

ИЗУЧЕНИЕ Li—Cd-АМАЛЬГАМ МЕТОДОМ АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ

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

(Представлена научно-техническим семинаром кафедры физической
и коллоидной химии)

Методом амальгамной полярографии с накоплением (АПН) изучено несколько интерметаллических соединений (и.м.с.) в ртути [1—6]. В литературе отсутствуют данные по исследованию этим методом сложных амальгам, включающих щелочные и щелочно-земельные элементы.

В настоящей работе с помощью метода АПН изучена система Li—Cd—Hg. Принципиальная возможность образования и.м.с. между литием и кадмием основана на наличии у атома лития незаполненной *s*-оболочки [7]. В качестве индифферентного электролита выбран 0,02 М раствор $(C_2H_5)_4NJ$ в диметилформамиде. На этом фоне регистрируются отдельные пики лития и кадмия при потенциалах $-1,9$ и $-0,3$ в соответ-

ственно *). Это позволило провести исследование Li—Cd-амальгам методом АПН двумя способами [8, 9].

Исследования проведены на полярографе *Lp-60* и осциллополярографе *ПО-2*. В качестве индикаторного электрода использован ртутный пленочный электрод с толщиной пленки 10 мк на серебряной подложке с поверхностью $0,15 \text{ см}^2$. В работе использован прием переноса электродов [6]. Для работы в неводных средах с донной ртутью в качестве электрода сравнения для проведения концентрирования лития и кадмия при разных потенциалах и в отдельных электролитах нами разработана новая конструкция

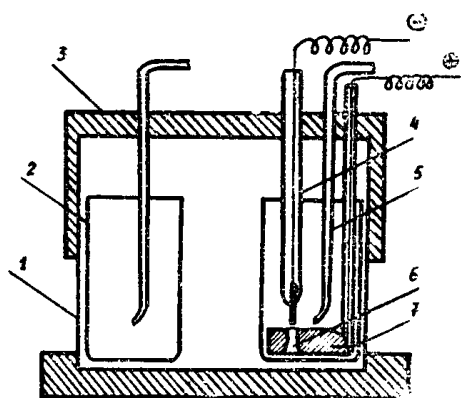


Рис. 1. Электролитическая ячейка с переносом электродов: 1 — стеклянный стакан, 2 — кварцевый стаканчик; 3 — тефлоновая крышка, 4 — ртутный пленочный электрод, 5 — газоподводящая трубка, 6 — отделение с электролитом, 7 — кварцевая ложечка со ртутью

электролитической ячейки (рис. 1). 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,

*) Все перечисленные значения потенциалов приведены по отношению к донной ртути.

как показали специальные опыты, исключает окисление амальгам щелочных металлов. В электролизер помещается четыре кварцевых стаканчика (рис. 1) объемом 20 мл с растворами фона (2, 4) и с добавками кадмия (1) и лития (3). В стаканчике проводится электролиз кадмия при потенциале — 1,8 в и регистрация анодного тока окисления кадмия. Электролиз повторяется в тех же условиях и после электролитического концентрирования кадмия электроды переносятся в стаканчик 2 для промывки электродов в перемешиваемом растворе. Затем в стаканчике 3 без растворения амальгамы кадмия проводится электролитическое концентрирование лития при потенциале — 2,2 в, последующее растворение и регистрация вольт-амперной кривой сложной амальгамы **). Далее проводится концентрирование лития и электрорастворение его амальгамы в стаканчике 3.

Очистка солей $(C_2H_5)_4NI$, лития и кадмия проводится по методике, приведенной в работе [10]. Диметилформамид дважды перегоняется в кварцевом аппарате [11]. Для перемешивания растворов используется аргон.

На рис. 2 представлены результаты изучения и.м.с. по первому способу, основанному на получении зависимости высот анодных пиков элементов при постоянной концентрации в амальгаме электроотрицательного элемента и меняющейся концентрации более электроположительного элемента. Стехиометрический коэффициент n образующегося соединения определяется из графика в координатах $\lg I_1 - \lg I_2$ как угловой коэффициент наклона прямой, а произведение растворимости и.м.с. вычисляется по соотношениям [8]:

$$\lg \Pi p = \lg N - \lg a_1 - n \lg a_2 \quad (1); \quad N = I_1 \cdot I_2^n, \quad (2)$$

где I_1 и I_2 — высота анодного пика лития и кадмия; a , a_1 и a_2 рассчитываются из экспериментальных данных по соотношению

$$a_i = W \cdot F \cdot V \cdot \frac{Z_i}{\sigma_i}, \quad (3)$$

где v — объем амальгамы, $см^3$; $\frac{S_2}{W}$ — эффективная ширина анодного полупика, v ; Z_i — зарядность ионов, участвующих в электродной реакции.

График в координатах $\lg I_1 - \lg I_2$ прямолинеен, что указывает на образование труднорастворимого соединения типа $LiCd_n$. В трех сериях опытов получено $n = 0,62; 0,64; 0,65$; т. е. в среднем около $2/3$. Следовательно, состав образующегося и.м.с. можно представить формулой $LiCd$ или Li_3Cd_2 . Согласно формуле (1) произведение растворимости для Li_3Cd_2 получается $1,2 \cdot 10^{-5}; 1,4 \cdot 10^{-5}; 0,9 \cdot 10^{-5} (г \cdot ат/л)^5$.

По второму способу, основанному на получении зависимости высот анодных пиков компонентов при совместном присутствии их в амальгаме от времени предварительного электролиза при неизменной concentra-

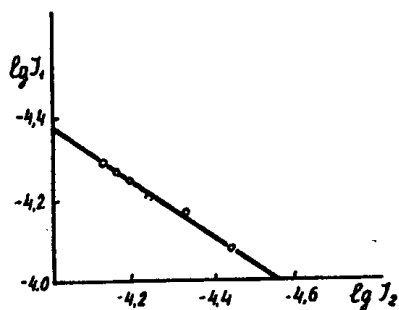


Рис. 2. Зависимость $I-C$:
 $C_{Li} = 8 \cdot 10^{-4} г \cdot ион/л = const$;
 $C_{Cd} = 1,6 \cdot 10^{-4} - 1,2 \cdot 10^{-3} г \cdot ион/л$;
 $V_{Hg} = 1,2 \cdot 10^{-4} см^3$;
 $W = 400 мв/мин$; $\tau = 3 мин$.

**) Во избежание загрязнения раствора лития ионами кадмия целесообразно растворение сложной амальгамы проводить в стаканчике 4.

ции элементов в растворе, равновесные параметры и.м.с. в ртути рассчитываются по формулам [8]:

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

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

где K_1 и K_2 — угловые коэффициенты наклона I — τ -кривых; τ_* — время электролиза, при котором в амальгаме достигается концентрация метал-

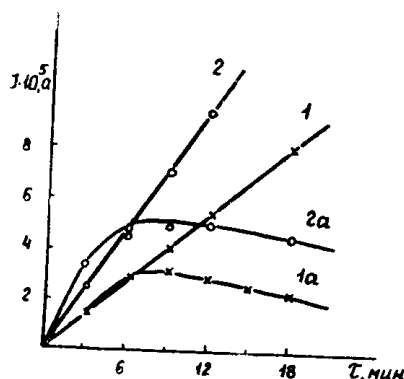


Рис. 3. Зависимость I — τ : кривые 1, 2 для лития и кадмия в отдельности; кривые 1а, 2а при совместном присутствии: $C_{\text{Li}} = 1 \cdot 10^{-4}$ г·ион/л; $C_{\text{Cd}} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ г·ион/л

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

Значения n в широком интервале скоростей изменения потенциала ($W = 0,007; 0,0016; 0,12$ в/сек) совпадают. 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.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Зебрева. Сб. «Электрохимия растворов и металлических систем». Труды ИХН АН Каз. ССР, Алма-Ата, **9**, 53 (1962).
2. Н. Ф. Захарчук, А. И. Зебрева. Сб. «Электрохимия амальгамных систем». Труды ИХН АН Каз. ССР, Алма-Ата, **32**, 31 (1971).
3. А. Г. Стромберг, Э. А. Захарова. «Завод. лабор.», **30**, 261 (1964).
4. W. Kemula, Z. Kublik, Z. Galus. «Электрохимия», **4**, 1177 (1968).
5. С. А. Левицкая, А. И. Зебрева. «Электрохимия», **2**, 92 (1966).
6. Н. Ф. Захарчук, А. И. Зебрева, М. Т. Козловский. Сб. «Электрохимия амальгамных систем». Труды ИХН АН Каз. ССР, **32**, 28 (1971).
7. М. С. Захаров, Л. Ф. Заичко, Н. А. Месяц, А. Г. Балецкая. Известия вузов, «Химия и хим. технология», **9**, 355 (1966).
8. М. С. Захаров, А. Г. Стромберг, Н. А. Месяц. Известия ТПИ, **164**, 165, 171 (1967).
9. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров. Н. А. Месяц. «Электрохимия», **3**, 1440 (1967).
10. Е. Я. Горенбейн, В. М. Шевченко. Журнал неорг. химии, **16**, 629, (1971).
11. Лабораторная техника органической химии под ред. Кейла, М., «Мир», 1966, 590.