

К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ГАЛЛИЯ И ГЕРМАНИЯ В РТУТИ МЕТОДОМ АПН

О. С. СТЕПАНОВА, М. С. ЗАХАРОВ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Значение растворимости металлов в ртути очень важно при разделении металлов методами амальгамной металлургии [1—6], а также при анализе микроконцентраций элементов методом амальгамной полярографии с накоплением [7].

К сожалению, имеющиеся в литературе данные по растворимости металлов (в том числе галлия и германия) в ртути недостаточно полны и не отличаются точностью и надежностью. Кроме того, имеется ряд металлов, растворимость которых неизвестна и пока не может быть определена прямыми методами из-за малой ее величины и недостаточной чувствительности методов анализа.

Данная работа посвящена определению растворимости галлия и германия в ртути методом амальгамной полярографии с накоплением. Метод амальгамной полярографии с накоплением имеет ряд преимуществ перед существующими методами определения растворимости металлов в ртути. Во-первых, исключено окисление амальгамы, так как работа ведется в инертной среде, где удалены даже следы кислорода; во-вторых, нет необходимости тщательно очищать большую массу ртути (ртутная капля, получаемая электролизом при токе в 30 ма из раствора азотнокислой ртути (марки ч. д. а.) «абсолютно чистая»; в-третьих, чувствительность метода амальгамной полярографии с накоплением намного больше чувствительности потенциметрического, химического и термического метода анализа.

Экспериментальная часть

Исследования проводились на полярографе 7-77-4Б с самописцем.

Электролитическая ячейка, применяемая в работе, описана в [8]. Посуда, используемая в работе (колбы для хранения стандартных растворов галлия и германия, стаканчики для полярографирования и т. д.), была кварцевой.

Ртутная капля радиусом 0,04 см, для избежания заниженных результатов в случае образования интерметаллических соединений Ga и Ge с контактом электрода, подвешивалась на Pt-контакте при работе с растворами германия и на Ag-контакте — в случае с галлием. Хотя известно, что Ge с Pt дает интерметаллическое соединение, нами не было замечено влияние платинового контакта на анодный зубец германия в течение даже часового электролиза. Перед полярографированием исследуемый раствор тщательно отдувался от следов кисло-

рода очищенным азотом. Режим перемешивания азотом во всех опытах поддерживался постоянным.

Условия опытов: анодные зубцы галлия получались на фоне ацетатного буфера (рН 4,6), а германия — на фоне 0,2 М Na₂CO₃ + 0,025 М трилон Б (рН 10,3). Время электролиза для германия в наших исследованиях соответственно равно 300 и 600 сек. Потенциал предварительного накопления для галлия равнялся —1,4 в (нас. к. э.), для германия —1,8 в (нас. к. э.). При этих значениях для галлия и германия достигается диффузионный ток. Исследования проводились при 25°C.

Каждое измерение повторялось не менее четырех раз [9].

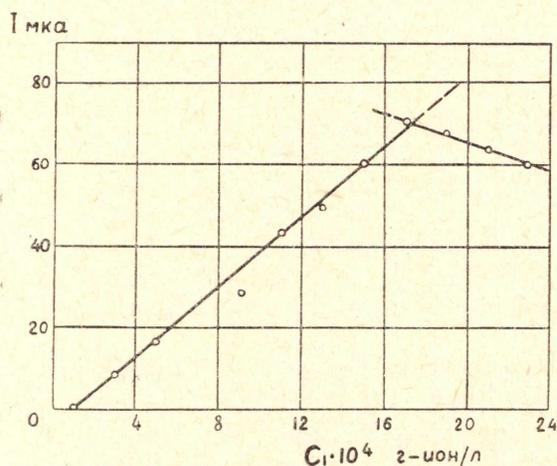


Рис. 1а. Зависимость глубины анодного зубца галлия от концентрации последнего в растворе.

F — число Фарадея, 96500 кул;
 v_k — объем ртутной капли, см³.

Экспериментальные данные представлены в табл. 1 и на рис. 1а, б и 2а, б.

Таблица
 Экспериментальные данные по определению растворимости Ga и Ge в Hg

c -ион/л	I, a	Ga $q \cdot 10^6$ кул	c_2 г-ат/мл	c моль/мл	Ge I, a	$q, кул$	c_2 г-ат/мл
$1 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	52,44	$6,7 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$0,078 \cdot 10^{-6}$	$136 \cdot 10^{-8}$	$13 \cdot 10^{-9}$
$3 \cdot 10^{-4}$	$9,8 \cdot 10^{-6}$	55,20	$7,06 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$0,284 \cdot 10^{-6}$	$502 \cdot 10^{-8}$	$50 \cdot 10^{-9}$
$5 \cdot 10^{-4}$	$16,5 \cdot 10^{-6}$	259,9	$33,3 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$0,408 \cdot 10^{-6}$	$743 \cdot 10^{-8}$	$74 \cdot 10^{-9}$
$9 \cdot 10^{-4}$	$28,5 \cdot 10^{-6}$	388,8	$49,8 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-9}$	$0,690 \cdot 10^{-6}$	$125 \cdot 10^{-7}$	$12,5 \cdot 10^{-8}$
$11 \cdot 10^{-4}$	$44,4 \cdot 10^{-6}$	816,96	$104,7 \cdot 10^{-7}$	$10 \cdot 10^{-9}$	$0,88 \cdot 10^{-6}$	$150,6 \cdot 10^{-7}$	$15 \cdot 10^{-8}$
$13 \cdot 10^{-4}$	$48 \cdot 10^{-6}$	993,6	$127,5 \cdot 10^{-7}$	$13 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$175,7 \cdot 10^{-7}$	$17,5 \cdot 10^{-8}$
$15 \cdot 10^{-4}$	$65 \cdot 10^{-6}$	1840,0	$236,0 \cdot 10^{-7}$	$15 \cdot 10^{-9}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$130,5 \cdot 10^{-7}$	$13,0 \cdot 10^{-8}$
$17 \cdot 10^{-4}$	$75 \cdot 10^{-6}$	2208,0	$280,5 \cdot 10^{-7}$	$17 \cdot 10^{-9}$	$1,15 \cdot 10^{-6}$	$175,7 \cdot 10^{-7}$	$17,5 \cdot 10^{-8}$
$19 \cdot 10^{-4}$	$73 \cdot 10^{-6}$	1859,0	$238,2 \cdot 10^{-7}$	$19 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$150,6 \cdot 10^{-7}$	$15,0 \cdot 10^{-8}$
$21 \cdot 10^{-4}$	$68 \cdot 10^{-6}$	1803,2	$231,1 \cdot 10^{-7}$	$21 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$152,0 \cdot 10^{-7}$	$15,1 \cdot 10^{-8}$
$23 \cdot 10^{-4}$	$65 \cdot 10^{-6}$	1748,0	$224,0 \cdot 10^{-7}$	$23 \cdot 10^{-9}$	$0,8 \cdot 10^{-6}$	—	—
				$25 \cdot 10^{-9}$	$0,87 \cdot 10^{-6}$	—	—

Исследовалась зависимость анодного тока металла от концентрации последнего в растворе. Затем, зная количество электричества, выделившееся в анодном цикле (площадь под анодным зубцом в кулонах), рассчитывалась концентрация атомов металла в ртутной капле по формуле [10]:

$$c_2 = \frac{q}{zFv_k},$$

где q — количество электричества, кулоны;

z — число электронов, участвующих в электродной реакции;

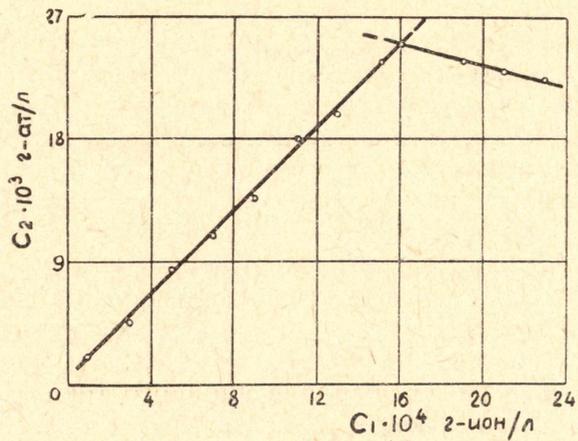


Рис. 16. Зависимость концентрации атомов галлия в ртути от концентрации последнего в растворе.

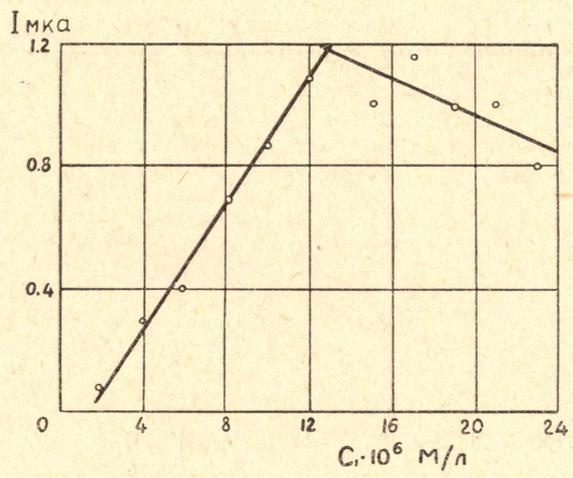


Рис. 2а. Зависимость глубины анодного зубца германия от концентрации последнего в растворе.

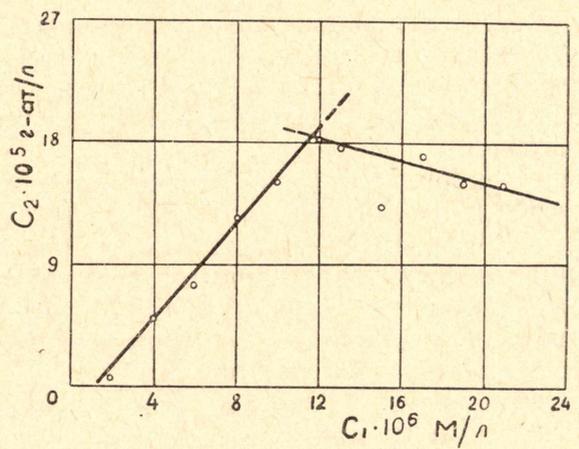


Рис. 2б. Зависимость концентрации атомов германия в ртути от концентрации последнего в растворе.

Обсуждение результатов

Из экспериментальных данных (рис. 2а) видно, что сначала с увеличением концентрации металла в растворе пропорционально растет и величина анодного диффузионного тока германия. Пропорциональность между содержанием металла в ртути и величиной анодного тока соблюдается в случае амальгамы германия до $1,8 \cdot 10^{-4}$ г-ат/л (рис. 2б) с точностью 10—15%. Дальнейшее увеличение концентрации металла в растворе не сказывается на значении анодного тока, т. е. глубина анодного зубца германия остается постоянной или даже несколько снижается. Это явление связано с достижением предела растворимости германия в ртути. Предельный ток окисления этих амальгам определяется лишь растворенной частью металла в амальгаме [11]. Наличие же твердой фазы не отражается на величине анодного тока: по-видимому, скорость перехода твердой фазы в жидкую несравнимо меньше скорости диффузии атомов металла в ртути.

Небольшое снижение величины анодного тока после достижения предела растворимости, по всей вероятности, объясняется увеличением вязкости амальгамы.

На калибровочном графике (2а) получают две пересекающиеся прямые. В точке пересечения достигается растворимость данного металла в ртути. Из графика (2б) можно точно определить растворимость металла в ртутной капле. Для германия при 25°C эта величина — $1,8 \cdot 10^{-4}$ г-ат/л или 0,000096 вес% ($1 \cdot 10^{-4}$ вес⁰/₀).

Следует отметить, что Л. Ф. Козиним [12] по эмпирической формуле была вычислена растворимость германия в ртути и она составляла $1,3 \cdot 10^{-18}$ % ат. К этой величине нужно относиться с большой осторожностью, поскольку экстраполяция эмпирической зависимости, установленной для большинства металлов в области концентраций от 10^{-1} до 10^{-4} % ат, в область значительно меньших концентраций (от 10^{-5} до 10^{-20} % ат), ничем не оправдана [13]. Если бы растворимость германия в ртути была действительно такой, то этот элемент нельзя было бы определять методом амальгамной полярографии с накоплением.

Полученные нами данные по растворимости германия в ртути подтвердили предсказание А. Г. Стромберга [7, 14] о том, что растворимость германия в ртути такого же порядка, что и у сурьмы и, следовательно, германий можно определять методом АПН. Косвенное подтверждение правильности, полученной нами величины по растворимости германия в ртути, видно из опытных данных Сташковой и Зелянской [15]. Ими была получена электролизом амальгама германия с содержанием последнего 0,1 мм/л или $0,5 \cdot 10^{-4}$ вес% (отсутствовало насыщение амальгамы).

Для галлия на кривой I—с (рис. 1 а, б) перелом прямой наблюдался при концентрации амальгамы галлия $2,5 \cdot 10^{-2}$ г-атом/л, что соответствует $1,3 \cdot 10^{-2}$ % вес. По литературным данным, одни авторы считают галлий практически нерастворимым в ртути или растворимым меньше 10^{-3} % [16], другие авторы [17, 18, 19, 20] потенциометрическим и химическим методами установили, что растворимость галлия в ртути составляет 1,3% вес. Таким образом, величина растворимости галлия в ртути, определенная нами и последними авторами, различается. Пока неизвестны причины заниженной растворимости галлия в ртути, определенной методом амальгамной полярографии с накоплением.

Выводы

1. Методом амальгамной полярографии с накоплением определена растворимость германия в ртути.

2. По-видимому, методом амальгамной полярографии с накоплением не представляется возможным определять растворимость хорошо растворимых элементов в ртути.

ЛИТЕРАТУРА

1. Iangg I. Metall. № 5, 407 (1959).
2. А. Г. Стромберг, А. А. Пышкина. Труды комиссии по аналит. химии, 7/10, 136, 1956.
3. М. Т. Козловский. Ртуть и амальгамы в электрохимических методах анализа. Алма-Ата, стр. 19, 1956.
4. Hohn H. Oester. chem. ztg 49, 15, 60, 102 (1948).
5. Hohn H. Fistzer, Holbaner H. Berg-U, Hüttenmanische Monatshefte 101, (12), 227, (1956).
6. Währes F. Erzmetall 1, 251 (1948).
7. А. Г. Стромберг, Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, 8, № 5, 575 (1963).
8. В. И. Кулешов, А. Г. Стромберг. Методы анализа химических реактивов и препаратов. Изд. ИРЕА, Москва, 5—6, 37 (1963).
9. Л. Батунер, М. Позин. Математические методы в химической технике. Госхимиздат, 1960.
10. А. Г. Стромберг. Известия СО АН СССР, № 5, 76 (1962).
11. К. Ж. Сагадиева, М. Т. Козловский. Изв. АН Каз. ССР, серия хим. 8, 15, 22 (1959).
12. Л. Ф. Козин. Сб. электрохимия растворов и расплавленных солей, Труды ин-та хим. наук, Из-во АН Каз. ССР, Алма-Ата, № 9, стр. 101, 1962.
13. А. Г. Стромберг. Примечания к книге Л. Ф. Козина «Физико-химические основы амальгамной металлургии» Алма-Ата, стр. 335, 1964.
14. А. Г. Стромберг, О. С. Степанова, С. Ф. Гурская. Материалы второго Совещания по полярографии, Казань, стр. 130, 1962.
15. Н. В. Сташкова, А. И. Зелянская. Изв. Сиб. отд. АН СССР, № 1, 73 (1961).
16. H. Hohn. Oester. chem. ztg. 49, 23 (1948).
17. Spiser W. M., Bortholomay H. W. I am chem. soc. 73, 868 (1951).
18. Pushin N. A. Stepanovic S. Stajic v. Z. anorg. chem. 209, 329 (1932).
19. С. Яценко, Е. Дружинина. ЖНХ, 6, вып. 8, 1902 (1961).
20. А. Нижник, Е. Звагольская. ЖНХ, 6, вып. 4, 1006—1008 (1961).