

ИЗУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РТУТИ МЕТОДОМ АПН. II. ТЕОРИЯ. ЗАВИСИМОСТЬ ГЛУБИНЫ АНОДНЫХ ЗУБЦОВ ОТ ВРЕМЕНИ ЭЛЕКТРОЛИЗА

А. Г. СТРОМБЕРГ, М. С. ЗАХАРОВ, Н. А. МЕСЯЦ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

В предыдущей статье [1] были рассмотрены способы расчета состава и произведения растворимости или константы равновесия интерметаллических соединений (и.м.с.) двух металлов в ртути методом АПН (в случае, когда оба металла дают анодные зубцы), а также предложены критерии для выяснения природы и.м.с. (малорастворимое или растворимое соединение), основанные на прямолинейности или криволинейности графиков в соответствующих координатах.

В данной статье предлагается еще один способ установления природы и.м.с. и вычисления их равновесных параметров (n , L_p или K_a), основанный на рассмотрении зависимости глубины анодных зубцов от времени предварительного электролиза в методе АПН.

Для удобства сравнения материала в обеих статьях нумерация формул и рисунков в этой статье продолжается, а обозначения букв, указанные в предыдущей статье, не даются повторно.

Покажем, что при образовании в ртути малорастворимого и.м.с. зависимость глубины анодных зубцов от времени электролиза на стационарном ртутном электроде (висячая ртутная капля) в растворе ионов обоих исследуемых металлов будет иметь вид, схематически показанный на рис. 1.

Пока время электролиза $\tau < \tau_*$, концентрация атомов металла в ртути будет меньше, чем это требуется для достижения величины произведения растворимости по формуле (4) (см. предыдущую статью), и глубины анодных зубцов обоих металлов будут расти пропорционально их концентрации в растворе.

$$I_1^0 = K_1\tau; I_2^0 = K_2\tau. \quad (28)$$

При времени $\tau > \tau_*$ начнется образование осадка. Пусть компонент A находится в избытке по сравнению с эквивалентной концентрацией $\left(c_1^0 > \frac{1}{n} c_2^0\right)$. Тогда, очевидно, концентрация компонента A в растворе (в ртути) будет увеличиваться (по кривой 1а), а концентрация компонента B будет уменьшаться (по кривой 2а). Рассмотрим некоторые количественные соотношения. Заметим, что по опытным данным на кривых 1а и 2а (рис. 1) можно вычислять n и L_p по формулам (12) — (19), рассмотренным в предыдущей главе.

Но есть и некоторые особенности. Пусть через время τ_0 глубина I_2 стала меньше соответствующей глубины зубца $I_2^0 = K_2\tau_0$ на-

столько, (например, в 20 раз), что ею можно пренебречь как вычитаемым в разности $(I_2^0 - I_2)$.

Тогда из формулы (12) получаем:

$$I_1 = \kappa_3 \tau, \quad (29)$$

$$\kappa_3 = \kappa_1 - \frac{\beta}{n} \cdot \kappa_2. \quad (30)$$

Это означает, что при $\tau > \tau_0$ зубец I_1 будет расти пропорционально времени τ с коэффициентом κ_3 , определяемым выражением (30).

Из (30) получаем формулу для вычисления n :

$$n = \frac{\kappa_2}{\kappa_1 - \kappa_3} \cdot \beta. \quad (31)$$

Из времени τ_* на рис. 1 можно вычислить произведение растворимости L_p по формуле:

$$L_p = \frac{\kappa_1}{a_1} \left(\frac{\kappa_2}{a_2} \right)^n \tau_*^{n+1}. \quad (32)$$

В случае нерастворимого и. м. с. теоретический вид кривых I_1, τ и I_2, τ при избытке компонента А $\left(c_1^0 > \frac{1}{n} c_2^0 \right)$

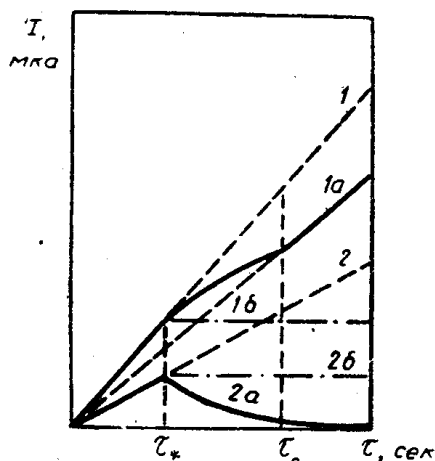


Рис. 1. Схематический вид зависимости глубины анодных зубцов двух металлов в амальгаме от времени электролиза при образовании между металлами малорастворимого и. м. с. в ртути. Кривая 1—для металла А при отсутствии В; 2—для металла В при отсутствии А. Кривые 1а и 2а—то же при совместном присутствии обоих металлов при тех же начальных концентрациях и других условиях опыта. Кривые 1б и 2б—то же, что 1а и 2а, когда оба металла находятся в эквивалентных количествах $\left(c_1^0 = \frac{1}{n} c_2^0 \right)$.

после несложных преобразований удобно представить в таком виде:

$$I_1 = \kappa_1 (1 - p\alpha) \tau, \quad (33)$$

$$I_2 = \kappa_2 (1 - \alpha) \tau =$$

$$\kappa_2 \frac{P^{n+1/n}}{\left(\frac{1}{p} - \alpha \right)^{1/n}} \cdot \frac{1}{\tau^{1/n}}, \quad (34)$$

где $\alpha = nx/c_2^0$ — доля прореагировавшего компонента, В — определяется из соотношения:

$$(1 - p\alpha) (1 - \alpha)^n = \left(\frac{P}{\tau} \right)^{n+1}, \quad (35)$$

$$P = \left(\frac{a_1}{\kappa_1} \right)^{1/n+1} \cdot \left(\frac{a_2}{\kappa_2} \right)^{n/n+1} \cdot L_p^{1/n+1}, \quad (36)$$

$$\frac{1}{p} = \frac{nc_1^0}{c_2^0} = \frac{n}{\beta} \cdot \frac{\kappa_1}{\kappa_2}, \quad (37)$$

$$x = c_1^0 - c_1 = \frac{1}{n} (c_2^0 - c_2), \quad (38)$$

$1/p$ — избыток компонента А над В в амальгаме сверх эквивалентного соотношения $\left(c_1^0 = \frac{1}{n} c_2^0 \right)$:

При τ_* имеем $\alpha = 0$ и из (33) и (34) получаем:

$$\tau_* = I_{1*}^0 / \kappa_1 = I_{2*}^0 / \kappa_2.$$

При $\tau \gg \tau_*$ имеем $\alpha \rightarrow 1$, $I_2 \rightarrow 0$ и

$$I_1 \rightarrow \kappa_1 (1 - p) \tau, \quad (39)$$

что совпадает с формулами (29) и (30) с учетом (37).

В формулах (33), (34) и (35) неизвестными переменными являются I_1 , I_2 и α . Они однозначно определяются из этих трех уравнений, если из опытных данных известны численные значения $\kappa_1, \kappa_2, n, p, P$.

Коэффициенты κ_1 и κ_2 определяются из графиков (I_1^0, τ) и (I_2^0, τ) ; n — вычисляется по формулам (12); (31) или (42). Коэффициенты p и P вычисляются по формулам (36) и (37) по опытным данным для a_1, a_2 и L_p . a_1 и a_2 вычисляются из формулы (11) и L_p по формулам (17), (19), (32) или (43). Вид графика формулы (35) в безразмерных координатах α и τ/P (или P/τ) зависит еще от двух параметров p и n , которые могут быть различными для разных систем. Удобно для каждого значения n ($n = 1, 2, 3$ и т. д.) построить графики $\alpha, \tau/P$ (или $\alpha, P/\tau$) с серией кривых при разных p (напр., $p = 1,0; 0,5; 0,2; 0,1; 0,05$ и т. д.). Определив α при данных n, p и τ/P , легко по формулам (33) и (34) вычислить теоретические значения I_1 и I_2 при любом τ для данной конкретной системы.

Если компоненты A и B поступают в амальгаму во время электролиза в эквивалентном количестве ($c_1^0 = \frac{1}{n} c_2^0$), то после времени τ_* глубина зубцов обоих элементов должна оставаться постоянной (прямые 1б и 2б на рис. 1), как следует из формулы (4):

$$c_2 = (nL_p)^{1/n+1} = \text{const} \quad \text{и} \quad c_1 = \left(\frac{L_p}{n^n}\right)^{1/n+1} = \text{const}. \quad (40)$$

Зная постоянное значение глубины этих зубцов (I_{1*} и I_{2*}), можно вычислить n и L_p по формулам:

$$n = \beta \frac{I_{2*}}{I_{1*}} = \beta \frac{\kappa_2}{\kappa_1}, \quad (41)$$

$$L_p = \frac{I_{1*}}{a_1} \cdot \left(\frac{I_{2*}}{a_2}\right)^n. \quad (42)$$

Из формул (35), (33) и (34) при $p = 1$ получаем:

$$\left. \begin{aligned} 1 - \alpha &= \frac{P}{\tau}; \\ I_{1*} &= \kappa_1 P; \quad I_{2*} = \kappa_2 P \end{aligned} \right\}. \quad (43)$$

Предположим теперь, что и.м.с. является растворимым в ртути соединением. Тогда схематическое изображение зависимости глубины анодных зубцов двух металлов (порознь и вместе) от времени предварительного электролиза можно представить кривыми на рис. 2.

Как видно из рисунка, в этом случае вид зависимости $I_1 \tau$ совсем иной, чем на рис. 1. Таким образом, по внешнему виду кривых $I_1 \tau$ при совместном присутствии в ртути двух металлов можно даже без количественных расчетов сделать заключение о природе и.м.с. При образовании малорастворимого и.м.с. на одной из кривых $I_1 \tau$ (для того металла, который находится в недостатке по сравнению с эквивалентным количеством) должен получиться максимум и затем сни-

жение глубины анодного зубца до очень малых значений, а для металла, взятого в избытке, кривая будет монотонно возрастать сначала по кривой линии, а затем пропорционально времени, но с угловым коэффициентом прямой меньше, чем в случае одного металла в ртути. При образовании растворимого и. м. с. глубина обоих зубцов всегда растет со временем электролиза. Если металлы взяты в эквивалентном количестве, то в случае образования малорастворимого и. м. с. на графике $I_1\tau$ получаются две горизонтальные прямые, тогда как при образовании растворимого и. м. с.

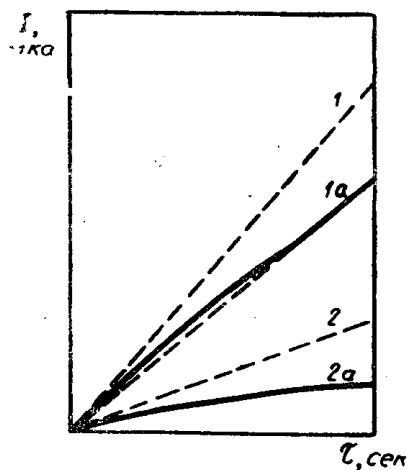


Рис. 2. Схематический вид зависимости глубины анодных зубцов двух металлов в амальгаме от времени предварительного электролиза при образовании между металлами растворимого в ртути и. м. с.. Кривые 1, 2 и 1a, 2a—то же, что и на рис. 1.

(как будет показано ниже) при эквивалентном соотношении концентраций обоих металлов будет наблюдаться монотонное возрастание обеих кривых.

Это резкое различие в виде графиков $I_1\tau$ может послужить достаточно убедительным доводом в пользу одного из двух рассматриваемых предположений, если будет уверенность, что в условиях проведения опытов при снятии анодной полярограммы равновесные соотношения практически не нарушаются.

Рассмотрим теперь некоторые количественные соотношения и расчеты, которые можно сделать по опытным кривым $I_1\tau$ на рис. 2 для растворимого и. м. с. Пользуясь опытными данными для I_1^0 , I_2^0 и I_1 и I_2 (и другими данными) из кривых на рис. 2, можно вычислить состав и. м. с. n и константу диссоциации K_d по формулам (12) — (14) и (21) — (27) предыдущей статьи и убедиться в прямолинейности графиков в соответствующих координатах, подтверждающих

теоретические уравнения, выведенные для растворимых и. м. с.

Кроме того, можно получить некоторые дополнительные соотношения. При достаточно больших τ (c_1^0 и c_2^0) изменение глубины анодного зубца I_2 металла, находящегося в недостатке по сравнению с эквивалентным соотношением концентраций, становится слабым и можно считать этот зубец приблизительно постоянным $I_{2*} = \text{const}$ в некотором интервале времени электролиза. При этом из формулы

$$K_d = \left(\frac{I_{2*}}{a_2} \right)^n \cdot \frac{I_1}{I_1^0 - I_1} \quad (44)$$

следует, что для сохранения постоянства K_d глубина анодного зубца второго металла, взятого в избытке, должна быть пропорциональна времени электролиза ($I_1 = \kappa_3\tau$). Отсюда получаем выражение для вычисления K_d :

$$K_d = \left(\frac{I_{2*}}{a_2} \right)^n \cdot \frac{\kappa_1}{\kappa_2 - \kappa_3} \quad (45)$$

Если металлы взяты в эквивалентных количествах ($c_1^0 = \frac{1}{n} c_2^0$) и, кроме того, $I_1 \ll I_1^0$ и $I_1^0 - I_1 \simeq I_1^0$, то легко получить соотношение

$$\lg I_1 = \lg H + \frac{1}{n+1} \lg \tau \quad (46)$$

При этом в координатах $\lg I_1$, $\lg \tau$ должна получиться прямая линия с угловым коэффициентом $\frac{1}{n+1}$. Определив из графика свободный член H , можно вычислить K_d по формуле:

$$K_d = (n+1) \lg H - \lg \kappa_1 - n \lg \frac{a_1}{n}. \quad (47)$$

В случае растворимого и. м. с. теоретический вид кривых I_1, τ и I_2, τ при избытке компонента $A \left(c_1^0 \gg \frac{1}{n} c_2^0 \right)$ можно представить в виде:

$$I_1 = \kappa_1 (1 - p\alpha) \tau, \quad (48)$$

$$I_2 = \kappa_2 (1 - \alpha) \tau. \quad (49)$$

Таким образом, по внешнему виду выражения для I_1 и I_2 не отличаются от ранее рассмотренного случая для нерастворимого и. м. с. (сравним с (33) и (34)).

Однако выражение для α будет иметь другой вид:

$$\frac{1}{\alpha} (1 - p\alpha) (1 - \alpha)^n = \left(\frac{Q}{\tau} \right)^n, \quad (50)$$

$$Q = K_d^{1/n} \cdot \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{a_1}{\kappa_1} \right)^{1/n} \cdot \left(\frac{\kappa_2}{a_2} \right)^{\frac{1-n}{n}}. \quad (51)$$

При этом при $\tau \rightarrow 0$ $I_2 \rightarrow 0 \infty$. Раскрытие этой неопределенности показывает, что в рассматриваемом случае растворимого и. м. с. I_2 не будет стремиться к нулю.

Покажем это для частного случая:

$$n = 1, \quad 1/p \gg 1 \quad \text{и} \quad 1/p - \alpha \simeq 1/p.$$

Тогда

$$\alpha = \tau/pQ + \tau$$

и

$$I_2 = \kappa_2 pQ \cdot \frac{\tau}{pQ + \tau}. \quad (52)$$

При $\tau \rightarrow \infty$

$$pQ + \tau \simeq \tau$$

и

$$I_{2\infty} = \kappa_2 pQ = pa_2 \cdot K_d. \quad (53)$$

Из формулы (53) можно вычислить константу диссоциации K_d :

$$K_d = \frac{I_{2\infty}}{pa_2}, \quad (54)$$

где $I_{2\infty}$ — предельное значение глубины анодного зубца на графике I_2, τ , измеренное в опыте с большим соотношением $1/p$ концентраций компонентов A и B (например, $1/p > 10$).

Таким образом, даже при большом избытке компонента A концентрация компонента B ($c_2 = I_2$) a_2 стремится к постоянной величине pK_d , а не к нулю. Если избыток A будет не такой большой, то и концентрация B не будет стремиться к нулю.

Для теоретических расчетов величин I_1 и I_2 формулу (50), так же как и (35), удобно представить в виде нескольких графиков для разных n , и на каждом графике в виде серии кривых в безразмер-

ных координатах α и Q/τ (или τ/Q) при различных заданных значениях параметра p . С помощью найденных из графиков значений α легко вычислить теоретический вид графиков $I \tau_1$, α или $I \tau_2$, α для любого конкретного случая.

При эквивалентном соотношении концентраций компонентов A и B в амальгаме $\left(c_1^0 = \frac{1}{n} c_2^0 \quad p = 1;\right)$ из формул (50), (48) и (49) получим:

$$1 - \alpha = \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha}\right)^{1/n} \cdot \frac{Q}{\tau}, \quad (55)$$

$$I_1 = \kappa_1 Q \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha}\right)^{1/n}, \quad (56)$$

$$I_2 = \kappa_2 Q \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha}\right)^{1/n}, \quad (57)$$

$$I_1/I_2 = \kappa_1/\kappa_2. \quad (58)$$

При $\tau \rightarrow \infty$ $\alpha \rightarrow 1$ и I_1 или I_2 будут расти. Таким образом, в случае растворимого и. м. с. условия постоянства I_1 и I_2 при $p = 1$ не будут выполняться. В частности, при $n = 1$ получим

$$I_1 = \kappa_1 (\alpha Q \tau)^{1/2}; \quad I_2 = \kappa_2 (\alpha Q \tau)^{1/2}. \quad (59)$$

При $\tau \rightarrow \infty$ и $\alpha \rightarrow 1$ получим:

$$I_{1\infty} = \kappa_1 (Q\tau)^{1/2}; \quad I_{2\infty} = \kappa_2 (Q\tau)^{1/2}, \quad (60)$$

т.е. при $p = 1$, $n = 1$ и больших τ , I_1 и I_2 будут увеличиваться пропорционально корню квадратному из времени электролиза.

В заключение следует заметить, что не следует упускать из вида возможность получения неточных результатов во всех указанных выше расчетах по опытным данным метода АПН из-за возможного сдвига равновесия в процессе анодного растворения металлов при снятии анодной полярограммы. Это замечание имеет особенное значение при наличии в амальгаме растворимых и.м.с., так как в этом случае равновесие между и.м.с. и свободными атомами металла в ртути должно быть значительно более подвижным, чем при наличии и.м.с. в виде твердой фазы.

Поэтому обязательным условием при проведении исследований по и. м. с. методом АПН является повторное проведение исследований при разных скоростях изменения потенциала (W) в достаточно широком диапазоне изменения W . Только в том случае, если численные значения n и K_d (или L_p), а также вид графиков при разных W будут оставаться одинаковыми, или во всяком случае их численные значения с ростом W будут приближаться к постоянному пределу, можно считать полученные результаты достаточно надежными и делать на их основании определенные выводы о природе и. м. с. и численном значении параметров n , K_d или L_p .

При выявлении в опытах с разными W отклонений от равновесия реакции образования и. м. с. можно, очевидно, по величине и характеру этих отклонений и зависимости их от W судить о скорости процессов образования и растворения осадков и.м.с. или скорости образования и диссоциации растворимых и.м.с.

Выводы

1. Предложен новый критерий для решения с помощью метода АПН вопроса о природе и.м.с. в амальгаме. В дополнение к ранее установленным закономерностям показано, что вид кривых на графике зависимости глубины анодных зубцов двух металлов в амальгаме от времени предварительного электролиза, полученных в методе АПН, может являться критерием для суждения о природе и.м.с. в амальгаме.

2. Установлены некоторые новые количественные соотношения, позволяющие по кривым I, τ вычислять параметры n, L_p или K_d .

3. Получены теоретические выражения для зависимости глубины анодных зубцов от времени электролиза в методе АПН при образовании между двумя металлами нерастворимых или растворимых и.м.с.

4. Обсуждено значение проведения исследований при разных скоростях изменения потенциала для выявления и учета отклонений от состояния равновесия в амальгаме в случае образования нерастворимых или растворимых и.м.с. при использовании метода АПН.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Захаров, А. Г. Стромберг, Н. А. Месяц. Настоящий сборник, стр. 167.
-