

А. И. ЗЕБРЕВА, Г. К. ЕФРЕМОВА,
академик АН КазССР М. Т. КОЗЛОВСКИЙ

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ ВИСМУТ-СВИНЦОВЫХ АМАЛЬГАМ

В производственных амальгамных процессах часто приходится иметь дело с гетерогенными амальгамами. Важнейшей электрохимической характеристикой амальгамы является ее равновесный потенциал. Потенциал гетерогенной амальгамы обусловлен составом твердой фазы, находящейся в равновесии с жидкой фазой. При изменении соотношения содержания металлов, входящих в амальгаму, состав твердой фазы может меняться, что, естественно, должно приводить к изменению потенциала гетероген-

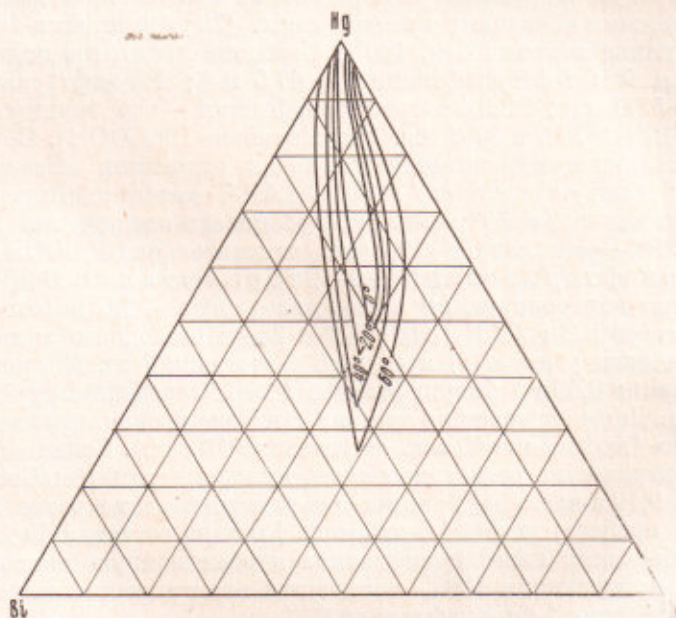


Рис. 1. Изотерма ликвидуса системы: свинец — висмут — ртуть (взято из ⁽¹⁾)

ной амальгамы. Однако подробное систематическое исследование потенциалов гетерогенных амальгам до сих пор никем не проводилось. Для исследования зависимости потенциала амальгамы от состава нами была выбрана система висмут — свинец — ртуть по той причине, что тройная диаграмма этой системы изучена подробнее других ⁽¹⁾.

В работе ⁽¹⁾ было найдено, что система висмут — свинец — ртуть имеет тройную эвтектику с температурой замерзания около -39° . На изотермальных разрезах гомогенная область имеет вид вытянутой «капли» от угла ртути (рис. 1). Справа от гомогенной области расположена область кристаллизации чистого висмута, слева, по-видимому, область кристаллизации свинцово-ртутной фазы ⁽¹⁾. В работе ⁽²⁾ висмут-свинцовые амальгамы, содержавшие до 23% Pb и 20% Bi, были использованы при рафинировании свинца. В связи с этим авторы ⁽²⁾ проводили исследования электрохими-

Э. д. с. (в мв) концентрационных цепей $Pb(4 \text{ г-ат на } 1 \text{ л Hg}) | 0,25 \text{ M Pb}(ac)_2 +$
 $+ \text{ ацетатный буфер pH } 5 | Pb, Bi(Hg)$ при различных температурах

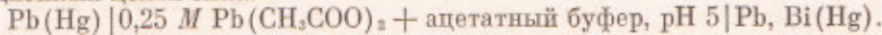
Концентр. Pb в амаль- гаме г-ат на 1 л Hg	Т-ра, °C	Концентрация висмута в амальгаме, г-ат на 1 л Hg														
		0	0,5	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	26
1	20	0,13	4,50	8,50	14,15	14,00										
	40	1,30	7,64	11,50	17,80	23,50										
	60	6,56	10,83	14,86	20,50	35,40										
2	20	0,10	—	2,80	7,47	12,30	11,90									
	40	0,25	—	5,05	9,95	19,70	20,45									
	60	0,54	—	7,64	12,60	19,80	30,80									
4	20	0,00	—	1,93	2,25	6,74	11,50	11,60	11,40							
	40	0,00	—	1,56	2,56	8,82	15,30	18,75	18,30							
	60	0,00	—	1,40	5,43	11,00	16,90	20,50	27,00							
8	20	0,00	—	—	2,38	2,39	—	7,80	—	10,40	10,20	10,55				
	40	0,00	—	—	1,63	2,32	—	9,55	—	16,00	15,26	16,40				
	60	0,16	—	—	1,08	4,73	—	11,37	—	18,00	19,40	22,50				
12	20	0,00	—	—	2,37	2,58	2,80	3,40	5,53	7,69	—	9,65	—	9,34		
	40	0,00	—	—	1,50	1,62	2,21	5,10	7,30	9,33	—	14,40	—	14,95		
	60	0,00	—	—	0,80	1,52	3,05	6,80	8,92	11,10	—	17,80	—	20,30		
16	20	0,00	—	—	2,27	2,48	2,54	2,46	2,85	4,58	—	7,88	—	8,60		
	40	0,00	—	—	1,44	1,57	1,68	1,70	4,40	6,04	—	9,30	—	13,10		
	60	0,00	—	—	0,50	0,80	1,11	2,80	5,90	7,63	—	10,80	—	17,30		
20	20	0,00	—	—	2,26	2,50	2,54	2,66	2,66	3,07	3,47	—	6,75	—	7,30	7,00
	40	0,00	—	—	1,50	1,60	1,79	2,06	2,00	4,42	4,95	—	8,10	—	9,50	11,00
	60	0,00	—	—	1,00	1,11	1,20	2,10	3,00	5,53	6,36	—	9,55	—	11,00	14,97

ческих свойств висмут-свинцовых амальгам, в том числе и измерение э.д.с. амальгамных концентрационных цепей типа:



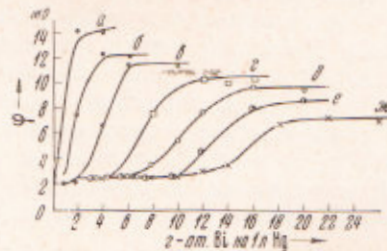
Однако они ограничились соотношением свинца и висмута в амальгаме близким 1 : 1.

В настоящей работе проведено измерение э.д.с. амальгамных концентрационных цепей типа:



Содержание свинца в простой свинцовой амальгаме во всех опытах оставалось постоянным, равным 4 г-ат. Pb на 1 л Hg. Измерение э.д.с. проводили в термостатированной ячейке при температурах 20, 40 и 60° С. Амальгамы готовились растворением соответствующих количеств металлов в чистой ртути. Э.д.с. концентрационной цепи измеряли с помощью потенцио-

Рис. 2. Зависимость потенциалов свинцовых амальгам от добавок висмута. Температура 20° С. Концентрация Pb в амальгаме: а — 1 г-ат Pb на 1 л Hg, б — 2, в — 4, г — 8, д — 12, е — 16, ж — 20 г-ат Pb на 1 л Hg



метра Р-307 до установления постоянного значения. Результаты измерения сведены в табл. 1. Для наглядности изменение э.д.с. концентрационных цепей отдельных серий опытов изображено на рис. 2.

Как видно из данных табл. 1 и рис. 2, при соотношении висмута к свинцу в гетерогенных амальгамах менее 1 : 1 потенциал висмут-свинцовой амальгамы лишь незначительно (не более чем на 2 мв) смещается в сторону положительных значений по сравнению с потенциалом гетерогенной амальгамы свинца.

При достижении соотношения висмута к свинцу 1 : 1 наблюдается сдвиг потенциала сложной амальгамы в положительную сторону. Дальнейшее увеличение содержания висмута уже мало сказывается на потенциале висмут-свинцовых амальгам (рис. 2). Величина потенциала системы

висмут — свинец — ртуть зависит только от соотношения свинца к висмуту и не зависит от абсолютных количеств металлов в амальгаме.

Сравнение рис. 1 и 2 показывает, что перегибы на кривых зависимости потенциала амальгамы от ее состава в большинстве случаев приходится на фазовые переходы (вход и выход из гомогенной области).

Рентгеноструктурный анализ некоторых образцов твердой фазы, полученной в наших условиях, показал, что твердая фаза, выделяющаяся из амальгам при соотношении висмута к свинцу $\geq 1:1$, представляет собой чистый висмут. Твердая фаза, выделяющаяся из амальгамы при соотношении висмута к свинцу < 4 , в ряде случаев имеет структуру β -фазы (Pb_2Hg) (во многих пробах подобного состава картина не совсем ясна).

Таким образом, потенциал гетерогенной амальгамы очень тонко отзывается на фазовые переходы, происходящие в ней при изменении соотношения концентраций металлов, и потенциометрические измерения могут быть использованы для уточнения диаграмм состояния тройных амальгамных систем.

Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова
Алма-Ата

Поступило
19 II 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. В. Ян Шо Сян, М. В. Носек, Н. М. Семибратова, Тр. Инст. хим. наук АН КазССР, 21 (1969). ² Л. Ф. Козин, А. Т. Замулюкин, Р. Ш. Нигметова, Изв. АН КазССР, сер. хим., № 4 (1968).