаме в данное время t , г/мл,

V — объем ртути на электроде, мл,

$q_{кр}$ — количество кристаллической фазы в амальгаме в данное время t .

Выражение для скорости кристаллизации:

$$W = \frac{dq_{кр}}{dt} = K(C_t - C_{нас}), \quad (2)$$

где $C_{нас}$ — концентрация насыщенной амальгамы. Из (1) выразим C_t :

$$C_t = \frac{q - q_{кр}}{V}. \quad (3)$$

Подставляя (3) в (2) и учитывая, что $C_{нас} V = q_{нас}$, получим следующее выражение:

$$\frac{K}{V} (q_{\infty} - q_{кр}) = \frac{dq_{кр}}{dt}, \quad (4)$$

где $q_{\infty} = (q - q_{нас})$ — это максимальное количество металла, которое может существовать в виде твердой фазы.

Разделяем переменные и интегрируем в пределах от 0 до t :

$$-\frac{K}{V} t = \ln \left(1 - \frac{q_{кр}}{q_{\infty}} \right) \quad (5)$$

или

$$q_{кр} = q_{\infty} \left(1 - e^{-\frac{K}{V} t} \right). \quad (6)$$

Выражение (5) графически в координатах $\ln(1 - q_{кр}/q_{\infty}) - t$ представляет прямую линию, проходящую через начало координат, с угловым коэффициентом, равным $-K/V$. Для проверки теоретических соотношений, описанных выше, были проведены исследования по измерению анодного тока и количества никеля после электрохимического концентрирования для различного времени кристаллизации (рис. 2). Растворение и кристаллизацию никеля проводили в узком капилляре, что устраняло ошибки за счет потери или дополнительного осаждения никеля.

Кривые I, II, III на рис. 2 при большом t достигают предельного значения, которое характеризует количество никеля, необходимое для насы-

щения данного объема ртути. Рассчитанная из этих данных растворимость никеля в ртути составляет $2,94 \cdot 10^{-5} \%$ вес., что сходится с данными работы [1].

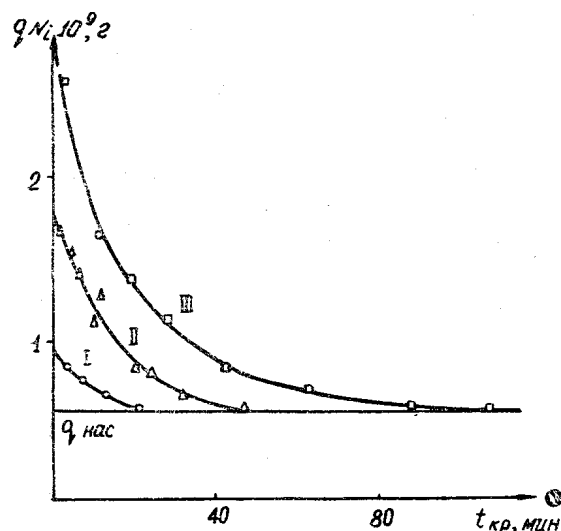


Рис. 2. Зависимость количества окисленного никеля от времени кристаллизации. Начальное количество никеля на электроде: кривая I — $2,8 \times 10^{-6} \text{ г}$; кривая II — $1,75 \cdot 10^{-9} \text{ г}$; кривая III — $0,9 \cdot 10^{-9} \text{ г}$; $g_{Ng} = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ г}$

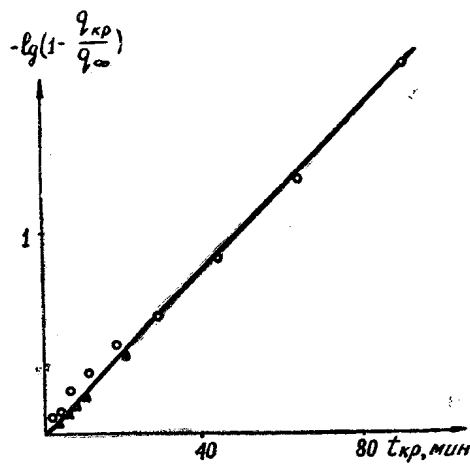


Рис. 3. Зависимость $-\lg \left(1 - \frac{q_{kp}}{q_{\infty}} \right)$ от времени кристаллизации никеля из амальгамы

В логарифмических координатах все три кривые (рис. 2) укладываются на одну прямую (рис. 3) с угловым коэффициентом, равным

$$\frac{K}{2,3 V} = 0,021; K = 1,12 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Следовательно, растворение никеля происходит из пересыщенной амальгамы, которая неустойчива во времени и стремится к равновесию.

Выводы

Изучена фазовая природа никеля в ртути, установлено, что никель растворяется из жидкой фазы амальгамы. Выведено уравнение, описывающее процесс кристаллизации металла из пересыщенной амальгамы, и показана применимость этого уравнения для процессов кристаллизации, происходящих в системе никель — ртуть. Определена растворимость никеля в ртути.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Е. Краснова, А. И. Зебрева. «Электрохимия», 2, № 2, 247—251 (1966).
2. W. Kemula, Z. Galus. Bull. Acad. Polon. Sci., 7, 553 (1959).
3. И. Е. Краснова, А. И. Зебрева, М. Т. Козловский. Доклады АН СССР, 156, № 2, 415—417 (1964).
4. G. Tamman, K. Kollman. Z. anorg. Chem., 160, 242 (1927).
5. G. Libl. Über die Amalgammetallurgische Herstellung von Reinsten Indium u. Antimon, München (1956).
6. G. Jang, H. Palman. Z. Metallkunde, 54, 364 (1963).
7. N. M. Irvin, A. I. Russel. J. Chem. Soc. (L.), 891 (1932).
8. W. I. Van Heteren. Z. anorg. Chem., 24, 129 (1904).
9. E. Palmoe. Z. Electrochem., 38, 70 (1932).
10. В. И. Кулешов. Диссертация. Томский политехнический институт, Томск (1969).
11. В. Ф. Иванов, З. А. Иофа. Доклады АН СССР, 137, 1149 (1961).
12. В. Ф. Иванов, З. А. Иофа. Доклады АН СССР, 140, 1369 (1962).