

М. С. ЗАХАРОВ, О. С. СТЕПАНОВА, В. И. АПАРИНА

ИЗУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ГАЛЛИЯ С МЕДЬЮ И ЗОЛОТА С КАДМИЕМ МЕТОДОМ АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ

(Представлена научным семинаром кафедры физической химии)

Для правильного проведения процессов амальгамной металлургии и правильного определения концентрации микропримесей в материалах высокой чистоты методом амальгамной полярографии с накоплением необходимо знать поведение металлов в амальгамах. В многокомпонентной амальгаме металлы не остаются индифферентными друг к другу, а могут образовывать интерметаллические соединения как с ртутью, так и между собой.

По литературным данным галлий дает интерметаллическое соединение с медью [1, 2], а кадмий с золотом [3, 4]. В работе [2] электрохимическим методом найдено, что интерметаллическое соединение галлия с медью в ртути имеет состав $GaCu_2$. Согласно [4], кадмий с золотом в ртути дают интерметаллическое соединение состава $CdAu$. Представляет интерес изучить интерметаллические соединения указанных элементов методом амальгамной полярографии с накоплением и подтвердить их состав. Этот метод имеет преимущества перед ранее применявшимися методами изучения интерметаллических соединений в ртути — потенциометрическим и классической амальгамной полярографией, так как в нем не требуется отдельного приготовления амальгам и их перенесения из одного сосуда в другой, в результате которого может произойти окисление амальгамы.

Приемы определения состава интерметаллических соединений методом амальгамной полярографии с накоплением изложены в [5, 6]. Данная работа посвящена изучению интерметаллического соединения галлия с медью и золота с кадмием указанным методом.

Экспериментальная часть

Исследования проводились на полярографе типа 7-77-4Б с электролизером, конструкция которого описана в [7]. При исследовании взаимовлияния галлия и меди в ртути в качестве электролита применялся раствор состава: $0,1 \text{ M KCl} + 0,1 \text{ M NaSal}$ при изучении взаимовлияния золота с кадмием — раствор $0,1 \text{ M } (NH_4)_2SO_4$. Содержание примесей тяжелых металлов в этих растворах было меньше $1 \cdot 10^{-8} \text{ M}$. Проводились две серии опытов: в первой серии — концентрации галлия и кадмия составляли $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, во второй серии — галлия $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, а кадмия $3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Растворы меди и золота добавлялись в электролизер во время исследования. Для получения воспроизводимых зубцов раствор во время электролиза энергично перемешивался магнитной мешалкой.

Раствор для удаления кислорода тщательно продувался очищенным от следов кислорода азотом. Время электролиза составляло во всех опытах 6 мин. Потенциал электролиза при накоплении галлия и меди составлял — 1,6 в (нас. к. э.), а при накоплении кадмия и золота — 1,4 в (нас. к. э.). При этих потенциалах для всех указанных элементов достигался диффузионный ток. Объем раствора составлял 5 мл.

Результаты исследований представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Результаты исследования взаимовлияния золота с кадмием в ртути.
Концентрация кадмия $1 \cdot 10^{-4}$ М.

$\frac{[Au]}{[Cd]}$	0	0,1	0,2	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Глубина анодного зубца кадмия, мкА	36	30	25,5	21,6	15,9	13,8	11,6	6	3	0

Концентрация кадмия $3 \cdot 10^{-4}$ М.

$\frac{[Au]}{[Cd]}$	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,66	0,9	1
Глубина анодного зубца кадмия, мкА	55,2	50,4	44,2	42	30	19,2	6	0

Таблица 2

Результаты исследования взаимовлияния галлия с медью в ртути.
Концентрация галлия $1 \cdot 10^{-4}$ М.

$\frac{[Cu]}{[Ga]}$	0,0	0,05	0,09	0,15	0,3	0,44	0,6	0,9
Глубина анодного зубца, мкА	1,56	1,38	1,05	0,66	0,45	0,39	0,33	0,09

Концентрация галлия $1,6 \cdot 10^{-4}$ М.

$\frac{[Cu]}{[Ga]}$	0,0	0,03	0,05	0,14	0,32	0,58	0,62	0,92
Глубина анодного зубца, мкА	2,49	2,24	2,16	0,75	0,51	0,33	0,21	0,06

Обсуждение результатов

Состав интерметаллических соединений определялся приемами, описанными в работах [5, 6].

На рис. 1 изображена зависимость глубины анодного зубца кадмия от соотношения $\frac{[Au]}{[Cd]}$. Из рисунка видно, что при значении этого

соотношения, равном единице, анодный зубец галлия исчезает. Это обусловлено образованием между золотом и кадмием интерметаллического соединения состава CdAu .

Определение состава интерметаллического соединения по методу, предложенному в [6], производится по формуле

$$\frac{n+1}{n} = \lg \frac{X''m}{X'm} / \lg \frac{{}^*C_1'}{{}^*C_1''}, \quad (1)$$

где n — число атомов добавляемого элемента (или число, кратное числу атомов), входящих в состав интерметаллического соединения;

${}^*C_1'$, ${}^*C_1''$ — концентрация ионов в растворе элемента, концентрация которого остается постоянной во время исследования (в нашем случае Cd) соответственно для серии с большей и меньшей концентрациями элемента.

Физический смысл $\lg X''m$ и $\lg X'm$ понятен из рис. 2.

Для определения значения $\lg \frac{X''m}{X'm}$ строится график для двух серий опытов в координатах $\lg x - \lg y$

$$y = \frac{I}{I_1}; \quad x = \frac{{}^*C_2}{{}^*C_1}, \quad (2)$$

где I_1 и I — глубина анодного зубца элемента, концентрация ко-

Рис. 1. График зависимости глубины анодного зубца Cd от добавок золота. Условия опыта: 1) $C_{\text{Cd}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; 2) $C_{\text{Cd}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $V = 5 \text{ мл}$, $\tau = 6 \text{ мин}$; $\psi = -1,4 \text{ в (нас. к. э.)}$; $r = 0,4 \text{ см}$.

торого в растворе остается постоянной, соответственно без добавки второго элемента в электролизер и с добавками.

*C_2 — концентрация ионов в растворе, содержание которых меняется (в нашем случае концентрация золота).

Значения I_1 , I , $\frac{{}^*C_2}{{}^*C_1}$ приведены в табл. 1. Для исследований взаимовлияния золота с кадмием в ртути график в координатах $\lg x - \lg y$ представлен на рис. 2.

При $\lg y_m = 0$ находятся из графика значения $\lg x'_m = -0,63$ (при ${}^*C_1' = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) и $\lg x''_m = -1,95$ (при ${}^*C_1'' = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$). По этим данным из уравнения (1) вычисляется n ; $n = 0,98$. Следовательно, интерметаллическое соединение между золотом и кадмием имеет состав CdAu , что находится в согласии с вышеприведенными данными и с данными работы [4]. Такого же состава эти металлы образуют интерметаллические соединения в сплавах без ртути [8].

На рис. 3 представлена зависимость глубины анодного зубца галлия от значения соотношения $\frac{[Cu]}{[Ga]}$. Из него видно, что при значении соотношения $\frac{[Cu]}{[Ga]}$, равном единице, анодный зубец галлия исчезает. Следовательно, галлий с медью дает в ртути интерметаллическое соединение состава GaCu.

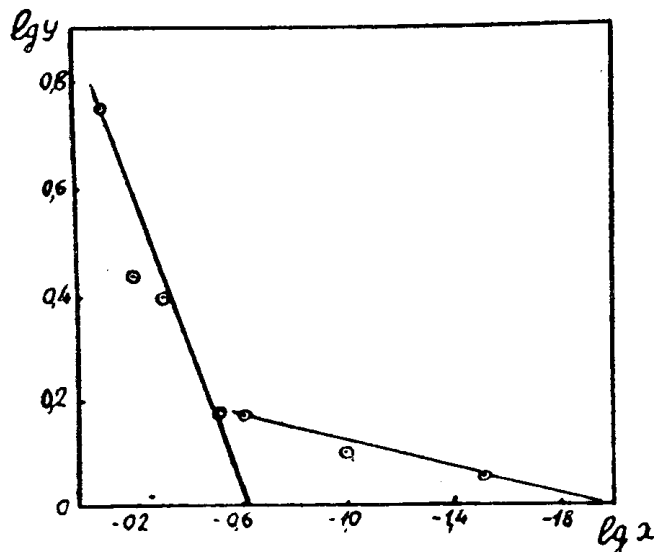


Рис. 2. График зависимости $\lg y$ от $\lg x$: 1) для $C_{Cd}=1.10^{-4}$ М; 2) для $C_{Cd}=3.10^{-4}$ М.

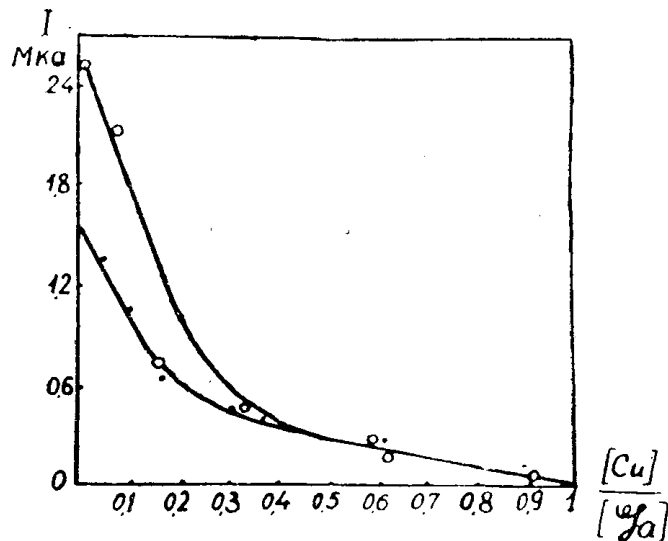


Рис. 3. График зависимости глубины анодного зубца Ga от добавок. Условия опыта: 1) $C_{Ga}=1.10^{-4}$ М; 2) $C_{Ga}=1.6.10^{-4}$ М; $V=5$ мл; $\tau=6$ мин; $\varphi=-1,6$ в (нас. к. э.); $r=0,04$ см.

В общем случае график зависимости глубины анодного зубца галлия от соотношения $\frac{[Cu]}{[Ga]}$ должен иметь вид ниспадающей кри-

вой (рис. 3). Это можно объяснить некоторой степенью диссоциации интерметаллического соединения GaCu.

Для подтверждения полученного вывода о составе интерметаллического соединения нами был определен состав интерметаллического соединения между этими элементами приемом, предложенным в [6]. Для определения значений $\lg \frac{X_m''}{X_m}$ был построен график в координатах $\lg x - \lg y$ рис. 4. Данные для построения этого графика представлены в табл. 2.

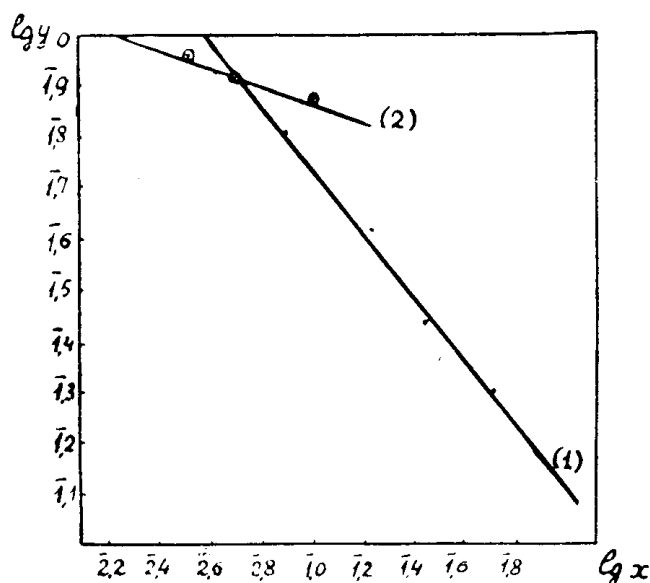


Рис. 4. График зависимости $\lg y$ от $\lg x$ 1) $C_{Ga} = 1,10 \cdot 10^{-4} M$; 2) $C_{Ga} = 1,6 \cdot 10^{-4} M$.

При $\lg y_m = 0$ находятся из графиков значения

$$\lg x_m'' = 2,57 \text{ (при } *C_1' = 1,10 \cdot 10^{-4}) \text{ и}$$

$$\lg x_m' = 2,2 \text{ (при } *C_1' = 1,6 \cdot 10^{-4} M).$$

Значение n , вычисленное по уравнению (1), равно 1. Из этого следует, что галлий с медью в ртути дают интерметаллическое соединение состава GaCu. Это находится в согласии с литературными данными, полученными другими способами [9].

Для интерметаллического соединения GaCu было вычислено произведение растворимости. Последнее находилось из уравнения (16) работы [6]:

$$\lg Lp = n \lg x_m + (n + 1) \lg C_2 - n \lg K',$$

$\lg x_m$ — получается из графика $\lg y - \lg x$;

C_2 — концентрация атомов галлия в амальгаме при отсутствии меди, C_2 вычисляется по уравнению $C_2 = \frac{i_{эл} \tau}{ZFV_K}$,

где $i_{эл}$ — ток электролиза галлия при отсутствии меди, a ;

τ — время электролиза, сек;

Z — валентность иона галлия;

F — число Фарадея;
 V_k — объем ртутной капли, $см^3$.

$$K' = \frac{K_2}{K_1},$$

где K_2 — константа электролиза для меди в отсутствии галлия;
 K_1 — константа электролиза для галлия в отсутствии меди;
 K_1 и K_2 — определялись из следующих уравнений:

$$K_1 = \frac{i_{эл}}{ZF \cdot C_1}; \quad K_2 = \frac{i_{эл}}{ZF \cdot C_2};$$

$$\lg Lp = 257 + 2 \lg 6 \cdot 10^{-3} - \lg 18;$$

$$Lp = 2 \cdot 10^{-6} \text{ г-атом}^2 \text{ л}^{-2}.$$

Таким образом, интерметаллическое соединение GaCu обладает значительной растворимостью в ртути.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захаров. Изучение амальгамно-полярографического поведения галлия в растворах ЖАХ, 18, 150, (1963).
2. Е. Н. Виноградова, Л. Васильева. Определение ультрамалых количеств цинка и кадмия в особо чистом алюминии методом анодной вольтамперометрии на стационарном ртутном электроде. ЖАХ, 18, вып. 4, 444, 1963.
3. А. И. Зебрева. Амальгамы в электрохимических методах анализа. ЖАХ 35, 948 (1961).
4. W. Kettula, L. Galus. Изучение интерметаллических соединений методом амальгамной полярографии с накоплением vol (VII). Вып. 1. physical Chemistry, № 8, стр. 553 (1959).
5. А. Г. Стромберг, В. Е. Городовых. Интерметаллическое соединение цинка с медью, ЖАХ, 8, вып. 10, 2355 (1963).
6. А. Г. Стромберг, М. С. Захаров, В. Е. Городовых, Л. Ф. Заичко. Определение микроконцентраций Cu, Pb и Zn в олове высокой чистоты методом амальгамной полярографии с накоплением. Заводская лаб., 27, вып. 5, 517 (1961).
7. М. Хансен. Структуры бинарных сплавов. Т. I, М., стр. 250, (1941).
8. Справочник химика. Т. I, Л.—М., ГН ТИХЛ (436, 1962).