



TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED  
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ  
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ALUSTATUD 1893. a.

VIIK

219

ВЫПУСК

ОСНОВАНЫ в 1893 г.

KEEMIA-ALASED TÖÖD  
ТРУДЫ ПО ХИМИИ  
IV



TARTU 1968

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED  
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ  
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
TRANSACTIONS OF THE TARTU STATE UNIVERSITY  
ALUSTATUD 1893 a. VIHK 219 BYLUCK OCHOVANY V 1893 г.

---

**KEEMIA-ALASED TÖÖD**  
**ТРУДЫ ПО ХИМИИ**  
**IV**

TARTU 1968

Redaktsioonikolleegium:

M.-L. Allsalu, T. Ilomets (toimetaja), Ü. Haldna,  
V. Palm, V. Past, A. Talvik.

Редакционная коллегия:

М. Л. Аллсалу, Т. Иломес (редактор), Ю. Халдна, В. Пальм, В. Паст,  
А. Тальвик.

## ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ СЕРЕБРА, ПОЛЯРИЗОВАННОГО ПРИ ВЫСОКИХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ

В. Лоодмаа, В. Паст

Кафедра неорганической химии

Потенциостатическим методом треугольной развертки потенциала исследованы электрохимические процессы на серебряном электроде в интервале потенциала от  $-0,5$  в до  $0,5$  в при разных концентрациях растворов LiOH, KOH и CsOH. Обнаружено, что в области низких катодных и анодных потенциалов нестационарные токи скисления и восстановления повышаются с ростом концентрации щелочного раствора. Высказано предположение, что это явление связано с упрочнением связи атомов металла и адсорбированного водорода, а также с увеличением роли побочных реакций. Установлено, что потенциостатические  $i$ ,  $\varphi$ -кривые серебра в концентрированных растворах щелочей имеют при отрицательных потенциалах характерные максимумы, свидетельствующие об осаждении щелочного металла на поверхности электрода при катодной поляризации с образованием интерметаллического соединения. Подчеркнута роль разрыхления поверхности серебра в явлении внедрения щелочного металла.

Длительная катодная поляризация при высоких плотностях поляризующего тока в щелочной среде часто вызывает осложнения в поведении Ag-, Pb-, Zn- электродов. Среди таких осложнений отмечен ряд характерных явлений, как постепенное изменение перенапряжения выделения водорода во время поляризации и зависимость перенапряжения от направления изменения тока, повышение дифференциальной емкости катода при поляризации и медленное изменение потенциала после включения анодного тока [1—4]. Обнаружено и исследовано явление катодного распыления свинца и других металлов в растворах, содержащих ионы щелочного металла [5, 12]. Отклонения в поведении металлических электродов в области высокой катодной поляризации объяснялись накоплением примесей из раствора [6] или образованием поверхностных гидридов [5] во время катодной поляризации.

В работах Б. Н. Кабанова и сотрудников [1—4] показано, что удовлетворительное объяснение названным выше явлениям можно дать, только допустив возможность внедрения атомов щелочного металла в твердые электроды и образования интерметаллических соединений с металлом электрода. Интерметаллические соединения могут образоваться при потенциалах, более положительных, чем равновесный потенциал щелочного металла, за счет большой отрицательной свободной энергии образования. Исключительно высокое перенапряжение внедрения щелочных металлов в твердые электроды объясняет медленность этого процесса.

С помощью потенциостатического метода треугольных импульсов напряжения показано [7], что на поверхности катодно поляризованного серебра накапливаются электрохимически активные вещества в количестве, зависящем от начального катодного потенциала  $\varphi_n$ . При относительно невысоких  $\varphi_n$  таким веществом служит, по-видимому, только адсорбированный электрохимически активный водород. Опыт показывает, что после длительной поляризации при высоких отрицательных  $\varphi_n$  ток ионизации электрохимически активного вещества значительно возрастает и зависимость перенапряжения от плотности поляризующего тока становится сложной. В связи с упомянутыми работами Б. Н. Кабанова представляется интересным выяснить влияние электрохимических процессов внедрения щелочного металла на поведение серебра в данных условиях. В настоящей работе приведены результаты исследования серебряного электрода в растворах, содержащих различные концентрации гидроксидов щелочных металлов.

### Экспериментальная часть

Измерения проводились на проволочном серебряном электроде (содержание серебра 99,99%) в 0,1; 0,5; 1,0; 2,5 и 5 N растворах перекристаллизованного КОН чехословацкого производства и в 2,5 N растворах LiOH и CsOH марки «ч. д. а.». Методика обработки электродов и очистки растворов КОН описана ранее [7, 8]. Растворы LiOH и CsOH очищались на серебряных катодах при плотности тока  $10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup> в течение двух суток.

Потенциостатический метод исследования состояния поверхности электродов, применяемый в данной работе, заключается в определении моментальной скорости электродной реакции по измерению нестационарных токов  $i$  при линейном изменении потенциала электрода  $\varphi$  во времени с некоторого начального значения  $\varphi_n$  до 0,5 в (анодная ветвь  $i$ ,  $\varphi$  — кривой) и с 0,5 в обратно до  $\varphi_n$  (катодная ветвь). До начала измерений элект-

род предварительно поляризовался в течение 1,5 ч при  $\varphi = -0,5$  в (все потенциалы выражены по отношению к равновесному водородному электроду в том же растворе). Перед снятием каждой  $i, \varphi$  — кривой электрод выдерживался при потенциале  $\varphi_n$  в течение 10 мин или в отдельных случаях различные промежутки времени. Скорость изменения потенциала  $v$  составляла от 0,36 до 100 в/сек. Используемая аппаратура была описана ранее [9].

После проведения потенциостатических измерений электрод поляризовался в течение 30 мин при плотности катодного тока  $3 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>. Кривая перенапряжения снималась сначала в направлении уменьшения тока. Величина перенапряжения регистрировалась примерно через 30 сек после регулирования поляризующего тока.

Некоторые потенциостатические  $i, \varphi$  — кривые (при  $\varphi_n = -0,5$  в и  $v = 1,8$  в/сек) для растворов, содержащих разные

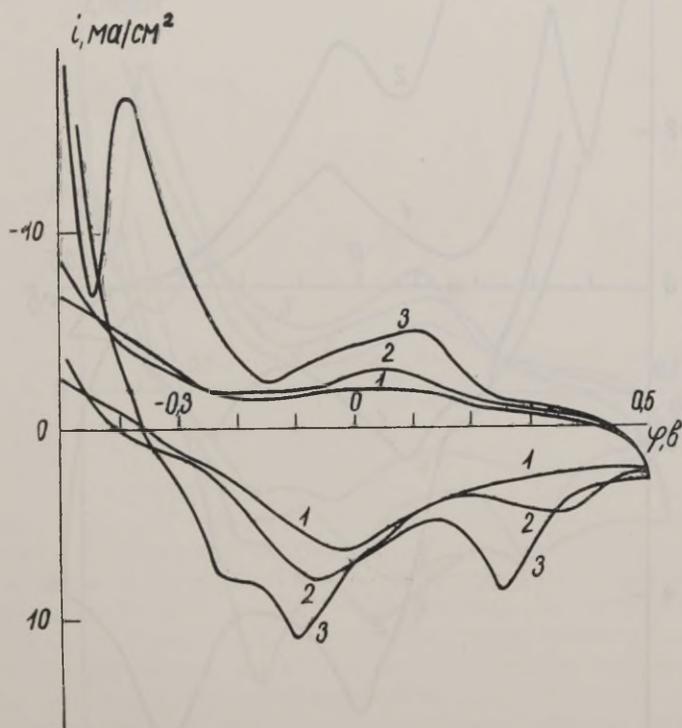


Рис. 1.  $i, \varphi$  — кривые серебряного электрода при разных концентрациях КОН: 1 — 0,1 N; 2 — 0,5 N; 3 — 2,5 N.

концентрации КОН, приведены на рис. 1. Изменение концентрации щелочи от  $0,1 N$  до  $1,0 N$  не вызывает существенного изменения  $i$ ,  $\varphi$  — зависимости. В концентрированных растворах КОН на анодной ветви кривых имеются дополнительные задержки изменения тока при потенциале около  $-0,2$  в, а на катодной ветви кривых проявляются резкие максимумы тока при потенциалах  $-0,38$  в и  $-0,27$  в для  $2,5 N$  и  $5 N$  растворов соответственно. Токи на обоих ветвях кривых с ростом концентрации щелочи до  $5 N$  повышаются.

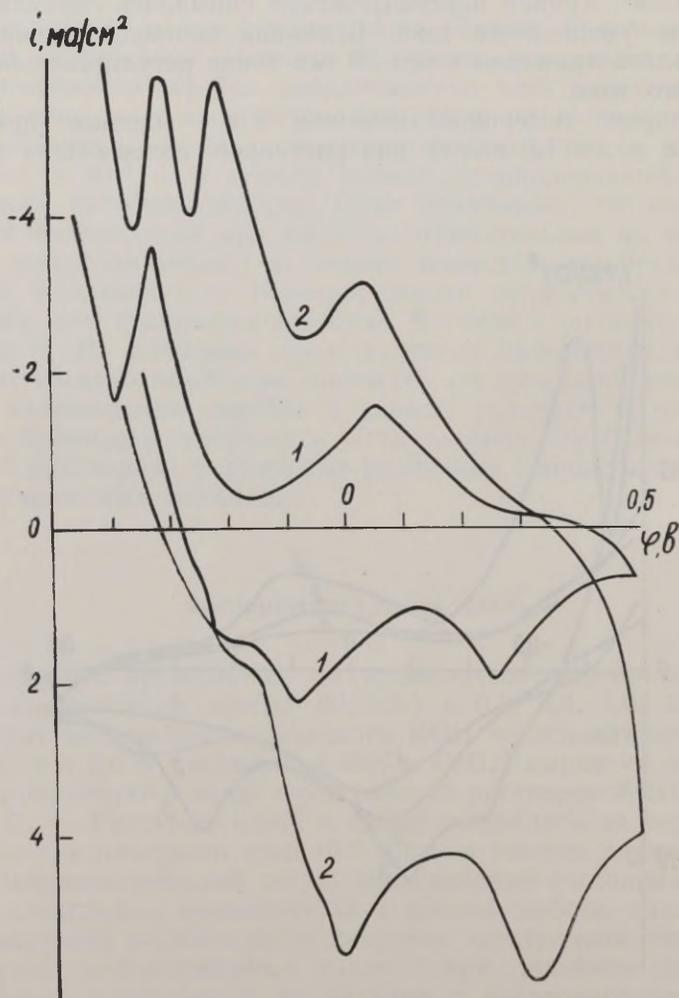


Рис. 2.  $i$ ,  $\varphi$  — кривые серебряного электрода в тщательно очищенном (1) и неочищенном (2)  $2,5 N$  растворах КОН ( $v = 0,36$  в/сек,  $\varphi_n = -0,5$  в).

Следует подчеркнуть значение предварительной очистки растворов, особенно при работе с концентрированными растворами щелочей. Для иллюстрации на рис. 2 дана  $i, \varphi$  — кривая, снятая в неочищенном растворе 2,5 N KOH. Загрязнения в щелочном растворе вызывают общее повышение  $i$  при данном  $\varphi$ , а в 2,5 или 5 N растворе наблюдается дополнительный максимум тока восстановления. Кривая 1 на рис. 2 получена после трехкратной перекристаллизации KOH и двухсуточной катодной очистки раствора на сменяемом Ag-электроде. Дальнейшее prolongирование времени очистки раствора уже не уменьшает токи  $i$ . Аналогично влияет очистка раствора на  $i, \varphi$  — кривые, снятые на никелевом электроде.

Различие в ходе  $i, \varphi$  — кривых вызывает замена раствора KOH растворами LiOH и CsOH (рис. 3). Задержка на анодной ветви кривой при  $-0,2$  в, которая имеется в концентрированных растворах KOH, переходит в 2,5 N растворах LiOH и CsOH в максимум тока. Максимум катодного тока, который находится

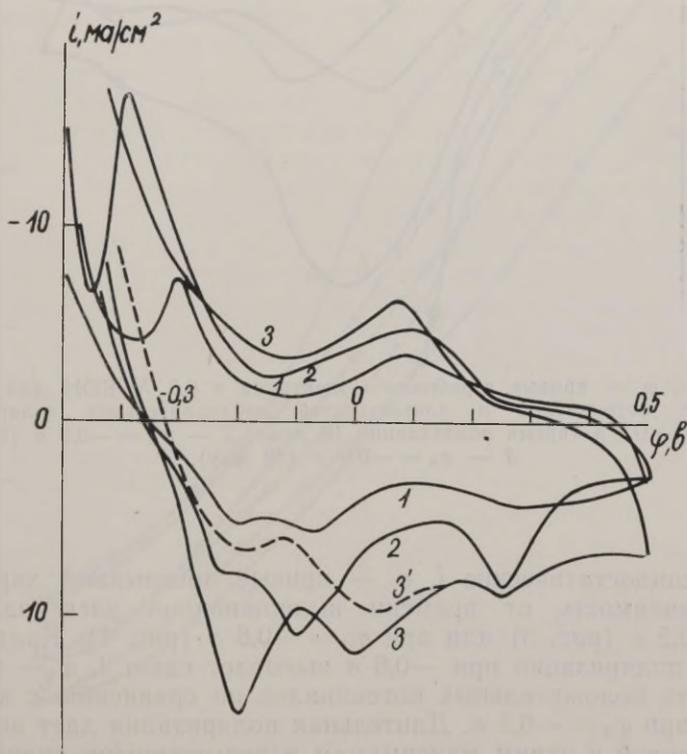


Рис. 3.  $i, \varphi$  — кривые серебряного электрода в 2,5 N растворах щелочей: 1 — LiOH; 2 — KOH; 3, 3' — CsOH. Время предварительной поляризации при  $\varphi_{в} = -0,5$  в 10 мин (1, 2, 3) и 5 мин (3').

в случае  $2,5 N \text{ LiOH}$  при  $-0,30 \text{ в}$ , вообще не наблюдается в растворе  $\text{CsOH}$ .

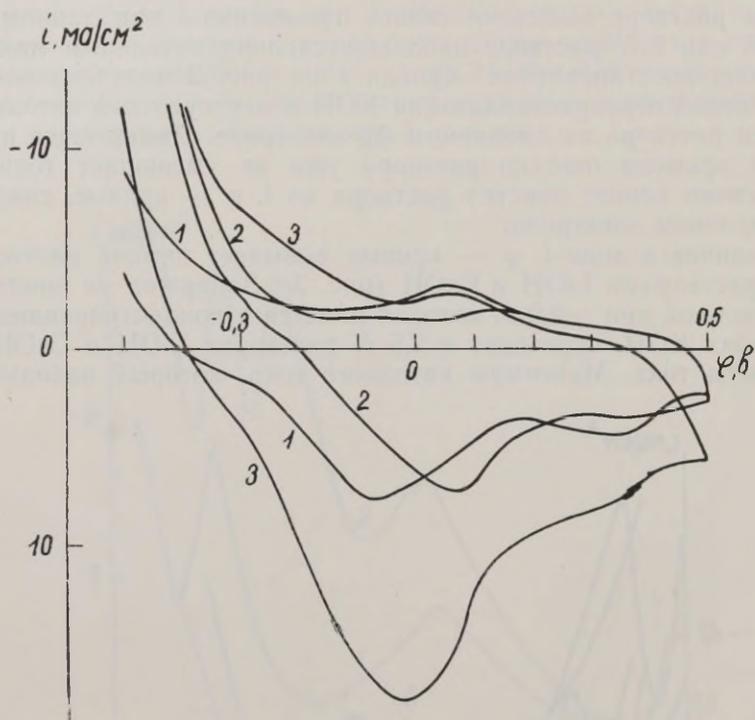


Рис. 4.  $i, \varphi$  — кривые серебряного электрода в  $0,5 N \text{ KOH}$  для разных начальных потенциалов и длительностей предварительной поляризации: 1 —  $\varphi_n = -0,5 \text{ в}$  (время поляризации 10 мин); 2 —  $\varphi_n = -0,6 \text{ в}$  (10 мин); 3 —  $\varphi_n = -0,6 \text{ в}$  (30 мин).

Потенциостатические  $i, \varphi$  — кривые показывают характерную зависимость от времени выдерживания электрода при  $\varphi_n = -0,5 \text{ в}$  (рис. 3) или при  $\varphi_n = -0,6 \text{ в}$  (рис. 4). Кратковременная поляризация при  $-0,6 \text{ в}$  вызывает сдвиг  $i, \varphi$  — кривой в область положительных потенциалов по сравнению с кривой, снятой при  $\varphi_n = -0,5 \text{ в}$ . Длительная поляризация дает анодную ветвь кривой с одним максимумом и повышенными значениями тока.

Полулогарифмические кривые перенапряжения серебряного электрода зависят от условий опыта. На кривых, снятых после

30-минутной поляризации, в направлении уменьшения  $i$  имеется область резкого спада  $\varphi$  при достижении определенного потенциала (рис. 5). Такое явление имеет место в случае всех растворов; падение  $\varphi$  уменьшается с понижением концентрации раствора и становится незаметным в 0,1 N KOH. Обратный ход  $\varphi$ ,  $\lg i$  — кривой удовлетворительно подчиняется уравнению Тафеля.

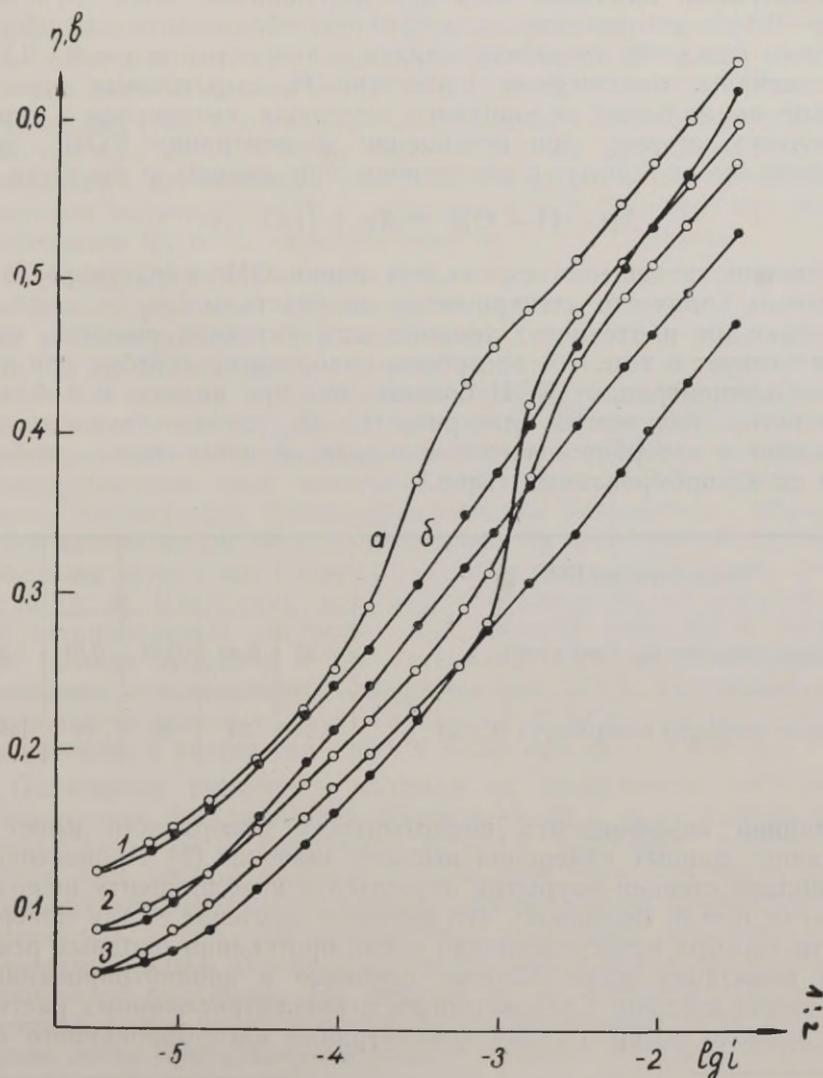


Рис. 5. Кривые перенапряжения, снятые после высокой катодной поляризации в направлении уменьшения тока (а) и в обратном направлении (б), в 2,5 N растворах LiOH (1), KOH (2) и CsOH (3).

## Обсуждение результатов

В концентрированных растворах LiOH, KOH и CsOH проявляются адсорбционные свойства серебряного электрода по отношению к водороду на  $i$ ,  $\varphi$  — кривых аналогично той картине, которая раньше наблюдалась в 0,5 *N* KOH [7]. Ионизация адсорбированного на серебре водорода характеризуется двумя максимумами анодного тока при потенциалах  $-0,1$  —  $0$  в и  $0,25$ — $0,34$  в, соответственно, а катодное образование адсорбированного водорода имеет максимальную скорость при  $\varphi = 0$ — $0,1$  в. Потенциалы максимумов ионизации H, выраженные относительно нормального водородного электрода, смещаются в отрицательную сторону при повышении концентрации KOH. Это связано, по-видимому, с ускорением при данном  $\varphi$  процесса



вследствие повышения активности ионов  $\text{OH}^-$  в растворе. Вычисление количеств электричества по участкам  $i$ ,  $\varphi$  — кривых, отвечающим протеканию анодных или катодной реакций, свидетельствует о том, что адсорбция водорода на серебре при высоких концентрациях KOH больше, чем при низких. В таблице приведены количества электричества  $Q_k$ , соответствующие образованию адсорбированного водорода на поверхности, свободной от адсорбированных газов.\*

Концентрация KOH ( <i>N</i> )	0,1	0,5	1	2,5	5
Среднее значение $Q_k$ (мкул/см <sup>2</sup> )	0,25	0,44	0,61	0,84	0,94
Степень покрытия поверхности $\Theta$ (%)	13	23	32	44	49

Величина коэффициента шероховатости поверхности имеет в условиях данных измерений высокие значения [7]. Приведенные в таблице степени покрытия относятся к коэффициенту шероховатости  $n = 8$ . Возможно, что истинное значение  $n$  для поверхности серебра непосредственно после протекания анодных реакций ионизации даже больше, особенно в концентрированных растворах щелочи. Следовательно, в концентрированных растворах щелочи поверхностная концентрация адсорбированного во-

\* В величинах  $Q_k$  учтена поправка за счет тока заряжения двойного слоя электрода.

дорода значительна, но она не превышает половины от предельно возможной концентрации.

Определение количества электричества  $Q_a$ , затраченного на ионизацию адсорбированного водорода, по площади анодной ветви  $i, \varphi$  — кривой в области максимума при  $\varphi = 0,25-0,34$  в дает для  $\Theta$  в  $2,5-5$   $N$  КОН более высокие значения, что, видимо, обусловлено протеканием побочных реакций ионизации с участием остатков щелочного металла на поверхности электрода или молекулярного водорода в приэлектродном слое. Роль побочных реакций становится очень значительной в присутствии заметного количества загрязнений в растворе (рис. 2).

Известно [10], что анодное образование окислов серебра начинается при  $\varphi > 1,0$  в. Не исключено, что при более низких потенциалах на активных участках поверхности адсорбируется некоторое количество  $OH$  — радикалов [11]. Этот процесс тоже увеличивает  $Q_a$  и  $Q_k$ , определенные по  $i, \varphi$  — кривым.

Характерной особенностью  $i, \varphi$  — кривых в  $2,5$  и  $5$   $N$  растворах щелочи является образование максимумов или задержек тока в области более отрицательных потенциалов чем  $-0,2$  в (рис. 1, 3). Естественное объяснение этих явлений, зависящих как от потенциала и длительности предварительной поляризации, так и от концентрации и размеров катиона щелочного металла, исходит из допущения о внедрении щелочного металла в поверхностный слой электрода при достаточно высоких катодных потенциалах. Осаждение металла начинается с образования интерметаллического соединения на поверхности  $Ag$ , впоследствии происходит диффузия атомов металла в глубь электрода [3, 4]. Внедрение щелочных металлов более вероятно в концентрированных растворах при высокой активности катионов. Нельзя забывать и об изменении потенциала электрода сравнения с повышением концентрации КОН. Последнее обстоятельство делает условия опытов в  $5$   $N$  КОН при  $\varphi_n = -0,5$  в сравнимыми с условиями в  $0,5$   $N$  КОН при  $\varphi_n = -0,55$  в.

Осаждению щелочного металла на поверхности электрода соответствует максимум катодного тока на  $i, \varphi$  — кривых при  $\varphi = -0,3 - -0,4$  в. Внедрение  $K$  и  $Li$  протекает достаточно быстро при этих потенциалах благодаря тому, что после прохождения анодного цикла электрод имеет весьма разрыхленную поверхность с большим количеством свободных вакансий. Используемый нами электрод очищался после травления в  $HNO_3$  стеклянным порошком. По данным Б. Н. Кабанова [4], такой электрод имеет поверхностный деформированный слой, относительно легко пропускающий ионы щелочного металла. Это тоже способствует внедрению.

Отсутствие максимума на катодной ветви  $i, \varphi$  — кривой в растворе  $CsOH$  указывает на медленное протекание процесса

внедрения, что может быть обусловлено большими размерами иона Cs. При длительной катодной поляризации Cs тоже внедряется в серебряные электроды.

Электрохимическое растворение щелочного металла определяет ход анодных  $i$ ,  $\varphi$  — кривых при отрицательных потенциалах (рис. 3). В противоположность осаждению удаление Cs с поверхностного слоя электрода протекает достаточно быстро, что, по всей вероятности, связано с тем, что внедрение Cs доходит до относительно небольшой глубины при сильном разрушении структуры поверхности серебра. Характер кривой перенапряжения (рис. 5) тоже указывает на быстрое и практически полное удаление Cs с поверхности электрода при понижении потенциала катода. В растворе LiOH спад перенапряжения не так отчетлив. Имеющийся на поверхности щелочной металл сдвигает стационарный потенциал электрода в отрицательную сторону. Медленность удаления Li связана, в первую очередь, с сильной объемной диффузией Li из глубины электрода. Во время измерения потенциостатических  $i$ ,  $\varphi$  — кривых диффузия Li или K из глубины электрода, по-видимому, мало влияет, но относительная медленность распада поверхностных интерметаллических соединений может повышать ток ионизации при более положительных потенциалах.

$i$ ,  $\varphi$  — кривая в 0,5*N* растворе KOH (рис. 1) не дает прямых доказательств о внедрении щелочного металла после поляризации электрода при  $\varphi = -0,5$  в, хотя небольшое количество интерметаллического соединения может и в этом случае присутствовать, вызывая повышение тока ионизации электрохимически активного водорода на Ag [7]. Характерно, что изменение потенциала предварительной поляризации до  $-0,6$  в вначале даже понижает количество электричества, расходуемое на процессы ионизации (рис. 4). При длительной поляризации ток ионизации растет, но на  $i$ ,  $\varphi$  — кривой отсутствуют отдельные максимумы процессов ионизации. Понижение перенапряжения и смещение  $i$ ,  $\varphi$  — кривой в сторону положительных потенциалов при кратковременной поляризации тоже свидетельствует о существенном изменении состояния поверхности электрода. Основную роль в этом изменении играет разрыхление поверхности серебра при высоких отрицательных потенциалах. Явление разрыхления обсуждено в другой статье [13].

Интересно отметить, что потенциостатические и поляризационные измерения, проведенные на никелевом электроде в 2,5 *N* растворах щелочей не показали внедрения щелочного металла в этом случае. При объяснении этого различия следует, по нашему мнению, учесть склонность Ag (как и Pb, Cd и др.) электродов к разрыхлению и распылению [4, 14]. Возможно, что только после значительного разрыхления поверхности серебра

при высокой катодной поляризации создаются условия для быстрого осаждения щелочных металлов при потенциалах, лежащих более 1 в положительнее равновесных потенциалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова Д. П., Киселева И. Г., Кабанов Б. Н., ЖФХ, 38, 1493 (1964).
2. Кабанов Б. Н., Лейкис Д. И., Киселева И. Г., Астахов И. И., Александрова Д. П., ДАН СССР, 144, 1085 (1962).
3. Киселева И. Г., Томашова Н. Н., Кабанов Б. Н., ЖФХ, 38, 1188 (1964); Кабанов Б. Н., Киселева И. Г., Астахов И. И., Томашова Н. Н., Электрохимия, 1, 1023 (1965).
4. Кабанов Б. Н., Астахов И. И., Киселева И. Г., Усп. хим., 34, 1813 (1965).
5. Salzberg, H. W., J. Electrochem. Soc., 100, 146 (1953).
6. Паст В., Тоомсоо Т., Уч. записки ТГУ, вып. 95, 98 (1960).
7. Лоодмаа В. Р., Паст В. Э., Хага М. Э., Электрохимия, 2, 927 (1966).
8. Лоодмаа В. Р., Хага М. Э., Паст В. Э., Изв. вузов. Химия и хим. технол., 9, 794 (1966).
9. Лоодмаа В. Р., Лоог П. К., Пальм У. В., Паст В. Э., Резбен В. А., ЖФХ, 38, 1374 (1964).
10. Тарасевич М. Р., Шумилова Н. А., Бурштейн Р. Х., Изв. АН СССР, сер. химич., 17 (1964); Hickling, A., Taylor, D., Disc. Farad. Soc., 1, 277 (1947).
11. Weininger, J. L., Breiter, M. W., J. Electrochem. Soc., 111, 707 (1964).
12. Haber, F., Sack, M., Z. Elektrochem., 8, 245 (1902). Sack, M. Z. anorg. Chem., 34, 286 (1903).
13. Лоодмаа В., Мукс Э., Паст В., (в настоящем выпуске).
14. Пальм У., Диссертация, Тарту, 1964.

Поступила 04. I 1967.

## ON THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF SILVER AFTER POLARIZATION AT HIGH NEGATIVE POTENTIALS

V. Loodmaa, V. Past

### Summary

The electrochemical processes on silver in different LiOH, KOH and CsOH solutions have been investigated in a wide range of potentials with the help of the potentiostatic triangular voltage method. The adsorption of hydrogen at different concentrations of alkaline solution has been calculated. It is shown that the electrochemical intrusion of an alkaline metal into silver electrode depends on the size and on the concentration of the alkaline cations in the solution. Surface loosening is of great importance to the intrusion phenomena.

# KÕRGETEL NEGATIIVSETEL POTENTSIAALIDEL POLARISEERITUD HÕBEDA ELEKTROKEEMILISEST KÄITUMISEST

V. Loodmaa, V. Past

Resümee

Potentsiostaatilisel kolmnurkimpulssmeetodil uuriti elektrokeemilisi protsesse hõbedal potentsiaalide vahemikus  $-0,5$ — $+0,5$  V lahustes. Määrati vesiniku adsorptsioon leeliselahuse erinevate kontsentratsioonide juures. Leiti, et leelismetalli elektrokeemiline tungimine hõbeelektroodi pindkihti sõltub leelise katiooni mõõtemetest ja kontsentratsioonist lahuses. Viimase protsessi korral on olulisel kohal elektroodi pinna lõhustamise nähtus.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СПАДА ВОДОРОДНОГО ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ НА СЕРЕБРЕ ПОСЛЕ ВЫКЛЮЧЕНИЯ ПОЛЯРИЗУЮЩЕГО ТОКА

В. Лоодмаа, Э. Мукс, В. Паст

Кафедра неорганической химии

Исследованы перенапряжение водорода и спад перенапряжения после выключения поляризующего тока на серебре в 0,1 *N* и 0,5 *N* растворах КОН. По закономерностям спада перенапряжения вычислена емкость двойного слоя электрода, а также величина псевдоемкости, характеризующей протекание электрохимических реакций, в широком интервале потенциалов. На основе экспериментальных данных сделаны заключения о процессах разрыхления и выглаживания поверхности, об адсорбции электрохимически активного водорода, об образовании неустойчивого поверхностного соединения серебра со щелочным металлом при катодной поляризации электрода.

В электрохимических измерениях показано, что при катодной поляризации серебра в щелочном растворе на его поверхности адсорбируется электрохимически активный водород [1, 2], а при достаточно высоких отрицательных потенциалах образуется также неустойчивое поверхностное соединение серебра со щелочным металлом [3]. Метод измерения спада потенциала электрода после прекращения внешнего тока применялся в целях определения электрохимически активных компонентов, накапливающихся при поляризации на поверхности никелевого, железного и других электродов [4—6]. Названный метод обладает тем преимуществом, что количество вещества, вступающего в реакцию ионизации по мере спада перенапряжения, определяют в условиях очень низкой скорости изменения потенциала. Последнее обстоятельство позволяет надеяться, что имеется возможность установить стационарные поверхностные концентрации и потенциалы ионизации всех активных компонентов в отдельности по их влиянию на спад потенциала серебряного электрода.

## Методика проведения опытов

Исследуемые электроды с рабочей поверхностью  $0,4-0,9 \text{ см}^2$  готовились из серебряной проволоки (99,99% Ag). Метод очистки поверхности электрода, а также способ очистки применяемых реактивов не отличались от описанных ранее [2].  $0,1 \text{ N}$  и  $0,5 \text{ N}$  растворы КОН очищались катодно на серебряном электроде в течение 20 ч.

Возможно, что длительная катодная поляризация серебра при высоких катодных потенциалах вызывает необратимые изменения состояния поверхности электрода [3]. Поэтому проводили основную часть опытов таким образом, что в начале опыта исследуемый электрод поляризовали в течение 10 мин при плотности тока  $i = 5-10 \text{ мА/см}^2$ , а затем выдерживали в течение  $1,5-2 \text{ ч}$  при  $i = 0,01-0,04 \text{ мА/см}^2$ . Кривые спада потенциала электрода снимали в области низких и средних перенапряжений  $\eta$  (до  $0,5 \text{ в}$ ), и только после этого исследовали влияние поляризации при высоких плотностях тока ( $i = 10-20 \text{ мА/см}^2$ ) на состояние поверхности серебра. В одной части опытов поверхность электрода вначале «обрабатывали» длительным поляризованием при высоких  $i$  и после снятия кривых спада высокого  $\eta$  исследовали область низких  $\eta$ .

Описание осциллографической установки и методики измерения спада потенциала дано в [7].

## Результаты и их обсуждение

### 1. Емкость двойного слоя и адсорбция водорода.

Зависимость перенапряжения водорода от логарифма плотности тока на электроде, предварительно поляризованном при низких  $i$ , оказывается прямолинейной в широком интервале  $\eta$  от  $0,1 \text{ в}$  до  $0,5-0,6 \text{ в}$  (кривые 1 на рис. 1 и 2). Значения  $\eta$  и коэффициента наклона  $\eta$ ,  $\log i$  — прямой на таком электроде достаточно воспроизводимы и стабильны во времени (среднее значение коэффициента  $b = 0,12 \text{ в}$ , а значение  $\eta$  при  $i = 10^{-3} \text{ А/см}^2$  равняется  $0,47-0,50 \text{ в}$  в  $0,5 \text{ N}$  КОН и  $0,42-0,45 \text{ в}$  в  $0,1 \text{ N}$  КОН).

Зависимость потенциала серебряного электрода от времени  $t$ , прошедшего с момента выключения поляризующего тока, подчиняется при высоких  $\eta$  экспоненциальному уравнению кривой спада [8, 9]

$$C_k \frac{d\eta}{dt} + k \exp\left(\frac{\eta}{b}\right) = 0 \quad (1)$$

при постоянном значении емкости электрода  $C_k$  и коэффициента  $k$  (рис. 3). Значения  $C_k$ , вычисленные по интегральной форме уравнения (1) [10], находятся при разных измерениях в пределах 50—100  $\mu F/cm^2$ . В исследуемых растворах не наблюдается зависимости  $C_k$  от концентрации щелочи. Относительно

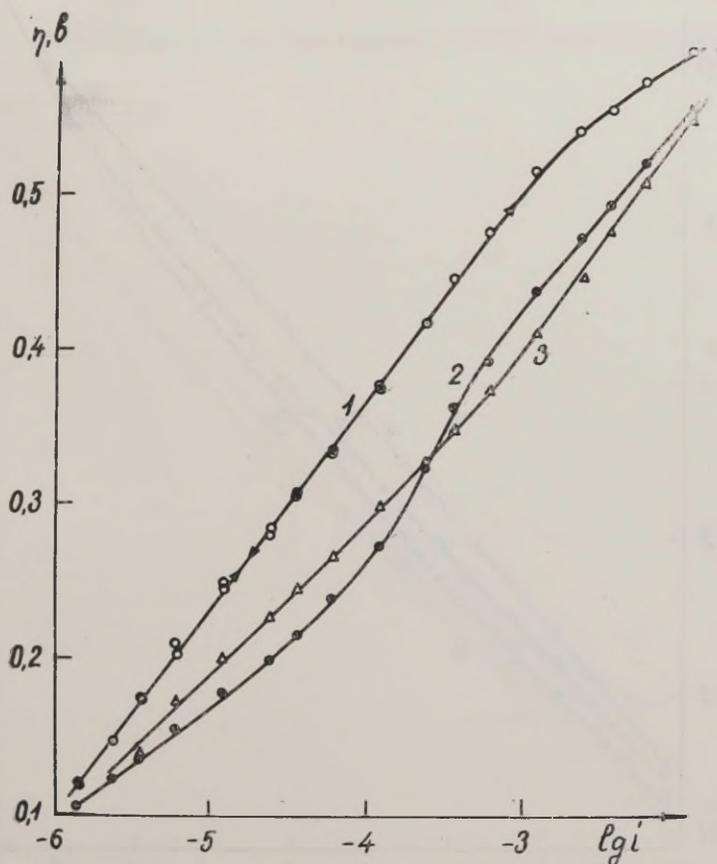


Рис. 1. Кривые перенапряжения водорода на серебре в 0,5 *N* КОН: 1 — в начале опыта и после поляризации при  $i = 1,2 \cdot 10^{-5}$   $A/cm^2$ ; 2, 3 — после поляризации при  $i = 1,2 \cdot 10^{-2}$   $A/cm^2$  в течение 30 мин.

невысокие и по существу постоянные (в интервале  $\eta$  от 0,6 в до 0,3 в) значения  $C$  могут трактоваться как близкие к значениям емкости двойного электрического слоя на серебряном катоде (рис. 4 и 5).

Разрыхление поверхности серебра в результате длительной поляризации при высокой  $i$  повышает емкость двойного слоя электрода до 140—160  $\mu F/cm^2$ , что соответствует более высокому

значению коэффициента шероховатости поверхности. Перемен-  
ноточные измерения дают для коэффициента шероховатости по-  
верхности серебра также высокие значения [11].

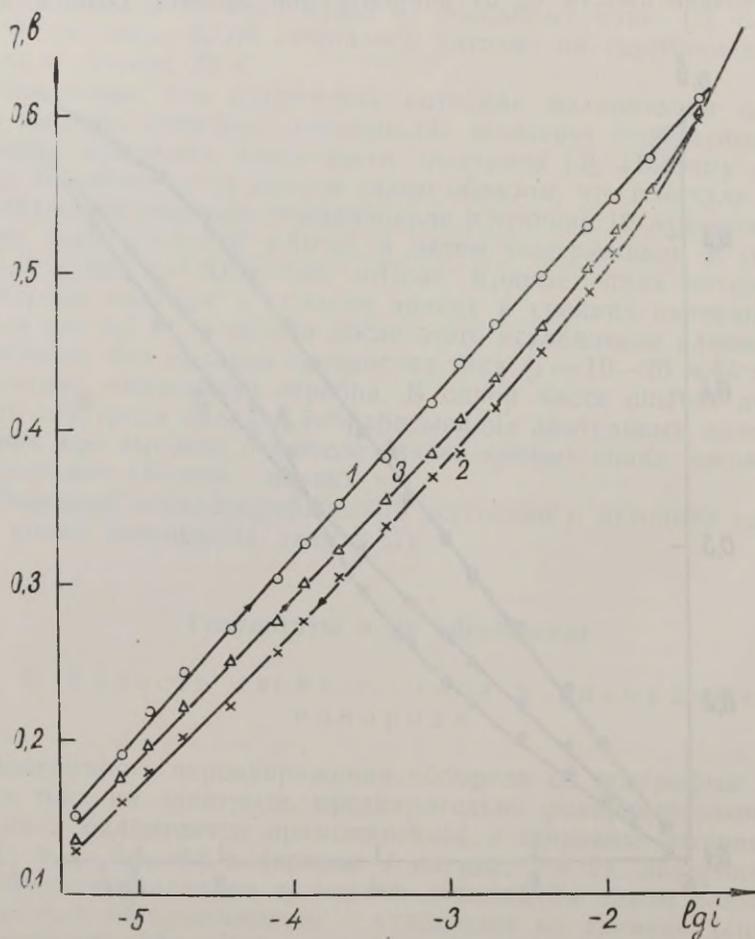


Рис. 2. Кривые перенапряжения водорода на серебре в 0,1 N KOH: 1 — в начале опыта и после поляризации при  $i = 4 \cdot 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>; 2 — поляризация при  $i = 4 \cdot 10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup> в течение 30 мин; 3 — поляризация при  $i = 4 \cdot 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> в течение 30 мин.

Если изменение перенапряжения после выключения тока обуславливается не только разрядом протона из иона гидроксония или молекулы воды, а также изменением поверхностной концентрации атомарного водорода, вступающего в реакцию

нионизации, то вычисляемая по скорости спада емкость  $C$  складывается из емкости двойного слоя  $C_K$  и псевдоемкости по адсорбированному водороду  $C_1$ . Последняя величина выражается формулой

$$C_1 = F \frac{d[H]}{d\eta} = F[H]_{\text{макс}} \cdot \frac{d\Theta}{d\eta}, \quad (2)$$

где  $[H]$  — поверхностная концентрация электрохимически актив-

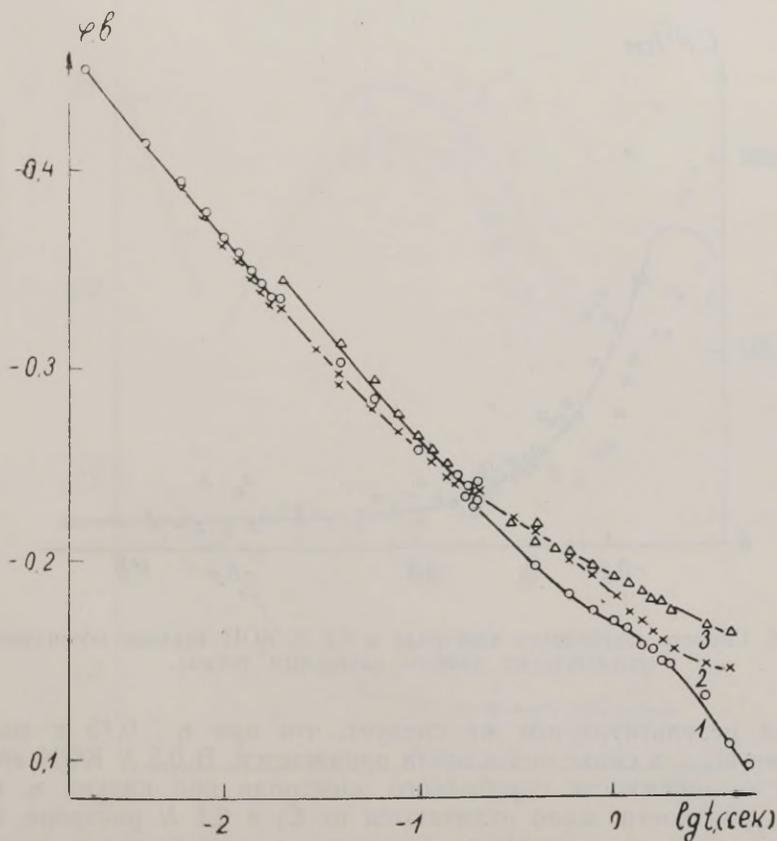


Рис. 3. Полулогарифмические кривые спада потенциала серебра в 0,1 N КОН при разных начальных токах: 1 — 0,102; 2 — 0,0102; 3 — 0,001 А/см<sup>2</sup>.

ного водорода при данном потенциале,  $[H]_{\text{макс}}$  — максимально возможная концентрация адсорбированного водорода и  $\Theta$  — степень заполнения поверхности электрохимически активным водородом ( $\Theta = [H]/[H]_{\text{макс}}$ ).

Электрохимическая активность адсорбированного на серебре водорода проявляется при более низких перенапряжениях чем

0,25—0,3 в. Участие  $N_{\text{адс.}}$  в процессе спада потенциала катода ведет к уменьшению скорости спада (рис. 3) и к росту вычисленных значений емкости электрода (рис. 4, кривая 1 на рис. 5). В случае 0,1 *N* раствора на  $C, \eta$  — кривых проявляется при  $\eta = 0,15$ —0,18 в максимум псевдоемкости, соответствующий максимальной скорости изменения  $\Theta$  с  $\eta$  (уравнение (2)). При наличии значительных псевдоемкостей применяемый метод не позволяет исследовать область еще более низких  $\eta$ , но из полу-

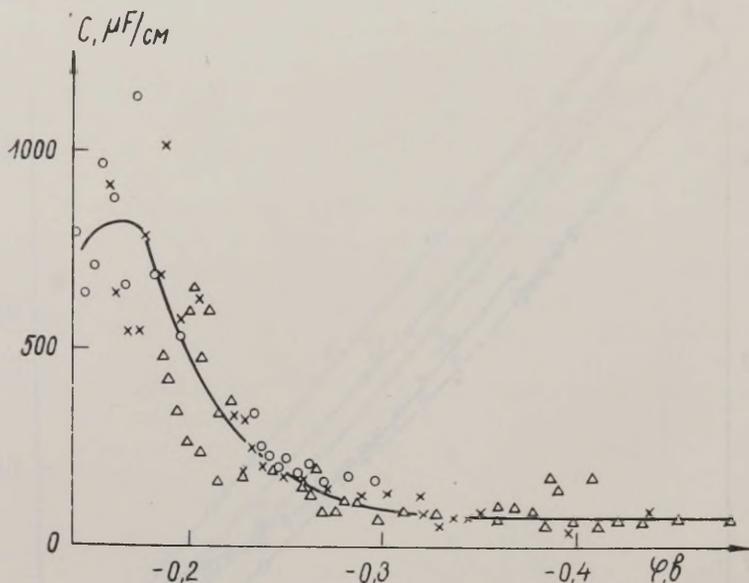


Рис. 4. Емкость серебряного электрода в 0,1 *N* КОН (разные обозначения соответствуют разным начальным токам).

ченных результатов все же следует, что при  $\eta < 0,15$  в доля участия  $N_{\text{адс.}}$  в спаде потенциала понижается. В 0,5 *N* КОН значения псевдоемкости серебряного электрода при низких  $\eta$ , по всей вероятности, мало отличаются от  $C_1$  в 0,1 *N* растворе, но максимума  $C, \eta$  — кривых в доступном к исследованию интервале  $\eta$  в общем не наблюдается.

Расчет показывает [1], что полному заполнению поверхности серебра адсорбированным водородом соответствует количество электричества 0,238 мкул/см<sup>2</sup> истинной поверхности. Количество электричества, расходуемое на ионизацию электрохимически активного водорода, определяется выражением

$$Q_1 = \int_{\eta_1}^{\eta_2} C_1 d\eta, \quad (3)$$

где  $C_1$  — значение псевдоемкости в интервале потенциалов  $\eta_1 - \eta_2$ , где происходит ионизация активного водорода. Приблизительное вычисление  $Q_1$  по соответствующей площади на  $C, \eta$ -графиках дает для 0,1  $N$  раствора среднюю величину

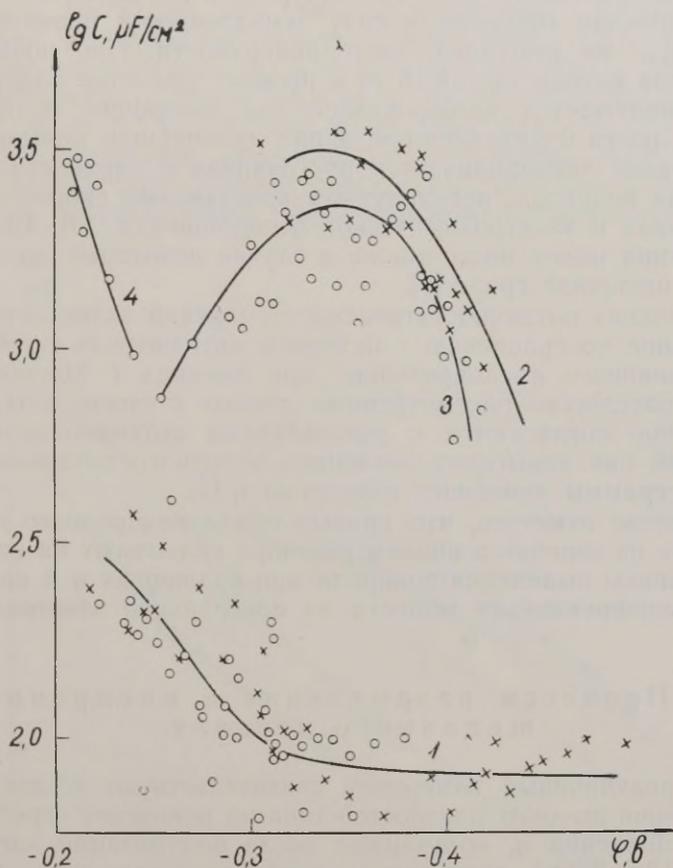


Рис. 5. Емкость серебряного электрода в 0,5  $N$  КОН: 1 — в начале измерения при разных начальных токах; 2, 3 — после поляризации в течение 60 мин при  $i = 1,7 \cdot 10^{-2} A/cm^2$ ; 4 — в конце опыта при  $i = 1,7 \cdot 10^{-4} A/cm^2$ .

0,15 мкул. При учете коэффициента шероховатости поверхности получается степень покрытия поверхности  $\theta$  в пределах 0,13—0,16. Оценка  $\theta$  в 0,5  $N$  КОН затруднена, но по значениям емкости  $C_1$  электрода, неполяризованного при высоких  $\eta$ , можно предполагать, что в этом случае  $\theta$  существенно не отличается от полученного выше значения. Вывод об относительно малом за-

полнении поверхности адсорбированным водородом при катодной поляризации серебра в 0,1 *N* растворе щелочи вытекает и из измерений других авторов [1].

Полученные результаты позволяют уточнить механизм выделения водорода на серебре в щелочном растворе. При низких плотностях катодного тока на электроде накапливается небольшое количество водорода в силу замедленности процесса удаления  $H_{адс.}$  на некоторой части поверхности. При повышении потенциала катода ( $\eta > 0,15$  в) в процесс удаления водородных атомов включается электрохимическая десорбция и поэтому скорость роста  $\theta$  уменьшается, а при дальнейшем повышении  $\eta$  на электроде устанавливается постоянная поверхностная концентрация водорода, регулируемая константами скорости реакций разряда и электрохимической десорбции [12, 13]. Аналогичная картина имеет место также в случае некоторых других катодов в щелочной среде [5].

В условиях потенциостатических измерений активность электрода выше по сравнению с исходной активностью серебра, не поляризованного предварительно при высоких  $i$ . Несмотря на это обстоятельство рассмотренные данные о спаде потенциала качественно согласуются с результатами потенциостатических измерений при невысоких значениях катодного потенциала начала программы линейного изменения  $\eta$  [2].

Интересно отметить, что кривые спада водородного перенапряжения на серебре в кислом растворе указывают на одинаковой механизм выделения водорода при различных  $\eta$  и на отсутствие ионизирующихся веществ на поверхности электрода [14].

## 2. Процессы разрыхления и внедрения щелочного металла.

Поляризационные измерения свидетельствуют о значительном влиянии высоких плотностей тока на поведение серебряного катода. Значения  $\eta$ , полученные после поляризации электрода при  $i > 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>, лежат ниже первоначальных (рис. 1 и 2). При постоянной  $i$  перенапряжение падает тем сильнее, чем больше  $i$ , что вызывает изменение наклона верхней части  $\eta$ ,  $\log i$  — кривой в случае 0,5 *N* КОН (рис. 1). Понижение  $\eta$  указывает на разрыхление поверхности серебра в области высоких катодных токов. В результате разрыхления на поверхности возникают новые активные центры и способность электрода адсорбировать водород растет, как показывает измерение спада потенциала (кривая 4 на рис. 5). Рост шероховатости поверхности не в состоянии полностью объяснить значительное увеличение адсорбции водорода после поляризации электрода при высокой  $i$ .

Было показано [15], что существенную роль в создании разрыхленной поверхности электрода, поляризованного при высоких катодных токах в кислой или щелочной среде, играет низкое поверхностное натяжение на границе металл-электролит. Потенциалы разрыхления серебра на 0,6—0,7 в отрицательнее потенциала точки нулевого заряда металла ( $-0,7$  в н.в.э. [16, 11]), что вполне достаточно для сильного понижения поверхностного натяжения. Разрыхлению поверхностного слоя содействуют механическое воздействие выделяющегося водорода и начинающееся внедрение катиона щелочи в кристаллическую решетку серебра [3]. В 0,1 N растворе КОН, благодаря практическому отсутствию внедрения щелочного металла, разрыхление не связано с сильным разрушением поверхности. Поэтому в этом растворе при низких  $i$  имеет место обратное выглаживание элек-

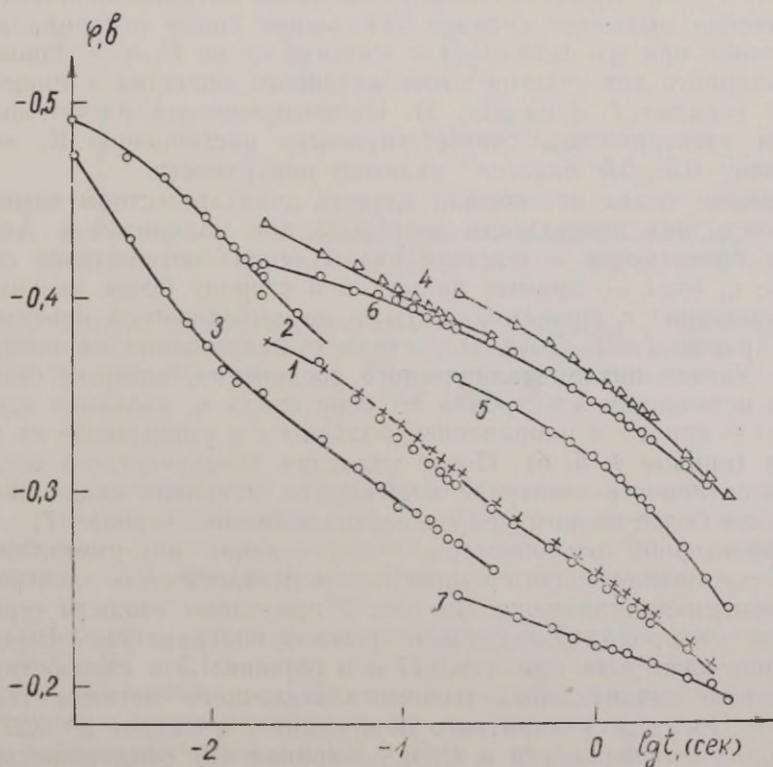


Рис. 6. Полулогарифмические кривые спада потенциала серебра в 0,5 N КОН: 1, 2 — в начале измерения при  $i = 1,7 \cdot 10^{-4}$  и  $1,7 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>; 3 — после кратковременной поляризации при  $i = 1,7 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>; 4, 5, 6 — после длительной поляризации при  $i = 1,7 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>; 7 — в конце опыта при  $i = 1,7 \cdot 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>.

трода, в результате чего уровень  $\eta$  опять повышается (кривая 3 на рис. 2). Вследствие разрыхления  $\eta$  падает в среднем на 0,07 в, дальнейшее выглаживание повышает  $\eta$  так, что конечный уровень характеризуется значением  $\eta = 0,37-0,40$  в (при  $i = 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>). Такие же значения  $\eta$  получаются в 0,5 N КОН после поляризации предварительно разрыхленного электрода при низких  $i$ .

В настоящей работе представляется возможным привести некоторые новые черты процесса внедрения щелочного металла в электроды, исследованного Б. Н. Кабановым и сотрудниками [3]. Резкое изменение  $\eta$  при уменьшении  $i$  на электроде, поляризованном в 0,5 N КОН при высоких  $i$ , связано с процессом разложения поверхностного соединения К и Ag, который начинается по мере снижения  $\eta$  при  $\eta = 0,42-0,37$  в (кривая 2 на рис. 1). Электрохимическое разложение интерметаллического соединения вызывает сильное замедление спада потенциала и появление при  $\eta = 0,28-0,34$  в максимума на  $C, \eta$  — кривых, характерного для участия высокоактивного вещества в процессе спада (кривые 2, 3 на рис. 5). Ориентировочный расчет количества электричества, соответствующего растворению К, дает величину 0,5—0,6 мкул/см<sup>2</sup> видимой поверхности.

Кривые спада потенциала служат доказательством изменения состояния поверхности электрода при поляризации. Активации поверхности вследствие разрыхления соответствует смещение  $\eta, \log t$  — прямых на рис. 6 в сторону более низких  $\eta$  по сравнению с кривыми, снятыми на выглаженной поверхности (кривые 1, 2). Доказательством существования на поверхности катода интерметаллического соединения, который становится источником электронов по мере спада  $\eta$ , являются сдвиг  $\eta, \log t$  — кривых в направлении больших  $t$  и уменьшение их наклона (кривые 4, 5, 6). После удаления поверхностного соединения активность электрода повышается, и кривая спада находится на более низком уровне перенапряжений (кривая 7).

Характерной особенностью существования интерметаллического соединения является зависимость псевдоемкости электрода от времени поляризации. На рис. 7 приведены емкости серебряного электрода, обладающего рыхлой поверхностью. Выдерживание электрода при  $\eta = 0,47$  в в течение 1,5 ч способствует внедрению значительных количеств щелочного металла (кривая 1). После десятикратного понижения  $i$   $\eta$  падает до 0,27 в, К уходит с поверхности и  $C, \eta$  — кривая (2) свидетельствует о присутствии адсорбированного на электроде водорода. При поляризации этого электрода при первоначальной  $i$  в течение нескольких минут емкость не достигает исходной величины, а область максимальных псевдоемкостей щелочного металла приближается к потенциалам ионизации адсорбированного водорода (кривая 3).

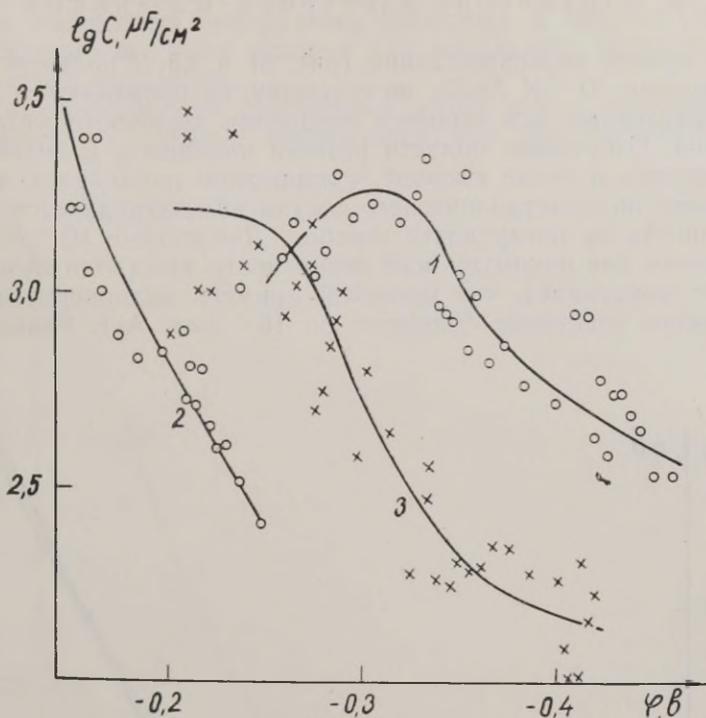


Рис. 7. Емкость серебряного электрода в 0,5 N KOH: 1 — после предварительной поляризации при  $i = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  в течение 90 мин; 2 — после понижения тока до  $i = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ; 3 — после повышения тока до  $i = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ .

Благодаря бóльшей скорости изменения потенциала сливание процессов ионизации К и  $\text{H}_{\text{адс}}$  более вероятно в условиях применения потенциостатического метода линейной развертки потенциала [2]. Это обстоятельство, по всей вероятности, объясняет как существование только одного максимума анодного тока в области катодных потенциалов серебряного электрода в 0,5 N KOH (в концентрированных растворах наблюдается обычно два максимума [17]), так и рост концентрации электрохимически активного вещества на серебре при высоких начальных перенапряжениях  $\eta > 0,4 \text{ в}$  (рис. 3 в [2]). Внедрение К из 0,1 N раствора настолько затруднено, что метод измерения спада потенциала открывает только в некоторых случаях тенденцию роста  $C$  до 400—500  $\mu\text{F/cm}^2$  при  $\eta = 0,25\text{—}0,3 \text{ в}$  после длительной поляризации электрода при высокой  $i$ , но максимума  $C$  не наблюдается.

### 3. Отравление электрода мышьяком.

На кривой перенапряжения (рис. 8) в  $0,5 N$  растворе  $KOH$ , содержащем  $10^{-4} M As_2O_3$ , по существу, не проявляются эффекты, характерные для процесса внедрения щелочного металла в электрод. Отсутствие области резкого падения  $\eta$  и низкого общего уровня  $\eta$  после высокой поляризации показывает, что образование интерметаллического соединения затрудняется в присутствии  $As$  на поверхности серебра. Добавление  $10^{-4} M As_2O_3$  достаточно для покрытия всей поверхности электрода мышьяком (расчет показывает, что монослой примеси на поверхности исследуемого электрода содержит до  $10^{-8} \text{ г-ат. } As$ ). Гальваниче-

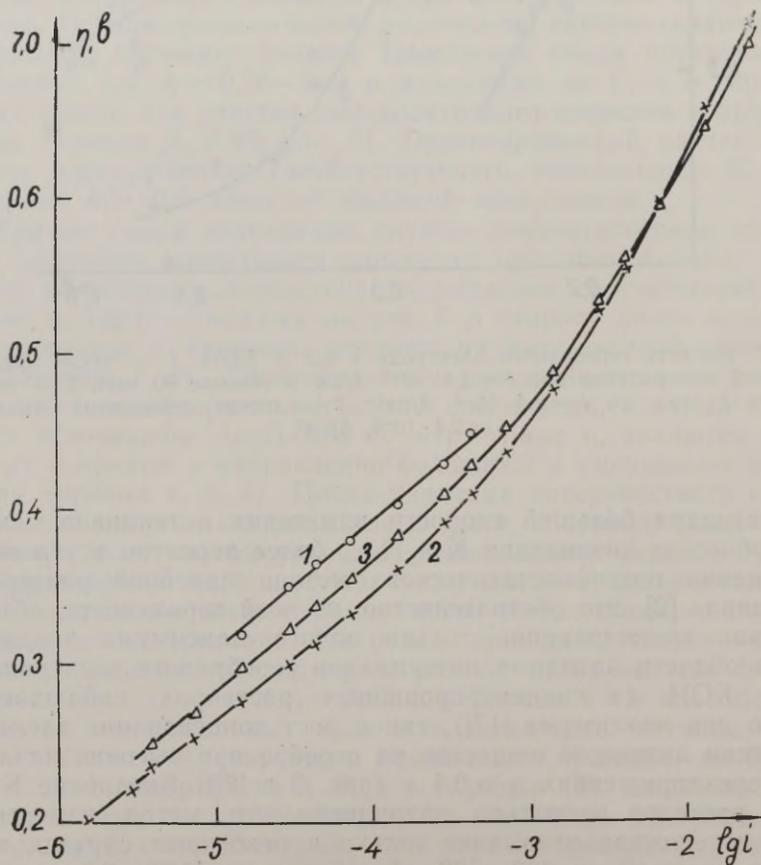


Рис. 8. Кривые перенапряжения водорода на серебре в  $0,5 N$  растворе  $KOH$ , содержащем  $10^{-4} M As_2O_3$ : 1 — в начале опыта, 2, 3 — после поляризации при  $i = 2,9 \cdot 10^{-2} A/cm^2$  в течение 30 мин.

ский осадок мышьяка, возникающий на серебре уже при равновесном потенциале водородного электрода в щелочи [18], создает совершенно иные условия для протекания процессов разрыхления и внедрения.

В присутствии As серебряный катод имеет псевдоемкость, зависящую от времени поляризации при средних (но не при

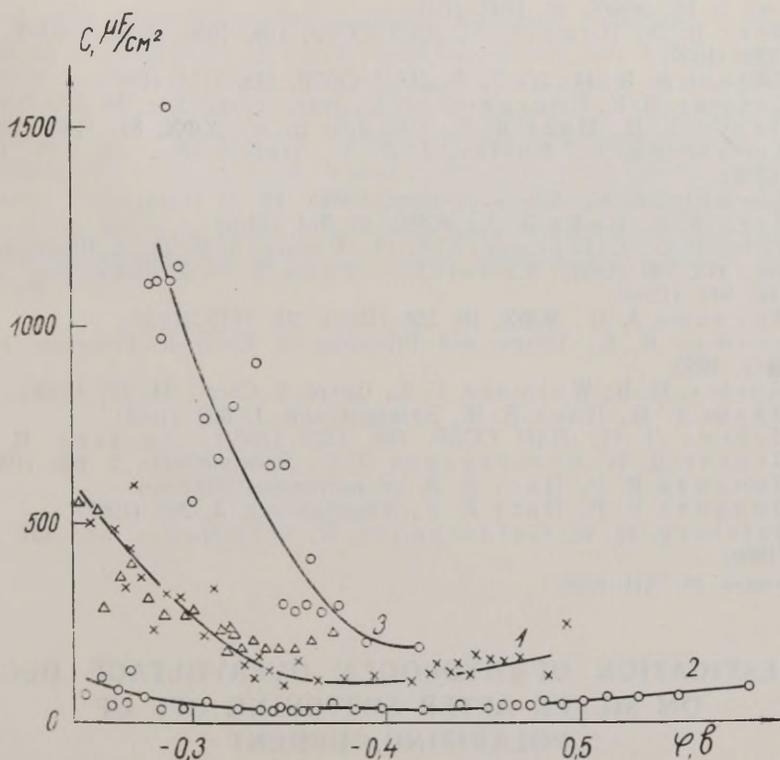


Рис. 9. Емкость серебряного электрода в 0,5 N KOH, содержащем  $10^{-4}$  M  $As_2O_3$ , при разных начальных токах: 1 —  $i = 1,7 \cdot 10^{-3}$  и  $1,7 \cdot 10^{-4}$ ; 2 —  $i = 1,7 \cdot 10^{-2}$ ; 3 —  $i = 1,7 \cdot 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> после длительной поляризации при  $1,7 \cdot 10^{-3}$  в течение 30 мин.

высоких) плотностях тока (рис. 9). В отличие от псевдоемкостей разложения поверхностного соединения К с Ag в данном случае область высоких  $C$  смещена в сторону более низких  $\eta$ , а максимума  $C$ ,  $\eta$  — кривой невозможно обнаружить при перенапряжениях  $\eta > 0,25$  в. Рассматриваемая псевдоемкость обусловлена, вероятно, медленным накоплением на поверхности другого электрохимически активного компонента, являющегося промежуточным продуктом реакции образования  $AsH_3$  на электроде [18, 19].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Devanathan, M. A. V., Bockris, J. O'M., Mehl, W., J. Electroanal. Chem., **1**, 143 (1959).
2. Лоодмаа В. Р., Паст В. Э., Хага М. Э., Электрохимия, **2**, 927 (1966).
3. Киселева И. Г., Томашова Н. Н., Кабанов Б. Н., ЖФХ, **38**, 1188 (1964); Александрова Д. П., Киселева И. Г., Кабанов Б. Н., ЖФХ, **38**, 1493 (1964).
4. Паст В. Э., Иофа З. А., ДАН СССР, **106**, 1050 (1956); ЖФХ, **33**, 1230 (1959).
5. Соболев В. В., Иофа З. А., ДАН СССР, **138**, 1151 (1961).
6. Sopway, V. E., Bourgault, P. L., Trans. Farad. Soc., **58**, 593 (1962).
7. Пальм У. В., Паст В. Э., Резбен В. Э., ЖФХ, **35**, 1136 (1961).
8. Armstrong, G., Butler, J. A. V., Trans. Farad. Soc., **29**, 1261 (1933).
9. Frumkin, A. N., Acta phys. chim. URSS, **18**, 23 (1943).
10. Паст В. Э., Иофа З. А., ЖФХ, **33**, 914 (1959).
11. Rein, R. G., Слёрсевич, С. М., Daniel, R. D., J. Electrochem. Soc., **112**, 739 (1964); Ramaley, L., Enke, C. G., J. Electrochem. Soc., **112**, 947 (1965).
12. Фрумкин А. Н., ЖФХ, **10**, 568 (1937); **31**, 1875 (1957).
13. Sopway V. E., Theory and Principles of Electrode Processes, New York, 1965.
14. Morley, H. B., Wetmore, F. E., Canad. J. Chem., **34**, 359 (1956).
15. Пальм У. В., Паст В. Э., Электрохимия, **1**, 602 (1965).
16. Лейкис Д. И., ДАН СССР, **135**, 1429 (1960); Дагаева И. Т., Лейкис Д. И., Севостьянов Э. С., Электрохимия, **2**, 820 (1966).
17. Лоодмаа В. Р., Паст В. Э. (в настоящем выпуске).
18. Лоодмаа В. Р., Паст В. Э., Электрохимия, **3**, 260 (1967).
19. Salzberg, H. W., Goldschmidt, V., J. Electrochem. Soc. **107**, 348 (1960).

Поступила 29. XII 1966.

## INVESTIGATION OF HYDROGEN OVERVOLTAGE DECAY ON SILVER AFTER SWITCHING OFF OF POLARIZING CURRENT

V. Loodmaa, E. Muks, V. Past

### Summary

The dependence of the overvoltage on the current density and on the time-interval from the moment of the interruption of polarization has been studied on the silver electrode in 0.1 N and 0.5 N KOH. The double layer capacity and the pseudocapacity of the electrochemical reactions on silver have been calculated by the decay curves for a wide range of cathodic potentials. On the basis of experimental data both the conclusions about the structural processes on the silver surface and the adsorption of electrochemically active hydrogen and formation of surface compounds with alkaline metal during cathodic polarization have been made.

# POLARISEERIVA VOOLU VÄLJALÜLITAMISELE JÄRGNEVA VESINIKU ÜLEPINGE LANGUSE UURIMINE HÕBEDAL

V. Loodmaa, E. Muks, V. Past

## Resümee

Uuriti hõbeelektroodil vesiniku ülepinge sõltuvust voolutihe-  
dusest ja polariseeriva voolu katkestusmomendist möödunud ajast  
0,1 N- ja 0,5 N KOH-lahuses, ülepinge languse seaduspärasus-  
test arvutati elektroodi kaksikkihi mahtuvus ja elektrokeemiliste  
reaktsioonide kulgemist iseloomustav pseudomahtuvus laias  
potentsiaalide vahemikus. Katsetulemustest tehti järeldusi hõbeda  
pinna lõhustumise ja silendumise, elektrokeemiliselt aktiivse  
vesiniku adsorptsiooni ning ebapüsiva leelismetalli ja hõbeda  
vahelise pindühendi tekkimise kohta elektroodi katoodisel polari-  
seerimisel.

## О ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДА ДВОЙНОГО ЗАРЯЖЕНИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕ

В. Паст, Ю. Тамм, Т. Тенно

Кафедра неорганической химии

Анализ метода двойного заряжения, проведенный на основании результатов гальваностатических и потенциостатических измерений, показывает, что этот метод не в состоянии дать надежных данных об адсорбции водорода на никеле в щелочных растворах.

Заполнение поверхности электрода адсорбированными атомами водорода является фактором первостепенной важности с точки зрения кинетики и механизма многих электродных реакций. При экспериментальном определении адсорбции водорода на платиновых металлах широко применяются анодные кривые заряжения [1—3]. Деванатан, Бокрис и Меэл [4] предложили разновидность этого метода для исследования адсорбции водорода на электродах, на кривых заряжения которых область ионизации адсорбированного водорода не отделена от области протекания последующих процессов окисления. Так называемый метод двойного заряжения использовался для изучения адсорбции водорода на серебряном [4] и никелевом [5] электродах в щелочных растворах.

Основное содержание метода двойного заряжения заключается в следующем. Снимаются две анодные кривые заряжения: основная кривая с исследуемого катодного потенциала и компенсационная кривая с анодного потенциала, при котором отсутствует заметная адсорбция водорода. При измерении основной кривой ток расходуется на перезаряжение двойного электрического слоя, на ионизацию адсорбированного водорода и на окисление свободной от адсорбированного водорода поверхности электрода. В соответствии с этим общий анодный ток  $i_a$  равняется

$$i_a = C \left( \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right)_1 + i_u + i_0(1 - \Theta), \quad (1)$$

где  $C$  — емкость двойного слоя,  $\partial\varphi/\partial t$  — скорость изменения потенциала,  $i_u$  — ток ионизации адсорбированного водорода,  $i_o$  — ток окисления поверхности,  $\theta$  — степень заполнения поверхности водородом.

При снятии компенсационной кривой

$$i_a = C \left( \frac{\partial\varphi}{\partial t} \right)_2 + i_o. \quad (2)$$

Из уравнений (1) и (2) получается

$$C \left[ \left( \frac{\partial\varphi}{\partial t} \right)_2 - \left( \frac{\partial\varphi}{\partial t} \right)_1 \right] = i_u - i_o\theta. \quad (3)$$

Скорости изменения потенциала при данном  $\varphi$  определяются экспериментально по кривым заряжения. Значение  $C$  получается из независимых данных или из начального наклона кривой заряжения. Площадь  $S$  под кривой зависимости  $(i_u - i_o\theta)$  от  $t$

$$S = \int_0^t (i_u - i_o\theta) dt = Q_1 - \int_0^t i_o\theta dt \quad (6)$$

дает количество электричества, затраченного на ионизацию адсорбированного водорода  $Q_1$ , если не учитывать члена  $i_o\theta$ . Показано [4], что в случае серебра пренебрежение последним членом вносит ошибку, не превышающую 3%.

По оценке авторов [4], рассматриваемый метод дает возможность определить количество адсорбированного водорода со сравнительно высокой точностью (относительная ошибка меньше 20%).

Изучение адсорбции водорода на катодно поляризованном электроде по анодным кривым заряжения предполагает отсутствие влияния реадсорбции водорода, т. е. участие в процессе ионизации находящегося в приэлектродном слое молекулярного водорода. С целью уменьшения эффекта реадсорбции применяются весьма высокие плотности анодного тока. Полностью устранить реадсорбцию при относительно высоких  $\varphi$  всё же не удастся [4—6]. Последнее обстоятельство, по мнению авторов [4, 5], значительно сужает интервал катодных потенциалов, подлежащий исследованию методом двойного заряжения.

Целью настоящей работы является более подробное исследование явлений, происходящих во время снятия анодных кривых заряжения никелевого электрода в щелочной среде, и уточнение границ применимости метода двойного заряжения. Следует указать, что авторы статьи [5] не обращают внимания на общие вопросы, связанные с применимостью этого метода в случае никеля, и опираются при анализе метода на данные исследования серебряного электрода в [4]. Потенциостатические и другие измерения, выполненные в последние годы, показывают [7—10], что поведение серебряного и никелевого электро-

дов в области анодных потенциалов значительно отличается. Поэтому использование метода двойного заряжения требует дополнительного рассмотрения.

### Экспериментальная часть и обсуждение

Измерения на никелевом электроде проводились в 0,5 N растворе КОН. Растворы очищались электролитически на катодно поляризованном никеле и адсорбционным способом на платинированной платине в течение 20 ч. Исследуемые электроды из никеля института «Гипроникель» имели видимую поверхность 0,1—0,2 см<sup>2</sup>.

Импульсы тока для гальваностатических измерений получали при помощи генератора Г5—7А. Плотность тока в импульсах варьировалась в пределах от 0,2 до 1,5 А/см<sup>2</sup>. Зависимость потенциала от времени заряжения регистрировалась с помощью электронных осциллографов С 1—4 и С 1—8. Измерительная схема по существу не отличалась от описанной в [11].

Применялось несколько способов измерения кривых заряжения. По способу *a* электрод выдерживался при исследуемом катодном потенциале в течение 5 мин, и после этого снималась анодная кривая заряжения. Компенсационная кривая измерялась непосредственно после основной с начального потенциала

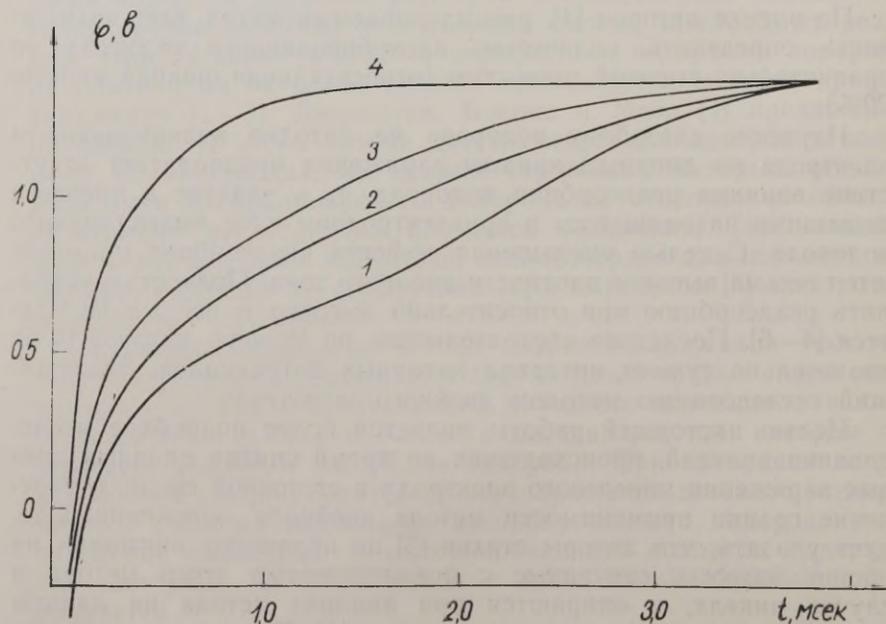


Рис. 1. Кривые заряжения никеля при  $\varphi_{\text{н}} = -0,3 \text{ в}$  (1);  $\varphi_{\text{н}} = -0,2 \text{ в}$  (2);  $\varphi_{\text{н}} = -0,1 \text{ в}$  (3);  $\varphi_{\text{н}} = +0,025 \text{ в}$  (4).

$\varphi_{н} = +0,025$  в. По способу б электрод поляризовался перед снятием каждой кривой заряджения при потенциале  $-0,35$  —  $-0,4$  в в течение 10 мин, а затем при исследуемом потенциале или в случае снятия компенсационной кривой при положительных потенциалах  $0,02$ — $0,15$  в в течение 5 мин.

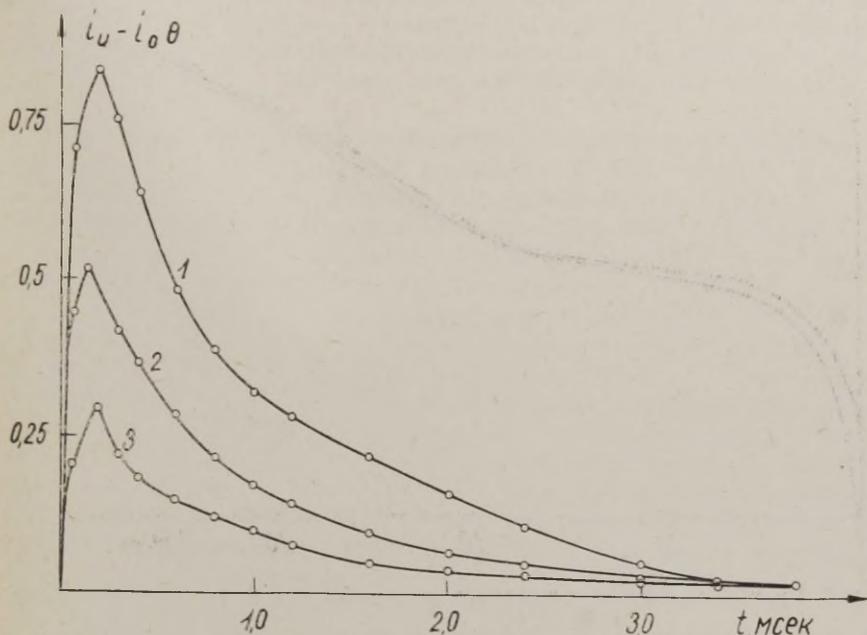


Рис. 2. К расчету  $Q_1$  по методу двойного заряджения (обозначения соответствуют приведенным на рис. 1).

Вычисление  $Q_1$  из экспериментальных кривых заряджения (рис. 1), полученных методом а, показывает явную зависимость  $Q_1$  от исходного потенциала  $\varphi_{н}$  (табл., рис. 2). Результаты расчета сравнительно близки к полученным ранее [5].

$\varphi_{н}, \text{ в}$	$Q_1, \text{ мкул/см}^2$	$\theta$
$-0,1$	0,26	0,19
$-0,2$	0,46	0,33
$-0,3$	1,0	0,77

Однако измерения, включающие более длительную катодную поляризацию (способ б), не дают явной зависимости  $Q_1$  от  $\varphi_{н}$ .

В этом случае на кривых заряжения имеется заметная задержка при потенциалах 0,3—0,4 в (рис. 3).

Характерные задержки изменения потенциала на кривых заряжения обусловлены, по нашему мнению, окислением поверх-

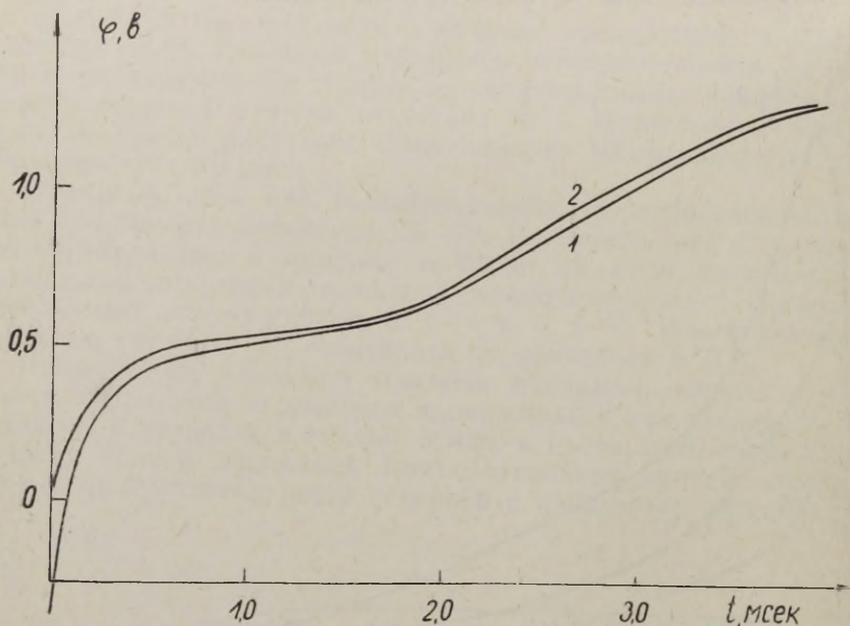
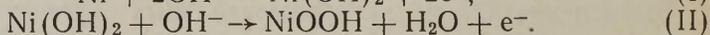
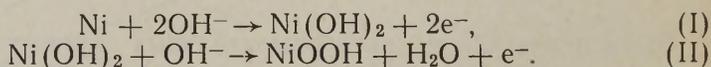


Рис. 3. Кривые заряжения никеля при  $\varphi_{\text{н}} = -0,3$  в (1);  $\varphi_{\text{н}} = +0,05$  в (2).

ности катодно восстановленного никеля. Анодное окисление никеля в щелочной среде протекает ступенчато:



Термодинамическое значение равновесного потенциала I реакции 0,15 в и II реакции 1,37 в (против водородного электрода в том же растворе) [12].

Измерения показывают, что образованию  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  соответствуют задержки потенциала на кривых заряжения [13] и максимумы анодного тока на потенциостатических кривых при потенциалах 0,3—0,4 в [7, 10]. Потенциал начала заметного протекания I реакции немного (меньше 0,1 в) отличается от равновесного потенциала при низких скоростях линейного изменения  $\varphi$ , а при больших скоростях потенциалы протекания I постепенно смещаются в анодную сторону [10]. Это свидетельствует о том, что рассматриваемая реакция имеет достаточно большую

скорость и ее влияние на ход кривых заряжения должно наблюдаться даже в условиях применения высоких анодных токов.

Для надежного использования метода двойного заряжения должны быть выполнены следующие требования. Во-первых, при снятии кривых заряжения до некоторого конечного процесса (глубокое окисление поверхности, выделение кислорода) происходит перезаряжение двойного слоя, ионизация адсорбированного водорода и только относительно небольшое окисление поверхности. Во-вторых, имеются потенциалы, при которых поверхность электрода свободна от адсорбированных водорода и кислорода.

В случае никеля эти требования не выполнены. Кривые заряжения проходят область I анодной реакции, которая, по всей вероятности, меньше зависит от скорости изменения  $\varphi$ , чем ионизация водорода [7, 10]. Поэтому увеличение плотности тока заряжения  $i_a$  не дает желаемого разделения областей потенциалов ионизации водорода и окисления поверхности.

Расчет количества адсорбированного водорода по кривым заряжения, снятым при невысоких  $i_a$  и имеющим задержку образования  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , не дает желаемой точности. Это вызвано неблагоприятным соотношением количеств электричества, необходимых для ионизации водорода  $Q_1$  и для окисления поверхности  $Q_2$ . Потенциостатические измерения свидетельствуют о том, что до потенциалов 0,6—0,8 в поверхность никеля покрыта слоем  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  толщиной в несколько монослоев. Если при катодной поляризации поверхность электрода даже полностью покрывается атомарным водородом, то поправочная величина  $Q_2$  в 4—6 раз превышает определяемую  $Q_1$ .

Получение неискаженной компенсационной кривой возможно только в том случае, если имеется область потенциалов, при которых поверхность электрода свободна от адсорбированных газов и окислов. Измерения показывают, что на никеле такой возможности нет, поскольку водородная область переходит в область образования  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

Из вышесказанного следует, что метод двойного заряжения не может дать надежных данных об адсорбции водорода на никеле в щелочных растворах. В работе [5], были, по-видимому, в основном измерены эффекты окисления неполностью восстановленной поверхности никеля. После более тщательного восстановления поверхности (способ б) количество электричества, определенное методом двойного заряжения, значительно возрастает, а различие в ходе кривых заряжения, снятых с разных катодных  $\varphi_{\text{н}}$ , почти исчезает (рис. 1, 3). Возможно, что последнее обстоятельство указывает на малый прирост концентрации адсорбированного водорода, доступного определению при данных скоростях изменения  $\varphi$ , с повышением катодного потенциала.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н., Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952.
2. Frumkin, A., Advances in Electrochemistry and Electrochem. Engineering, vol. 3, p. 287, Interscience Publ., New-York, London, 1963.
3. Gileadi, E., Conway, B. E., Modern Aspects of Electrochemistry, vol. 3, chapt. 5, London, 1964.
4. Devanathan, M. A. V., Bockris, J. O'M., Mehl, W., J. Electroanal. Chem., **1**, 143 (1959/60).
5. Devanathan, M. A. V., Selvaratnam, M., Trans. Farad. Soc., **56**, 1820 (1960).
6. Breiter, M., Klogg, C. A., Volkl, W., Z. Electrochem., **59**, 681 (1955).
7. Weininger, J. L., Breiter, M. W., J. Electrochem. Soc., **110**, 484 (1963); **111**, 707 (1964).
8. Тарасевич М. Р., Шумилова Н. А., Бурштейн Р. Х., Изв. АН СССР, отд. хим. наук, **17** (1964).
9. Лоодмаа В. Р., Паст В. Э., Хага М. Э., Электрохимия, **2**, 927 (1966).
10. Лоодмаа В. Р., Хага М. Э., Паст В. Э., Изв. вузов. Химия и хим. технол. **9**, 794 (1966).
11. Тягай В. А., Плесков Ю. В., ЖФХ, **38**, 2111 (1964).
12. Латимер В., Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, Изд. ИЛ, М., 1954.
13. Riisöep, O., Acta Chem. Scand., **18**, 1961 (1964).

Поступила 20. I 1967.

## ON THE USE OF THE DOUBLE CHARGING METHOD IN DETERMINING THE HYDROGEN ADSORPTION ON NICKEL

V. Past, J. Tamm, T. Tenno

### Summary

An analysis of the double charging method on the basis of the results of the galvanostatic and potentiostatic measurements shows that this method cannot give reliable information on the hydrogen adsorption on nickel in alkaline solutions.

## KAKSIKLAADIMISMEETODI RAKENDAMISEST VESINIKU ADSORPTSIOONI MÄÄRAMISEL NIKLIL

V. Past, J. Tamm, T. Tenno

### Resümee

Galvanostaatiliste ja potentsiostaatiliste mõõtmiste tulemuste põhjal teostatud kaksiklaadimismeetodi analüüs näitab, et see meetod ei suuda anda usaldusväärseid andmeid vesiniku adsorptsioonist niklil leeliseses lahustes.

## О РОЛИ СПОСОБА ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

В. Паст, Ю. Тамм, С. Тунгел  
Кафедра неорганической химии

Изучено влияние способа предварительной обработки поверхности никеля на кинетику катодного выделения водорода в щелочном растворе. Найдено, что полирование или анодное активирование электрода значительно изменяют скорость электродного процесса при данном потенциале, что обусловлено, в первую очередь, изменением активности поверхности. Сделана попытка объяснить особенности формы поляризационных кривых на исследованных электродах с точки зрения изменения механизма удаления адсорбированного водорода с поверхности при условии, что стадия разряда определяет общую скорость процесса.

Изучению процесса катодного выделения водорода на никеле в щелочной среде посвящено немало работ [1—11]. Уже в первом исследовании перенапряжения водорода [1], выполненном на высоком научном уровне, было показано, что катодная реакция выделения водорода на никеле сложна и вся совокупность экспериментальных данных необъяснима теорией, предполагающей существование только одной лимитирующей стадии процесса. При сравнении результатов измерений разных авторов оказывается, что закономерности перенапряжения чрезвычайно чувствительны к методу предварительной обработки и активности поверхности никеля [9, 10]. Наиболее детально изучено поведение электродов, прокаленных перед измерением в атмосфере водорода при температуре 400—450° С [1—5]. Менее обстоятельно исследованы никелевые электроды, имеющие механически обработанную [6], электрохимически или химически полированную [10] поверхность. В работе [11] охарактеризовано поведение никелевой черни при катодной поляризации. Настоящая работа посвящена сравнительному изучению разных никелевых электродов в процессе выделения водорода.

## Экспериментальная часть

Основная часть измерений производилась в 0,5 *N* растворе КОН (чехословацкого производства). Для сравнения были проведены некоторые опыты в 0,2—1,0 *N* растворах химически чистого NaOH (фирмы Кальбаум). Растворы подвергались предварительной катодной очистке на сменяемом никелевом электроде в течение 40—45 часов при плотностях тока 0,002—0,01 *A/cm<sup>2</sup>*. Измерения в очищенных растворах КОН и NaOH дали близкие результаты. Электролитическая ячейка обычной конструкции была изготовлена из химически стойкого стекла КС-35. Пространство исследуемого электрода было отделено от вспомогательного электрода поляризации двумя закрытыми краями. Измерения производились при температуре 18—20° С.

Никелевые электроды в виде пластинок, имеющих видимую рабочую поверхность 0,8—1,2 *см<sup>2</sup>*, были изготовлены из чистейшего никеля (фирмы Кальбаум) или из никеля института «Гипроникель» (содержание примесей не более 0,0003%). Электроды перед измерением подвергались подготовке по одному из следующих способов.

1. Электрод многократно механически очищался тонким стеклянным порошком (фракция, не оседающая в воде в течение 5 минут). Остатки порошка удаляли с поверхности никеля фильтровальной бумагой, овлажненной дважды перегнанными этиловым спиртом и эфиром. Электрод обезжиривался кипячением в течение 5—7 минут в 2 *N* растворе КОН. После этого электрод неоднократно полоскался бидистиллированной водой и погружался в исследуемый раствор под катодным током.

2. После механической очистки электрод полировался а) анодно в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (уд. вес 1,6) при плотности тока 40—60 *mA/cm<sup>2</sup>* и температуре 40° С или б) химически в течение 15—30 *сек* при температуре 60° С в растворе следующего состава: 35 *мл* HNO<sub>3</sub> (конц.), 1,2 *мл* HCl (конц.), 70 *мл* (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>O [12].

3. Электрод, подготовленный по методу I, подвергался анодному активированию поляризацией при потенциале 1,4 *в*, а затем катодному восстановлению.

Электроды, покрытые никелевой чернью, получались при электрохимическом осаждении черного никеля из раствора NiSO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> при плотности тока 0,1—0,5 *A/cm<sup>2</sup>* [11].

Перед измерением кривых зависимости перенапряжения  $\eta$  от логарифма плотности тока  $i$  электрод поляризовался в течение 20 *мин* при  $\eta = 0,35—0,4$  *в* и затем выдерживался в течение 3—4 *ч* при  $\eta = 0,2$  *в*. Длительной поляризации в области высоких  $i$  избегали из-за возможного более интенсивного осаждения примесей раствора на активных центрах электрода [6].

На рис. 1 приведены характерные кривые перенапряжения водорода на никеле в 0,5 N KOH (номера кривых указывают на метод подготовки поверхности электрода). Значения  $\eta$  фиксировались непосредственно после установления новой величины поляризующего тока. Кривые зависимости  $\eta$  от  $\log i$  снимались с больших  $i$  до малых и после этого в обратном направлении.

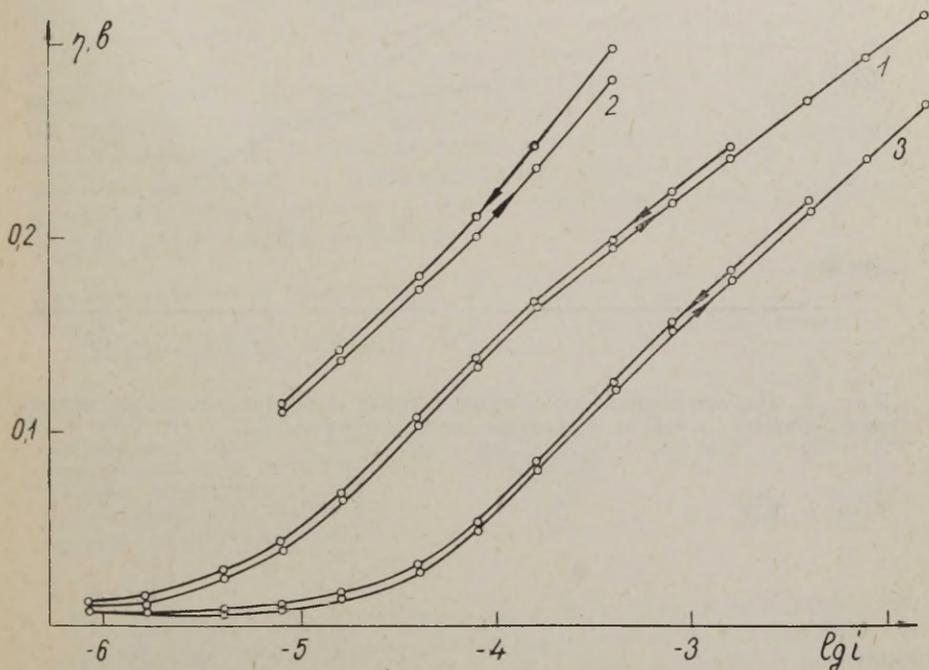


Рис. 1. Кривые перенапряжения водорода на никеле в 0,5 N KOH.

Прямой и обратный ход кривых отличался в случае тщательно очищенных растворов не более 5—8 мв.

Для более подробной характеристики состояния поверхности никеля измерялись кривые спада перенапряжения после выключения поляризующего тока. Основы применения этого метода и аппаратура были описаны ранее [5, 13].

Некоторые данные измерения спада перенапряжения представлены на рис. 2 в виде полулогарифмических кривых  $\eta$ ,  $\log t$ , где  $t$  — время, прошедшее с момента выключения тока. Значения емкости электродов, вычисленные по отдельным относительно коротким участкам кривых спада, приведены для разных  $\eta$  на рис. 3.

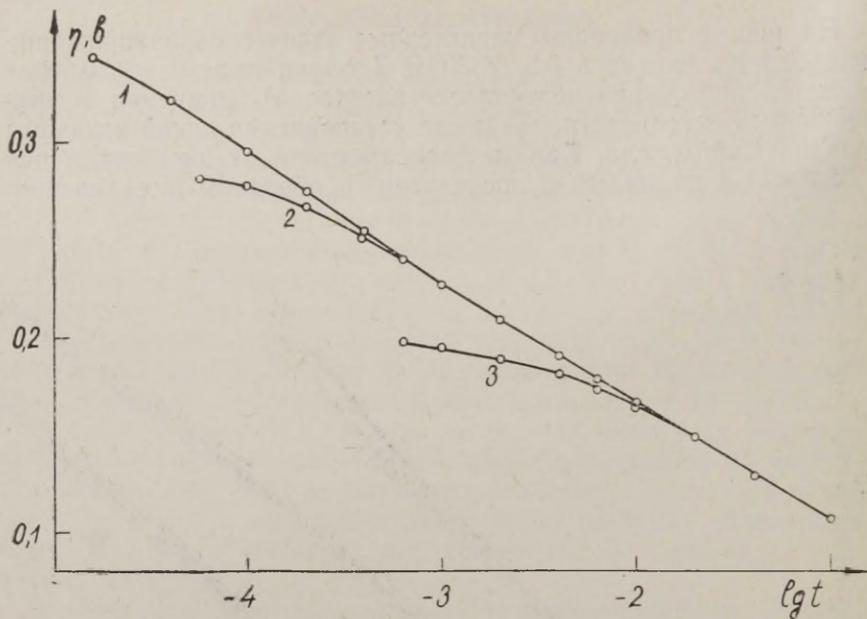


Рис. 2. Полулогарифмические кривые спада перенапряжения на механически очищенном никеле. Начальные перенапряжения 0,35 в (1), 0,285 в (2), 0,2 в (3).

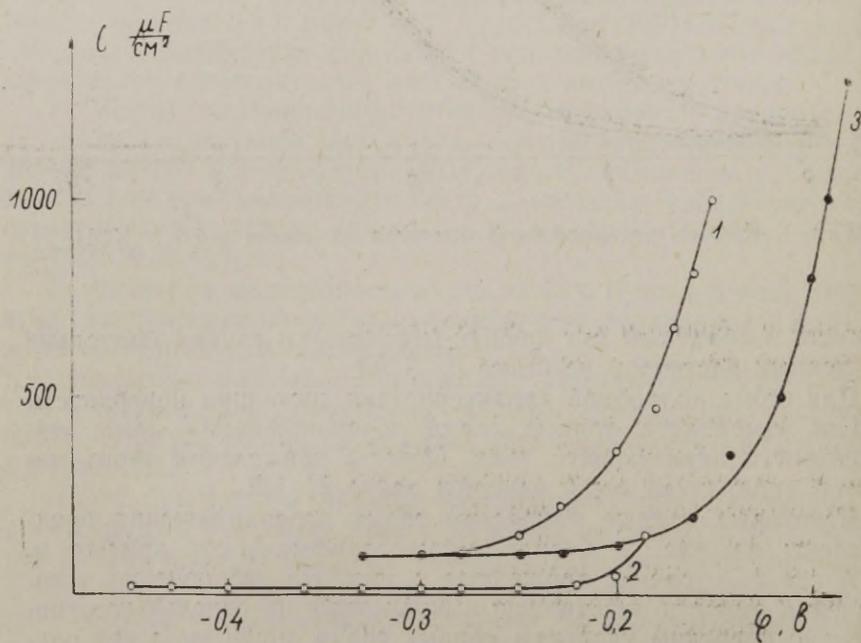


Рис. 3. Зависимость емкости никелевого катода от потенциала. Номер кривой соответствует методу обработки поверхности.

## Обсуждение результатов

Проведенные измерения показывают, что скорость катодного выделения водорода и перенапряжение процесса на никеле в щелочных растворах существенно зависят от свойств электрода и метода подготовки поверхности. После электрохимического (или химического) полирования никеля скорость выделения водорода при данном потенциале падает в 10—20 раз по сравнению с механически обработанным никелем. При анодной активации получается электрод, на котором скорость катодного процесса в 3—5 раз выше. Еще более активный никелевый электрод описан в работе Макрайдеса [9]. Применяемый в некоторых исследованиях [1—5] способ прокаливания никеля в водороде вызывает повышение перенапряжения и понижение скорости реакции по сравнению с непрокаленным электродом. В таблице приведены сравнительные данные о величинах тока выделения водорода на разных электродах.

Способ обработки электрода	Величина тока $i$ ( $mA/cm^2$ ) при разных перенапряжениях		
	$\eta = 0,2$ в	$\eta = 0,1$ в	$\eta = 0^*$
Механическая очистка (способ 1)	0,4—0,8	0,04—0,08	0,004—0,008
Электрохимическое полирование (2)	0,03—0,04	0,2—0,25	0,015—0,02
Анодное активирование (3)	1,5—2,5	—	—
Прокаливание в водороде [5]	0,15	—	0,0015
Анодное активирование [9]	10	—	0,1

Изменение перенапряжения при обработке поверхности никеля обусловлено изменением шероховатости и активности поверхности. О величине истинной поверхности электродов можно судить по значениям емкости двойного электрического слоя, определенным из начальных скоростей спада потенциала после выключения тока [5]. Минимальная емкость полированного никеля  $20 \mu F/cm^2$  при  $\eta = 0,3—0,4$  в, по-видимому, близка к емкости двойного слоя. Для других электродов (способы обработки 1 и 3) получается при  $\eta = 0,2—0,3$  в емкость порядка  $100 \mu F/cm^2$ , которая, по всей вероятности, еще падает при повышении  $\eta$ . Для определения емкости двойного слоя необходимы более высокие катодные потенциалы, трудно достигаемые в случае активных электродов. Но, несмотря на это обстоятельство, на основе полученных результатов можно сделать заключение, что скорость реакции выделения водорода при данном  $\eta$

\* Значение  $i$  при равновесном потенциале водородного электрода (ток обмена) найдено путем экстраполяции.

определяется, в первую очередь, активностью поверхности электрода.

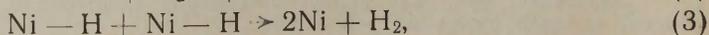
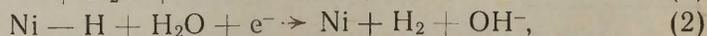
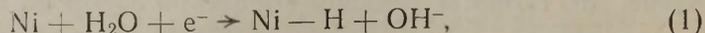
При электрохимическом полировании активность никеля для процесса выделения водорода значительно падает, что обусловлено снятием наиболее активных участков поверхности, имеющих высокую энергию адсорбции водорода. В результате наблюдается понижение адсорбции водорода при постоянном  $\eta$ .

Обратное явление имеет место при электрохимическом активировании механически обработанного электрода. При анодной поляризации до потенциала 1,4 в поверхность никеля покрывается 5—8-кратным монослоем гидроокиси [10]. После катодного восстановления образуется активная поверхность (дополнительный эффект активации может быть вызван освобождением поверхности электрода от некоторых примесей при положительных потенциалах), возможное увеличение истинной поверхности играет при этом второстепенную роль. Заметное увеличение истинной поверхности достигается в случае никелевой черни. Но активность этого электрода небольшая, так как экстраполированный ток обмена на черни имеет значение  $0,01 \text{ mA/cm}^2$ , что даже ниже тока обмена активированного гладкого никеля.

Перейдем к рассмотрению формы  $\eta$ ,  $\log i$  — зависимости. Детальное сопоставление полулогарифмических поляризационных кривых показывает, что в случае механически очищенного никеля зависимость между  $\eta$  и  $\log i$  является прямой, но коэффициент наклона  $b$ , в общем, не сохраняет постоянного значения во всем интервале  $\eta$ . Если при низких  $i$ ,  $b$  близок к  $0,11$ — $0,12$  в, то на средней и на верхней части кривой  $b$  меньше и равняется  $0,08$ — $0,095$  в. Для механически обработанного или активированного никеля переход к участку кривой перенапряжения с низким значением  $b$  имеет место при постоянном потенциале  $\eta = 0,16$ — $0,17$  в. Иначе ведет себя полированный электрод: относительно низкие значения  $b = 0,08$ — $0,09$  в определены при более низком  $\eta$  чем  $0,2$  в, а верхней части кривой характерно  $b = 0,12$  в.

Уменьшение наклона поляризационной кривой при больших  $\eta$  отмечено Макрайдесом [9]. Однако до сих пор этот вопрос подробно не изучался. В случае прокаленного в водороде электрода такого явления, по-видимому, не наблюдалось и  $\eta$ ,  $\log i$  — зависимость выражается одной прямой для интервала  $\eta$  от  $0,05$  до  $0,45$  в, а коэффициент  $b$  имеет обычно значение  $0,09$ — $0,11$  в [1—3,5].

Можно предполагать, что выделение водорода на никеле в щелочных растворах происходит согласно следующей схеме:



в которой Ni—H обозначает адсорбированный на никеле атом водорода. Полученные для никеля данные [1—3,5] позволяют считать основной лимитирующей стадией первую, а удаление адсорбированного водорода осуществляется рекомбинацией (3) при низких и электрохимической десорбцией (2) при высоких  $\eta$ . В некотором интервале  $\eta$  в процессе удаления участвуют обе параллельные реакции (2) и (3). Доля замедленности стадий (2) и (3) небольшая, что вытекает из измерения спада перенапряжения после выключения тока для  $\eta > 0,15$  в [5].

Стационарный ток  $i$ , идущий через электрод при данном (не очень низком)  $\eta$ , выражается суммой тока реакции (1)  $i_1$  и тока реакции (2)  $i_2$ , который в стационарных условиях ограничен значением  $i_1$ :

$$i = i_1 + i_2 = i_1 + \delta i_1, \quad (4)$$

где  $\delta$  — доля участия реакции (2) в удалении атомарного водорода, образовавшегося в первой стадии.

Выражаем  $i_1$  из обычных уравнений электрохимической кинетики

$$i_1 = k_1(1 - \Theta) \exp\left(-\frac{\alpha F}{RT} \varphi\right), \quad (5)$$

где  $\Theta$  — степень заполнения поверхности адсорбированными атомами водорода,  $k_1$  — постоянная при данном составе раствора,  $\varphi$  — потенциал электрода,  $\alpha$  — коэффициент переноса. После простых преобразований можно из (5) получить уравнение для перенапряжения

$$\eta = \text{const.} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i - \frac{RT}{\alpha F} \ln(1 + \delta) - \frac{RT}{\alpha F} \ln(1 - \Theta). \quad (6)$$

Уравнение (6) показывает, что коэффициент наклона зависимости  $\eta$  от  $\log i$ , в общем, не является постоянным, если учесть возможное изменение  $\delta$  и  $\Theta$ . Включение реакции (2) в процесс удаления адсорбированного водорода и рост  $\delta$  с повышением  $\eta$  вызывает уменьшение  $b$ , которое тем значительнее, чем в более узком интервале потенциалов осуществляется переход от рекомбинационного механизма удаления к электрохимическому. Это дает основу для объяснения низких значений  $b$  в случае механически очищенного и активированного никеля при  $\eta > 0,16$  в. При меньших  $\eta$  реализуется рекомбинационное удаление H. При замедленном протекании этой реакции на некоторой части поверхности [2] степень покрытия поверхности должна расти с  $\eta$ , что по уравнению (6) может способствовать повышению  $b$ . Предполагаемая адсорбция OH-радикалов на никеле при низких  $\eta$  [10] тоже может оказать влияние на кинетику выделения водорода.

Существенное изменение состояния поверхности никеля при полировании изменяет соотношение скоростей реакций (2) и

(3). Область параллельного протекания обеих реакций удаления смещена в этом случае, по-видимому, к более низким  $\eta$ , а при  $\eta > 0,2$  в только (2) является ответственной за удаление H. Переход к электрохимическому механизму удаления водорода на прокаленном никелевом электроде происходит, по всей вероятности, в широком интервале изменения  $\eta$ , и поэтому переходная область кривой перенапряжения не имеет наклона, заметно отличающегося от наклона других частей кривой [1—3,5].

Сделанная в настоящей статье попытка объяснить ход кривой перенапряжения изменением механизма удаления адсорбированного водорода подтверждается в измерениях закономерностей спада перенапряжения (рис. 2 и 3). В условиях протекания процесса выделения водорода через реакции (1) и (2) количество адсорбированного на никеле водорода остается постоянным [14], следовательно, емкость, вычисленная по кривой спада, равняется емкости двойного слоя. Это действительно имеет место в случае полированного никеля при  $\eta > 0,2—0,25$  в. При одновременном протекании двух реакций удаления (2) и (3) емкость несколько изменяется с  $\eta$ . И, наконец, в области рекомбинационного удаления адсорбция водорода и емкость электрода значительно зависят от  $\eta$  (рис. 3). Нетрудно убедиться в том, что при постепенном увеличении емкости с понижением  $\eta$  зависимость между  $\eta$  и  $\log t$  может оказаться при достаточно больших  $t$  прямолинейной, но коэффициент наклона  $b'$  меньше коэффициента  $b$ . Следует указать, что значение  $b'$  для механически обработанного или активированного никеля равняется 0,06—0,07 в при  $\eta = 0,1—0,3$  в (рис. 2).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Луковцев П., Левина С., Фрумкин А., ЖФХ, **13**, 916 (1939).
2. Луковцев П., Левина С., ЖФХ, **21**, 593 (1947).
3. Вокрис, J. O'M., Potter, E. C., J. Chem. Phys., **20**, 614 (1952).
4. Амтар, I. A., Awad, S. A., J. Electrochem. Soc., **104**, 686 (1957).
5. Паст В. Э., Иофа З. А., ДАН СССР, **106**, 1051 (1956); ЖФХ, **33**, 1230 (1959).
6. Паст В. Э., Тоомсоо Т., Уч. зап. ТГУ, вып. 95, 98 (1960).
7. Matsuda, A., Ohmori, T., J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ., **10**, 203—215 (1962).
8. Makrides, A. C., Coltharp, M. T., J. Electrochem. Soc., **107**, 472 (1960).
9. Makrides, A. C., J. Electrochem. Soc., **109**, 977 (1962).
10. Weiniger, J. L., Breiter, M. W., J. Electrochem. Soc., **110**, 484 (1963); **111**, 707 (1964).
11. Riisöп, O., Acta Chem. Scand., **17**, 2606 (1963).
12. Жаке П., Электролитическое и химическое полирование, металлургия, 1956.
13. Пальм У., Паст В., Рээбен В., ЖФХ, **35**, 436 (1961); Уч. зап. ТГУ, вып. 127, 3 (1962).
14. Фрумкин А. Н., ЖФХ, **10**, 568 (1937); **31**, 1875 (1957).

Поступила 20. I 1967.

# INFLUENCE OF THE SURFACE PREPARING METHOD OF NICKEL UPON HYDROGEN EVOLUTION IN ALKALINE SOLUTIONS

V. Past, J. Tamm, S. Tungal

## Summary

The influence of different methods for the surface preparation of nickel upon the kinetics of hydrogen evolution in alkaline solutions has been studied. After polishing or anodic activation of the electrode the rate of the electrochemical process at a fixed potential was found to be changed mainly because of the change in the surface activity of nickel. The specific features of the over-voltage curves were explained on the basis of the presumption that the mechanism of the removal of adsorbed hydrogen changes providing the overall rate determining step is the discharge reaction.

# NIKLI PINNA ETTEVALMISTUSE MÕJUST VESINIKU ERALDUMISELE LEELISESES LAHUSES

V. Past, J. Tamm, S. Tungal

## Resümee

Uuriti nikli pinna ettevalmistuse mõju vesiniku katoodse eraldumise kineetikale leeliseses lahuses. Leiti, et elektroodi poleerimine või anoodne aktiveerimine muudab tunduvalt elektroodi protsessi kiirust antud potentsiaalil, mille põhjuseks on eelkõige pinna aktiivsuse muutumine. Ülepinge kõverate tõlgendamisel tehti oletus, et adsorbeerunud vesiniku eemaldumise mehhanism muutub tingimustes, kus kiirust limiteerib neutralisatsiooni staadium.

## О СОСТОЯНИИ ПОВЕРХНОСТИ ОЛОВА В ПРОЦЕССЕ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Ю. Кукк, В. Паст

Лаборатория электрохимии

Измерены перенапряжение катодного выделения водорода и спад перенапряжения после выключения поляризующего тока на олове в растворах 1,0 *N* КОН и 0,5 *N* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Показано, что зависимость перенапряжения от плотности тока подчиняется в широком интервале плотностей тока уравнению Тафеля со значением постоянных:  $a = 1,35$  в,  $b = 0,14-0,15$  в для щелочного и  $a = 1,25$  в,  $b = 0,118$  в для кислого растворов. Установлено, что емкость оловянного катода, вычисленная по кривым спада потенциала, равняется емкости двойного слоя в интервале перенапряжений от 0,6 до 1,15 в. Характер спада потенциала свидетельствует об отсутствии накопления электрохимически активных веществ на поверхности олова при катодной поляризации. Сделано предположение о правдивости механизма замедленного разряда при катодном выделении водорода на олове.

Среди металлов, на которых катодное выделение водорода протекает в значительной мере необратимо, сравнительно мало исследовано олово. Большинство работ [1—8] посвящено изучению поведения оловянного катода в кислых растворах и только немногочисленные сведения [9—11] характеризуют перенапряжение водорода в щелочной среде. Данные перенапряжения у разных авторов сильно расходятся. В одних исследованиях [1, 2] поставлена под сомнение выполнимость уравнения Тафеля для описания процесса выделения водорода на олове, а в других [3, 4, 6, 7] приведены явно заниженные значения перенапряжения в кислотах. Для щелочных растворов получены [9, 10] весьма высокие коэффициенты наклона  $b$  кривой перенапряжения. Лишь Росс и Фиройу [11] сообщают об установлении близкого к теоретическому значения  $b$  в растворах КОН, но непонятной

остается природа относительно высокого тока обмена водородного электрода на олове в указанной работе. В недавно опубликованной статье [8] даны, по-видимому, более надежные результаты измерения перенапряжения водорода в  $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ , свидетельствующие о правдивости уравнения Тафеля в широком интервале плотностей тока.

Механизм реакции выделения водорода на олове остается спорным. Некоторые экспериментальные данные говорят в пользу теории замедленного разряда [8, 11], но выводы других авторов или существенно отличаются [1], или оставляют вопрос о механизме открытым [4, 6]. Метод измерения спада перенапряжения после выключения тока поляризации позволяет в некоторых случаях уточнить механизм процесса, в частности, определить роль реакций удаления атомарного водорода с поверхности в возникновении перенапряжения [12]. Методом спада установлено [5], что изменение потенциала олова в растворе HCl после прекращения внешнего тока происходит даже несколько быстрее, чем соответствует разряду эталонного конденсатора емкостью  $20\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$ .

С точки зрения механизма процесса представляют интерес работы [13—16], в которых обсуждается возможность образования гидридов олова на катодно поляризованном электроде. Известно [16—18], что при электролизе на оловянном катоде может образоваться небольшое количество  $\text{SnH}_4$ . Некоторые авторы [15] полагают, что это соединение может обладать достаточной стабильностью в адсорбированном состоянии. Другие [14], наоборот, считают, что поверхностное соединение типа  $\text{SnH}_4$  должно разлагаться быстро и это объясняет низкий выход по току реакции получения станнана [18]. По мнению Сальцберга и др. [14], явление катодного распыления олова связано с образованием летучего гидрида на поверхности электрода при достаточно высоких плотностях тока. Ими установлено, что катодное распыление имеет место и в растворах кислот, а увеличение концентрации щелочного катиона в растворе резко снижает или совершенно останавливает распыление катода. Эти факты, по утверждению авторов [14], говорят в пользу гидридного механизма распыления и противоречат объяснению Габера и сотрудников [19], согласно которому распыление олова протекает через образование на катоде интерметаллического соединения олова со щелочным металлом.

### Экспериментальная часть

Перенапряжение выделения водорода в кислой и особенно в щелочной среде исключительно чувствительно к присутствию в растворе следов кислорода и других примесей. Поэтому в

настоящей работе, как и в предыдущей [20], было уделено большое внимание на чистоту применяемых растворов.

В этих целях была усовершенствована электролитическая ячейка, изготовленная из химически стойкого стекла. Объем католита в измерительной части ячейки был уменьшен и доведен до  $10 \text{ см}^3$ , а для заполнения всех частей измерительной ячейки потребовалось лишь  $25 \text{ см}^3$  очищенного при катодной поляризации раствора. Применяемый для насыщения раствора водород в целях более полного удаления следов кислорода проходил три печи с платиновым катализатором, нагретым до температуры  $360^\circ \text{C}$ . Анодное пространство ячейки было отделено от катодного двумя закрытыми кранами, во время измерений через эту часть ячейки также пропускали водород. Конструкция ячейки позволяла установление очищенного электрода в катодном пространстве и насыщение всей ячейки водородом до переноса исследуемого раствора из ячейки предварительной очистки. Было обеспечено, чтобы в момент соприкосновения раствора с катодом включался ток поляризации.

Перед каждым опытом внутренние поверхности всех частей ячейки были очищены горячей концентрированной серной кислотой, обмыты дистиллированной водой и, наконец, дважды перегнанной водой.

В качестве исследуемого электрода служило олово высшей чистоты ОВЧ-000, тщательно очищенное с поверхности снятием стружки острым краем стекла или скальпелем. В некоторых измерениях применялся сплавленный Sn электрод.

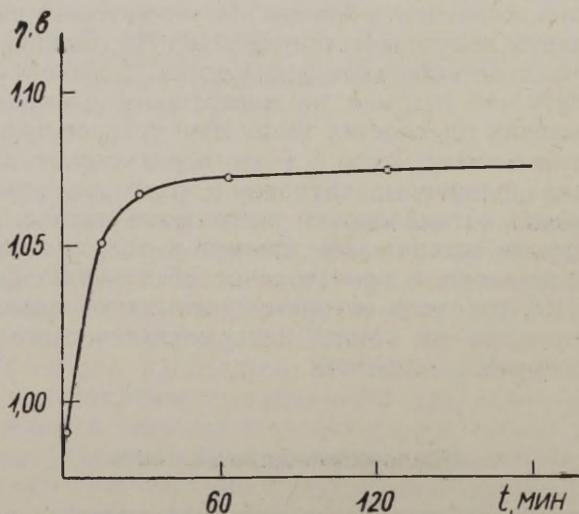


Рис. 1. Ход изменения перенапряжения при предварительной поляризации оловянного катода в щелочном растворе ( $i = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$ ).

Кислый раствор получали разбавлением дважды перегнанной  $H_2SO_4$  с бидистиллированной водой. Растворы щелочи готовили из «ч.д.а.» едкого кали чехословацкого производства или из концентрированного раствора едкого кали, специально выпущенного для некоторых отраслей промышленности. Все растворы подвергались длительной (20—30 часов) катодной очистке на оловянном электроде.

Предварительная поляризация исследуемого катода производилась или только при высокой плотности тока  $i \sim 10^{-2} A/cm^2$  (а), или кратковременно при высокой  $i$  с последующей длительной поляризацией при плотности тока  $10^{-3} A/cm^2$  (б). Типичное изменение перенапряжения в ходе предварительной поляризации в 1 N КОН изображено на рисунке 1.

После установления стабильного потенциала были измерены значения перенапряжения при разных плотностях тока, начиная с  $i$  предварительной поляризации в сторону повышения  $\eta$ , а затем в обратном направлении до минимального тока. Расхождение в значениях  $\eta$ , соответствующих постоянной плотности тока, не превышало 5 мв.

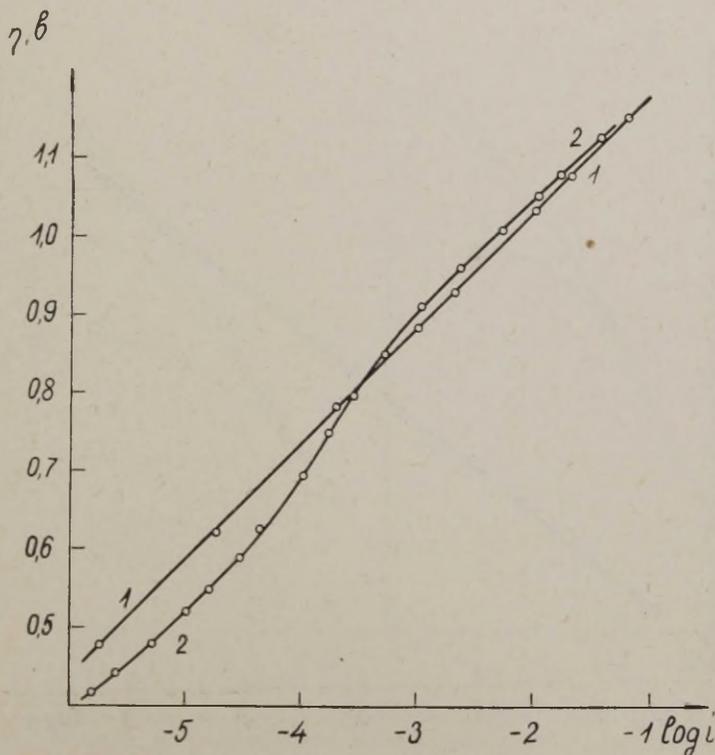


Рис. 2. Кривые перенапряжения выделения водорода на олове в 1 N растворе КОН при разных условиях предварительной поляризации.

На рисунке 2 приведены кривые перенапряжения для щелочной среды на олове, поляризованном предварительно при условиях  $b$  (кривая 1) и  $a$  (кривая 2). В первом случае зависимость  $\eta$  от  $\log i$  подчиняется уравнению Тафеля со значениями постоянных  $a$  1,35 в и  $b$  0,15 в при всех измеренных токах от  $10^{-6}$  до  $10^{-1}$  А/см<sup>2</sup> (при температуре опыта 20° С), а вторая кривая имеет прямолинейный участок лишь в области высоких перенапряжений (значения соответствующих постоянных  $a = 1,34$  в и  $b = 0,14$  в). Такой же характер зависимости перенапряжения от плотности тока сохраняется после снятия кривых спада потенциала. В конце опыта измерялся стационарный потенциал электрода, который в 1 N КОН равнялся  $-0,19$  в по отношению к потенциалу равновесного водородного электрода в том же растворе.

В растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> измерялось перенапряжение водорода на сплавленной поверхности олова. Зависимость  $\eta$  от  $\log i$  соответствует уравнению Тафеля в широком интервале плотностей тока от  $10^{-6}$  до 0,15 А/см<sup>2</sup> (рис. 3). Значения постоянных  $a$  и  $b$  равняются 1,25 в и 0,118 в соответственно.

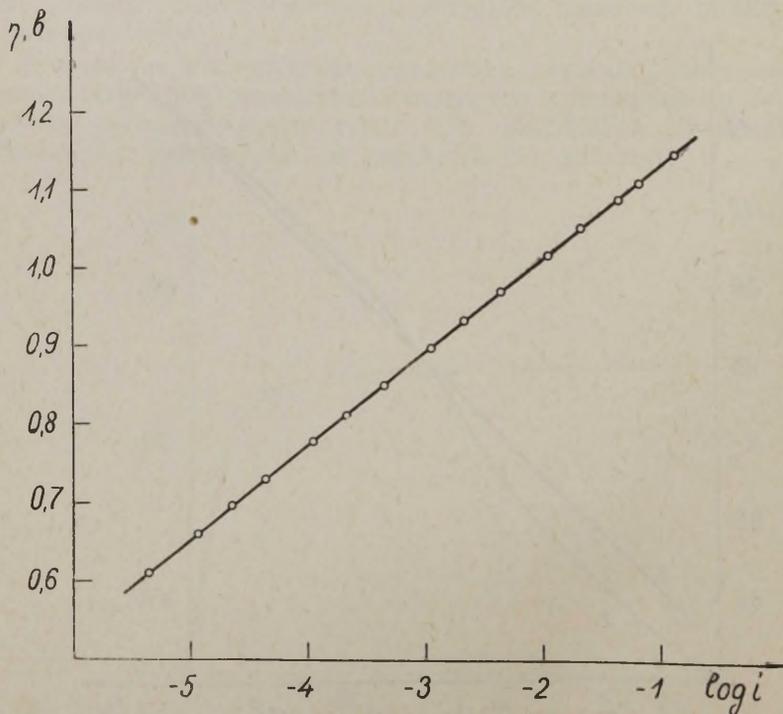


Рис. 3. Кривая перенапряжения выделения водорода на сплавленном олове в 0,5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Осциллографическая установка и методика, применяемая для измерения спада перенапряжения после прекращения поляризации, описаны ранее [21].

При вычислении емкости электрода исходят из известного дифференциального уравнения кривой спада потенциала после выключения поляризующего тока [12]:

$$C \frac{d\varphi_t}{dt} + i_t = 0, \quad (1)$$

где  $C$  — емкость электрода,  $i_t$  — ток саморазряда,  $\varphi_t$  — изменяющийся во времени  $t$  потенциал электрода. Предполагая, что зависимость между  $i_t$  и  $\varphi_t$  соответствует уравнению Тафеля, получаем интегральное выражение для емкости электрода в следующем виде:

$$C = \frac{2,3i(t_2 - t_1)}{b'} \cdot \frac{1}{10^{\Delta\varphi_2/b'} - 10^{\Delta\varphi_1/b'}} \quad (2)$$

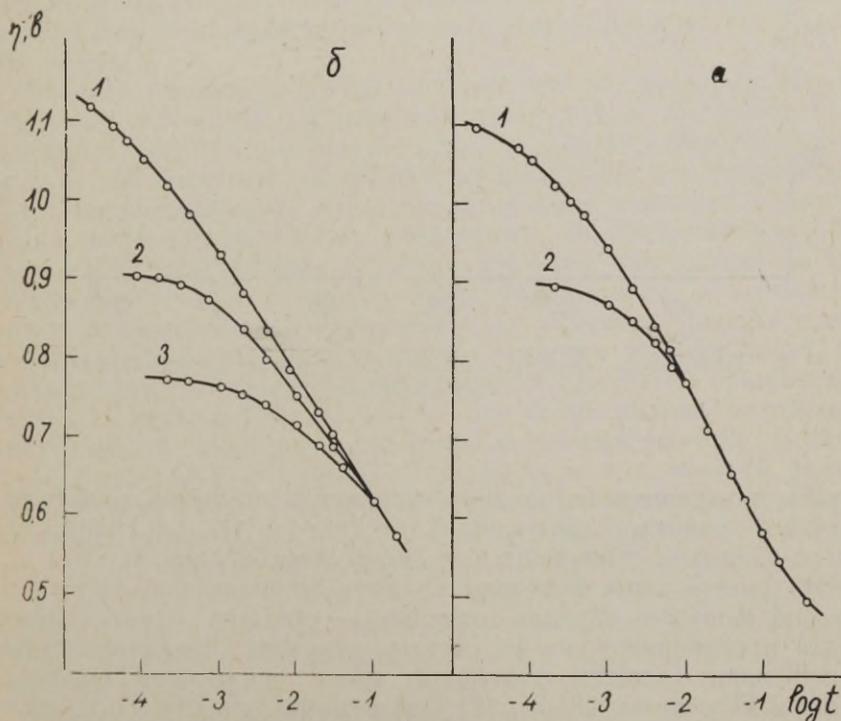


Рис. 4. Кривые спада ( $t$  в секундах) перенапряжения на олове в растворе КОН для условий предварительной поляризации  $a$  и  $б$ , при разных плотностях поляризующего тока.

$a$ : 1 —  $i = 3,46 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ , 2 —  $i = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ .

$б$ : 1 —  $i = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ , 2 —  $i = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ , 3 —  $i = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ .

где  $\Delta\varphi_1$  и  $\Delta\varphi_2$  — значения спада потенциала по истечении времени  $t_1$  и  $t_2$  после выключения поляризующего тока,  $b'$  — коэффициент в уравнении зависимости  $i_t$  от  $\varphi_t$ . Значение  $b'$  определяется из полулогарифмических кривых спада  $\varphi_t$ ,  $\log t$ .

На рисунке 4 приведены некоторые полулогарифмические кривые спада перенапряжения на олове в растворе КОН. По

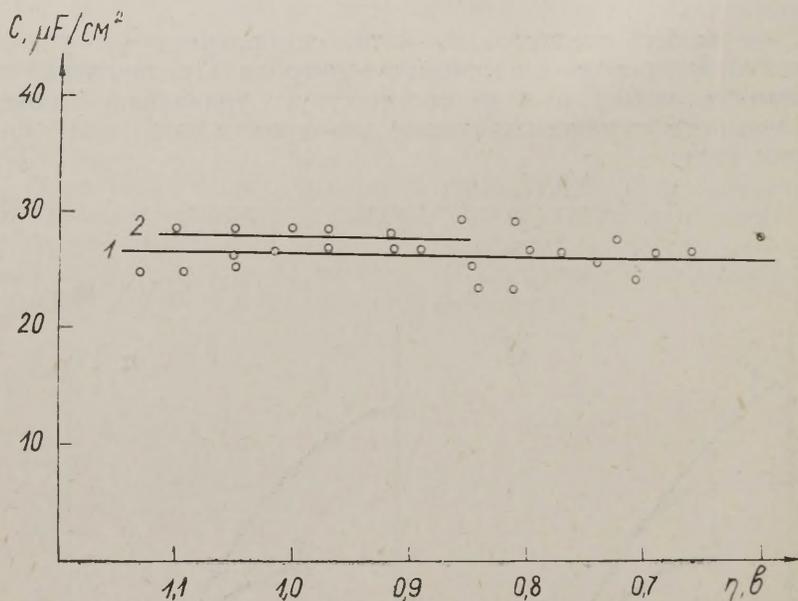


Рис. 5. Зависимость емкости оловянного катода от перенапряжения в 1 N КОН.

нашим измерениям на олове,  $b'$  равняется обычному коэффициенту  $b$  в уравнении зависимости  $\eta$  от  $\log i$ , и кривые спада, снятые с разных  $i$ , совпадают при достаточно больших  $t$ .

На рис. 5 даны величины емкости Sn-электрода, вычисленные по формуле (2) для отдельных участков осциллограмм спада перенапряжения. В разных условиях предварительной поляризации емкость электрода имеет одинаковое значение, равное, в среднем,  $28 \mu F/cm^2$ . Постоянство емкости  $C$  сохраняется в широком интервале потенциалов, соответствующем области линейной зависимости  $\eta$  от  $\log i$ . В условиях предварительной поляризации а значения  $C$  при  $\eta < 0,85$  в понижаются, что вызвано нарушением нормального хода кривой перенапряжения 2 на рис. 2 при  $\eta = 0,85-0,9$  в.

## Обсуждение результатов

Полученные в настоящей работе результаты о перенапряжении водорода и состоянии поверхности олова в кислом и щелочном растворах находятся в согласии с выводами теории замедленного разряда. Полное соответствие между формами полулוגарифмических кривых спада и кривых перенапряжения, а также низкие и постоянные значения емкости олова, вычисленные по кривым спада потенциала для широкого интервала перенапряжений, показывают, что изменение потенциала после прерывания внешнего тока обусловлено разрядом ионов двойного электрического слоя. Метод измерения спада перенапряжения свидетельствует о практическом отсутствии электрохимически активных веществ (адсорбированного водорода, гидридов, интерметаллического соединения) на поверхности олова в широком интервале плотностей поляризующего тока от  $10^{-5}$  до  $1,5 \cdot 10^{-1}$  А/см<sup>2</sup>. Определению данным методом подлежат те вещества, которые способны ионизироваться при исследованных потенциалах и поверхностная концентрация которых не слишком низка.

Емкость оловянного катода в щелочном растворе равняется, в среднем,  $28 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Длительная поляризация электрода при высоких плотностях тока не вызывает повышения емкости олова (рис. 5). Поэтому нет оснований предполагать, что отклонение кривой перенапряжения 2 на рис. 2 является следствием разложения интерметаллического соединения, образовавшегося при длительной поляризации. Следует отметить, что кривые перенапряжения на рис. 2 соответствуют, по-видимому, поверхности олова, неполностью освобожденной от окислов. Присутствием окислов часто объясняют высокие значения коэффициента  $b$ , определенные для некоторых металлов в тщательно очищенных растворах щелочи [23]. Возможно, что более полное восстановление окислов происходит при высоких плотностях тока. Вследствие этого немного уменьшается значение  $b$  в области высоких  $i$ , но осложняется зависимость  $\eta$  от  $\log i$  при более низких  $i$ . Заслуживает внимания факт, что кривые спада и в последнем случае следуют форме кривой перенапряжения.

Характерно, что кривая перенапряжения исследуемого электрода в кислом растворе имеет коэффициент наклона  $b$ , равный 0,118 в. Величины перенапряжения хорошо согласуются с данными в работе [8].

Сравнивая полученную величину емкости олова  $28 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  со значением емкости двойного слоя ртутного катода, можно заключить, что коэффициент шероховатости исследуемой поверхности равен 1,5. Емкость оловянного катода в кислом растворе меньше, что преимущественно связано с меньшей шероховатостью сплавленной поверхности олова.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hickling, A., Salt, F. W., Trans. Farad. Soc., **38**, 474 (1942).
2. Boskris, J. O'M., Ignatowicz, S., Trans. Farad. Soc., **44**, 519 (1948).
3. Печерская А. Г., Стендер В. В., ЖФХ, **24**, 856 (1950); ЖПХ, **19**, 1303 (1946).
4. Лошкарев М. А., Озеров А. М., ЖПХ, **24**, 597 (1951).
5. Бакуменко Т. Т., Полторак О. М., Кобозев Н. И., Сб. тр. Укр. н.-и. ин-та полиграф. пром-сти, **4**, 135 (1956).
6. Ammar, I. A., Sabry, H., J. Phys. Chem., **62**, 801 (1958).
7. Piontelli, P., Bicelli, L. P., Atti. Accad. nazion. Lincei, R. C. Cl. Sci. fis. mat. nat., **27**, 162 (1959).
8. Quintin, M., Hagymas, G., J. chim. phys. et phys.-chem. biol., **61**, 541 (1964).
9. Schmid, G., Stoll, E. K., Z. Elektrochem., **47**, 360 (1941).
10. Жолудев М. Д., Стендер В. В., ЖПХ, **31**, 719 (1958); Укр. хим. ж., **23**, 322 (1957).
11. Ross, T. K., Firoiu, C., Electrochim. Acta, **8**, 877 (1963).
12. Frumkin, A., Acta Physicochim. URSS, **18**, 23 (1943).
13. Сабина Л. Е., Полонская Л. А., ЖФХ, **6**, 107 (1935).
14. Salzberg, H. W., Mies, F., J. Electrochem. Soc., **105**, 64 (1958).
15. Shah, S. N., Davies, D. E., First International Congress on Metallic Corrosion, London, Butterworth, 1962, p. 232.
16. Андрейчикова В. Я., Полукаров М. Н., Уч. зап. Пермск. ун-та, **25**, 3 (1963).
17. Hurd, D., Chemistry of the Hydrides, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1952.
18. Paneth, F., Rabinowitsch, E., Ber., **57B**, 1877 (1924).
19. Haber, F., Trans. Am. Electrochem. Soc., **2**, 189 (1902); Haber, F., Sack, M., Z. Elektrochem., **8**, 245 (1902).
20. Кук Ю. А., Пальм У. В., Паст В. Э., Изв. вузов. Химия и хим. технол., **7**, вып. 4, 583 (1964).
21. Пальм У. В., Паст В. Э., Реэбен В. А., ЖФХ, **35**, 436 (1961); Уч. зап. Тартуск. гос. ун-та, вып. 127, 3 (1962).
22. Пальм У. В., Паст В. Э., ДАН СССР, **146**, 1374 (1962); Электрохимия, **1**, 602 (1965).
23. Иофа З. А., Браун З. П., Научн. докл. вузов, Химия и хим. технол., вып. 2, 273 (1959).

Поступила 7. I 1967.

## ON THE STATE OF THE SURFACE OF TIN IN THE CATHODIC HYDROGEN EVOLUTION PROCESS

J. Kuk, V. Past

### Summary

The state of the surface of the tin cathode has been investigated in sulphuric acid and potassium hydroxide solutions by the polarization curve and the overvoltage decay curve methods. The hydrogen overvoltage values obtained are in agreement with Tafel's equation in a wide region of the current densities. The

capacity of the tin cathode calculated by the potential decay curves equals that of the double layer. The cathodic polarization is found not to be involved in the accumulation of electrochemically active intermediates or the tin-alkali compound on the surface of tin. The results give some support to the slow discharge mechanism of the hydrogen evolution reaction on tin.

## TINA PINNA OLEKUST VESINIKU KATOODSE ERALDUMISE PROTSESSIS

J. Kukk, V. Past

Resümee

Töös uuriti polarisatsiooniliste mõõtmiste ja potentsiaali languse kõverate abil tinakatoodi pinna olekut 0,5 N väävelhappe ja 1,0 N kaaliumhüdrosiidi lahustes.

Tehti kindlaks, et vesiniku ülepinge väärtused allusid laias voolutiheduse vahemikus Tafeli võrrandile. Happelises lahuses oli  $a = 1,25$  V ja  $b = 0,118$  V ning kaaliumhüdrosiidi lahustes oli  $a = 1,35$  V ja  $b = 0,14-0,15$  V.

Tinaelektroodi ülepinge languse kõveratest arvutatud mahtuvus osutus võrdseks tina elektrilise kaksikkihi mahtuvusega. Potentsiaali languse iseloomu uurimine tõestas, et tinakatoodi pinnale ei kogune elektrokeemiliselt aktiivseid aineid ega moodustu tina ja leelismetalli sulamit. Võib arvata, et tinakatoodil eraldub katoodne vesinik vesinikioonide aeglase neutralisatsiooni mehhanismile vastavalt.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕМКОСТИ ЖЕЛЕЗНОГО КАТОДА ПО ИЗМЕРЕНИЮ КРИВЫХ СПАДА ПОТЕНЦИАЛА

А. Алумаа, А. Кооритс, В. Паст

Кафедра неорганической химии

Методом измерения кривых спада потенциала после выключения тока определена емкость технически чистого железа в разных растворах при катодных потенциалах. Показано, что на поверхности катода в растворе  $H_2SO_4$  имеется малое количество адсорбированного водорода. В присутствии  $KI$  адсорбции водорода на железе не наблюдается данным методом, а емкость двойного слоя несколько уменьшается за счет образования поверхностного соединения. Емкость железа в щелочном растворе значительно выше, чем в кислом, что можно объяснить более высокой адсорбцией электрохимически активного водорода в 0,1  $N$  и особенно в 1 и 5  $N$  КОН. Зависимость емкости от потенциала является следствием особенностей механизма выделения водорода на железе в щелочи.

Широкое применение железа в практике заставляет уделять большое внимание изучению электрохимических свойств железного электрода. Поведение металла при электродных процессах в значительной мере определяется его емкостью, характеризующей не только строение двойного электрического слоя, но и состояние поверхности электрода вообще.

Среди методов определения емкости железа следует, в первую очередь, отметить измерение дифференциальной емкости с помощью моста переменного тока и метод измерения кривых спада потенциала после размыкания внешнего тока поляризации. Определение емкости по первому методу производилось главным образом при низких катодных и при анодных (в щелочной среде) потенциалах. Только в работе [1] исследовано поведение железного электрода в более широкой области катодных потенциалов при помощи импедансного моста. Измерение спада потенциала после выключения тока [2, 3] характеризует состояние поверхности железа в условиях протекания электро-

химической реакции выделения водорода и, тем самым, позволяет уточнить некоторые вопросы механизма реакции.

Электрохимические свойства железа значительно зависят от примесей в металле [4, 5]. Большинство емкостных измерений проведено на особочистых сортах железа [1—3]. Целью настоящей работы является определение закономерностей спада потенциала и емкости технически чистого железа (армко) в разных растворах.

### Экспериментальная часть

Измерения производились в растворах  $1 N H_2SO_4$  и  $0,1 N — 5 N KOH$ , содержащих  $0,1 N KI$  и не содержащих добавки. При подготовке и проведении опытов применялась обычная методика электрохимических исследований. Осциллографическая установка регистрации спада потенциала и способы вычисления емкости были описаны ранее [6].

Исследуемым электродом служила пластинка из технического чистого железа с рабочей поверхностью  $1—1,5 \text{ см}^2$ . Электроды очищались перед опытом механически стеклянным порошком, обезжиривались в этиловом спирте и эфире, и поляризовались при плотностях катодного тока  $0,002—0,006 \text{ A/см}^2$  в течение  $3—4 \text{ ч}$ .

Полулогарифмические кривые спада потенциала и вычисленные по кривым величины емкости железа в  $1 N H_2SO_4$  приведены на рис. 1 и 2. Значение емкости двойного слоя исследуемого электрода близко к  $60 \text{ мкF/см}^2$ . Уменьшение катодного потенциала сопровождается небольшим ростом емкости по кривой спада, составляющим  $25—30 \text{ мкF/см}^2$  для интервала потенциалов  $0,45—0,25 \text{ в}$  (все значения потенциалов выражены по отношению к водородному электроду в том же растворе). Зависимость потенциала  $\varphi$  от логарифма времени  $t$ , прошедшего с момента выключения тока, является при этих потенциалах прямолинейной, но коэффициент наклона  $b'$  несколько меньше коэффициента наклона полулогарифмической кривой поляризации. Полученные данные свидетельствуют об участии лишь небольшого количества адсорбированного водорода в процессе спада. Аналогичный вывод сделан раньше для спектральночистого железа в кислом растворе [2, 3]. В области низких катодных потенциалов наблюдается резкое повышение емкости электрода и искривление прямолинейных участков кривых спада на рис. 1. Это явление объясняется электрохимическим растворением железа, обуславливающим появление значительных псевдоемкостей. Различным значениям плотностей поляризующего тока соответствует разное исходное состояние поверхности, поэтому имеет место явление пересечения кривых спада (рис. 1).

Существенно влияет на состояние поверхности железа добавка  $KI$  в кислом растворе. Другими измерениями показано

[7—10], что в присутствии  $I^-$  на железе образуются хемосорбированные поверхностные соединения и значительно уменьшается энергия адсорбции водорода. Это нашло подтверждение в настоящем исследовании. Присутствие  $0,01 N KI$  вызывает повышение перенапряжения, в среднем, на  $0,15$  в. ф,  $\log t$  — прямые не пересекаются и имеют наклон, точно соответствующий наклону поляризационных кривых  $b = 0,105$  в. Величина емкости  $C$  уменьшается, примерно, на  $20 \mu F/cm^2$  по сравнению с ем-

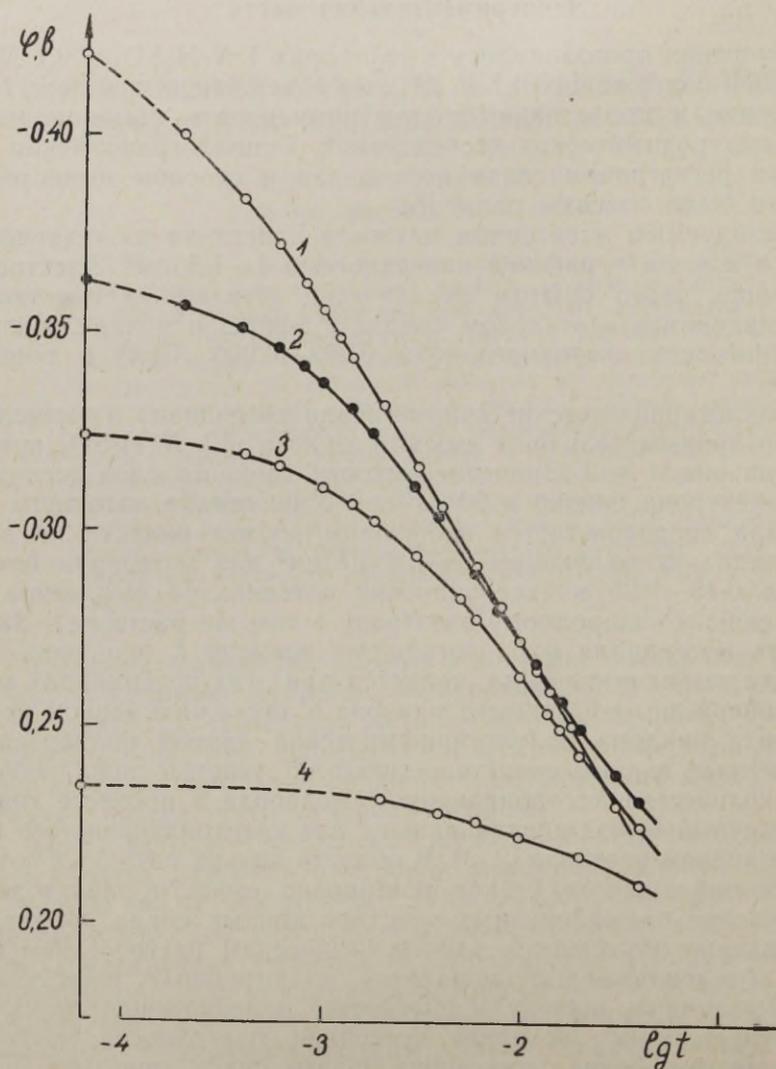


Рис. 1. Полулогарифмические кривые спада потенциала в  $1 N H_2SO_4$  для разных начальных плотностей тока: 1 — 10; 2 — 2,5; 3 — 1,0; 4 — 0,1  $mA/cm^2$ .

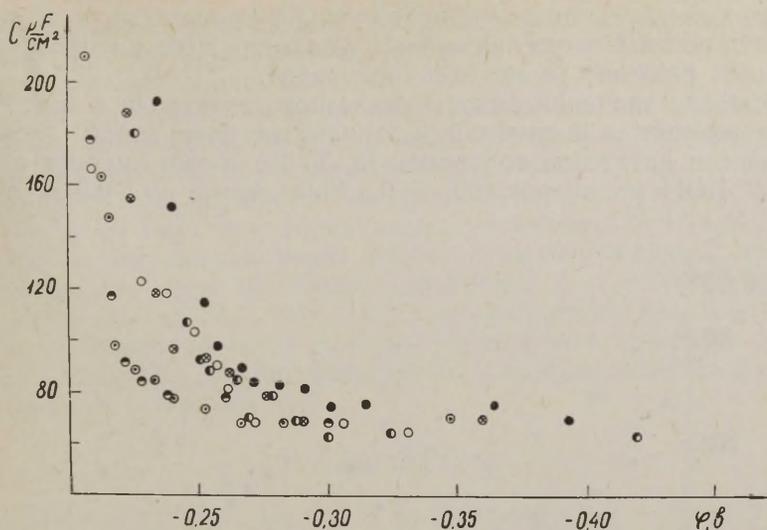


Рис. 2. Емкость железного электрода в 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (разные обозначения соответствуют разным начальным плотностям тока).

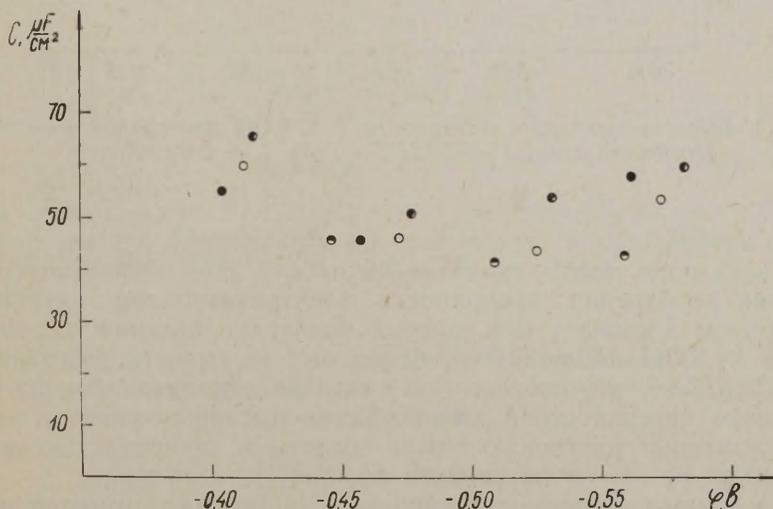


Рис. 3. Емкость железного электрода в растворе 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 N KI.

костью в чистом растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а  $C, \varphi$  — кривая имеет пологий минимум при  $\varphi = -0,5$  в (рис. 3). Аналогичный минимум в растворе HCl наблюдался раньше другими исследователями [11] и истолковывался как потенциал нулевого заряда. Харак-

терно, что полученные в присутствии KI кривые спада не показывают роста  $C$  с увеличением  $t$ , указывающего на протекание анодных реакций (ионизации водорода).

Высокие значения емкости железного электрода в щелочной среде говорят о значительном заполнении поверхности электрохимически активным водородом [2, 3]. Величина емкости в 1  $N$  и 5  $N$  КОН равняется 400—550  $\mu F/cm^2$  при  $\varphi = -0,3$  в, а ем-

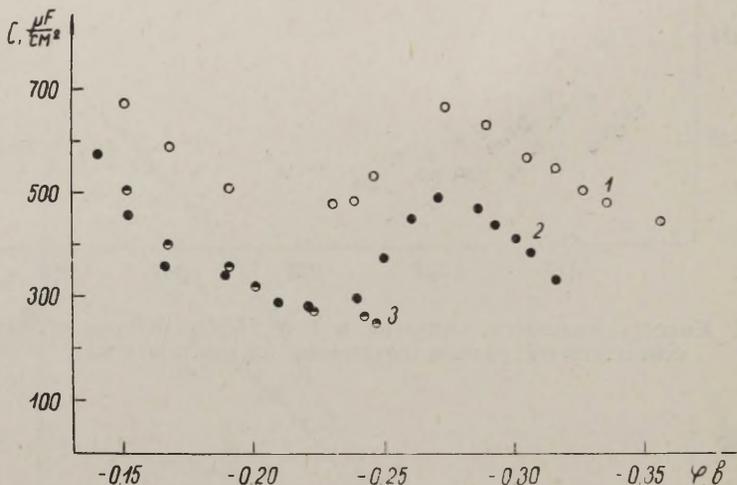


Рис. 4. Емкость железного электрода в 1  $N$  КОН при разных начальных плотностях тока: 1 — 26,5; 2 — 8,8; 3 — 2,65  $mA/cm^2$ .

кость двойного слоя, измеренная на отравленном ртутью железном электроде, имеет значение 40  $\mu F/cm^2$ . Это показывает, что степень заполнения поверхности электрохимически активным водородом достигает при данных условиях значения 0,2—0,25. В 0,1  $N$  КОН наблюдаются более низкие емкости, доходящие до 300  $\mu F/cm^2$ , что соответствует степени заполнения около 0,1. Различие поверхностной концентрации адсорбированного водорода в разных растворах можно объяснить зависимостью энергии связи Fe—H от активности ионов  $OH^-$  в растворе.

На кривых зависимости емкости от потенциала имеется максимум при  $\varphi = -0,27$ — $-0,30$  в (рис. 4). Потенциал максимума, по-видимому, существенно не зависит от концентрации раствора. Аналогичный максимум обнаружен раньше для спектрально-чистого электрода в 1  $N$  щелочи в переменноточных измерениях [1] и при исследовании спада потенциала [2, 3] и объяснен участием электрохимической десорбции в процессе удаления адсорбированного водорода [3]. На технически чистом железе по-

тенциал максимума сдвинут в сторону менее отрицательных потенциалов, но качественного различия, зависящего от чистоты железа, не наблюдается.

Железо в щелочном растворе весьма чувствительно к процессам деполяризации и окисления поверхности, протекающим при участии следов кислорода или  $\text{OH}^-$ -ионов в растворе. Под влиянием этих процессов нарушается прямолинейная зависимость  $\varphi$  от  $\log i$  при более низких катодных потенциалах чем  $-0,27$  в; они, по-видимому, влияют и на понижение  $C$  при этих потенциалах (рис. 4). Новое повышение  $C$  при более положительных потенциалах чем  $-0,2$  в обусловлено, по нашему мнению, влиянием анодной реакции растворения железа и образования  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  при приближении к стационарному потенциалу железного электрода [12].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Батраков В. В., Иофа З. А., Электрохимия, **1**, 123 (1965).
2. Паст В. Э., Иофа З. А., ДАН СССР, **106**, 1050 (1956); ЖФХ, **33**, 1230 (1959).
3. Соболев В. В., Иофа З. А., ДАН СССР, **138**, 1151 (1961).
4. Voskris, J. O'M., Drazic, D., Electrochim. Acta, **7**, 293 (1962).
5. Ковба Л. Д., Багоцкая И. А., ЖФХ, **38**, 217 (1964).
6. Лоог П. К., Пальм У. В., Паст В. Э., Рээбен В. А., Передовой научно-техн. и произв. опыт. 1964, № 18—64—1039/33.
7. Иофа З. А., Медведева Л. А., ДАН СССР, **69**, 213 (1949).
8. Лосев В. В., ДАН СССР, **88**, 499 (1953).
9. Багоцкая И. А., ЖФХ, **36**, 2667 (1962).
10. Voskris, J. O'M., Breen, J., Nanis, L., J. Electrochem. Soc. **112**, 1025 (1965).
11. Lorenz, W. J., Yamaoka, H., Fischer, H., Z. Elektrochem., **67**, 932 (1963).
12. Розенцвейг С. А., Кабанов Б. Н., ЖФХ, **22**, 511, 1214 (1948).

Поступила 21. I 1967.

## DETERMINATION OF CAPACITY OF IRON ELECTRODE FROM THE MEASUREMENTS OF POTENTIAL DECAY CURVES

A. Alumaа, A. Koorits, V. Past

### Summary

The capacity of Armko iron at the cathodic potentials in different solutions has been determined by the potential decay curves after switching off of the current. This shows that only a small amount of adsorbed hydrogen is found on the surface of iron in sulphuric acid solution. The presence of KI causes the diminishing of hydrogen adsorption whereas the double layer

capacity decreases because of the formation of a chemisorbed compound on the surface of iron. Considerably higher capacities of iron in alkaline solutions are due to the increase in the concentration of electrochemically active hydrogen on the surface. The dependence of the capacity on the potential is conditioned by the mechanism of hydrogen evolution reaction on iron in alkaline solutions.

## RAUDKATOODI MAHTUVUSE MÄÄRAMINE POTENTIAALI LANGUSE KÖVERATE MÖÖTMISTEST

A. Alumaa, A. Koorits, V. Past

### Resümee

Voolu väljalülitamisele järgneva potentsiaalilanguse põhjal määrati tehniliselt puhta raua mahtuvus katoopotentsiaalidel mitmesugustes lahustes. Näidati, et väävelhappe lahustes on raua pinnal vähe adsorbeerunud vesinikku. KI juuresolekul langes vesiniku adsorptsioon nullini, kuid ka kaksikkihi mahtuvus raual vähenes pindühendi kile tekkimise tõttu. Leeliselistes lahustes on raudkatoodi mahtuvus tunduvalt kõrgem, mida seletab elektrokeemiliselt aktiivse vesiniku pindkontsentratsiooni kasv. Mahtuvuse sõltuvust potentsiaalist põhjendatakse vesiniku eraldumise reaktsiooni mehhanismiga raual leeliselises keskkonnas.

## К ИЗУЧЕНИЮ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО СЛОЯ НА ТВЕРДОМ ВИСМУТЕ

У. Пальм, В. Паст, Р. Пуллеритс  
Лаборатория электрохимии

Описана методика получения твердого каплевидного висмутового электрода с зеркальной поверхностью. Измерена дифференциальная емкость висмута в растворах  $K_2SO_4$ ,  $KCl$  и  $[N(CH_3)_4]_2SO_4$ . Для точки нулевого заряда висмута получено значение  $-0,40$  в. Установлено, что дисперсия емкости с частотой не превышает 2% при изменении частоты от 200 до 3000 гц.

При отсутствии на поверхности электрода адсорбированных водорода или кислорода метод измерения дифференциальной емкости дает возможность изучать структуру двойного электрического слоя и определять точку нулевого заряда исследуемого металла [1]. Надежные результаты при определении зависимости дифференциальной емкости  $C$  от потенциала электрода  $\varphi$  переменноточными методами получаются для гладкой поверхности жидких металлов [2, 3]. В силу целого ряда обстоятельств строение двойного слоя на твердых электродах изучено гораздо меньше. Главными затруднениями при этом являются высокая чувствительность твердой поверхности к примесям и неопределенность величины и сложности структуры поверхности твердых поликристаллических электродов. Серьезным следствием действия специфических свойств твердых металлов является существование дисперсии емкости с частотой [4]. В некоторой степени затруднения могут быть преодолены применением монокристаллов в качестве электродов [5, 6] или проведением измерений на сплавленных электродах [7].

Нами разработана методика получения твердого каплевидного висмутового электрода с совершенно гладкой поверхностью и достигнуто практическое отсутствие дисперсии емкости с частотой. Методом измерения дифференциальной емкости по мини-

муму  $C$ ,  $\varphi$ -кривой нами определена точка нулевого заряда  $-0,40$  в (против потенциала нормального водородного электрода) [8]. Показано, что твердый каплевидный висмутовый электрод служит подходящим объектом для изучения закономерностей адсорбции поверхностно-активных веществ, а также иссле-

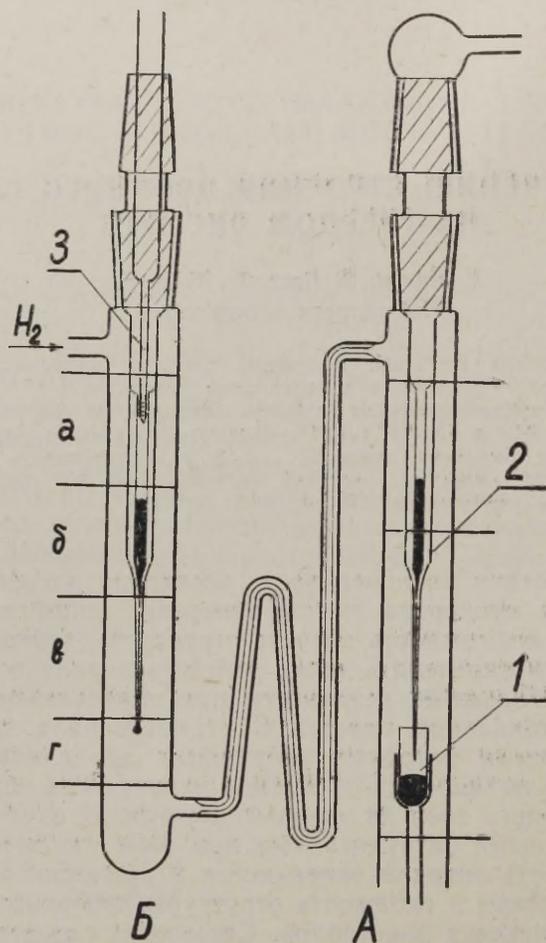


Рис. 1. Прибор для получения твердой висмутовой капли.

дования специфики строения двойного слоя на твердой поверхности вообще [9]. Поэтому в настоящей работе приводится более детальное описание методики приготовления твердых каплевидных электродов.

Прибор, применяемый при получении твердой висмутовой капли с зеркальной поверхностью, изображен схематически на

рис. 1. В приспособлении *A* расплавленный *Bi* всасывается из микропробирки *1* в тщательно очищенный сухой стеклянный капилляр *2*, имеющий в верхней части цилиндрическое расширение. Для избежания разрушения капилляра под действием расширяющегося твердеющего *Bi* цилиндрическая часть капилляра нагревается до температуры, превышающей на несколько градусов температуру плавления *Bi*. После затвердевания висмута в узком капилляре дают металлу в цилиндрической части застыть зонально снизу вверх. После удаления кончика капилляра электрододержатель с висмутом вставляется в приспособление *B*, предусмотренное для приготовления висмутовой капли.

Сначала в течение нескольких часов через установку пропускают очищенный сухой водород для полного удаления следов влаги и кислорода воздуха. Затем включением зон *a* и *b* электронагрева цилиндрическая часть капиллярной трубки нагревается до  $250^{\circ}\text{C}$  и закрывается поршнем *3*, на который надета тонкая фторопластовая трубка. Включаются зоны *b*, *в* и *г* электронагрева и расплавляют *Bi* в электрододержателе. Расплавленный *Bi* выдавливается из капилляра с помощью микровинта до образования капли желаемого размера. После этого выключаются все зоны электронагрева и поршень ввинчивается вниз для сохранения постоянного давления над твердеющим висмутом. Для получения висмутового электрода шарообразной формы с совершенно гладкой поверхностью включением зоны *г* каплю еще раз расплавляют. Вторичное затвердевание дает шаровидную каплю с зеркальной твердой поверхностью. Затем *Bi* в верхней цилиндрической части трубки расплавляется и вводится тонкая медная проволока для электрического контакта.

Величина поверхности каплевидных электродов, близких по форме к шарообразным, вычислялась из веса капли. За счет отклонения от идеальной шарообразной формы к полученному значению добавили 5%. Величины поверхности электродов находились в пределах от 0,05 до 0,15  $\text{см}^2$ .

Большое внимание было уделено чистоте применяемых реактивов. Электроды готовились только из висмута высшей степени чистоты В-000 (содержание примесей меньше  $5 \cdot 10^{-4}\%$ ). Растворы  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{KCl}$  получали из особочистых солей, прокаленных при  $600^{\circ}\text{C}$  для удаления следов органических веществ. 0,1 N раствор  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{SO}_4$  получали из многократно перекристаллизованной  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{I}$  под действием свежеприготовленной окиси серебра. Раствор  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$  подвергался длительной катодной поляризации на серебряном электроде, а затем нейтрализовался раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Оказывается, что емкость каплевидного висмутового электрода в растворе, приготовленном по описанной методике, уменьшается во времени. Рис. 2 показывает, что вблизи потенциала нулевого заряда значения *C* уменьшаются при данном  $\phi$  в тече-

ние 30 минут на 2—3  $\mu F/cm^2$ . По-видимому, описанная методика очистки недостаточна для полного освобождения раствора  $[N(CH_3)_4]_2SO_4$  от примесей. Поэтому исследуемые растворы очищались дополнительно активированным углем, обработанным в

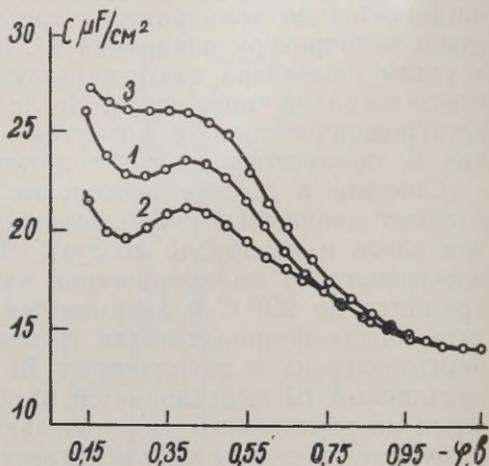


Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости в 0,1 N растворе  $[N(CH_3)_4]_2SO_4$ . 1 — раствор очищен обычным способом, 2 — тот же раствор через 30 минут, 3 — раствор дополнительно очищен активированным углем.

течение многих суток растворами HCl и HF и промытым тщательно бидистиллятом. Как видно из рис. 2, после такой очистки раствора измеряемые значения  $C$  практически не изменяются во времени.

Измерение дифференциальной емкости производилось с помощью обычной схемы импедансного моста [10]. Мост питался

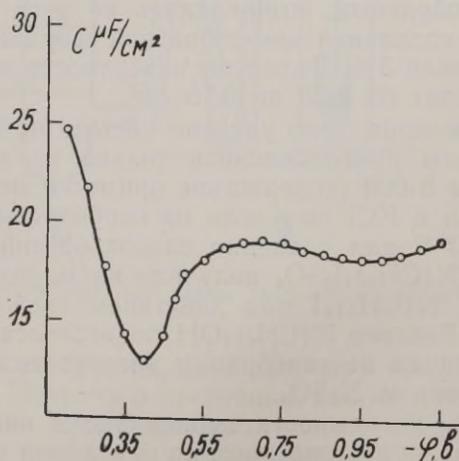


Рис. 3. Кривая дифференциальной емкости в 0,01 N растворе  $K_2SO_4$ .

током с частотой 1000 гц, в некоторых опытах применялись и частоты 200 и 3000 гц. Температура измерений была 23° С.

Кривые зависимости  $C$  от  $\varphi$  (потенциалы отнесены к нормальному потенциалу водородного электрода), полученные на твердой висмутовой капле, по форме близки к кривым, снятым на жидких каплях ртути [2]. Кривая дифференциальной емкости  $V_i$ , представленная на рис. 3, имеет в 0,01  $N$  растворе  $K_2SO_4$  минимум при потенциале  $-0,40$  в со значением емкости  $13 \mu F/cm^2$ , отвечающей точке нулевого заряда висмута. В обла-

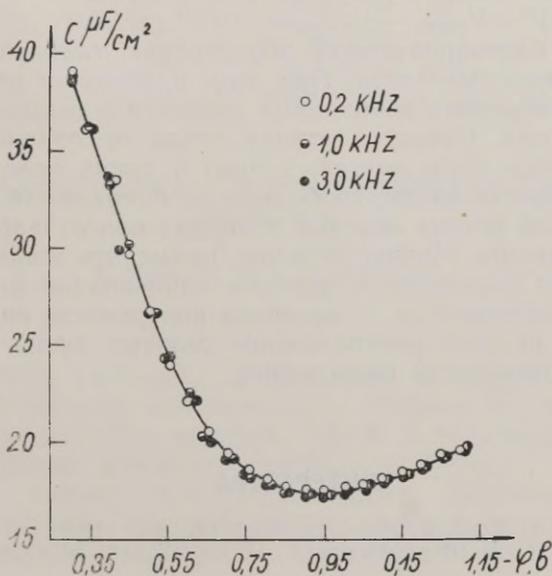


Рис. 4. Кривые дифференциальной емкости в 1,0  $N$  растворе  $KCl$  при разных частотах.

сти катодных потенциалов емкость  $V_i$  составляет 18—19  $\mu F/cm^2$ . При этом, как показывает рис. 4, форма  $C$ ,  $\varphi$ -кривой и значения  $C$  очень мало зависят от частоты переменного тока. В 1,0  $N$  растворе  $KCl$  изменение частоты от 200 до 300 гц сопровождается дисперсией емкости, не превышающей 2%.

Форма  $C$ ,  $\varphi$ -кривой, двойнослойные значения емкости и очень небольшая дисперсия емкости с частотой свидетельствуют о том, что поверхность изучаемых каплевидных электродов является совершенно гладкой и свободной от источников псевдо-емкости. Отсутствие электрохимически активного водорода на  $V_i$  было показано ранее [11]. В растворе 0,5  $N$   $Na_2SO_4$ , насыщен-

ном различными органическими соединениями, на  $\text{Bi}$  получена и другими авторами кривая дифференциальной емкости, несколько напоминающая  $C, \phi$ -кривую на ртути [12]. Но в это же время в случае других металлов ( $\text{Fe}, \text{Cu}$ ) очень трудно освободиться от дисперсии емкости с частотой и достичь достаточно гладкой поверхности [13, 14].

Можно предположить, что наиболее гладкая и свободная от микротрещин поверхность образуется в подходящих условиях в процессе затвердевания расплавленных металлов, имеющих в твердом состоянии больший мольный объем, чем в жидком. У висмута при температуре плавления и давлении 1 ат изменение объема  $\Delta V = V_{\text{жидк}} - V_{\text{тверд}} = -0,72 \text{ см}^3/\text{моль}$  [15]. Значение  $\Delta V < 0$  явно благоприятствует образованию гладкой поверхности металла при твердении. При этом приходится подчеркнуть, что процесс твердения необходимо провести в возможно равновесных условиях. Скорость отвода тепла от охлаждающегося металла должна быть низкой, только в таких условиях образуется поверхность капли, свободная от напряжений.

В настоящей работе описана методика приготовления каплевидных электродов. Можно, конечно, применять электроды иной формы. Но, по сравнению с другими, каплевидная форма имеет некоторые преимущества — величина поверхности определяется относительно точно и распределение силовых линий электрического поля практически равномерно.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Frumkin, A. N., J. Electrochem. Soc., **107**, 461 (1960).
2. Ворсина М. А., Фрумкин А. Н., ЖФХ, **17**, 295 (1943); **19**, 171 (1945).
3. Фрумкин А. Н., Григорьев Н. Б., Багоцкая И. А., Электрохимия, **2**, 329 (1966).
4. Frumkin, A. N., Svensk Kemisk Tidskrift, **77**, 300 (1965).
5. Тза Чюан-синь, Иофа З. А., ДАН СССР, **131**, 137 (1960).
6. Дагаева И. Г., Лейкис Д. И., Севостьянов Э. С., Электрохимия, **2**, 329 (1966).
7. Борисова Т. И., Эршлер Б. В., ЖФХ, **24**, 338 (1950).
8. Пальм У. В., Паст В. Э., Пуллеритс Р. Я., Электрохимия, **2**, 604 (1966).
9. Пальм У. В., Паст В. Э., Пуллеритс Р. Я., Электрохимия, **3**, 376 (1967).
10. Лейкис Д. И., Кабанов Б. Н., Тр. Ин-та физ. химии, АН СССР, вып. 6, 5 (1958).
11. Пальм У. В., Паст В. Э., ЖФХ, **38**, 773 (1964).
12. Лошкарев М., Кривцов А., Крюкова А., ЖФХ, **23**, 221 (1949).
13. Voskris, J. O'M., Conway, B. E., J. Chem. Phys., **28**, 707 (1958).
14. Аязян Э. О., ДАН СССР, **100**, 473 (1955).
15. Справочник химика, **1**, Изд. научно-техн. лит., М.—Л., 1962, стр. 585.

Поступила 25. I 1967

# ON THE STUDY OF THE STRUCTURE OF ELECTRICAL DOUBLE LAYER ON BISMUTH

U. Palm, V. Past, R. Pullerits

## Summary

A procedure for preparing solid bismuth drop electrodes with smooth surface has been elaborated. The differential capacity of Bi in  $0.01 N K_2SO_4$  was measured by means of the ac bridge. The minimum on the differential capacity curve at the potential  $-0.40 V$  corresponds to the potential of the zero charge of bismuth. The results of the measurements, obtained in  $1.0 N KCl$  in the range of frequencies  $0.2-3.0 kcps$ , indicate a negligible dispersion of the capacity with frequency at solid bismuth drop.

## ELEKTRILISE KAKSIKIKIHI UURIMISEST TAHKEL VISMUTIL

U. Palm, V. Past, R. Pullerits

## Resüme

Töötati välja meetodika peegelsileda pinnaga tilgakujulise tahke vismutelektroodi valmistamiseks. Mõõdeti Bi diferentsiaal-mahtuvus vahelduvvoolu meetodil  $0.01 N K_2SO_4$ -lahuses ja näidati, et miinimum diferentsiaal-mahtuvuse kõveral potentsiaalil  $-0.40 V$  on vismuti null-laengu punkt. Mõõtmistega  $1.0 N KCl$ -lahuses näidati, et tilgakujulisel vismutelektroodil puudub praktiliselt sageduste  $0.2-3 kHz$  vahemikus mahtuvuse dispersioon.

## СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ В ПРОЦЕССЕ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

М. Мяги, У. Пальм, М. Плоом  
Кафедра неорганической химии

Определены емкость медного катода и степень покрытия меди адсорбированным водородом в процессе катодного выделения водорода в щелочных растворах. Показано, что перенапряжение водорода на меди объясняется изменением механизма выделения водорода с потенциалом. При  $\eta > 0,35$  в процесс лимитируется разрядом молекул воды, а в области  $\eta < 0,35$  в причиной перенапряжения становится замедленность стадии удаления адсорбированного водорода путем электрохимической десорбции. Высказано предположение, что увеличение значений емкости со временем поляризации при высокой плотности тока обусловлено выделением калия на медном катоде.

Процесс катодного выделения водорода на меди в щелочных растворах исследовался относительно мало, и литературные данные о состоянии поверхности медного катода в щелочной среде немногочисленны [1—4]. Бокрис и сотрудники [1, 2] высказали предположение, что в щелочном растворе катодное выделение водорода на меди происходит по механизму замедленного разряда молекул воды. При этом, по их мнению, удаление адсорбированного на поверхности электрода водорода осуществляется при низких перенапряжениях  $\eta$  путем рекомбинации атомов водорода, но в области более высоких значений  $\eta$  путем электрохимической десорбции.

Отсутствие данных о поверхностной концентрации электрохимически активного адсорбированного водорода в щелочных растворах значительно затрудняет установление действительного механизма процесса. С целью исследования состояния поверхности медного катода в щелочной среде в настоящей работе изучается выделение водорода методом спада перенапряжения после выключения поляризующего тока и потенциостатическим методом треугольных импульсов [5—8]. Оба метода дают

возможность обнаружить существование электрохимически активных веществ на поверхности электрода, а также приближенно оценивать их концентрацию и судить о химической природе адсорбированных продуктов.

### Экспериментальная часть

Измерения проводились при различных концентрациях (0,1—5 *N*) раствора КОН, а также в растворе  $x\text{KOH} + y\text{KCl}$  при общей концентрации  $c_{\text{к+}} = 1$  г-экв/л. Применяемый КОН подвергался трехкратной перекристаллизации в атмосфере водорода при температуре кристаллизации  $-40^\circ\text{C}$  [2]. Перед измерением изучаемые растворы очищались в отдельной части ячейки на медном катоде в течение 40 ч в условиях постоянного пропуска водорода. Исследуемые электроды были изготовлены из электролитической меди особой чистоты (содержание примесей меньше 0,002%). Поверхность электродов готовилась механической очисткой при помощи тонкой фракции стеклянного порошка.

Методика измерения спада перенапряжения после мгновенного выключения поляризующего тока, а также приемы расчета емкости *C* электрода по осциллограммам спада описаны в работах [6, 9]. Процесс адсорбции и ионизации водорода на меди изучался и потенциостатическим методом при разных скоростях изменения потенциала электрода от 0,36 до 18 в/сек. Кривые

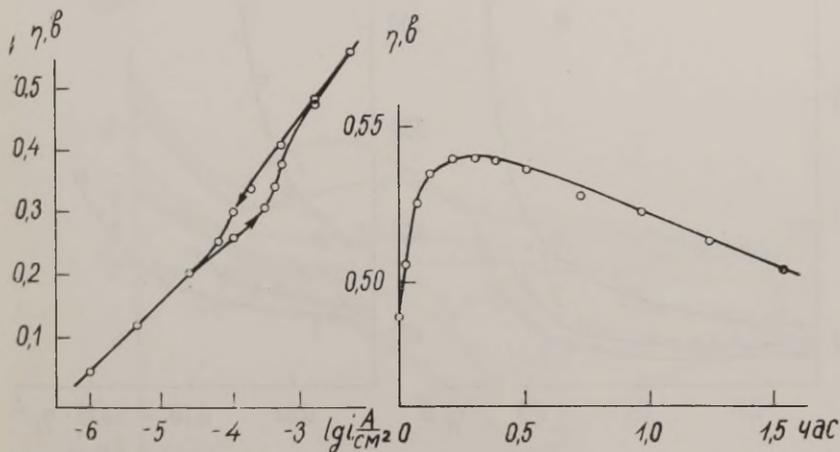


Рис. 1. Поляризационная кривая выделения водорода медного катода в 1 *N* растворе КОН.

Рис. 2. Изменение перенапряжения во времени при  $i = 5 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup> и  $c_{\text{к+}} = 1$  г-экв/л.

зависимости силы тока  $i$  от потенциала  $\varphi$  снимались с некоторого начального потенциала  $\varphi_n$  до  $\varphi = 0,4$  в (анодная ветвь) и с  $0,4$  в обратно до  $\varphi_n$  (катодная ветвь). Пределы значений  $\varphi_n$  от  $-0,6$  до  $0$  в (все значения  $\varphi$  отнесены к равновесному потенциалу водородного электрода в изучаемом растворе).

На  $\eta$ ,  $\lg i$ -кривых, снятых в направлении возрастания значений  $i$  и обратно при различных концентрациях КОН, имеется небольшой гистерезис в интервале значений  $i$  около  $10^{-3}$  —  $10^{-4}$  А/см<sup>2</sup> (рис. 1). Оказалось, что при снятии  $\eta$ ,  $\lg i$ -кривой значения  $\eta$  при данной  $i$  в области низких плотностей тока были относительно устойчивыми во времени, но при  $i > 5 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup> наблюдалось медленное изменение перенапряжения в ходе поляризации током постоянной плотности (рис. 2). Аналогичные явления имели место и в растворах  $x\text{KOH} + y\text{KCl}$ .

Исследование спада перенапряжения медного катода показывало, что в  $0,1$ — $1$   $N$  растворах по истечении с момента прекращения внешней поляризации времени  $t$  при условии  $t \gg \frac{Cb}{i_a}$

$\eta_t$ ,  $\lg t$ -кривые являются прямолинейными с наклоном  $\frac{\partial \eta_t}{\partial \lg t}$  около  $0,08$ — $0,1$  в. Эти значения несколько меньше наклона  $\eta$ ,  $\lg i$ -

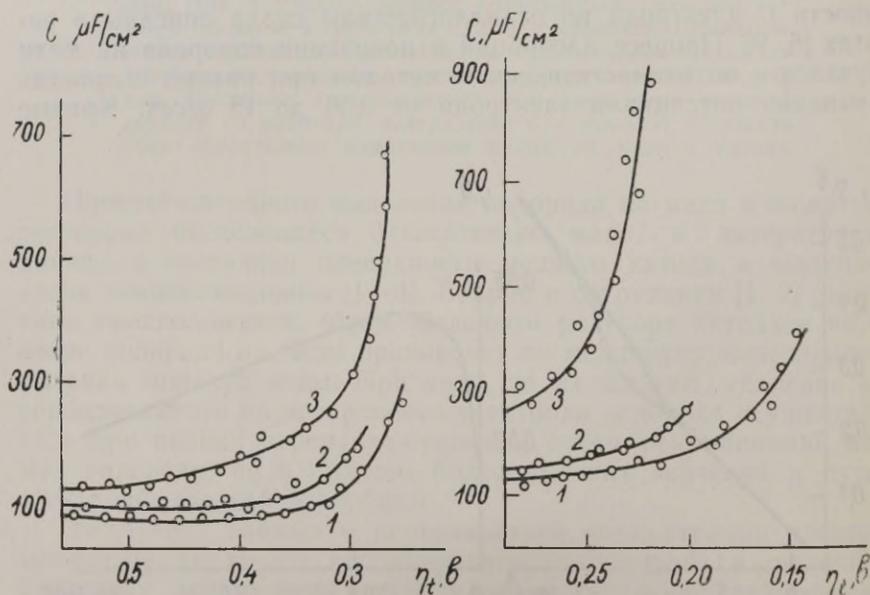


Рис. 3. Зависимость значений  $C$  от продолжительности поляризации при высокой плотности тока в  $1 N$  растворе КОН: 1 —  $i = 8 \cdot 10^{-5}$ ; 2 —  $i = 10^{-2}$  (30 минут); 3 —  $i = 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup> (150 минут).

Рис. 4. Зависимость значений  $C$  от концентрации раствора КОН: 1 —  $0,1$ ; 2 —  $1$ ; 3 —  $5 N$ .

кривых ( $b = 0,11-0,12$  в). В растворе  $5 N$  КОН спад перенапряжения значительно замедляется и при  $\eta_t \leq 0,30$  в  $\eta_t$ ,  $\lg t$ -кривая отклоняется от прямой. Длительная поляризация электрода током  $i = 10^{-2} A/cm^2$  обуславливает замедление спада перенапряжения и уменьшение наклона  $\frac{\partial \eta_t}{\partial \lg t}$  до  $0,06-0,07$  в. В менее концентрированных растворах эти явления выражены слабее.

Значения  $C$ , вычисленные из полулогарифмических кривых спада, оказываются зависящими от перенапряжения и от концентрации раствора, а также от продолжительности поляризации при токе  $i = 10^{-2} A/cm^2$  (рис. 3, 4). При потенциалах  $\eta_t \geq 0,35$  в значения  $C$  остаются практически постоянными и равными  $90-110 \mu F/cm^2$ , но в области более низких перенапряжений значения  $C$  быстро возрастают с понижением  $\eta_t$ . Рост емкости при  $\eta_t < 0,35$  в тем больше, чем выше начальное перенапряжение  $\eta$ , при котором внешний ток прекратился, и чем больше концентрация исследуемого раствора. При этом зависимости  $C$  от  $\eta_t$  в растворах КОН и  $xKON + yKCl$  практически совпадают при одинаковой  $c_{K^+}$ .

Как видно из рис. 3 и 4, длительная поляризация медного катода при  $i = 10^{-2} A/cm^2$  вызывает, по сравнению с неполяризованными электродами, значительное возрастание значений  $C$

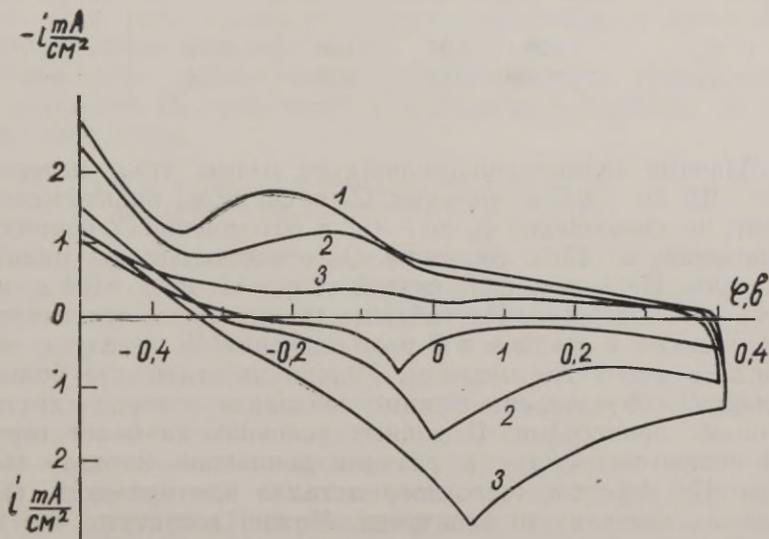


Рис. 5. Потенциметрические  $i, \phi$ -кривые медного катода в  $0,5 N$  растворе КОН при различных скоростях наложения потенциала: 1 —  $0,36$ ; 2 —  $1,8$ ; 3 —  $3,6$  в/сек.

в области низких перенапряжений. Так, в 1 *N* растворе КОН на неполяризованном электроде при  $\eta_t := 0,27$  в  $C = 200$   $\mu F/cm^2$ , но поляризация того же электрода при  $i = 10^{-2}$   $A/cm^2$  в течение 2,5 ч дает для  $\eta_t = 0,27$  в  $C = 500$   $\mu F/cm^2$ . В растворе 5 *N* КОН увеличение емкости с поляризацией при  $i = 10^{-2}$   $A/cm^2$  еще более значительно.

На потенциостатической  $i$ ,  $\varphi$ -кривой имеется как на анодной, так и на катодной ветвях максимум, потенциал которого значительно зависит от скорости наложения потенциала  $v$  (рис. 5). В случае  $v = 0,36$  в/сек максимум анодного тока наблюдается при  $\varphi_a = -0,05$  в, а на катодной ветви при  $\varphi_k = -0,10$  в. Как видно из рис. 5, максимум на катодной ветви при данной скорости слабо выражен. С увеличением скорости  $v$  значения  $\varphi_a$  становятся более положительными, а  $\varphi_k$  — более отрицательными.

По величине площади на  $i$ ,  $\varphi$ -кривой, соответствующей катодному и анодному процессам, рассчитаны количества электричества  $Q_k$  и  $Q_a$ , выраженные в  $мкул/см^2$  видимой поверхности. В таблице приведены значения  $Q_a$  и  $Q_k$ , полученные в случае различных скоростей  $v$  и потенциалов  $\varphi_H$ .

$v, \frac{в}{с.в}$	$\varphi_H = -0,5$ в			$\varphi_H = -0,6$ в	$\varphi_H = -0,25$ в
	0,36	1,8	3,6	3,6	3,6
$Q_a$	0,98	1,04	1,08	0,97	0,85
$Q_k$	0,48	0,63	0,50	0,54	0,62

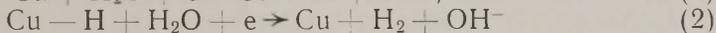
Табличные данные свидетельствуют о том, что в интервале  $\varphi_H$  от  $-0,6$  до  $-0,5$  в значения  $Q_a$  и  $Q_k$  от  $\varphi_H$  практически не зависят, но уменьшение  $\varphi_H$  до  $-0,2$  в обуславливает понижение  $Q_a$  примерно на 15%. Значения  $Q_k$  относительно  $\varphi_H$  малочувствительны. На  $i$ ,  $\varphi$ -кривой, снятой от  $\varphi_H = 0$  до  $\varphi = 0,4$  в, максимума не образуется. Из таблицы также видно, что значения  $Q_a$  превышают в среднем в 2 раза значения  $Q_k$  (в случае  $\varphi_H = -0,25$  в несколько меньше). Можно полагать, что большие значения  $Q_a$  обусловлены помимо ионизации водорода другими побочными процессами. В данных условиях наиболее вероятными являются участие в реакции ионизации катодно выделенного  $H_2$ , действие щелочного металла или примесей, выделенных на поверхности электрода. Можно допустить, что значения  $Q_k$  соответствуют только адсорбированному водороду.

Данные в таблице 1 дают возможность для расчета степени покрытия  $\Theta$  медного катода адсорбированным водородом. До-

пуская, что при полном заполнении поверхности на 1 атом Cu приходится 1 атом H, получается количество электричества, расходуемое на ионизацию адсорбированного водорода, равно  $0,31 \text{ мккул/см}^2$ . В  $0,5 \text{ N}$  растворе КОН данные спада перенапряжения дают для емкости двойного слоя меди  $C = 100 \text{ мкF/см}^2$  видимой поверхности. Считая емкостью двойного электрического слоя гладкой поверхности медного катода  $20 \text{ мкF/см}^2$ , получаем для коэффициента шероховатости изучаемых электродов в среднем 5. Это значение, по-видимому, вероятно в случае механически подготовленной поверхности твердых электродов [8, 13]. Исходя из среднего значения  $Q_k = 0,50 \text{ мккул/см}^2$ , где уже учтен ток заряжения двойного электрического слоя, получаем степень покрытия меди водородом  $\theta = 0,32$ . Это значение соответствует количеству водорода, адсорбированному на меди при низких катодных потенциалах до начала заметного выделения газообразного  $\text{H}_2$ . По-видимому, значение  $\theta = 0,32$  не учитывает концентрации электрохимически активного водорода, устанавливающегося на поверхности меди при высоких перенапряжениях ( $\varphi \geq -0,5 \text{ в}$ ). Возможно, что при этих потенциалах  $\theta$  несколько больше. То обстоятельство, что на анодной ветви  $i$ ,  $\varphi$ -кривой  $\varphi_a < 0$ , указывает на значительную роль электрохимически активного водорода на поверхности меди.

И результаты, полученные из кривых спада перенапряжения, свидетельствуют о том, что на поверхности Cu в процессе катодного выделения водорода в щелочных растворах имеется электрохимически активное вещество в значительной концентрации. При этом, концентрация его увеличивается при поляризации электрода высоким током.

Полученные данные можно объяснить, если предположить, что выделение  $\text{H}_2$  происходит в исследуемых условиях согласно следующей схеме:



Постоянство значений емкости при  $\eta_t > 0,35 \text{ в}$  указывает на установление стационарной поверхностной концентрации сверхравновесного водорода, что, по всей вероятности, является результатом равенства скоростей стадий (1) и (2) при этих потенциалах. Двойнослойные значения  $C$  при  $\eta_t > 0,35 \text{ в}$  приводят к выводу, что лимитирующим в этой области перенапряжений является разряд молекул воды, т. е. стадия (1).

По мере понижения перенапряжения равенство скоростей (1) и (2) нарушается, и в области низких перенапряжений  $\eta_t < 0,35 \text{ в}$  стадия (2) переходит в лимитирующую. Замедление процесса удаления  $\text{H}_{\text{адс}}$  с поверхности катода обуславливает значительное возрастание значений  $C$  по кривой спада и появление максимума на анодной ветви  $i$ ,  $\varphi$ -кривой при  $\varphi_a < 0 \text{ в}$ .

Можно полагать, что в силу высокой энергии адсорбции водорода на меди скорость рекомбинационного удаления адсорбированного водорода с поверхности  $\text{Cu}$  крайне низкая и ею можно пренебречь [9]. Поэтому процесс (2) является наиболее вероятным путем удаления  $\text{H}_{\text{адс}}$  с поверхности катода. Исследование выделения  $\text{H}_2$  в кислой среде на катоде из  $\text{Cu}$  привело к аналогичным выводам [10].

Значительное различие в значениях  $Q_a$  и  $Q_k$  свидетельствует о том, что поляризация при высоких катодных потенциалах приводит к увеличению концентрации ионизирующего вещества на поверхности электрода. Было сказано, что в ходе поляризации при высокой  $i$  значения  $\eta$  изменились и емкость  $C$  увеличилась. Возможно, что эти явления связаны с медленным изменением структуры поверхности меди с поляризацией [11]. Но представляется маловероятным, что изменение только структуры поверхности катода обуславливает появление гистерезиса на  $\eta$ ,  $\lg i$ -кривой и сильную зависимость значений  $C$  от времени поляризации. Не исключена возможность накопления выделенного щелочного металла на поверхности медного катода при  $i = 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ . В пользу этого допущения говорит зависимость параметров гистерезиса  $\eta$ ,  $\lg i$ -кривой и значений  $C$ , от концентрации ионов  $\text{K}^+$  в растворе, а также значительное увеличение роста емкости по кривой спада с повышением  $c_{\text{K}^+}$ . Соответствующие величины в случае растворов  $\text{KOH}$  и  $x\text{KOH} + y\text{KCl}$  практически не отличаются. Выделение щелочного металла происходит в аналогичных условиях на серебре [12], являющемся по некоторым свойствам близким меди. Выделенный щелочной металл обуславливает значительное увеличение значений  $C$  и  $Q_a$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bockris, J. O'M., Pentland, N., Trans. Faraday Soc., 48, 833 (1952).
2. Pentland, N., Bockris, J. O'M., Sheldon, I., J. Electrochem. Soc., 104, 182 (1957).
3. Жолудев М. Д., Стендер В. В., Укр. хим. журн., 23, 321 (1957).
4. Флеров В. Н., Плохов В. А., Электрохимия, 2, 426 (1966).
5. Пальм У. В., Паст В. Э., Рээбен В. А., ЖФХ, 35, 436 (1961).
6. Пальм У. В., Паст В. Э., ДАН СССР, 146, 1374 (1962).
7. Лоодмаа В. Р., Лоог П. К., Пальм У. В., Паст В. Э., Рээбен В. А., ЖФХ, 38, 1374 (1964).
8. Лоодмаа В. Р., Паст В. Э., Хага М. Э., Электрохимия, 2, 927 (1966).
9. Gerischer, H., Bull. Soc. Chim. Belg., 67, 506 (1958).
10. Мяги М., Пальм У., Паст В., Уч. записки ТГУ, вып. 193, 96 (1966).
11. Полукаров Ю. М., Электрохимия, 2, 937 (1966).
12. Лоодмаа В., Мукс Э., Паст В. (в настоящем выпуске).
13. Sahan, B. D., Ockerman, J. B., Amlie, R. F., Rüetschi, P., J. Electrochem. Soc., 107, 725 (1960).

Поступила 27. 1 1967

# THE STATE OF SURFACE OF COPPER IN HYDROGEN EVOLUTION REACTION IN ALKALINE SOLUTIONS

M. Mägi, U. Palm, M. Ploom

## Summary

The capacity of the copper cathode in the hydrogen evolution reaction (h. e. r.) in alkaline solutions was evaluated from the overvoltage decay data. The coverage of the copper surface with adsorbed hydrogen was determined by means of the potential sweep method. The results of measurements can be explained by assuming that at higher overvoltages the velocity of h. e. r. is limited by the hydrogen ion discharge step. In the region of lower potentials the velocity of the removal of adsorbed hydrogen from the surface of copper by electrochemical desorption slackens.

# VASE PINNA OLEK LEELISESTES LAHUSTES VESINIKU KATOODSE ERALDUMISE PROTSESSIS

M. Mägi, U. Palm, M. Ploom

## Resümee

Potentsiaalilanguse ja potentsiostaatilisel meetodil uuriti vesiniku katoodset eraldumist vasesel 0,1—5 N KOH-lahustes. Potentsiaalilanguse kõveratest arvutatud mahtuvuse väärtused on kõrgematel ülepingtonel konstantsed, kuid piirkonnas  $\eta < 0,3$  V esineb järsk mahtuvuste väärtuste kasv. Potentsiostaatilistel  $i, \varphi$ -kõveratel esineb maksimum, mille asukoht sõltub tunduvalt potentsiaali muutumiskiirusest. Kiirusel 0,36 V/sek on anoodkõvera maksimum  $-0,05$  V. Katoodsetest  $i, \varphi$ -kõveratest arvutatud pinna täitumisaste vesinikuga on 0,32, anoodkõveratest saadav väärtus on ligikaudu kaks korda kõrgem. Katsetulemused on seletatavad vesiniku katoodse eraldumise mehhanismiga, kus kiirust limiteeriva neutralisatsioonistaadiumi kõrval arvestatakse adsorbeerunud vesiniku aeglast eemaldumist elektrokeemilise desorptsiooni teel. Oletatakse ka kaaliumi võimalikku eraldumist vase pinnal.

## УСТАНОВКА ДЛЯ АВТОМАТИЧЕСКОГО СНЯТИЯ ПОЛУЛОГАРИФМИЧЕСКИХ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ $\varphi - \lg i$

У. Пальм, Э. Пээтс, В. Рээбен

Кафедра неорганической химии

Сконструирована установка для автоматической записи полулогарифмических поляризационных кривых в координатах  $\varphi - \lg i$ . Проверка работы установки при снятии поляризационных кривых на никелевом электроде в 1 *M* растворе  $H_2SO_4$  показала, что получаемые результаты хорошо согласуются с имеющимися литературными данными.

Снятие поляризационных кривых является одним из наиболее распространенных методов изучения кинетики электродных процессов. Чаще всего данные поляризационных измерений изображаются графически в координатах потенциал  $\varphi$ -логарифм плотности тока  $i$ . Обычно  $\varphi, \lg i$ -кривые составляют из отдельных значений потенциалов, измеренных компенсационным методом или ламповым вольтметром при соответствующих значениях  $i$ . Такая методика трудоемка и требует довольно много времени. Кроме того, состояние поверхности изучаемых электродов может иногда измениться в течение относительно медленного снятия  $\varphi, \lg i$ -кривой, что значительно затрудняет истолкование результатов поляризационных измерений. Трудности такого рода могут быть в значительной степени преодолены при быстрой автоматической записи всей поляризационной кривой в полулогарифмических координатах  $\varphi - \lg i$ .

Автоматическую запись  $\varphi - \lg i$ -кривых можно осуществить либо в потенциостатическом режиме, применяя соответствующую следящую систему и логарифмический измеритель тока, либо путем питания электрохимической ячейки генератором экспоненциально изменяющегося тока и измерения напряжения линейным усилителем. Оба метода имеют свои достоинства и недо-

статки. В случае второго метода, в частности, обеспечивается заданная известная скорость изменения силы поляризирующего тока и исключается возможность превышения тока сверх заданного.

В литературе применению специальных экспоненциальных генераторов тока для электрохимических целей посвящено мало исследований [1, 2]. Шрайбер и Шварц [1] описали источник тока с шаговым двигателем, где к контактам коммутатора запыаны по логарифмическому закону постоянные сопротивления, подключаемые к источнику стабилизированного напряжения. Такой метод однако, не обеспечивает достаточно большого внутреннего сопротивления генератора тока, что затрудняет его применение в случае электрохимических систем, имеющих большее внутреннее сопротивление. Описанный источник тока имеет пределы от  $10^{-7}$  до  $10^{-1}$  А и внутреннее сопротивление 1 ком при  $i = 10^{-1}$  А.

В установке Новицкого и др. [2] экспоненциальный источник тока составлен из блоков аналоговых вычислительных машин (генератор линейного напряжения типа НГПК-3, функциональный преобразователь и решающий усилитель, имеющий на выходе напряжение от 0 до  $\pm 100$  в). Экспоненциальный ток получается включением сопротивления между ячейкой и выходом источника экспоненциального напряжения. Динамический диапазон, естественно, весьма узок, поскольку диапазон напряжений не может превышать 1—100 (или 1000) в, а функциональный преобразователь аналоговых машин не рассчитан для широкого динамического диапазона. По ориентировочной оценке диапазон токов их установки находится в пределах от 0,2 до 20 мА с выходным сопротивлением порядка 5 ком.

В настоящей работе предлагается экспоненциальный источник тока с пределами от  $5 \cdot 10^{-7}$  до  $5 \cdot 10^{-2}$  А и с выходным сопротивлением, приближающимся к бесконечно большому значению. Достигается это применением фотоумножителя ФЭУ-11, имеющего максимальный ток порядка 50 мА. Катод ФЭУ-11 освещается светом постоянной интенсивности, и напряжение питания его регулируется в пределах от 200 до 2000 в, что дает на выходе изменение тока в диапазоне 1 : 100 000. Большое выходное сопротивление получается автоматически, так как анодная характеристика ФЭУ-11 является ярко выраженной характеристикой насыщения (типа пентода). Экспериментальная вольт-амперная характеристика ФЭУ-11 приведена на рис. 1. Рисунок показывает, что при линейном изменении напряжения питания ФЭУ ток его изменяется приблизительно по экспоненциальному закону.

Общий коэффициент усиления ФЭУ можно приблизительно выразить через коэффициенты усиления его каскадов

$$M = q \cdot m_1 \cdot m_2 \dots m_n = qm^n,$$

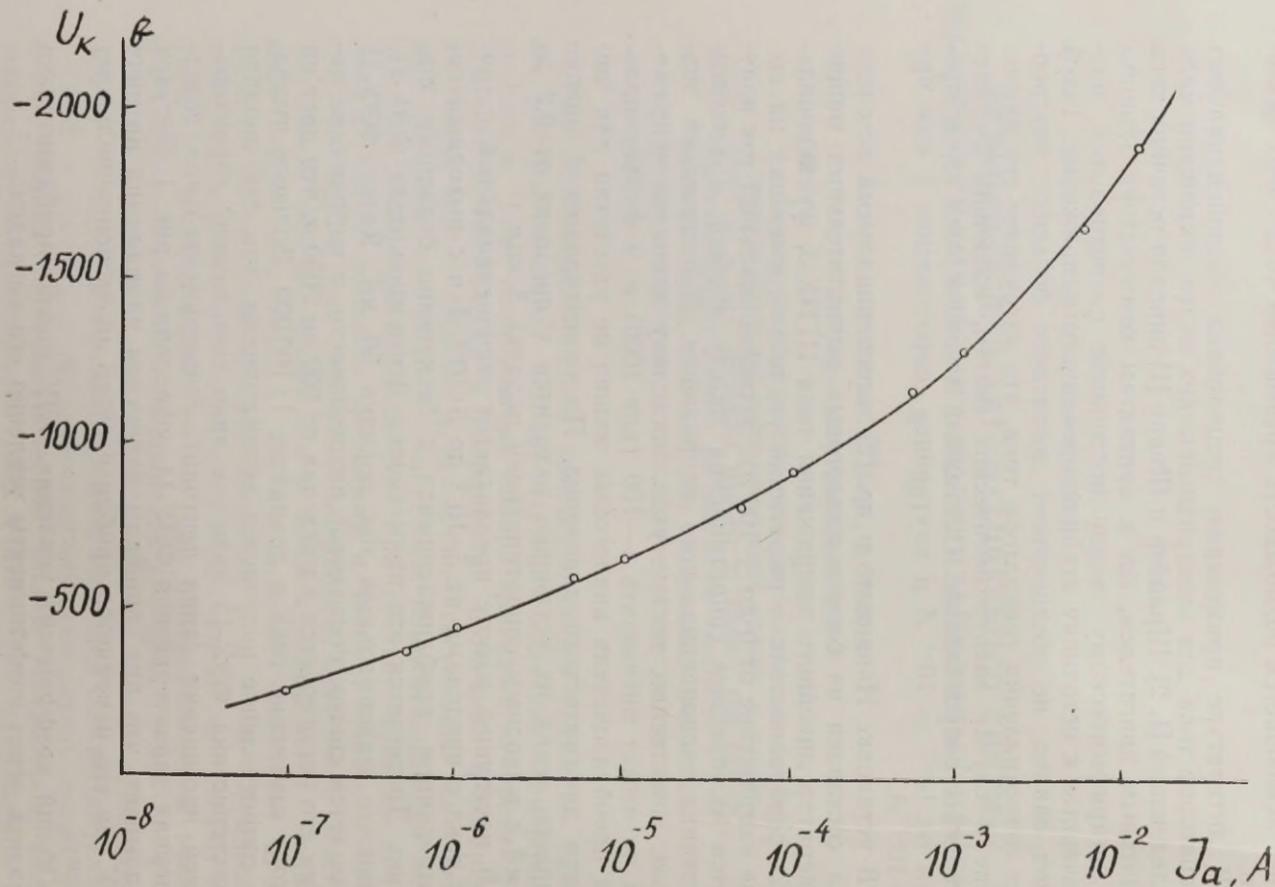


Рис. 1. Экспериментальная вольтамперная характеристика фотоэлектронного умножителя типа ФЭУ-11 при постоянной освещенности его катода.

где  $q$  характеризует коэффициент сбора фотоэлектронов первым диодом,  $m$  — усиление одного каскада и  $e$  — число каскадов. Учитывая, что коэффициент вторичной эмиссии зависит в рабочей области ФЭУ линейно от приложенного напряжения, можно написать

$$M = a \cdot U^e$$

или

$$U = \sqrt[e]{\frac{M}{a}} = c \sqrt[e]{i_a}$$

так как анодный ток ФЭУ  $i_a$  пропорционален коэффициенту усиления ФЭУ  $M$ . При числе каскадов ФЭУ  $e = 12$  регулированием напряжения вполне можно получить диапазон изменения анодного тока ФЭУ в пределах 5—7 порядков. Нижний предел тока лимитируется лишь сопротивлениями изоляции ФЭУ и имеет достаточно низкое значение. Получение же больших токов при помощи ФЭУ связано с определенными трудностями. При больших плотностях тока из-за эффекта утомления последних диодов работа ФЭУ становится неустойчивой. Возникающие при больших токах пространственные заряды искажают линейность выходного тока ФЭУ [3].

В качестве генераторов тока применимы поэтому для электрохимических целей лишь ФЭУ с диодами типа жалюзи (ФЭУ-11, ФЭУ-12 и др.), допускающие на выходе большие токи и мощности. При этом, желательно иметь для анода отдельный источник питания, а с целью уменьшения пространственного заряда и улучшения линейности ФЭУ последний диод питать повышенным напряжением по сравнению с первыми диодами.

Так как зависимость  $U = c \sqrt[e]{i_a}$  только в первом приближении дает нужную зависимость  $U = b i_a$ , то требуется функциональный преобразователь для коррекции характеристики усиления ФЭУ.

Следует отметить, что при конструировании источника тока с заданными пределами изменения тока можно допускать некоторое насыщение тока на последних диодах, так как настройкой функционального преобразователя можно корректировать и эту нелинейность.

Блок-схема установки изображена на рис. 2. В основном установка состоит из трех узлов: из программ — генератора 1, генератора экспоненциального тока 2, 3, 4 и 5 и измерительного усилителя 7. Фотоэлектронный множитель ФЭУ-11 питается регулируемым транзисторным усилителем в ключевом режиме, нагруженным 13-каскадным множителем напряжения 2.

Чтобы согласовать изменение анодного тока ФЭУ по экспоненциальному закону с линейным изменением во времени напря-

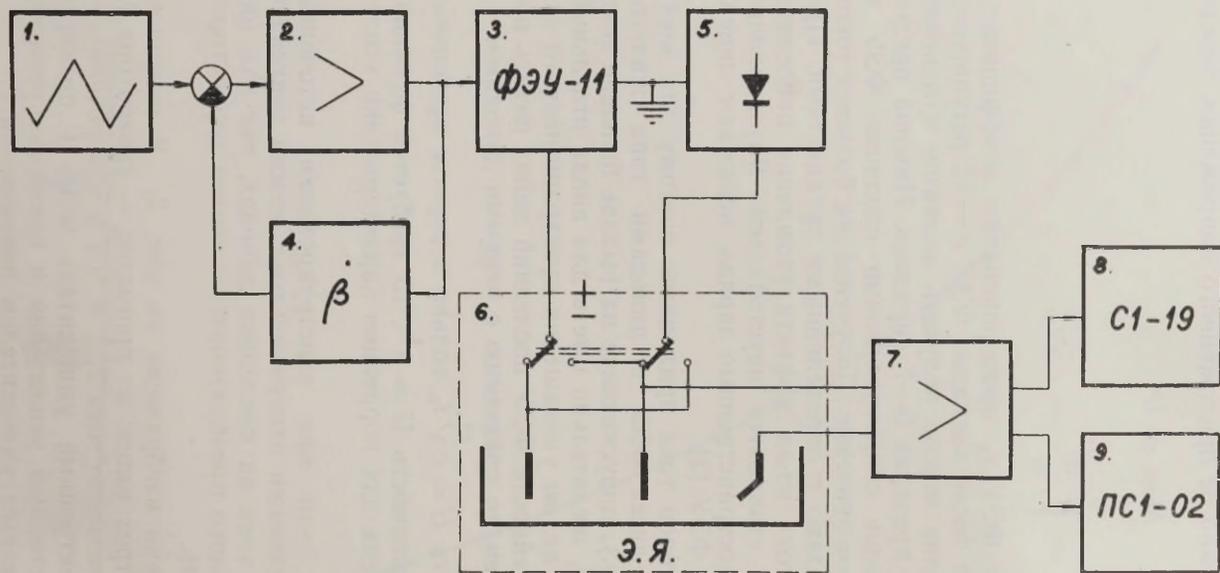


Рис. 2. Блок-схема установки для снятия поляризационных кривых в полупрологарифмических координатах. 1 — программный генератор; 2 — регулируемый источник питания ФЭУ-11; 3 — ФЭУ-11; 4 — нелинейная отрицательная обратная связь для получения зависимости  $U = b^{i_a}$ ; 5 — отдельный выпрямитель для питания электрохимической ячейки через анод ФЭУ-11; 6 — электрохимическая ячейка; 7 — измерительный усилитель постоянного тока; 8 — электронный осциллограф С1-19, 9 — электронный потенциометр.

жения программного генератора, в цепи отрицательной обратной связи усилителя применен функциональный преобразователь 4. Отрицательная обратная связь улучшает и параметры усилителя.

Автоматическая регулировка поляризующего тока обеспечивается программным генератором 1, дающим возможность регулировать анодный ток ФЭУ в следующих пределах:

$$10^{-7} - 10^{-6} - 10^{-5} - 10^{-4} - 10^{-3} \text{ А};$$
$$10^{-6} - 10^{-5} - 10^{-4} - 10^{-3} - 10^{-2} \text{ А}.$$

Верхний ряд значений силы тока дает минимальные пределы анодного тока ФЭУ-11, а нижний ряд соответственно максимальные пределы. Любая пара этих значений определяет пределы изменения поляризующего тока в электрохимической ячейке, например,  $10^{-6} \dots 10^{-4}$  А или  $10^{-7} \dots 10^{-2}$  А. Программный генератор позволяет регулировать и скорость изменения силы поляризующего тока.

Для определения потенциала изучаемого электрода против электрода сравнения применяется измерительный усилитель 7 с входным импедансом, превышающим  $10^8$  ом.

Так как ФЭУ дает на выходе только ток одной полярности и изучаемый электрод не всегда может быть заземлен, то измерительный усилитель сконструирован по схеме модулятор-демодулятор с высокочастотными разделительными трансформаторами на входе усилителя. В качестве модулятора применимы емкостные диоды (варикапы). Пределы измерения измерительного усилителя  $\pm 15$ ,  $\pm 50$ ,  $\pm 150$ ,  $\pm 500$  и  $\pm 1500$  мв. К измерительному усилителю можно присоединить осциллограф или самопишущий автоматический потенциометр.

На рис. 3 показана электронная схема для питания и регулирования ФЭУ-11, который при подаче на его вход линейно изменяющегося во времени напряжения дает на выходе ток, изменяющийся во времени экспоненциально. Источник питания построен по принципу умножения напряжения, где каждый отдельный диод ФЭУ питается от отдельного каскада умножителя. Такая схема обеспечивает возможность работы с большими выходными токами ФЭУ без потери мощности в активном делителе напряжения.

Последние диоды, через которые проходят большие токи, питаются от двухтактной схемы умножения с большими конденсаторами, но первые — от одноктактной схемы с малыми конденсаторами. Умножитель питается через ферритовый трансформатор  $Tr_2$ , транзистор  $T_6$  (П210А), работающие в ключевом режиме, и автоматически управляемый транзисторный стабилизатор напряжения (транзисторы  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  и  $T_4$ ). Ключевой генератор возбуждается от блокинг-генератора  $T_5$ .

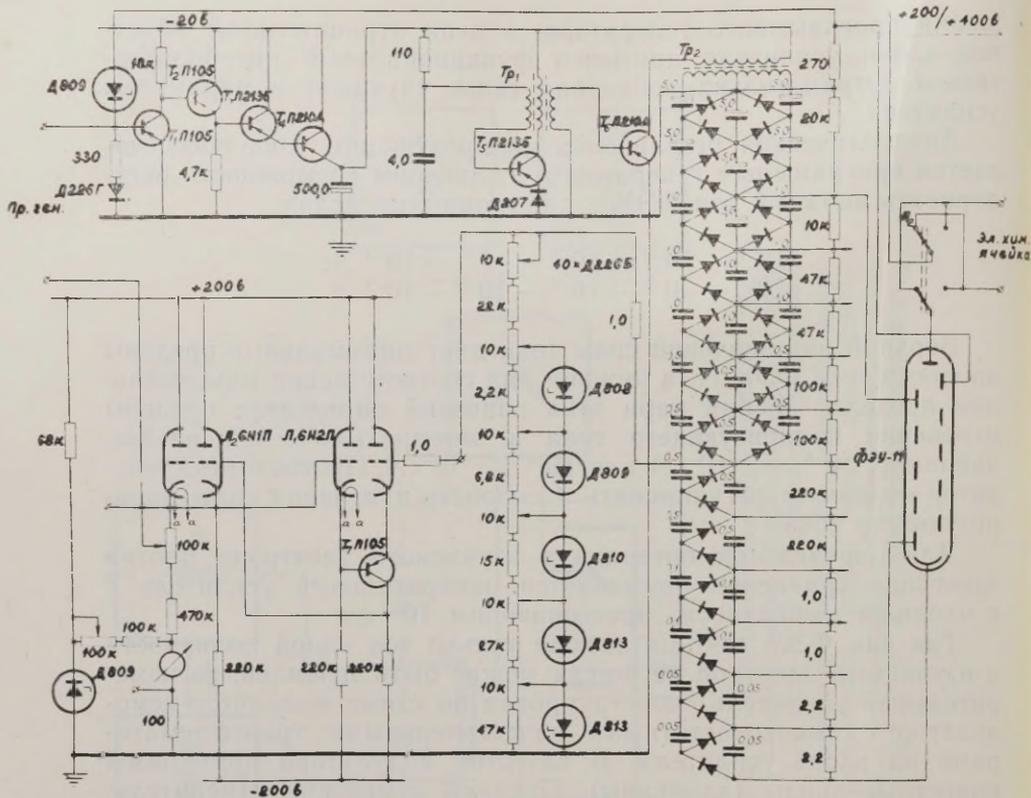
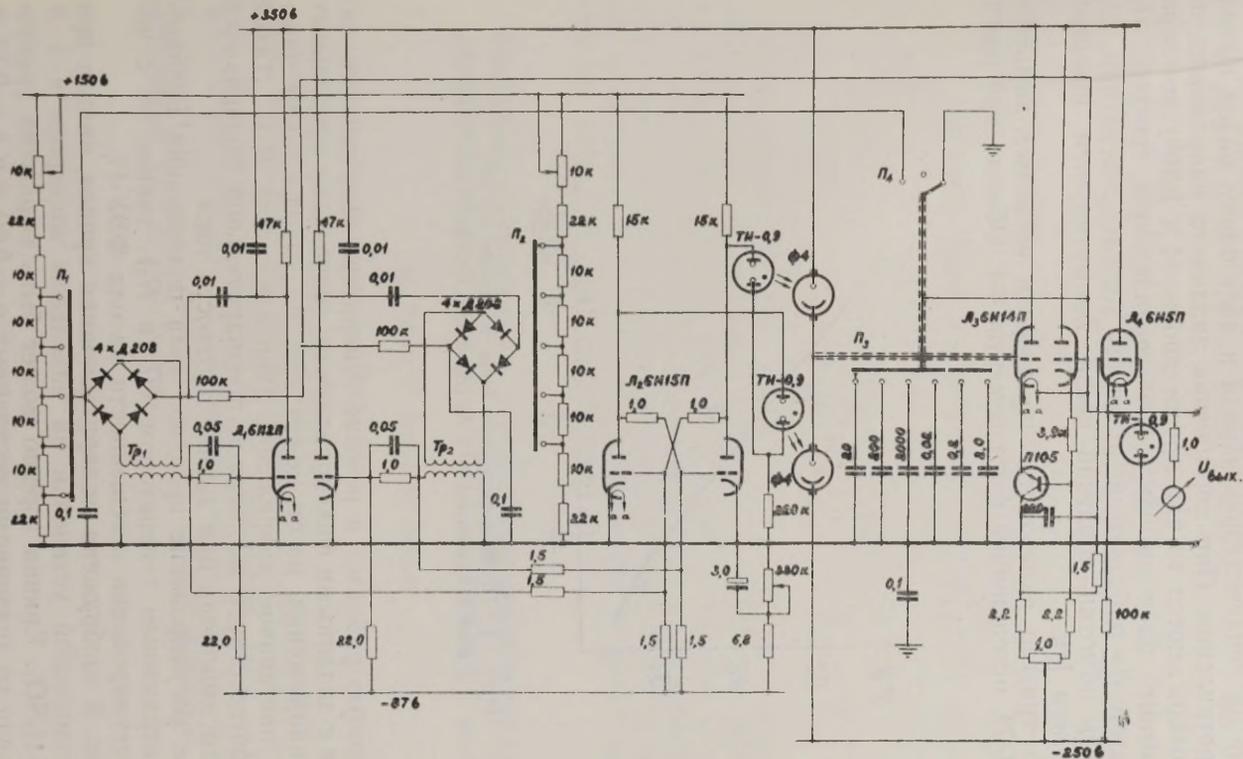


Рис. 3. Принципиальная схема генератора экспоненциально изменяющегося тока.

Коррекцию характеристики усиления ФЭУ-11 осуществляет функциональный преобразователь на 5 стабилитронах Д 808—Д 813. Выходное сопротивление этого преобразователя снижается при помощи усилителя постоянного тока на лампах  $L_1$  и  $L_2$  и транзистора  $T_7$ . Усилитель имеет коэффициент передачи по напряжению, равный единице. Его характеристики улучшаются применением балансового входа и отрицательной обратной связи через цепь: выход — левая сетка, катод  $L_1$  — база и коллектор  $T_7$  — сетки  $L_2$ .

Программный генератор (рис. 4) работает по принципу генератора линейно изменяющегося напряжения, который при достижении верхнего и нижнего пределов напряжения управляется через компараторы напряжения и триггеры.

Линейно возрастающее напряжение получается при помощи генераторов тока (фотоэлементы Ф4), заряжающих конденсато-



Р и с. 4. Принципиальная схема программного генератора.

ры через переключатель  $\mathcal{L}_3$ . Усилитель постоянного тока, имеющий аналогичную вышеописанной конструкцию, повторяет напряжение на конденсаторах заряда и дает блоку малое выходное сопротивление. При достижении заданного напряжения на выходе открываются те или другие диоды ( $4 \times \text{Д}208$ ) компаратора, который дает импульсы для переключения триггера  $\mathcal{L}_2$ . Компаратор  $\mathcal{L}_1$  работает по принципу блокинг-генератора, где полярность обмотки обратной связи коммутируется внешним напряжением [4].

Через триггер включаются по очереди неоновые лампочки типа ТН-09, освещающие фотоэлементы Ф4. Обычно программ-

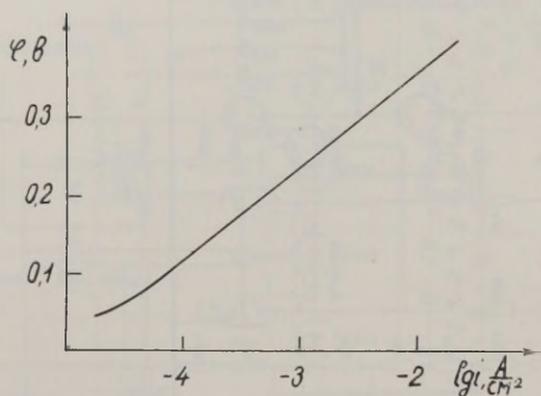


Рис. 5. Поляризационная кривая снятия на никелевом катоде в 1 N растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

ный генератор работает в режиме генератора треугольного напряжения с заданными фиксированными значениями предельных величин напряжения, но он может дать на выходы также определенное постоянное напряжение (переключатель  $\mathcal{P}_4$ ). Такой режим соответствует постоянной предварительной поляризации изучаемого электрода при данной плотности тока.

Грубое регулирование пределов тока поляризации производится программным генератором ( $\mathcal{P}_1$  и  $\mathcal{P}_2$ ), тонкое — с помощью регулирования освещенности катода ФЭУ-11.

На рис. 5 изображена поляризационная кривая, снятая при помощи описанной установки на никелевом электроде в 1 N растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Кривая хорошо может быть выражена уравнением Тафеля со значениями постоянных  $a = 0,60$  в и  $b = 0,12$  з. Эти значения находятся в согласии с имеющимися литературными данными [5].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Schreiber, G., Schwarz, W., *Electrochim. Acta*, **11**, 211 (1966).
2. Новицкий С. П., Гнусин Н. П., Шкаруба А. М., *ЖФХ*, **39**, 2067 (1965).
3. Вильдгрубе Г. С., Далиненко Н. К., Дунаевская Н. В., Ронкин Ж. М., *Приб. и техника эксп.*, **5**, 167 (1963).
4. Mitchell, M. E., *Пат. США*, **2 957981**, 1960.
5. Весман Г., Кабин К., Паст В., *Уч. записки ТГУ*, вып. 193, 65 (1966).

Поступила 25. I 1967

## DEVICE FOR AUTOMATIC RECORDING OF $\varphi - \lg i$ CURVES

U. Palm, E. Peets, V. Reeben

### Summary

A description of the device for automatic recording of semilogarithmic polarisation curves  $\varphi - \log i$  is given. The standard photomultiplier ФЭУ-II is used as a source of exponential current. The velocity of recording  $\varphi, \log i$  curves can be varied on a large scale. The results obtained by means of the device on the Ni cathode in 1 N  $H_2SO_4$  solution are in good agreement with the values of other investigators.

## POOLLOGARITMILISTE POLARISATSIOONIKÕVERATE AUTOMAATNE REGISTRAATOR TELJESTIKUS $\varphi - \lg i$

U. Palm, E. Peets, V. Reeben

### Resümee

Standardse fotokordistaja ФЭУ-11 baasil on ehitatud seadeldis polarisatsioonikõverate automaatseks registreerimiseks teljestikus  $\varphi - \lg i$ . Registreerimiskiirus on varieeritav laias vahemikus. Seadme töö kontroll 1 N väävelhappe lahuses Ni katoodil näitas, et saadavate polarisatsioonikõverate põhiparameetrid ühtivad kirjanduses tuntud väärtustega.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОГО ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ АВТОКЛАВНОГО СИЛИКАТНОГО БЕТОНА

Г. Грюнер \*, У. Пальм

Кафедра неорганической химии

Методами химического анализа, дифференциальной термографии, кондуктометрии, электронной микроскопии, измерения прочности на сжатие и определения эффективного радиуса капилляров изучено возникновение и развитие кристаллизационной структуры цементного камня силикатного бетона в процессе его автоклавной обработки. Экспериментально показано, что к твердению известково-песчаных бетонов приводит процесс кристаллизационного структурообразования. На кинетику возникновения и состав гидросиликатов, а также и на кинетику кристаллизационного структурообразования влияют в значительной мере особые условия, связанные со специфической структурой твердеющего силикатного бетона. На основании опытных данных объяснена качественная сторона процесса твердения цементного камня силикатного бетона.

Для управления процессом твердения и установления оптимальных условий его проведения в технологии строительных материалов необходимо знать механизм и закономерности образования и развития кристаллизационных структур твердения [1]. Систематические работы по исследованию системы  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  в условиях твердения силикатного бетона начаты сравнительно недавно и их количество небольшое. При этом подавляющая часть работ посвящена чисто эмпирическим технологическим мероприятиям [2].

Общие основы теории кристаллизационного твердения были представлены уже Ле-Шателье [3] и Кюлем [4] полвека назад. Поскольку сырцы силикатных бетонов представляют собой суспензии, близкие по структуре коллоидным гелям, то в процессе твердения бетонов приходится учитывать особенности химиче-

\* НИПИ Силкатобетона, Таллин.

ских реакций в гелях, в частности явления ритмичности растворения и осаждения [5, 6]. Основы физико-химической механики, развитые Ребиндером, дают возможность направлять процессы при синтезе искусственных материалов в сторону желаемой прочности материалов [7].

Нами предпринята работа для комплексного экспериментального исследования развития кристаллизационной структуры цементного камня в принятых технологических условиях производства силикатобетона. Целью настоящей работы было выяснить общие закономерности образования кристаллизационных структур, исходя из положения физико-химической механики.

### Методика

Песок карьера «Мяннику» размалывался до требуемой удельной поверхности в шаровой мельнице. Известь завода Ракке активностью 89% молотась также в шаровой мельнице до удельной поверхности 5000  $см^2/г$ . Известь смешивалась с песком вручную и для гомогенизации смеси ее пропускали через смесительный дезинтегратор. Из полученных смесей образцы с соответствующим содержанием воды формовались литьём (цементный камень).

Составы исследованных смесей приведены в таблице.

№ серии автоклавирования	Содержание СаО в смеси, %	Удельн. поверхн. песка, $см^2/г$	Формовочная влажность, %	Способ формования
1. А-130	17	930	25	Литье
2. А-119	14	1600	40	Вспучивание
3. А-135, 136, 139	14	1600	30	Литье
4. А-124, 125, 129	30	1600	30	„
5. А-126	15	4500	40	„
6. А-127, 131	40	4500	40	„
7. А-128	30	10000	40	„

Запарка образцов производилась в 7-секционном лабораторном автоклаве. С основным автоклавом, в котором производились электронно-акустические и кондуктометрические определения, связаны еще 6 отдельных небольших автоклавов. Таким образом, в любое время автоклавной обработки смесей можно отделить соответствующий автоклав и получить образцы с желаемой выдержкой без прекращения цикла запарки остальных.

Во всех случаях подъем давления до 10 ат длился 1 час, спуск 20 мин.

Химическим анализом определялось количество свободной  $\text{CaO}$  в запаренных образцах, количество растворимого  $\text{SiO}_2$  устанавливалось видоизмененным колориметрическим методом [8], где для разложения гидросиликатов кальция вместо

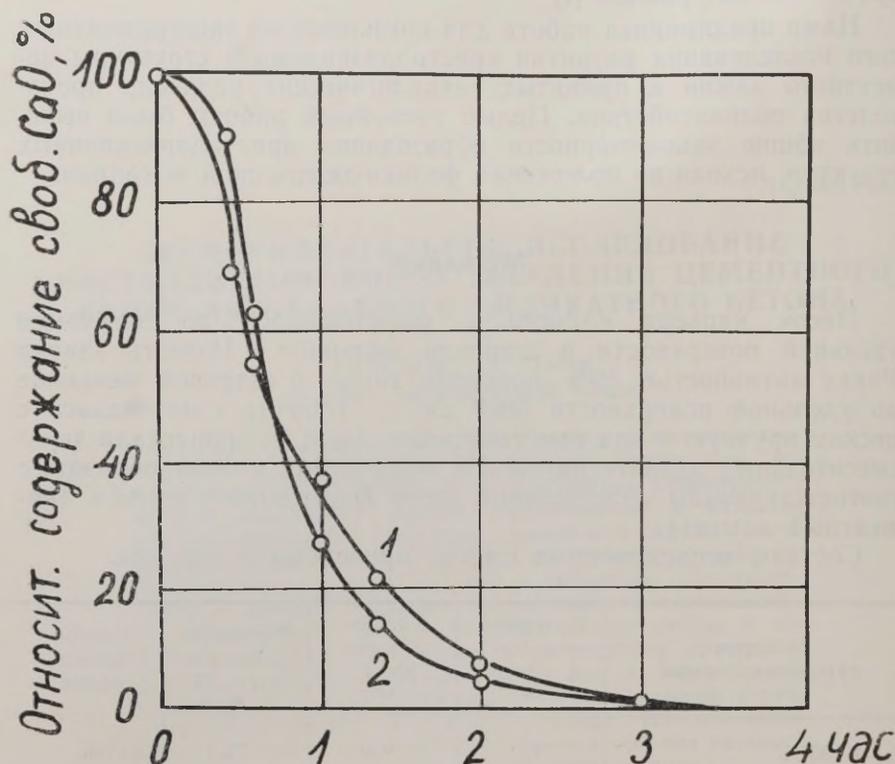


Рис. 1. Кривые относительного содержания свободной извести в запариваемых образцах в серии опытов А-126: 1 — по химическому анализу; 2 — по данным ДТА.

2 N HCl применялась 0,5 N HCl. Такое изменение в методике оказалось необходимым потому, что 2 N HCl растворяет также заметные количества свободного  $\text{SiO}_2$  (около 2—3%), что по сравнению с данными ДТА и рентгеноструктурного анализа значительно снижает среднюю основность гидросиликатов.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) производился на видоизмененной комбинированной установке УТА-1 с применением регистратора НТР-62м и платино-платинородиевой термодпары. Скорость нагрева до  $900^\circ\text{C}$  30 мин, навеска пробы 0,2 г. Реферное вещество  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Кривая ДТА снималась также из незапаренной смеси. Это давало возможность определить количество свободной  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

методом ДТА. Для этого эффекты свободной извести на соответствующих кривых ДТА переводили на фотокальку, вырезали и взвешивали. Отношение веса считалось соответствующим отношению количества свободной  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [9—12].

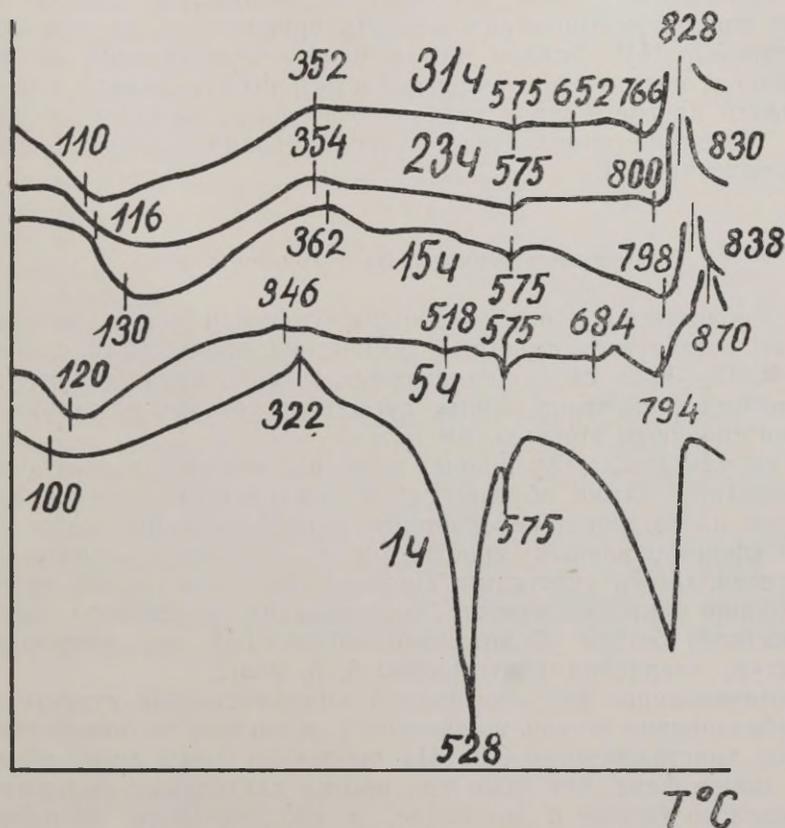


Рис. 2. Кривые ДТА образцов, запаренных в серии опытов А-125.

Сравнение данных, полученных таким образом, с данными химического анализа, показывает, что совпадение сравнительно хорошее, поскольку кривые 1 и 2 на рис. 1 отличаются мало.

На рис. 2 приведены термограммы, снятые в различных временах в процессе запарки.

В электронно-микроскопических исследованиях применялась методика одноступенчатых угольно-платиновых реплик. Напыление отколотой поверхности материала производилось в электронно-вакуумном poste ЭВП-2. Реплики отделялись растворением материала в смеси  $\text{HCl}$  и  $\text{HF}$ , промывались, высушивались

и рассматривались в электронном микроскопе ЭМ-3. Изображения фотографировались при электронно-оптическом увеличении  $4000\times$  на плоской фотопленке средней чувствительности и проявлялись с обращением [13].

Исследование фазы раствора в твердеющем цементном камне кондуктометрическим методом проводилось по методике, описанной в [14]. Однако для лучшего сопоставления данных различных опытов электропроводность пересчитывалась и изображалась на графиках в виде относительной электропроводности. Методика определения скорости капиллярного подсоса воды описана в [15].

### Полученные результаты и их обсуждение

По сравнению с разбавленными суспензиями, в которых обычно исследуется кинетика химических процессов в системе  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , сырцы силикатных бетонов представляют собой весьма концентрированные суспензии, которые по структуре близки типичным коллоидным гелям.

В результате диффузионных волн растворения и осаждения в цементном камне образуется весьма сложная структура, в которой наблюдается переплетение и интерференция полос хорошо сформированных кристаллов с мелкокристаллическими или гелевидными участками. Проведенные в настоящей работе электронно-микроскопические исследования цементного камня силикатного бетона убедительно показывают эту ритмичную структуру твердения (фотографии 6, 8, 9 в).

Возникновение так называемой «микробетонной структуры» новообразования можно, по-видимому, объяснить именно ритмичностью кристаллизации [16]. На основании этого легко объяснить также факт, что даже при весьма длительных выдержках силикатного бетона в автоклаве, в его структуре твердения всегда содержатся наряду с хорошо сформированными кристаллами также участки микрокристаллические или гелеобразные.

Действительная структура твердения цементного камня силикатного бетона, по-видимому, еще более сложна. Так, например, в ней можно различать первичный гель  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , вторичный гель новообразований гидросиликатов кальция и третичный гель кремневой кислоты, который образуется при более продолжительных выдержках в автоклаве. На передвижение заряженных частиц в пористой структуре геля могут накладываться электрокинетические явления и т. д.

В условиях автоклавной обработки растворимость  $\text{SiO}_2$  выше, чем у  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а электролитические свойства известны слабее [14]. В начале автоклавной обработки силикатный бетон представляет собой суспензию  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  со значительным пресы-

нением по отношению к извести и, наоборот, он является насыщенным по отношению к  $\text{SiO}_2$ . В этих условиях можно скорее ожидать выкристаллизовывания части  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  из раствора, чем растворения ее кристаллов. Наоборот,  $\text{SiO}_2$  весьма активно растворяется. Поэтому представление о том, что гидросиликаты кальция в твердеющем бетоне возникают только на поверхности песчинок, как на менее растворимой подложке, нам кажется односторонним. В сравнительно плотном геле  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , который представляет твердеющий бетон, имеются условия возникновения новообразований в самом геле.

Электронно-микроскопическое исследование указывает именно на тот факт, что новообразования возникают быстрым ритмичным осаждением гидросиликатов в растворе между частицами извести, т. е. в порах геля (фотографии 4, 5, 6). Это, конечно, не противоречит первоначальному образованию зародышей на подложке из извести, песка или самих гидросиликатов [17]. Этот процесс можно представить себе также и как жидко-твердофазную реакцию [16], при которой растворенные частицы  $\text{SiO}_2$  внедряются в структуру  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с образованием игольчатых гидросиликатов. На такую возможность указывает кристаллографическое сродство  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и игольчатых гидросиликатов типа  $\text{C}_2\text{SH}_2$ , а также и содержание некоторого переменного количества свободной извести в их структуре.

На основании проведенных кондуктометрических, электронно-микроскопических, прочностных и структурных испытаний, совокупность которых представлена на рис. 3, общий ход кристаллизационного структурообразования в цементном камне представляется следующим.

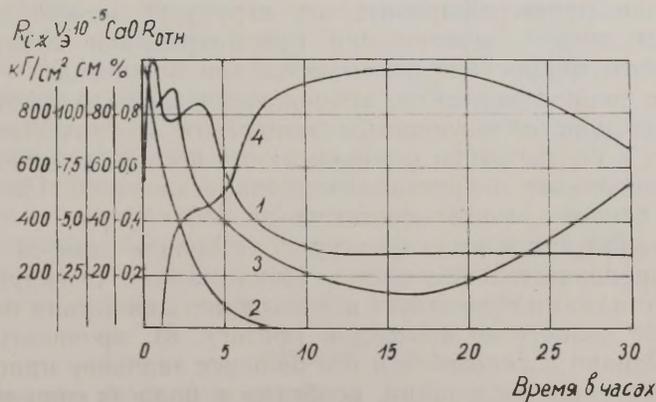


Рис. 3. Кривые изменения следующих величин в сериях опытов А-125, 129: 1 — относительной электропроводности ( $R_{отн}$ ); 2 — относительного содержания свободной извести ( $\text{CaO}$  %); 3 — эффективного радиуса капилляров ( $v_э$ ); 4 — прочности на сжатие ( $R_{сж}$ ).

Концентрация пересыщенного раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в начальный период автоклавной обработки зависит только от температуры и скорости ее подъема. Данные измерения электропроводности твердеющего бетона показывают, что такое максимальное значение концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в цементном камне бетона имеет обычно место до температуры 160—180°С. В этом интервале происходит обычно почти мгновенное падение электропроводности (кривая 1, рис. 3). Как подтверждают данные электронно-микроскопических снимков, а также ДТА и химического анализа, именно в этот момент происходит выпадение центров кристаллизации новой фазы.

Таким образом, индукционный период выкристаллизовывания в известково-песчаных бетонах имеет место во время поднятия температуры и заканчивается в начале изотермической выдержки.

Ввиду выпадения определенного количества (гелеобразного или мелкокристаллического) новообразования (фотографии 4, 5), начинается коагуляционное структурообразование. Одновременно в твердеющем бетоне возникают и отдельные участки кристаллических сростков, которые еще не образуют сплошной структуры (фотографии 6, 7). Этот индукционный период кристаллизационного структурообразования длится 1—3 часа и заканчивается кристаллизационным контактообразованием.

С возникновением пространственной структуры сростков начинается кристаллизационное структурообразование. Это основной период кристаллизации и твердения, где происходит рост, срастание и перерастание кристалликов. Отдельные участки объединяются в сплошную пространственную кристаллизационную структуру. Заметим, что из-за малого поля зрения электронного микроскопа сфотографировать эту структуру можно только в отдельных точках, однако при просмотривании препарата в электронном микроскопе открывается вся панорама.

В этот период контакты, возникающие сначала (фотогр. 7), обрастают кристаллизующимся веществом и прочнеют. Одновременно, в соответствии с положениями физико-химической механики, возникает и кристаллизационное давление. По данным [18], это давление может достигать до 200 кг/см<sup>2</sup>.

Кристаллизационное структурообразование длится сравнительно продолжительное время. Пока наряду с укрупняющимися кристаллами существует и мелкокристаллическая их связка и большое количество контактов (фотогр. 8), прочность бетона растет. Однако в дальнейшем все большее значение приобретает процесс перекристаллизации, особенно в полосах хорошо сформированных кристаллов. Если возникшая кристаллизационная структура состоит из термодинамически устойчивого в данных условиях соединения, то процессы перекристаллизации приводят к непрерывному и необратимому падению прочности [1].

Результаты такого процесса растворения контактов и мелкокристаллической связки, связанного с ростом крупных кристаллов на определенных участках структуры, очень четко отражаются на электронно-микроскопических снимках (фотографии 9а, б, в).

Нами проводилось и сравнение эффективного радиуса капилляров, полученного методом определения скорости капиллярного подсоса влаги, с данными электронно-микроскопических определений. Как видно из рис. 3 (кривая 3), эффективный радиус капилляров соответствует действительно по порядку величины промежуткам в кристаллизационной структуре новообразований. Следует подчеркнуть, что величина эффективного радиуса капилляров очень четко изменяется в соответствии с изменением структуры сростков. Во время возникновения коагуляционной структуры эффективный радиус капилляров быстро, но в незначительной мере, увеличивается. Затем, по мере возникновения кристаллизационной структуры, эффективный радиус уменьшается. Минимальное значение радиуса наблюдается во время возникновения самой плотной кристаллизационной структуры. Во время перекристаллизационных процессов эффективный радиус увеличивается.

Оказывается, как и следовало ожидать, что состояние кристаллизационной структуры новообразования определяет также прочность силикатобетонного камня. Прочность быстро увеличивается во время выпадения мелких кристалликов или геля новообразования и образования коагуляционной структуры (кривая 4 на рис. 3). Затем рост прочности замедляется. Новый резкий подъем прочности наблюдается в связи с возникновением пространственного срастания кристаллизационной структуры. По мере обрастания и уплотнения кристаллических контактов прочность образцов продолжает медленно расти. В связи с медленной перекристаллизацией уменьшается также и прочность. Если метастабильный гидросиликат перекристаллизуется в более стабильный и при этом возникают новые контакты, то возможен новый подъем прочности [1]. Опытные данные полностью подтверждают это положение (рис. 3).

Таким образом, характерные моменты изменения состава, структуры и прочности цементного камня силикатного бетона, определенные различными методами, полностью объяснимы на основании положений физико-химической механики и зависят от природы химических превращений в системе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сегалова Е. Е., Ребиндер П. А., Тр. совещ. по химии и технологии цемента, Госстройиздат, М., 1962.
2. Taylor, H. F. W., *The Chemistry of Cements*, London—New-York, 1964.
3. Le Chatelier, H., *Zement*, **10**, 528 (1921).
4. Kühn, H., *Zement*, **11**, 341 (1922).
5. Liesegang, R. E., *Geologische Diffusionen*, Dresden—Leipzig, 1913.

6. Ostwald, W., Kolloid-Zeitschrift, 36, 380 (1925).
7. Ребиндер П. А., Физико-химическая механика, Изд. «Знание», М., 1958.
8. Кубо А., Сб. трудов НИПИ Силикатобетон, вып. 1, (1966).
9. Дилакторский Н. Л., Тр. IV совещания по эксперим. минералогии и петрографии, вып. 2, (1953).
10. Сементовский Ю. В.; Заводск. лаб., 22, 122 (1956).
11. Сементовский Ю. В., Тр. I совещания по термографии, Изд. АН СССР, М.—Л., 1955, стр. 67.
12. Берг Л. Г., Введение в термографию, Изд. АН СССР, М., 1961.
13. Леонтьев Е. А., Лукьянович В. М., Методы исследования высокодисперсных и пористых тел, Изд. АН СССР, М., 1958.
14. Грюнер Г., Пальм У., (в настоящем выпуске).
15. Аракелян А. А., Инджинян Е. А., Изв. АН Арм. ССР, 2, 5 (1949).
16. Ткачев Л. И., Дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1965.
17. Полак А. Ф., Твердение мономинеральных вяжущих веществ, Стройиздат, М., 1966.
18. Henkel, F., Fortschritte der Mineralogie, 35, 8 (1957).

Поступила 01. II 1967

## EXPERIMENTAL STUDY OF THE CRYSTALLISATION HARDENING OF THE SYSTEM $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ IN AUTOCLAVING

G. Grüner, U. Palm

### Summary

The crystallisation hardening of the silicate concrete during the autoclaving has been investigated by means of various methods (electronic microscopy, electrical conductivity, chemical analysis, differential thermography etc.). The hardening of the system  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  is caused by the development of the crystallisation structure of various hydrosilicates. The kinetics of the hydrothermal reactions in the system  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  is dependent on the specific structure of the hardening silicate concrete.

## AUTOKLAAVSE SILIKAATBETOONI KRISTALLI- SATSIOONILISE KÕVASTUMISE EKSPERIMENTAALNE UURIMINE

G. Grüner, U. Palm

### Resümee

Uuriti komplekselt (keemilise analüüsi, diferentsiaalse termograafia, konduktomeetria, survetugevuse, elektronmikroskoopia meetodid) kristallisatsioonilise struktuuri teket ning arengut silikaatbetooni autoklaaves kõvastumisprotsessis. Saadud katseandmete alusel esitatakse silikaatbetooni autoklaavsel töötlemisel esineva kristallisatsioonilise struktuuri tekke mehhanism, mis arvestab geelides kulgevate protsesside omapära (perioodilised sadestumisnähtused, ümberkristalliseerumisprotsessid jne.).

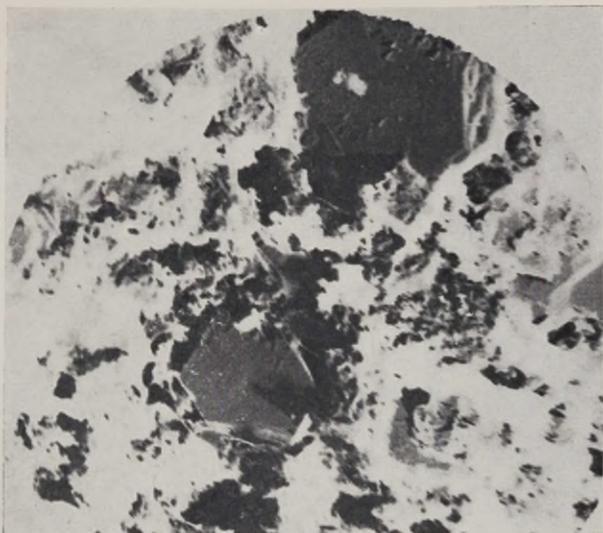


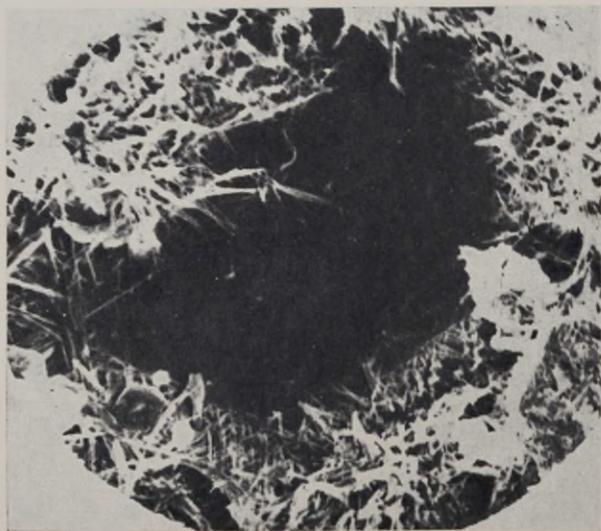
Рис. 4. Серия А-125. Структура цементного камня силикатного бетона в момент достижения в автоклаве максимального давления. Видно разложение кристаллизационной структуры  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (гексагональные кристаллы) и возникновение гелевидной фазы новообразований гидросиликатов кальция, вероятно, типа  $\text{C}_2\text{SH}_2$ . Объемный вес образцов  $1550 \text{ кг/м}^3$ .



Рис. 5. Серия А-125, образец с выдержкой при  $10 \text{ ат } 1/2$  часа. Видно продолжающееся разложение кристаллов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и увеличение гелевидной массы новообразований.



Р и с. 6. Тот же образец, что на рисунке 5. Отчетливо заметна полосатая структура, образованная диффузионными волнами растворения и осаждения.



Р и с. 7. Серия А-119, образец с выдержкой при 10 ат 1 час. Виден переход коагуляционной структуры на определенных участках в кристаллическую. В левом нижнем углу кристаллик  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .



Рис. 8. Серия А-125, образец с выдержкой при 10 ат 14 час, обладающий максимальной прочностью и минимальной пористостью цементного камня. Разница в структуре полос хорошо закристаллизованных и почти гелеобразных участков усугубляется.



а

б



в



Рис. 9а, б, в. Серия А-125, образцы с выдержкой при 10 ат 30 часов. Перекристаллизация на определенных участках приводит к возникновению крупных, слабо связанных кристаллов и увеличению эффективного радиуса пор. Гелевидные участки почти без изменений.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{SiO}_2$ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Г. Грюнер, У. Пальм

Кафедра неорганической химии

Методом электропроводности показано, что в условиях автоклавирования растворы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  значительно пересыщаются и равновесная концентрация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  устанавливается медленно. Показано, что скорость растворения  $\text{SiO}_2$  возрастает с увеличением удельной поверхности его. Установление равновесной концентрации  $\text{SiO}_2$  в растворе является при  $T = 182^\circ\text{C}$  и  $p = 10$  ат медленным процессом и длится около 110 часов. Высказано предположение, что кремнезем существует в растворе частично в коллоидном виде.

Для изучения кинетики и механизма структурообразования в процессе автоклавной обработки известково-кремнеземистых смесей различного состава необходимо располагать данными о скорости растворения и растворимости как известкового, так и кремнеземистого компонентов. Подходящим для проведения подобных исследований является метод электропроводности, который в последнее время находит все более широкое применение при изучении различных процессов, связанных с механизмом твердения вяжущих [1, 2]. Литературные данные свидетельствуют и о том, что методом электропроводности можно определить концентрацию растворенного в воде кремнезема, а также  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [3, 12].

В настоящей работе методом электропроводности изучались поведение насыщенного раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и процесс растворения  $\text{SiO}_2$  с различной удельной поверхностью в условиях автоклавирования при температуре около  $180^\circ$  и давлении водяных паров  $p = 10$  ат.

Измерение электропроводности проводилось в электролитической ячейке из фторопласта Ф-4, которая была снабжена

электродами из платинированной и раскаленной платины. Ячейка с электродами была герметичной и находилась в лабораторном автоклаве, где требуемая упругость водяных паров  $p = 10$  ат создавалась нагреванием воды до  $182^\circ\text{C}$ . Измерения проводились при помощи электронного RC-процентметра при частоте источника питания 1590 гц [4].  $\text{SiO}_2$  был природного происхождения и перед измельчением до требуемой удельной поверхности  $s_e$  он тщательно промывался раствором соляной кислоты, а затем бидистиллятом до полного освобождения  $\text{SiO}_2$  от посторонних примесей. В некоторых опытах применялся лабораторный  $\text{SiO}_2$  марки «чда», но результаты электропроводности в обоих случаях совпадали. Применяемый  $\text{SiO}_2$  имел удельную поверхность 500, 1000, 1600, 3000 и 4500  $\text{см}^2/\text{г}$ .

Кривая зависимости удельной электропроводности  $\kappa$  насыщенного раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  от температуры изображена на рис. 1. Рисунок показывает, что на  $\kappa$ ,  $T$ -кривой имеется при  $T \sim 100^\circ\text{C}$  максимум. После установления давления  $p = 10$  ат. при  $T = 182^\circ$   $\kappa_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{см}^{-1}$ , но затем в условиях постоянства температуры и давления значения  $\kappa_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$  умень-

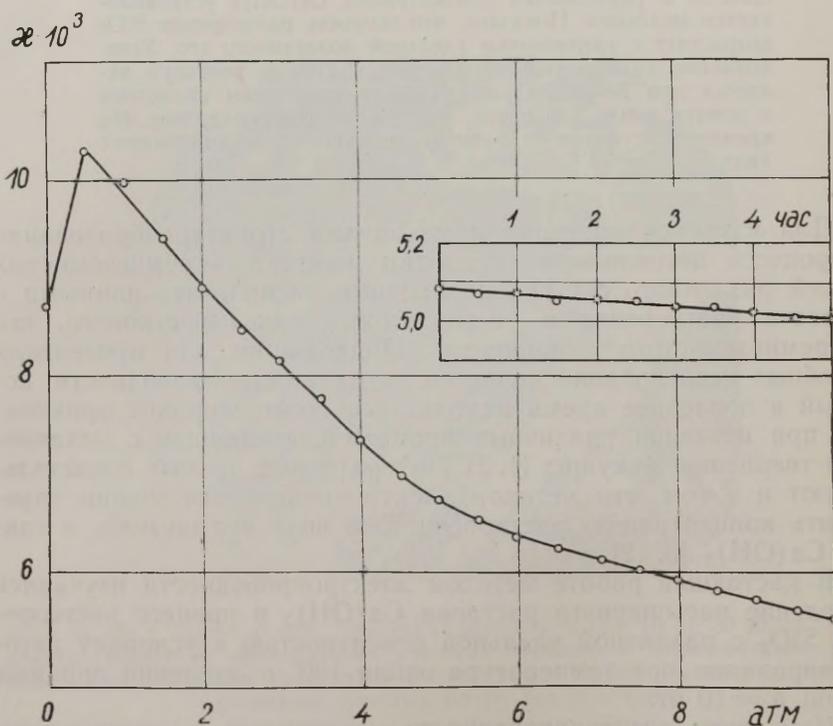


Рис. 1. Зависимость  $\kappa$  насыщенного раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  от температуры.

шаются во времени  $t$  и, как показывает рис. 2, через 10 часов  $\kappa_{\text{Ca(OH)}_2} = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Появление максимума на  $\kappa$ ,  $T$ -кривой, представленной на рис. 1, является результатом уменьшения растворимости  $\text{Ca(OH)}_2$  [5] и ростом подвижности ионов с увеличением температуры. В максимуме кривой возрастание подвижности ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{OH}^-$  компенсирует понижение значений  $\kappa$ , обусловленное уменьшением концентрации заряженных частиц в растворе, но

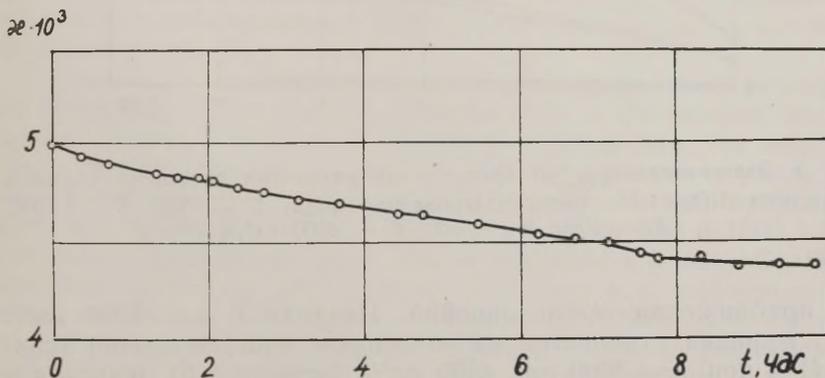


Рис. 2. Зависимость  $\kappa$  насыщенного раствора  $\text{Ca(OH)}_2$  от времени при давлении 10 ат.

при более высоких температурах, в результате значительного снижения концентрации  $\text{Ca(OH)}_2$ , электропроводность раствора падает. Из данных рис. 2 следует, что в растворе  $\text{Ca(OH)}_2$  имеет место значительное пересыщение. Так, значению  $\kappa_{\text{Ca(OH)}_2} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{см}^{-1}$  соответствует концентрация  $\text{Ca(OH)}_2$  около 0,28 г/л, но равновесная концентрация составляет при данных условиях 0,20 г/л. Установление равновесной концентрации в растворе является относительно медленным процессом, так как наклон  $\kappa$ ,  $t$ -кривой на рис. 2 имеет небольшое значение. Аналогичные явления наблюдались и в трудах других авторов [7].

Изучение растворения  $\text{SiO}_2$  в воде при условиях  $T = 182^\circ \text{C}$  и  $p = 10 \text{ ат}$  привело к выводу, что скорость растворения кремнезема значительно зависит от  $s_e$  его. На рис. 3 изображена зависимость значений  $\kappa_{\text{SiO}_2}$  от времени в случае различных значений  $s_e$ . Кривая 1 приведена для введения поправки в значения  $\kappa_{\text{SiO}_2}$  за счет проводимости воды ( $\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Рисунок показывает, что в случае  $s_e \leq 1000 \text{ см}^2/\text{г}$  (кривые 2, 3) удельная электропроводность раствора  $\text{SiO}_2$  возрастает в пер-

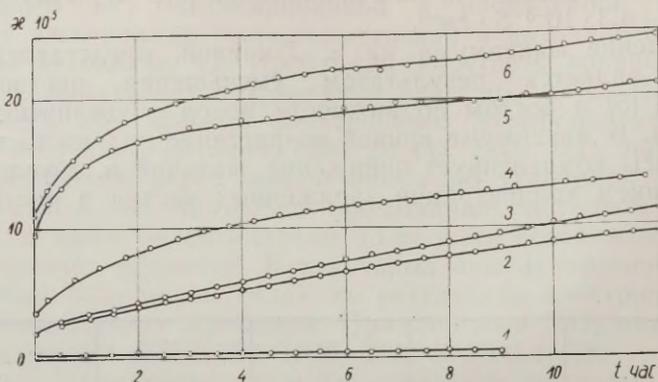


Рис. 3. Зависимость  $\kappa_{\text{SiO}_2}$  от времени при различных значениях удельной поверхности  $\text{SiO}_2$ : 1 — бидистиллированная вода; 2 — 500; 3 — 1000; 4 — 1600; 5 — 3000; 6 — 4500  $\text{cm}^2/\text{g}$ .

вом приближении почти линейно. Начиная с  $s_e = 1600 \text{ cm}^2/\text{g}$   $\kappa_{\text{SiO}_2}$ ,  $t$ -кривая становится на начальном участке крутой (кривая 4) и при  $s_e = 3000$  или  $4500 \text{ cm}^2/\text{g}$  (кривые 5, 6) значения  $\kappa$  возрастают быстро в течение первых двух часов поддержания давления постоянным при 10 ат.

Опыты показали, что значения  $\kappa_{\text{SiO}_2}$  заметно возрастают в интервале  $s_e$  от 1300 до 3000  $\text{cm}^2/\text{g}$ . На рис. 4 представлены кривые зависимости  $\kappa_{\text{SiO}_2}$  от  $s_e$  при  $t = 1$  часу и  $t = 10$  часам после

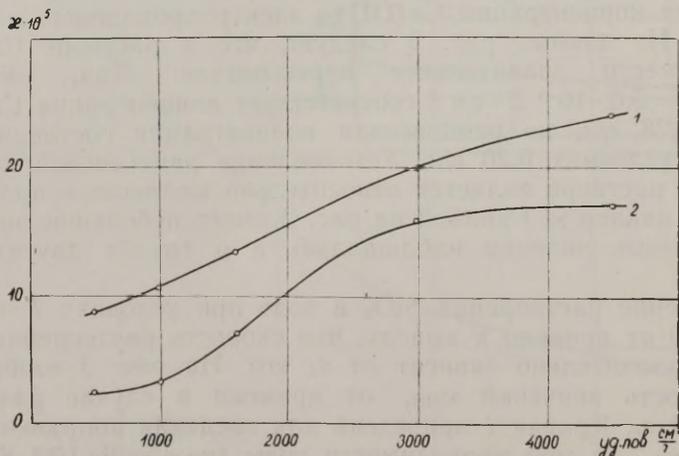


Рис. 4. Зависимость  $\kappa_{\text{SiO}_2}$  от удельной поверхности  $\text{SiO}_2$  при различных выдержках в автоклаве ( $p = 10 \text{ ат}$ ): 1 — 1 час, 2 — 10 часов.

установления давления  $p = 10$  ат. Значения  $\alpha_{\text{SiO}_2}$  можно считать пропорциональными концентрациям  $\text{SiO}_2$  в воде, поскольку общая концентрация электролитов в растворе является очень низкой. Скорость возрастания значений  $\alpha_{\text{SiO}_2}$  во времени пропорциональна скорости растворения  $\text{SiO}_2$  в воде. Таким образом, кривая 1 на рис. 4 показывает зависимость скорости растворения кремнезема от удельной поверхности его в начальный период процесса, а кривая 2, соответственно, через 10 часов. Из кривой 1 видно, что в интервале  $s_e$  от 1300 до 3000  $\text{см}^2/\text{г}$  скорость растворения  $\text{SiO}_2$  скачкообразно увеличивается. Аналогичные явления наблюдались в несколько иных условиях и другими исследователями [6].

Аномальная зависимость скорости растворения  $\text{SiO}_2$  от удельной поверхности его связана, по-видимому, с различным содержанием тонкой фракции в изучаемых препаратах. Из литературы известно, что растворимость  $\text{SiO}_2$  улучшается с уменьшением размеров растворяющихся частиц [7]. Можно предположить, что кремнезем с удельной поверхностью 500 и 1000  $\text{см}^2/\text{г}$  содержит относительно мало тонкой фракции и в силу близких размеров частиц он растворяется медленно и с малоизменяющейся скоростью. Препараты, имеющие  $s_e \geq 3000$   $\text{см}^2/\text{г}$ , богаты относительно тонкой фракцией и поэтому скорость растворения относительно высока и мало зависит от значений  $s_e$ . Следовательно, в процессе помола  $\text{SiO}_2$  в интервале  $s_e$  от 1600 до 3000  $\text{см}^2/\text{г}$  резко возрастает содержание тонкой фракции и по фракционному составу система является в этом диапазоне  $s_e$  наиболее гетерогенной.

Более пологая форма кривой 2 (рис. 4) обусловлена, по всей вероятности, уменьшением гетерогенности фракционного состава системы и быстрым понижением скорости растворения  $\text{SiO}_2$  с удельной поверхностью 3000 и 4500  $\text{см}^2/\text{г}$ .

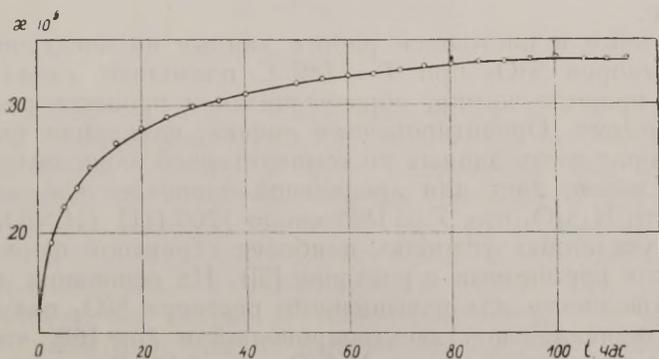


Рис. 5. Зависимость  $\alpha_{\text{SiO}_2}$  от времени при  $T = 180^\circ$  и  $p = 10$  ат.

Для вычисления из данных электропроводности количества  $\text{SiO}_2$ , перешедшего в раствор, необходимо определить  $\kappa_{\text{SiO}_2}^\infty$  насыщенного раствора. Как показывают опытные данные, установление равновесной концентрации  $\text{SiO}_2$  в растворе при условиях автоклавирования является относительно медленным процессом. На рис. 5 изображена зависимость  $\kappa_{\text{SiO}_2}$  от времени при  $p = 10$  ат. Видно, что  $\kappa_{\text{SiO}_2}^\infty$  достигает предельного значения  $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{см}^{-1}$  лишь через 100—110 часов растворения кремнезема. Этот результат хорошо согласуется с имеющимися литературными данными о скорости наступления равновесия в растворе [8]. На основании предельного значения  $\kappa_{\text{SiO}_2}^\infty = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{см}^{-1}$ , соответствующего насыщенному раствору  $\text{SiO}_2$ , можно вычислить количество  $\text{SiO}_2$ , перешедшее в раствор к различным моментам времени. Полученные результаты для различных исследованных значений  $s_e$  приведены в таблице.

$s_e, \text{ см}^2/\text{г}$	Содержание $\text{SiO}_2$ в растворе (г/л)				
	1 час	2 часа	5 часов	8 часов	12 часов
500	0,021	0,025	0,030	0,050	0,060
1000	0,022	0,028	0,042	0,056	0,072
1600	0,041	0,052	0,070	0,080	0,088
3000	0,095	0,106	0,116	0,126	0,132
4500	0,103	0,118	0,137	0,146	0,156

Табличные данные свидетельствуют о том, что скорость растворения  $\text{SiO}_2$  при  $s_e = 4500 \text{ см}^2/\text{г}$  почти в 5 раз превышает скорость растворения  $\text{SiO}_2$  с удельной поверхностью  $500 \text{ см}^2/\text{г}$  в течение 1 часа растворения. Но уже через 12 часов скорость растворения в обоих случаях становится одинаковой и равной  $0,003 \text{ г/час}$ .

Полученные в настоящей работе данные по электропроводности растворов  $\text{SiO}_2$  при  $T = 182^\circ \text{C}$  позволяют сделать выводы и о природе частиц, образующихся в процессе растворения кремнезема. Ориентировочная оценка, сделанная на основании литературных данных по температурной зависимости подвижности ионов, дает для предельной эквивалентной электропроводности  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  при  $T = 182^\circ$  около 1200 [11]. ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$  является при указанных условиях наиболее вероятной формой существования кремнезема в растворе [9]). На основании данных электропроводности для насыщенного раствора  $\text{SiO}_2$  получается значение эквивалентной электропроводности  $\lambda = 160$ , что приводит к степени диссоциации  $\text{H}_4\text{SiO}_4$   $\alpha = 0,13$ . Это значение  $\alpha$  невероятно велико, что, по-видимому, обусловлено существованием растворенного  $\text{SiO}_2$  частично в виде заряженных коллоид-

ных частиц, которые приводят к завышенным значениям  $\chi_{\text{SiO}_2}$ . В пользу этого вывода говорят литературные данные о возможной полимеризации ортокремниевой кислоты при температурах ниже  $200^\circ\text{C}$  [10].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Будников П. П., Петровых Н. В., Сб. Минеральное сырье, вып. 2, 164 (1961).
2. Ахвердов И. Н., Ковалев Ф. Я., Бетон и железобетон, № 1, 13 (1963).
3. Саснаускас К., Пашкаускайте Л., Эльзбутас Г., Научные труды вузов Литовской ССР. Химия и химическая технология, 7, 165 (1965).
4. Рээбен В. А., ЖФХ, 35, 934 (1961).
5. Справочник химика, т. III, Изд-во «Химия», М.—Л., 1964, стр. 189.
6. Ткачев Л., Процесс твердения автоклавных бесцементных бетонов, Минск, 1964.
7. Бутт Ю. М., Рашкович Л. Н., Твердение вяжущих при повышенных температурах, Изд. лит. по стронт., архитект. и сторит. мат., М., 1965.
8. Kennedy, G. C., Econ. Geol., 45, 629 (1950).
9. Greenberg, S. A., J. Phys. Chem., 60, 325 (1956); 61, 373 (1957).
10. Mosebach R., J. Geol., 65, 347 (1957).
11. Noyes, A. A., Melcher, A. C., Cooper, H. C., Eastman, G. W., Z. phys. Chem., 70, 335 (1910).
12. Miller, L. B., Witt, J. C., J. Phys. Chem., 33, 285 (1929).

Поступила 25. I 1967.

## STUDY OF ELECTROLYTIC CONDUCTANCE OF SOLUTIONS OF $\text{Ca}(\text{OH})_2$ AND $\text{SiO}_2$ AT HIGH TEMPERATURES

G. Grüner, U. Palm

### Summary

The maximum of the dependence curve of the specific conductance of saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution on the temperature is resulted in the increase of ionic conductance and decrease of the solubility of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . The dissolution velocity of  $\text{SiO}_2$  in isothermic conditions at  $180^\circ\text{C}$  and at a pressure 10 at. is low and it depends greatly on the value of the specific area of  $\text{SiO}_2$ . The dissolution velocity increases rapidly with the specific area between the ranges of 1600—3000  $\text{cm}^2/\text{g}$ . The equilibrium between solid  $\text{SiO}_2$  and its solution in isothermic conditions at  $180^\circ\text{C}$  occurs slowly and requires 110 hours. The results obtained in this work indicate that dissolved  $\text{SiO}_2$  polymerizes partially in the solution.

# Ca(OH)<sub>2</sub> JA SiO<sub>2</sub>-LAHUSTE ELEKTRIJUHTIVUSE UURIMINE KÕRGETEL TEMPERAatuurIDEL

G. Grüner, U. Palm

## Resümee

Küllastatud Ca(OH)<sub>2</sub>-lahuse erijuhtivuse temperatuurist sõltuvuse kõveral esineb maksimum, mis on ionide liikuvuse kasvu ja Ca(OH)<sub>2</sub> lahustuvuse kahanemise summaarseks tulemuseks. Isotermilisuse tingimustes rõhul 10 atm Ca(OH)<sub>2</sub> küllastatud lahuse juhtivus kahaneb ajas, selle põhjuseks on tõenäoliselt Ca(OH)<sub>2</sub> üleküllastuse aeglane vähenemine.

SiO<sub>2</sub> lahustumine on aeglane protsess ja sõltub kasutatava SiO<sub>2</sub> eripinnast. Lahustumiskiirus suureneb järsult eripindade 1600—3000 cm<sup>2</sup>/g vahemikus. Tasakaaluseisundi püstitamiseks SiO<sub>2</sub>-lahuses temperatuuril 180° ja rõhul 10 atm kulub keskmiselt 110 tundi. Tulemused viivad järeldusele, et SiO<sub>2</sub> lahustumisel tekivad ortoränihape polümeriseerub.

## О КАТОДНОМ ПОВЕДЕНИИ КРЕМНИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА *p*-ТИПА В КИСЛОМ И ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРАХ

К. Пуннинг

Кафедра неорганической химии

Изучался процесс электрохимического выделения водорода на кремнии *p*-типа в 0,5 *N* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0,8 *N* KOH. В исследуемом интервале плотностей тока  $1 \cdot 10^{-6}$  —  $1,6 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup> не наблюдалось тенденции к возникновению предельного тока выделения водорода. Исследовалась зависимость состояния поверхности кремния от обработки поверхности, а также от длительности и плотности тока предварительной катодной поляризации. Сделана попытка измерить емкость кремниевого электрода методом спада потенциала после выключения поляризующего тока. На основании измерений емкости можно заключить, что в промежутке потенциалов от  $-0,7$  в до  $-0,4$  в не наблюдается накопления электрохимически активного водорода на поверхности кремниевого катода. Некоторое повышение емкости электрода с потенциала  $-0,5$  в обуславливается саморастворением или окислением кремния в щелочи.

Катодный процесс выделения водорода на кремнии изучен еще недостаточно, чтобы можно было сделать определенные выводы о его механизме [1—11].

Выяснено [7], что при низких плотностях тока  $i = 10^{-6}$  —  $10^{-4}$  А/см<sup>2</sup> кривые перенапряжения на кремнии *p*- и *n*-типа в 2 *N* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> практически совпадают и выделение водорода подчиняется уравнению Тафеля с коэффициентом наклона  $b = 0,17$  в. Высокое значение коэффициента  $b$  Ефимов и Ерусалимчик [7] связывают с некоторой окисленностью электрода. Возникновение предельного тока выделения водорода при  $i = 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup> для дырочного кремния и уже при  $i = 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup> для электронного обусловлено медленностью диффузии электронов к поверхности раздела.

С этими данными согласуются и данные Палеолог, Коротковой и Томашова [10]. Они обнаружили, что окисная пленка на поверхности кремния сильно понижает скорость катодного вы-

деления водорода из-за высокого омического сопротивления пленки. Но известно [6], что проникновение протонов в окисный слой полупроводникового электрода при катодной поляризации повышает электропроводность окисла и обуславливает низкое сопротивление системы кремний-окисел-раствор.

Плесков [6] обращал внимание на то, что электрод поляризуется сильно при достаточно высоких плотностях тока, если в реакции участвуют неосновные носители тока. Затруднения в катодном выделении водорода на кремнии *n*-типа в области высоких перенапряжений остаются неясными.

В щелочных растворах получено значение коэффициента *b* несколько меньшее. Зейпт и Фишер [3] исследовали перенапряжение водорода на кремнии в 10 *N* NaOH при температуре 50° C и получили значение коэффициента  $b = 0,095$  в. Они исследовали также изменение потенциала электрода после включения и выключения катодного тока и обнаружили присутствие водорода на поверхности кремния. Зейпт и Фишер обращали внимание на возможность возникновения новых рекомбинационных центров в поверхностном слое электрода после катодной поляризации.

Наводораживание поверхности полупроводникового электрода уменьшает дополнительный скачок потенциала в поверхностном слое [9]. Водород, внедряясь в кристаллическую решетку, увеличивает число центров рекомбинации и генерации носителей тока и тем самым повышает скорость выделения водорода на дырочном кремнии.

Флинн [1], изучая катодное поведение кремния, сделал вывод, что скорость выделения водорода на дырочном кремнии определяется генерацией свободных электронов в слое пространственного заряда.

По мнению Ефимова и Ерусалимчика [8], процесс выделения водорода на кремнии проходит через стадию образования гидридных соединений. На анодных кривых заряжения в 2,5 *N* HF после катодной поляризации они наблюдали горизонтальную задержку при потенциале  $\varphi = -0,3$  в против нормального водородного электрода. Задержка наблюдалась только после катодной поляризации при потенциалах отрицательнее  $-0,5$  в. Из этих данных Ефимов и Ерусалимчик заключили, что в процессе выделения водорода могут участвовать электроны валентной зоны и зоны проводимости, так как для образования гидрида необходимы электроны из валентной зоны.

Измерения дифференциальной емкости пространственного заряда могут быть использованы для изучения распределения потенциала на границе полупроводник—электролит. Очень часто измерение емкости пространственного заряда затруднено наличием на поверхности быстрых электронных состояний.

Известно, что емкость полупроводниковых электродов на несколько порядков ниже, чем емкость металлических электродов [6]. Но при нагревании или освещении кремниевого электрода количество свободных электронов увеличивается и емкость возрастает, приближаясь к емкости слоя Гельмгольца [2.]

Измерения дифференциальной емкости выполнены с помощью моста переменного тока или импульсным методом [6, 7, 14, 15]. Экспериментальные значения емкости выше теоретической емкости слоя пространственного заряда. Вероятно, что высокие значения емкости обусловлены присутствием на поверхности электрода быстрых электронных состояний [14—16].

С повышением удельного сопротивления кремниевого катода *n*-типа его емкость уменьшается [15]. Удовлетворительное совпадение значений емкости с теоретическими данными получено при малых удельных сопротивлениях. Это обусловлено тем, что влияние емкости поверхностных состояний будет уменьшаться с увеличением емкости пространственного заряда.

Ефимов и Ерусалимчик [7] связывают значение емкости с шириной обедненного слоя в полупроводнике. Максимальная ширина обедненного слоя и, следовательно, минимальное значение емкости в случае дырочного кремния с малым удельным сопротивлением.

Сдвиг *C*,  $\varphi$ -кривых с изменением *pH* раствора для электронного кремния связан с изменением падения потенциала в слое Гельмгольца [15]. При разных значениях *pH* поверхность кремния покрыта окислами различного состава.

Целью настоящей работы было экспериментальное исследование водородного перенапряжения на кремниевом катоде *p*-типа в зависимости от длительности катодной поляризации, метода очистки поверхности электрода и характера раствора. Сделана попытка измерить емкость кремниевого электрода методом спада потенциала электрода после выключения поляризующего тока. Последний метод имеет то преимущество, что он дает возможность определить емкость электрода, на поверхности которого протекает электрохимическая реакция. Поскольку емкость кремниевого электрода при потенциалах катодного выделения водорода не исследована, то применение метода спада представляет интерес для исследования состояния поверхности.

## Экспериментальная часть

### 1. Методика.

Измерение перенапряжения водорода производилось в электрохимической ячейке, сделанной из специального иенского аппаратурного стекла. В верхней части ячейки продолжалась предварительная очистка исследуемого раствора в тече-

ние 50—60 часов при  $i = 1—5 \text{ мА/см}^2$ . Катодом для очистки раствора едкого калия использовался платиновый электрод, а для очистки раствора серной кислоты кремниевый электрод  $p$ -типа.

Все измерения производились в атмосфере водорода. Водород получался электролитически и очищался пропусканием через палладиевый катализатор при температуре 250—300° С.

Растворы щелочи готовились из КОН (Чехословацкого производства) в свежей двухкратно перегнанной воде. Используемая серная кислота была также двухкратно перегнанная.

Электроды были изготовлены из кремния  $p$ -типа  $\rho$  (III),  $\rho = 0,02 \text{ } \Omega \cdot \text{см}$ . Омическим контактом служил алюминий, нанесенный на полупроводник термокомпрессионным методом. Контакт был покрыт слоем полистирола или эпоксидной смолой. Перед опытом электроды обезжиривались в этиловом спирте и эфире и очищались травлением в горячем концентрированном растворе едкого калия в течение 2 минут или в концентрированной фтористоводородной кислоте в течение 5 минут. После травления в растворе едкого калия электрод всегда промывался двухкратно перегнанной водой. В случае травления электрода в HF некоторые измерения производились без промывки электрода водой. Травление и промывка электрода производились вне ячейки.

Исследуемый электрод погружался в раствор под током. Потенциал электрода измерялся относительно водородного электрода в исследуемом растворе при помощи высокоомного потенциометра Р-307.

Кривые спада электродного потенциала после выключения поляризующего тока получили после снятия кривых перенапряжения. Зависимость емкости кремниевого катода от потенциала исследовалась только в растворе щелочи. Аппаратура подробно описана в статье Пальма, Паста и Рээбена [12].

Вычисление емкости  $C$  производилось по коротким участкам кривой спада потенциала по следующему уравнению [13]:

$$C = \frac{2,3i(t_2 - t_1)}{b'} \cdot (10^{\Delta\eta_2/b'} - 10^{\Delta\eta_1/b'})^{-1},$$

где  $b'$  — коэффициент наклона кривой  $\eta_T - \log t$ ,  
 $i$  — плотность тока,

$\Delta\eta_1, \Delta\eta_2$  — значения спада перенапряжения по истечении времени  $t_1$  и  $t_2$  с момента выключения тока.

При вычислении  $\Delta\eta$  учитывали также омическое падение потенциала.

## 2. Результаты опытов.

В  $0,5 N H_2SO_4$  и  $0,8 N KOH$  получена по существу прямая зависимость между  $\eta$  и  $\log i$  (рис. 1, 2). В растворе  $H_2SO_4$  коэффициент наклона  $b = 0,11-0,13$  в, а в растворе  $KOH$   $b = 0,135-0,15$  в.

Несмотря на низкое значение  $\rho$  дырочного кремния, в дан-

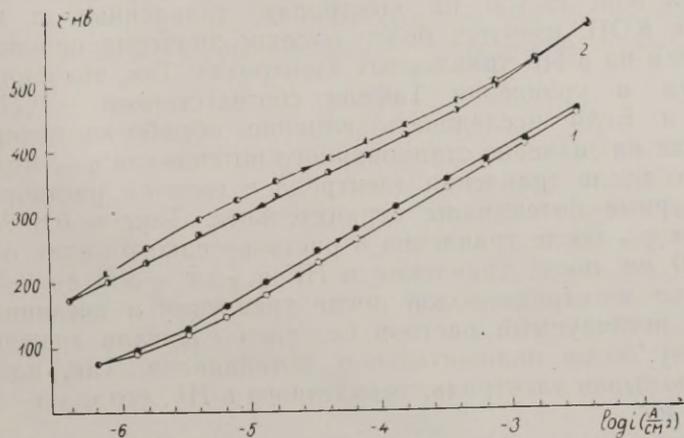


Рис. 1. Перенапряжение водорода в  $0,5 N H_2SO_4$  на электроде, травленном  
1 — в HF, 2 — в концентрированном растворе KOH.

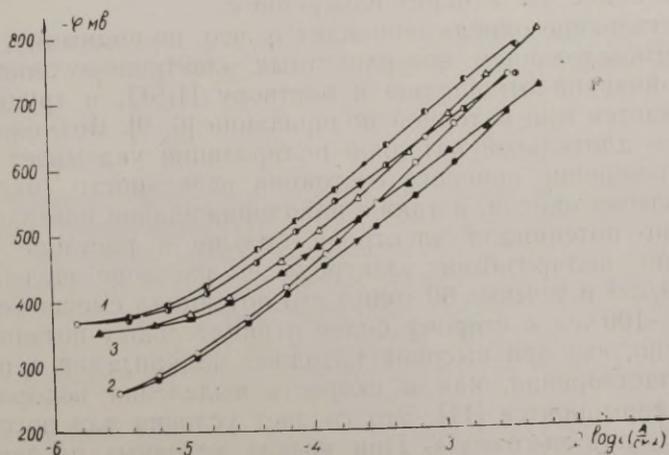


Рис. 2. Перенапряжение водорода в  $0,8 N KOH$  на электроде, травленном  
1 — в HF, 2 — в HF (промывка электрода с водой после травления),  
3 — в растворе KOH.

ном случае не наблюдается тенденция возникновения предельного тока (до  $i = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ). Опыт показывает [9], что в начале катодной поляризации происходит очень быстрое наводороживание свободной от окислов поверхности электрода, что изменяет закономерность выделения водорода на кремнии  $p$ -типа. Поведение Si приближается к поведению металлов, и влияние электрофизических свойств сдвигается на задний план.

В растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , на электродах, травленных в горячем растворе  $\text{KOH}$ , имеются более высокие значения перенапряжения  $\eta$ , чем на в  $\text{HF}$  травленных электродах. Так, значения коэффициента  $a$  уравнения Тафеля соответственно  $-0,775 \text{ в}$  и  $-0,731 \text{ в}$ . Если исследовать влияние обработки поверхности электрода на значение стационарного потенциала  $\varphi_{\text{ст}}$ , можно видеть, что после травления электрода в горячем растворе  $\text{KOH}$  стационарные потенциалы отрицательнее. Так, в  $0,8 \text{ N KOH}$  значения  $\varphi_{\text{ст}}$  после травления в растворе едкого калия от  $-330$  до  $-370 \text{ мв}$ , после травления в  $\text{HF}$   $\varphi_{\text{ст}}$  от  $-300$  до  $-350 \text{ мв}$ . Промывка электрода водой после травления и введение электрода в исследуемый раствор без тока сдвигали значения  $\varphi_{\text{ст}}$  в сторону более положительных потенциалов. Так, например, после промывки электрода, травленного в  $\text{HF}$ , его  $\varphi_{\text{ст}}$  ( $-250$ ) — ( $-280$ )  $\text{ мв}$ .

Существенное влияние обработки поверхности на катодное поведение электрода показывает, что исходное состояние поверхности после различных методов травления неодинаковое. Окисная пленка только частично удаляется в  $\text{HF}$ , и она вновь появляется после промывки уже травленного электрода водой. Горячий раствор едкого калия травит лучше, и поверхность электрода более чиста перед измерением.

Существование окисла понижает  $\eta$ , что, по-видимому, объясняется возникновением поверхностных электронных состояний.  $\text{SiO}_2$  устойчив по отношению к раствору  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и трудно восстанавливается при катодной поляризации [6, 9]. Возможно, что рост  $\eta$  при длительной катодной поляризации указывает на некоторое изменение окисного состояния поверхности (частичное восстановление окисла, а также наводороживание поверхности). Этот сдвиг потенциала электрода больше в растворе едкого калия. При поляризации электрода в растворе щелочи при  $i = 3,6 \text{ mA/cm}^2$  в течение 60 минут его потенциал смещается примерно  $80-100 \text{ мв}$  в сторону более отрицательных потенциалов.

Известно, что при высокой катодной поляризации в щелочи ток саморастворения, как и скорость выделения водорода на кремнии, повышаются [11]. Это создает условия для восстановления  $\text{SiO}_2$  при высоких  $i$ . При низких катодных потенциалах и выключенном токе кремний опять окисляется. Таким образом, становится понятным гистерезис  $\varphi$ ,  $\log i$ -кривых в растворе щелочи.

Для более полного выяснения состояния поверхности кремниевго электрода при катодной поляризации пользовались методом измерения спада потенциала после прекращения внешнего тока [12].

$\eta_T$ ,  $\log t$ -зависимость прямолинейная (рис. 3), что является свидетельством того, что емкость в данном промежутке потенциалов существенно не изменяется и дает возможность выбирать значение для коэффициента наклона  $b'$ . Смещение  $\eta_T$ ,  $\log t$ -кривых с изменением длительности предварительной катодной поляризации соответствует изменению начального  $\phi$  при данной  $i$ .

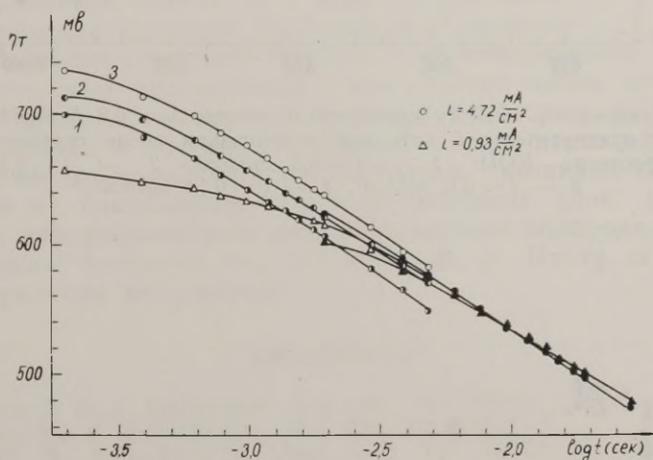


Рис. 3. Зависимость  $\eta_T$ ,  $\log t$ -кривой от длительности катодной поляризации и плотности тока в 0,8 N КОН: 1 — 3 минуты, 2 — 6 минуты, 3 — 20 минуты.

По кривым спада вычислялась емкость электрода, которая оказалась зависящей от плотности поляризующего тока и времени поляризации (рис. 4 и 5). По существу нет изменения  $C$  по данной кривой спада, характерного псевдоемкостным явлениям. Общий равновесный водород, конечно, имеется на поверхности электрода, но не наблюдается накопления электрохимически активного водорода в исследуемом интервале перенапряжений.

Выяснилось (рис. 5), что в течение катодной поляризации емкость электрода уменьшается. Это уменьшение емкости электрода при длительной поляризации соответствует, наверно, восстановлению поверхностных окислов при высоких  $i$ .

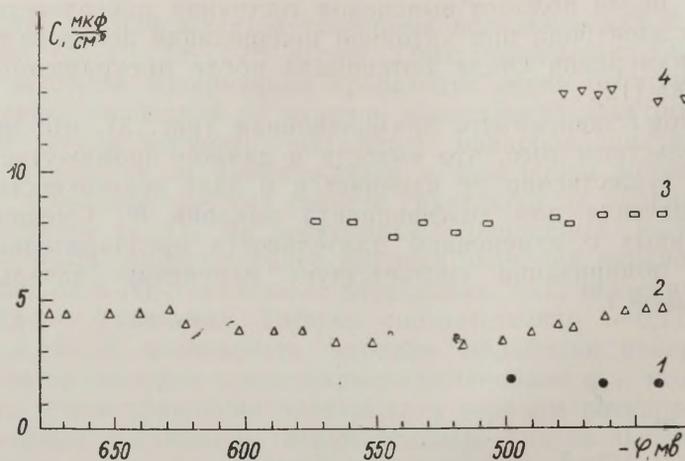


Рис. 4. Зависимость емкости кремниевого электрода в 0,8 N KOH от плотности тока предварительной катодной поляризации после травления электрода в растворе KOH: 1 —  $i = 6,3 \text{ mA/cm}^2$ , 2 —  $i = 3,2 \text{ mA/cm}^2$ , 3 —  $i = 0,6 \text{ mA/cm}^2$ , 4 —  $i = 0,13 \text{ mA/cm}^2$ .

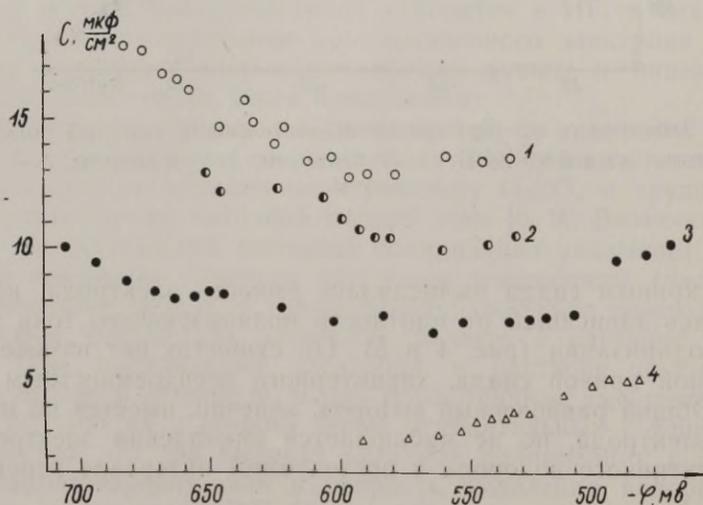


Рис. 5. Зависимость емкости кремниевого электрода в 0,8 N KOH от плотности тока и времени катодной поляризации после травления электрода в HF: 1, 2, 3 —  $i = 3,57 \text{ mA/cm}^2$ ; 4 —  $i = 7,3 \text{ mA/cm}^2$ .  
Время поляризации: 1 — 3 мин; 2 — 6 мин; 3 — 20 мин.

Исследуя зависимость емкости кремниевого электрода от пассивации, авторы статей [14, 15] показали, что при пассивации минимум емкости  $C$ ,  $\varphi$ -кривых смещается в сторону более отрицательных потенциалов, причем значения емкости возрастают. Увеличение емкости они связывают с появлением новых поверхностных состояний при пассивации электрода.

В наших опытах при понижении  $i$  емкость увеличивается. Из этого можно заключить, что, начиная с определенного потенциала, окисление поверхности кремния является возможным. Если сравнивать значения емкости на электродах различной предварительной очистки поверхности (рис. 4 и 5), можно видеть, что значения емкости электрода, травленного в горячей щелочи, меньше чем емкость электрода, травленного в HF. Наверно, травление электрода в горячем растворе щелочи более эффективно для удаления поверхностных окислов.

Минимальные значения емкости, полученные после длительной поляризации при высоких  $i$  значительно выше, чем следовало бы ожидать, исходя из теории и некоторых экспериментальных данных в литературе. Вероятно, здесь играют основную роль примесные поверхностные состояния, связанные с существованием на поверхности остатков окисного слоя, примесей раствора или равновесного адсорбированного водорода.

Выражаю глубокую благодарность В. Э. Пасту за помощь при обсуждении результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Flynn, J. B., J. Electrochem. Soc., **105**, 715 (1958).
2. Seipt, M., Z. Naturforsch., **14a**, 926—928 (1959).
3. Seipt, M., Fischer, H., Anal. Real. Soc. Espan. Fis. Quim., **B-56**, 443—464 (1960).
4. Gerischer, H., Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, vol. 1 (ed. by Delahay), N. Y. — London, Intersciences Publishers, 1961, p. 188.
5. Turner, D. R., Electrochemistry of Semiconductors (ed. by Holmes), London-N. Y., Academic Press, 1962, p. 155.
6. Мямлин В. А., Плесков Ю. В., Электрохимия полупроводников, изд. «Наука», Москва, 1965.
7. Ефимов Е. А., Ерусалимчик И. Г., ДАН СССР, **124**, 3, 609 (1959).
8. Ефимов Е. А., Ерусалимчик И. Г., Соколова Г. П., ЖФХ, **5**, 1005 (1962).
9. Ефимов Е. А., Ерусалимчик И. Г., Электрохимия германия и кремния, Москва, 1963.
10. Палеолог Е. Н., Короткова К. С., Томашов Н. Д., ДАН СССР, **133**, 1, 170 (1960).
11. Изидинов С. У., Борисова Т. Н., Веселовский В. И., ДАН СССР, **133**, 392 (1960).
12. Пальм У. В., Паст В. Э., Рээбен В. А., ЖФХ, **35**, 1136 (1961).
13. Паст В. Э., Диссертация, Москва, 1956.
14. Wrotenbery, P. T., Nolle, A. W., J. Electrochem. Soc., **109**, 6, 534 (1962).

15. Hurd, R. M., Wrotenbery, P. T., Ann. N. Y. Acad. Sci., **101**, 876 (1963).  
16. Hurd, R. M., Hackerman, N., Electrochim. acta, **9**, 12, 1633—1643 (1964).

Поступила 10. I 1967.

## ON THE CATHODIC BEHAVIOR OF *p*-TYPE SILICON IN ACIDIC AND ALKALINE SOLUTIONS

K. Punning

### Summary

The cathodic evolution of hydrogen at *p*-type Silicon in 0.8 *N* KOH and 0.5 *N* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions was studied. There was found no saturation current in the hydrogen evolution reaction over a wide range of current densities 10<sup>-6</sup> — 1,6 · 10<sup>-3</sup> A/cm<sup>2</sup>.

The properties of the surface of Silicon depended on the composition of the etching solutions and on the duration and current density of the cathodic polarization of Silicon. It was found that the hydrogen overvoltage increased remarkably during the cathodic polarization of Silicon electrode. This phenomenon was, probably due to the reducing of surface oxides at higher current densities or to the penetration of hydrogen atoms into the surface layer of Silicon.

The differential capacity of Silicon electrode in 0.8 *N* KOH solution was evaluated from the data of electrode potential decay on Silicon after interruption of polarizing current. The capacity of the Silicon cathode was practically independent on the potential and there was found no electrochemically active hydrogen on the surface of Silicon in the range of potentials from -0.7 V to -0.4 V. The tendency of an increase in the values of capacity in the region of lower overvoltages was probably — caused by the dissolution or oxidation of Silicon.

## *p*-Si KATOODESEST KÄITUMISEST HAPPE JA LEELISE LAHUSES

K. Punning

### Resümee

Käesolevas töös uuriti vesiniku katoodset eraldumist *p*-Si-1 0,5 *N* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- ja 0,8 *N* KOH-lahuses. Selgus, et *p*-Si-1 ei esine katoodset piirvoolu kuni voolutiheduseni  $i = 1,6 \cdot 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>.

Räni pinna olek sõltub pinnatööstlusest, samuti katoodse eel-polarisatsiooni voolutihedusest ja ajast. Pikaajalisel polarisee-

rimisel kõrgel voolutihedusel ülepinge suureneb, mis võib olla tingitud pindoksiidide taandumisest või pinna «vesinikustumisest».

Määrati Si-elektroodi mahtuvus 0,8 N KOH-lahuses pinge-languse meetodil, sest see meetod võimaldab määrata elektroodi mahtuvust vesiniku katoodse eraldumise potentsiaalidel. Mõõtmistulemustest järeldub, et  $\varphi$ -vahemikus  $-0,7$  V kuni  $-0,4$  V-ni pinnal elektrokeemiliselt aktiivset vesinikku ei ole. Mahtuvus praktiliselt potentsiaalset ei sõltu. Mahtuvuse mõningane tõus madalatel ülepingetel on tingitud räni lahustumisest või oksüdeerumisest leelise lahuses.

## О КОЭФФИЦИЕНТЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ИОННОГО ОБМЕНА

Х. Лаанпере, Л. Суйт  
Кафедра неорганической химии

В данной работе установлена зависимость коэффициента селективности ( $K$ ) от концентрации раствора внешнего электролита (цитрат натрия, тартрат натрия) и от исходной насыщенности катионита двухвалентными катионами ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ ). Рассчитаны численные значения  $K$  путем использования преобразованного уравнения Керра, а также графическим способом. Показаны качественные различия поведения нитрата натрия от цитрата натрия и тартрата натрия в процессе регенерации катионита  $KУ-2$ .

Б. П. Никольский [1] предложил изотерму ионного обмена типа:

$$\frac{s_1^{1/z_1}}{s_2^{1/z_2}} = K' \frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}}, \quad (1)$$

где  $s_1$  и  $s_2$  — концентрации ионов в твердой фазе (мг-экв/г-ионита),  $a_1$  и  $a_2$  — активности ионов в растворе,  $z_1$  и  $z_2$  — абсолютные значения зарядов ионов.

Удобнее использовать уравнение, полученное из (1) путем возведения в степень  $z_2$ :

$$\frac{s_1^{\nu}}{s_2} = K \frac{a_1^{\nu}}{a_2}, \quad (2)$$

где

$\nu = \frac{z_2}{z_1}$  — относительная валентность второго иона и  $K = (K')^{z_2}$ .

$K'$  в уравнении (1) называется либо константой обмена, либо коэффициентом селективности. Величину  $K$  можно также рассматривать как меру селективности ионита по отношению к

ионам сорта 2. По величине  $K$  можно судить о прочности связи обменивающихся ионов с ионитом.  $K$  является важным критерием, позволяющим делать вывод о возможностях разделения смесей различных ионов.

Многочисленные экспериментальные исследования равновесия ионообменных процессов, проведенные различными авторами [2, 3, 4, 5 и др.], позволяют сделать вывод, что  $K$  в действительности не является строго постоянной величиной. Однако в ряде случаев  $K$  остается приблизительно постоянной в довольно широком интервале концентраций и поэтому может служить мерой селективности ионита. Непостоянство  $K$  и зависимость его от эквивалентной доли обменивающихся ионов показано и в работах [6—8].

Кроме того, в многокомпонентных системах и растворах умеренных концентраций ( $> 0,05$  н)  $K$  зависит от присутствия третьих ионов [9, 10].

Батнагар [6] вообще отрицает постоянство  $K$ . Салдадзе [11] приходит к выводу, что  $K$  в уравнении Никольского сохраняет постоянство лучше, чем соответствующие величины в уравнениях Ванселоу и Гапона.

Так как единственным условием применения коэффициента селективности является его постоянство в широком интервале концентраций, и этому требованию соответствует лучше всего уравнение Никольского, то нами применено именно названное уравнение.

Однако в связи с тем, что данные о коэффициентах активности для изучаемых нами систем в литературе отсутствуют, то при проведении настоящего исследования исходили из преобразованного аналогично (2) уравнения Керра:

$$K = \frac{s_{\text{Na}}^2 \cdot c_{\text{Me}}}{s_{\text{Me}} \cdot c_{\text{Na}}}, \quad (3)$$

где

$s_{\text{Na}}$  и  $s_{\text{Me}}$  — равновесные концентрации ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Me}^{2+}$  ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  или  $\text{Zn}^{2+}$ ) в ионите (мг-экв/г),

$c_{\text{Na}}$  и  $c_{\text{Me}}$  — равновесные концентрации соответствующих ионов в растворе (мг-экв/см<sup>3</sup>).

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

При опытах использовался катионит КУ-2 (8—10% ДВБ) с диаметром зерна 0,5—1,0 мм. Подготовка катионита к работе и исследование в целом проводились по методике, описанной в работе [12].

В качестве ионов, насыщающих катионит, в наших опытах служили двухвалентные катионы  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ . Опыты

проводились при разной насыщенности катионита [12] двухвалентными катионами, то есть исходный катионит содержал одновременно извлекаемые ионы, например  $Ni^{2+}$  (или соответственно  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) и извлекающие ионы (ионы  $Na^{2+}$ ).

Регенерирующими растворами служили растворы цитрата, тартрата- или нитрата натрия разной концентрации.

На основе опытных данных были рассчитаны численные значения  $K$ , исходя из уравнения (3).

Была выяснена зависимость коэффициента селективности от концентрации регенерирующего раствора и от исходной насыщенности катионита.

Если исходить из предположения эквивалентности обмена, то можно составить вспомогательные уравнения:

$$(S_m - s_{Me})g = (c_{Me} - c_{Me}^0)v, \quad (4)$$

где

$g$  — вес сухого катионита ( $g$ ),  $v$  — объем раствора внешнего электролита ( $cm^3$ ),  $S_m$  — обменная емкость катионита ( $мг-экв/г$ ).

Так как исходная концентрация двухвалентного (извлекаемого) катиона в растворе внешнего электролита  $C_{Me}^0 = 0$ , то

$$s_{Me} = S_m - c_{Me} \frac{v}{g}. \quad (4')$$

С другой стороны,

$$(s_{Na} - s_{Na}^0)g = (c_{Me} - c_{Me}^0)v. \quad (5)$$

При полном насыщении катионита двухвалентным катионом

$$\begin{aligned} s_{Na}^0 &= 0, \\ s_{Na} &= c_{Me} \frac{v}{g}. \end{aligned} \quad (5')$$

Равновесная концентрация ионов  $Na^+$  в растворе равна

$$c_{Na} = c_{Na}^0 - c_{Me}. \quad (6)$$

$c_{Me}$  определена нами непосредственно [12]. На основе уравнений (3—6) получим, что

$$K = \frac{400 \cdot c_{Me}^3}{(S_m - 20c_{Me})(c_{Na}^0 - c_{Me})^2}, \quad (7)$$

так как во всех наших опытах  $\frac{v}{g} = 20$ . При исходной насыщенности катионита, отличающегося от 100%

$$\begin{aligned} s_{Na}^0 &\neq 0, \text{ а} \\ s_{Na}^0 &= S_m - \frac{A}{100} s_{Me}, \end{aligned} \quad (8)$$

где  $A$  — исходная насыщенность катионита двухвалентным ионом (в процентах).

Из уравнения (7) следует, что

$$s_{\text{Me}} = \frac{A}{100} S_m - c_{\text{Me}} \frac{v}{g}, \quad \text{и}$$

$$s_{\text{Na}} = S_m - \frac{A}{100} S_m + c_{\text{Me}} \frac{v}{g}. \quad (9)$$

Уравнение (6) при неполном насыщении принимает вид

$$K = \frac{\left( S_m - \frac{A}{100} S_m + 20c_{\text{Me}} \right)^2 \cdot c_{\text{Me}}}{\left( \frac{A}{100} S_m - 20c_{\text{Me}} \right) (c_{\text{Na}}^0 - c_{\text{Me}})^2}. \quad (10)$$

Из рисунка 1 видно, что если раствором внешнего электролита

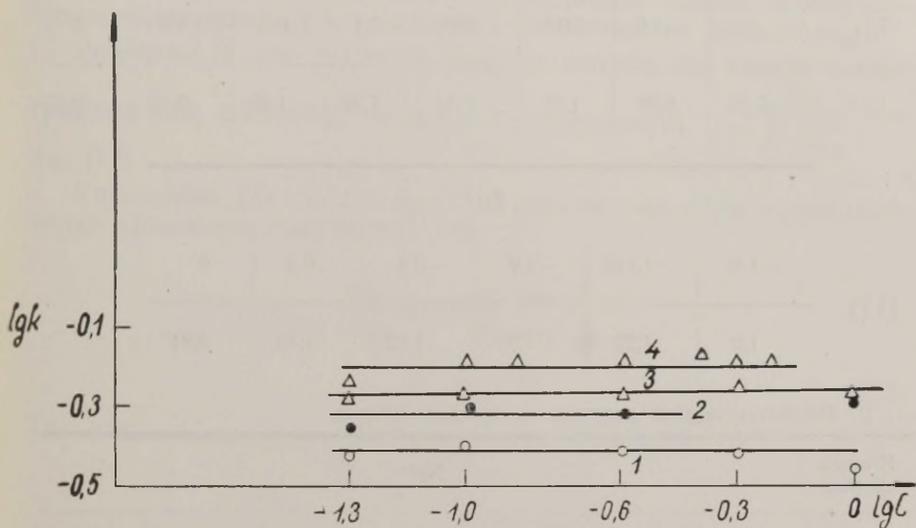


Рис. 1. Зависимость логарифма коэффициента селективности ( $K$ ) от логарифма концентрации раствора внешнего электролита ( $c$ ); исходная насыщенность катионита 100%. Регенерирующий раствор  $\text{NaNO}_3$ : 1 —  $\text{Ni}^{2+}$ -форма, 2 —  $\text{Co}^{2+}$ -форма, 3 —  $\text{Cu}^{2+}$ -форма, 4 —  $\text{Zn}^{2+}$ -форма.

служит раствор  $\text{NaNO}_3$ , то  $K$  (а также его логарифм) в определенном интервале концентрации (0,05—0,75  $n$ ) практически не изменяется. Это наблюдается как при полной, так и при частичной насыщенности катионита двухвалентным катионом. В более концентрированных растворах нитрата натрия  $K$  не является постоянной величиной и зависит от концентрации внешнего электролита.

При применении цитрата натрия и тартрата натрия в качестве регенерирующих растворов  $K$  не является постоянной величиной, а приобретает максимальное значение при определенной концентрации внешнего электролита (таблица 1). Такой ход кривых говорит в пользу существования зависимости состава образующегося комплекса от общей концентрации раствора внешнего электролита.

Таблица 1

Зависимость логарифма коэффициента селективности ( $K$ ) от логарифма концентрации раствора внешнего электролита ( $c$ ).  
Исходная насыщенность катионита 100%

1. Регенерирующий раствор — тартрат натрия.

Ионная форма	Ni <sup>2+</sup>							
	lg $c$	-1,3	-1,0	-0,6	-0,46	-0,4	-0,3	-0,05
lg $K$	0,60	0,92	1,21	1,33	1,22	1,07	0,52	0,37

Zn<sup>2+</sup>

-1,3	-1,125	-1,0	-0,6	-0,3	0
1,0	1,23	1,32	1,82	1,81	0,91

2. Регенерирующий раствор — цитрат натрия.

Ионная форма	Ni <sup>2+</sup>						
	lg $c$	-1,3	-1,0	-0,6	-0,4	-0,3	-0,13
lg $K$	0,77	0,98	1,36	1,59	1,40	0,97	0,5

Cu<sup>2+</sup>

-1,3	-1,0	-0,6	-0,47	-0,3	-0,225	0
1,1	1,35	1,85	1,98	2,21	1,88	1,03

Zn <sup>2+</sup>						
-1,3	-1,0	-0,6	-0,38	-0,3	-0,125	0
0,72	1,04	1,33	1,74	1,55	1,41	1,00

Проведенные исследования показали, что коэффициент селективности зависит также от исходной насыщенности катионита (рис. 2).

Увеличение эквивалентного объема, необходимого для регенерации катионита с меньшей исходной насыщенностью, обусловлено зависимостью коэффициента селективности от ионного состава ионита.

Различия в ходе кривых у рассматриваемых двухвалентных ионов объясняются изменением соотношения между коэффициентом селективности и константой устойчивости комплекса.

Значения  $K$  для раствора нитрата натрия мы нашли также графическим способом, используя зависимость  $c_{Na} \sqrt{\frac{s_{Me}}{c_{Me}}}$  от  $s_{Me}$  [13].

Уравнению (2) можно придать другой вид. При преобразовании уравнения получается, что

$$\frac{s_{Na}}{c_{Na}} = K' \sqrt{\frac{s_{Me}}{c_{Me}}}, \quad (11)$$

$$K' = \sqrt{K}. \quad (12)$$

Так как

$$\begin{aligned} s_{Me} &= S_m - s_{Na}, & \text{откуда} \\ s_{Na} &= S_m - s_{Me}, & \text{то} \end{aligned}$$

$$S_m - s_{Me} = K' \cdot c_{Na} \sqrt{\frac{s_{Me}}{c_{Me}}}, \quad \text{или}$$

$$c_{Na} \sqrt{\frac{s_{Me}}{c_{Me}}} = \frac{1}{K'} (S_m - s_{Me}). \quad (13)$$

Равновесная концентрация ионов  $Na^+$  равняется

а) в растворе  $c_{Na} = c_{Na}^0 - c_{Me}$  и

б) в фазе ионита  $s_{Na} = \frac{v}{g} c_{Me} = 20c_{Me}$ .

Если исходная насыщенность меньше, чем 100%, то

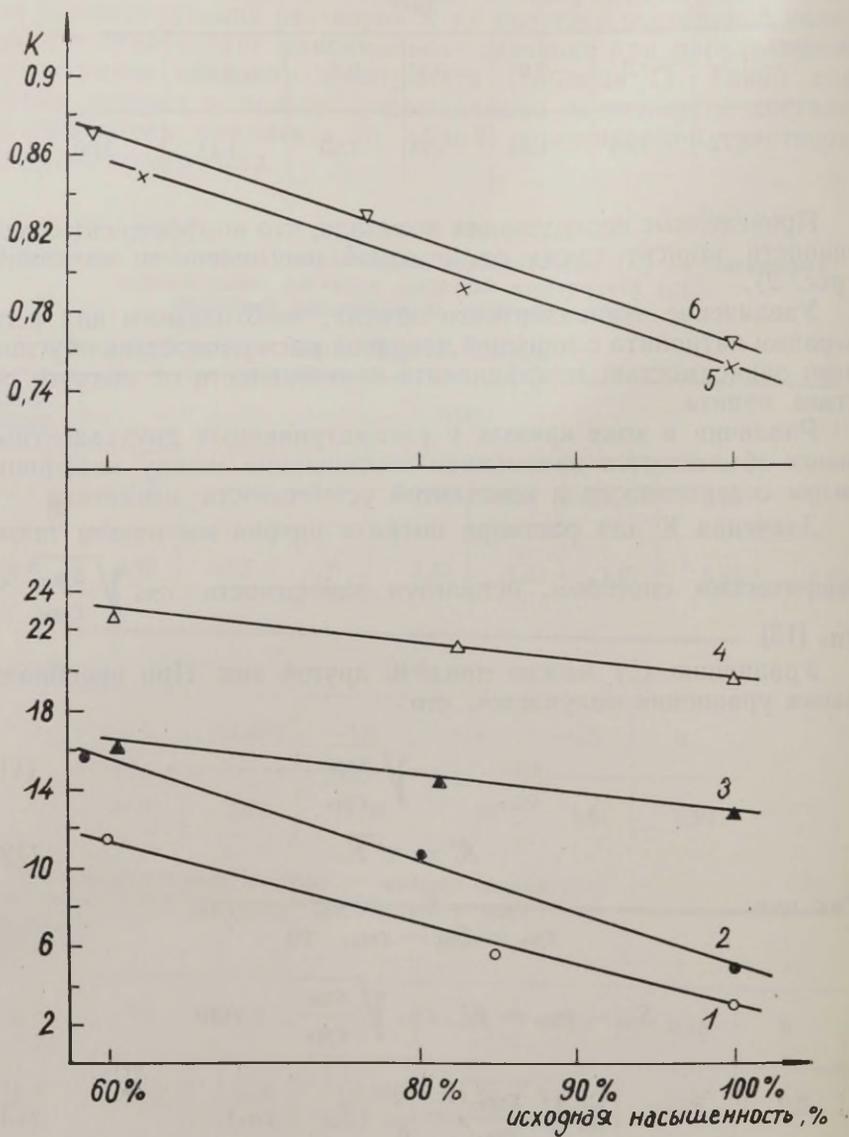


Рис. 2. Зависимость коэффициента селективности от исходной насыщенности катионита.

- 1 — Ni<sup>2+</sup>-форма, 1,0 н цитрат натрия;
- 2 — Co<sup>2+</sup>-форма, 1,0 н цитрат натрия;
- 3 — Co<sup>2+</sup>-форма, 0,5 н тарtrat натрия;
- 4 — Ni<sup>2+</sup>-форма, 0,5 н тарtrat натрия;
- 5 — Cu<sup>2+</sup>-форма, 1,0 н нитрат натрия;
- 6 — Cu<sup>2+</sup>-форма, 1,0 н нитрат натрия.

$$S_{Me} = \frac{A}{100} S_m - 20c_{Me} \quad \text{и}$$

$$S_{Na} = S_m - \frac{A}{100} S_m + 20c_{Me}.$$

Нами были составлены графики, выражающие зависимость

$$c_{Na} \sqrt{\frac{S_{Me}}{c_{Me}}} = Q \quad \text{от} \quad S_{Me}.$$

В ходе кривых имеются существенные различия между интра-

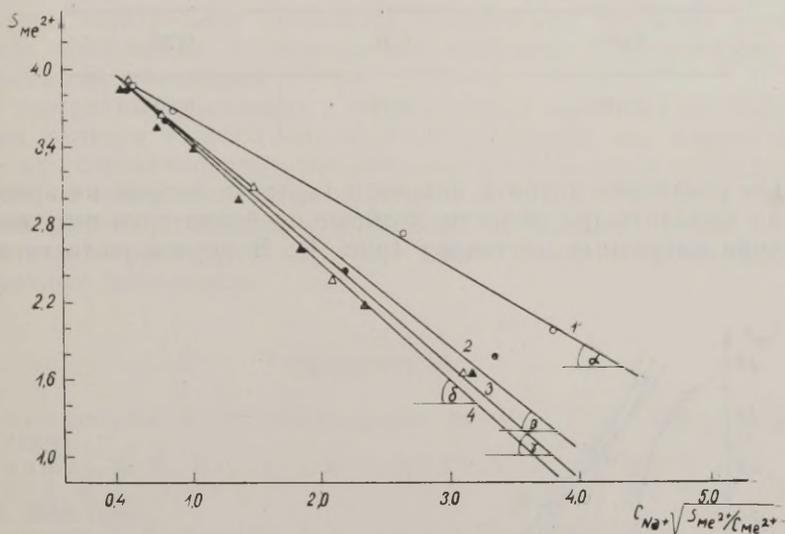


Рис. 3. Изотермы, соответствующие равновесному состоянию. Исходная насыщенность катионита 100%; раствор  $\text{NaNO}_3$ . Катионит насыщен: 1 — никелем, 2 — кобальтом, 3 — медью, 4 — цинком.

том натрия и растворами, содержащими ионы, способными к комплексообразованию.

Для растворов  $\text{NaNO}_3$  в этих координатах в интервале концентрации 0,05—0,75 н получается прямая (рис. 3). С увеличением концентрации внешнего раствора происходит асимптотическое приближение кривой к оси абсцисс.

Графически были рассчитаны численные значения коэффициента селективности путем использования прямолинейной части кривых, так как  $\tan \alpha = K'$  и  $K = (K')^2$ .

Рассчитанные по такому способу значения  $K$  даны в таблице 2.

Значения коэффициента селективности  $K$ , рассчитанные графически  
Регенерирующим раствором служил нитрат натрия

Ионная форма катионита	Исходная насыщенность катионита	
	100%	~ 60%
$\text{Ni}^{2+}$	0,36	0,74
$\text{Co}^{2+}$	0,59	0,76
$\text{Cu}^{2+}$	0,76	0,79
$\text{Zn}^{2+}$	0,78	0,80

Для растворов цитрата натрия и тартрата натрия на кривых можно выделить три области, которые особенно ярко выражены в случае цитратных растворов (рис. 4). В первой области ход

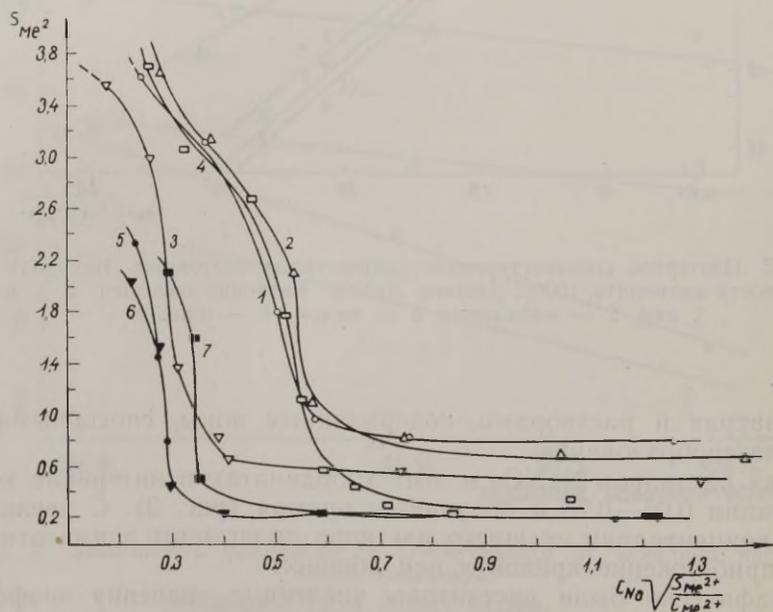


Рис. 4. Изотермы, соответствующие равновесному состоянию. Раствор цитрата натрия. I — катионит насыщен 100%: 1 — никелем, 2 — кобальтом, 3 — медью, 4 — цинком; II — катионит насыщен 65%: 5 — никелем, 6 — медью, 7 — цинком.

кривых не установился. По-видимому, в таких условиях в смеси комплексов ни один из них не является доминирующим. С увеличением концентрации раствора внешнего электролита наблюдается вторая область (вертикальная часть кривой), в которой  $s_{Me}$  не зависит от  $Q$ . В этой области вероятно существенную роль играет комплекс состава  $c_{Me} : c_{cit} = 1 : 1$  (в эквивалентах). В третьей области с увеличением  $Q$   $s_{Me}$  существенно не изменяется и кривая делается параллельной оси абсцисс. В этой области, по-видимому, доминирующим комплексом является комплекс другого состава. Ход кривых у различных  $Me^{2+}$  различен.

Рассчитанные значения коэффициента селективности и зависимость логарифма  $K$  от логарифма концентрации раствора внешнего электролита позволяют качественно сравнить устойчивость комплексов двухвалентных металлов с цитратными и тартратными лигандами.

В тартратных растворах в общих чертах наблюдается аналогичная картина с цитратом, но с той разницей, что вторая область не устанавливается. Это объясняется тем, что в смеси комплексов не существует доминирующего, а также тем, что в тартратных растворах больше свободных тартратных ионов, чем цитратных в растворах цитратов ввиду меньшей устойчивости тартратных комплексов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Никольский Б. П., Почвоведение, **29**, 180 (1934), ЖФХ, **5**, 266, (1934).
2. Bauman, W. C., Eichorn, I., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2830 (1947).
3. Boyd, G. E., Schubert, I., Adamson, A. W., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2818 (1947).
4. Duncan, L. F., Lister, B. A., J. Chem. Soc., **1949**, 3285.
5. Kressman, T. R. E., Kitchener, J. A., J. Chem. Soc., **1949**, 1190.
6. Bhatnagar, R. P., J. Indian Chem. Soc., **39**, 79 (1962).
7. Lowen, W. K., Stoenner, R. W., Argersinger, W. I., Dawidson, A. W., Hume, D. H., J. Am. Chem. Soc., **73**, 2666 (1951).
8. Reichenberg, D., J. Chem. Soc., **1951**, 493.
9. Галкина Н. К., Рубинштейн Р. Н. и Сенявин М. М., ДАН СССР **137**, 1144 (1961).
10. Галкина Н. К., Рубинштейн Р. Н., Сенявин М. М., ЖФХ, **36**, 1860 (1962).
11. Салдадзе К. М., Сб.: Исследование в области ионообменной хроматографии, Изд-во АН СССР, 1957, стр. 38.
12. Лаанпере Х. В. и Шемякин Ф. М., Изв. ВУЗ-ов Химия и химическая технология, **5**, 768 (1965).
13. Корнелли М. Э. и Легенченко И. А., Укр. хим журнал **29**, 359 (1963).

Поступила 03. I 1967.

# ÜBER DEN SELEKTIVITÄTSKOEFFIZIENT BEIM IONENAUSTAUSCH

H. Laanpere, L. Suit

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Abhängigkeit des Selektivitätskoeffizienten von der Konzentration der Außenlösung ( $\text{NaNO}_3$ , Natriumtartrat, Natriumzitat) und der Beladungsstufe des Kationenaustauschers *KU-2* mit zweiwertigen Metallionen ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) untersucht.

Die untersuchten Abhängigkeiten sind von verschiedenem Charakter, was auf Unterschiede der Zusammensetzung und der Stabilitätskoeffizienten der sich in der Lösung bildenden Komplexverbindungen zurückzuführen ist.

## IOONIVAHETUSE SELEKTIIVSUSE KOEFITSIENDIST

H. Laanpere, L. Suit

## Resümee

Käesolevas töös näidatiioonivahetuse selektiivsuse koefitsiendi sõltuvust välislahuse ( $\text{NaNO}_3$ , naatriumtartraat, naatriumtsitraat) kontsentratsioonist ja kationiidi *KU-2* täitumisastmest kahevalentse metalli ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) ioonidega.

Tehti kindlaks, et naatriumtartraat ja naatriumtsitraat käituvad kationiidi regenereerimiseprotsessis naatriumnitraadiga võrreldes erinevalt.

## ОСОБЕННОСТИ ТАРТРАТНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТИОНИТА КУ-2

Х. Лаанпере

Кафедра неорганической химии

Методом снятия выходных кривых изучена динамика процесса регенерации КУ-2. Показано, что при малой исходной насыщенности ионита двухвалентными катионами ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ ) в более разбавленных растворах (0,05—0,1 н) причиной аналогичного поведения растворов тартрата натрия и нитрата натрия является размывание фронта в ионообменной колонке.

При изучении динамики процесса регенерации катионита КУ-2 методом снятия выходных кривых [1—2] выяснили, что различия в поведении нитрата натрия, с одной, и цитрата натрия (а также тартрата натрия), с другой стороны, особенно ярко наблюдаются при малой исходной насыщенности катионита КУ-2 двухвалентными катионами ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ ) в более разбавленных растворах внешнего электролита (регенерирующего раствора). Причем, при исходной насыщенности 6% этими же катионами имеются различия и в поведении между цитратом и тартратом натрия. В названных случаях поведение тартрата натрия приближается к поведению  $\text{NaNO}_3$ . Но медь резко отличается от других изученных двухвалентных металлов, так как она образует в таких условиях более прочные комплексы с тартратными лигандами.

Для изучения вышеназванных различий нами применялся метод Г. В. Самсонова [3—5]. По Г. В. Самсонову, переход от обострения фронта в ионообменной колонке к его размыванию на одном и том же ионите может быть охарактеризован некоторой критической концентрацией вводимого иона

$$C_{\text{кр}} = m \cdot K \frac{z_1 \cdot z_2}{z_1 - z_2}, \quad (1)$$

где  $m$  — обменная емкость катионита (мг-экв/г),

$K$  — коэффициент селективности,

$z_1$  и  $z_2$  — заряды ионов, причем первым ионом считается ион — вытеснитель ( $\text{Na}^+$ ).

В наших обозначениях уравнение (1) принимает вид:

$$C_{\text{кр}} = S_m \frac{z_1 \cdot z_2}{(\sqrt{K})^{z_1 - z_2}}, \quad (2)$$

где  $S_m$  — обменная емкость катионита (мг-экв/г).

Так как  $Z_1 = 1$  ( $\text{Na}^+$ ) и  $Z_2 = 2$  ( $\text{Me}^{2+}$ ), то

$$C_{\text{кр}} = \frac{S_m}{K}. \quad (3)$$

По Г. В. Самсонову при вытеснении ионами меньшего заряда ионов с большим зарядом обострение фронта наблюдается, если  $C_0 > C_{\text{кр}}$ , а размывание, если  $C_0 < C_{\text{кр}}$ ; где  $C_0$  — исходная концентрация вводимого иона (мг-экв/см<sup>3</sup>).

Если регенерирующим раствором служит раствор  $\text{NaNO}_3$ , то при всех исследованных случаях, как показали наши опыты,  $K < 1$ .

Если  $K < 1$ , то во всех случаях  $C_{\text{кр}} > S_m$ . В наших опытах максимальное значение  $C_0 = 1$ , то есть во всех случаях  $C_0 < C_{\text{кр}}$ , и, следовательно, наблюдается размывание фронта.

С применением растворов, содержащих способные к комплексообразованию анионы (цитратные или тартратные), дело усложняется.

При наличии малодиссоциированных веществ Г. В. Самсонов дает формулу [4, 5].

$$C_{\text{кр}} = m \frac{\alpha_1 \frac{z_2}{z_1 - z_2}}{\alpha_2 \frac{z_1}{z_1 - z_2}} \cdot K \frac{z_1 \cdot z_2}{z_1 - z_2}, \quad (4)$$

где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  степени диссоциации.

Условия обострения фронта определяются следующим соотношением:

$$\frac{C_0}{\alpha_1} > C_{\text{кр}}, \text{ а размывание } \frac{C_0}{\alpha_1} < C_{\text{кр}}.$$

В наших обозначениях, имея в виду, что  $z_1 = 1$  и  $z_2 = 2$  получается

$$C_{\text{кр}} = \frac{S_m}{K} \frac{\alpha_2}{\alpha_1}. \quad (5)$$

Учитывая, что  $\alpha_1 \approx 1$  (цитрат или тартрат натрия как соли являются хорошо диссоциирующими веществами), а  $\alpha_2$  мало отличается от нуля, то  $C_{\text{кр}}$  становится очень малой, и, следовательно, наблюдается обострение фронта.

При сравнительно малой насыщенности катионита (6% и 10%) двухвалентным катионом, мы, применяя формулу (3) \*, получаем, что в случае меди при всех изученных концентрациях тартрата натрия (0,05—0,5 н)  $C_o > C_{кр}$  (обострение), а в случае цинка в разбавленных растворах тартрата натрия (0,05 н)  $C_o < C_{кр}$ . Таким образом, в разбавленных растворах происходит размывание, а в более концентрированных растворах наблюдается обострение фронта. Данные опыта даны в таблице.

Исходные и критические значения концентрации для растворов тартрата натрия

Исходная насыщенность катионита 10% $Zn^{2+}$		
$C_o$	$C_{кр}$	Результат
0,05 н	0,18	$C_o < C_{кр}$ , размывание
0,1 н	0,101	$C_o < C_{кр}$ , размывание
0,25 н	0,08	$C_o > C_{кр}$ , обострение
0,5 н	0,20	$C_o > C_{кр}$ , обострение
0,1 н	0,54	$C_o > C_{кр}$ , обострение
Исходная насыщенность катионита 6% $Cu^{2+}$		
0,05 н	0,015	$C_o > C_{кр}$ , обострение
0,1 н	0,013	$C_o > C_{кр}$ , обострение
0,25 н	0,034	$C_o > C_{кр}$ , обострение
0,5 н	0,13	$C_o > C_{кр}$ , обострение
1,0 н	0,27	$C_o > C_{кр}$ , обострение

В растворах цитрата натрия во всех опытах  $C_o > C_{кр}$  (обострение фронта).

Размывание или обострение фронта при малой исходной насыщенности катионита в более разбавленных растворах внешнего электролита является причиной различий между медью и другими двухвалентными элементами, а также аналогичного поведения растворов тартрата натрия и нитрата натрия при названных условиях.

Размывание происходит у  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  и обуславливается тем, что не образуются устойчивые комплексы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лаанпере Х. В. и Шемякин, Ф. М., Уч. зап. ТГУ, Труды по химии, Тарту 1966, 193, стр. 10.

\* Так как при таких условиях поведение тартрата натрия было аналогично поведению нитрата натрия, то нами применялось именно это уравнение.

2. Лаанпере Х. В. и Шемякин Ф. М., Уч. зап. ТГУ, Труды по химии, Тарту 1966, 193, стр. 19.
3. Самсонов Г. В., ДАН СССР, 97, 14 (1954).
4. Самсонов Г. В. и Орестова Д. А., Коллоидн. ж. 19, 615 (1957).
5. Самсонов Г. В., Сб.: Хроматография, изд-во ЛГУ, 1956, стр. 22.

Поступила 03. I 1967.

## EINIGE BESONDERHEITEN DER NATRIUMTARTRATLÖ- SUNGEN BEI DER REGENERIERUNG DES KATIONITS KU-2

H. Laanpere

Zusammenfassung

In der vorliegende Arbeit wird gezeigt, daß bei niedrigen Beladungsstufen des Kationits KU-2 mit zweiwertigen Kationen ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$ ) die Wirkung des Natriumtartrats als Regenerierungsagent analog der des Natriumnitrats ist. Das läßt sich durch das Phänomen der Frontverwischung in der Austauscherkolonnie erklären.

## NAATIUMTARTRAADI LAHUSTE ISEÄRASUSED KATIONIIDI KU-2 REGENEREERIMISEL

H. Laanpere

Resümee

Töös on näidatud, et kationiidi KU-2 väiksemate täitumisastmete korral kahevalentse katiooniga ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ja  $\text{Cu}^{2+}$ ) käitub naatriumtartraat kui kationiiti regenerereeriv aine analoogiliselt naatriumnitraadiga. Seda asjaolu võib seletada frondi hajumisega ioniitkolonnis.

## О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СИСТЕМЫ н-БУТАНОЛ-НСl-Н<sub>2</sub>O ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТИОНИТА КУ-2

Х. Вахеметс, Ф. Шемякин, Л. Суйт  
Кафедра неорганической химии

Изучена применимость систем НСl-вода, хлорид натрия-вода и НСl-вода-н-бутанол при 3,2; 8,3—8,5 и 69—76%-ном содержании органического растворителя для очистки сильнокислотного катионита КУ-2 при средней и низкой степени наполнения железом (III) и медью (II).

Найдено, что система хлорид натрия—вода не подходит для очистки ионита при малом содержании примесей. Система НСl-вода десорбирует лучше по сравнению с хлоридом натрия при концентрациях кислоты более 0,5 г-экв./л. Присутствие н-бутанола в регенерирующем растворе способствует увеличению десорбции железа (III) и меди (II) при концентрациях кислоты 0,5—1,0 г-экв./л. Влияние органического растворителя возрастает с понижением степени наполнения ионита и ростом содержания н-бутанола в регенерирующем растворе.

В качестве труднее удаляемой примеси фигурирует железо (III).

При выборе регенерирующей системы н-бутанол-НСl-вода авторы исходили из двух фактов.

Как известно, сорбируемость ионов тяжелых металлов на сильнокислотных катионитах уменьшается значительно при увеличении содержания соляной кислоты до 2 н концентрации в растворе [1—5]. Несколько своеобразно ведет себя железо(III), которое сорбируется снова из более концентрированных растворов соляной кислоты [3, 6, 7]. С другой стороны, равновесие между ионообменной смолой и раствором, содержащим некоторое количество органического растворителя, смещается, благодаря специфическому влиянию используемого растворителя и изменению диэлектрической проницаемости [8—12].

Это обусловлено образованием в жидкой фазе более устойчивых комплексов с относительно бóльшим содержанием лиган-

дов, чем в случае водных растворов (без содержания органических растворителей) [13—15], но закономерности сорбции ионов тяжелых металлов в принципе не изменяются [3, 12, 16].

Целью настоящей работы являлось выяснение возможностей очистки сильнокислотного катионита КУ-2-Na от примесей железа(III) и меди(II) при среднем и малом содержании их в фазе ионита. В качестве комплексобразующего реактива применена соляная кислота. Органическим растворителем был выбран *n*-бутанол из-за малой диэлектрической проницаемости в ряду насыщенных спиртов и достаточно скромного применения в ионообменных реакциях вообще.

## Экспериментальная часть

### Подготовка катионита к регенерации

В работе применялся сильнокислотный катионит КУ-2, с диаметром зерна 0,25—0,5 мм. Ионит был кондиционирован обработкой 2 н раствором хлорида натрия (х. ч.), содержащего тартрат натрия (чда.) 0,1 моль/л и очищен промыванием растворами 2 н соляной кислоты и 2 н хлорида натрия до удаления следов железа(III) (реакция при помощи тиоцианата калия и изоамилового спирта). После удаления хлорид-иона ионит подвергался обработке этанолом в экстракторе Сокслетта. Затем ионит был переведен в водородную и, наконец, в натриевую форму. Ионит сохранялся до использования в мокром состоянии в полиэтиленовой посуде.

Основные характеристики ионита в натриевой и водородной формах определялись согласно [17].

Для опытов регенерации натриевая форма катионита насыщалась железом(III) и медью(II) до определенной степени наполнения путем взбалтывания с растворами хлоридов этих металлов. До использования ионит сохранялся под тем же раствором в полиэтиленовой посуде.

Степень насыщения ионами железа(III) и меди(II) определялась десорбцией их растворами хлорида и тартрата натрия и соляной кислоты.

Для опытов регенерации были приготовлены 4 разных образца ионита со следующим содержанием железа(III) и меди(II) на 5 мл ( $\sim 10$  мг-экв.) влажного ионообменника:

ионит А	— 140 мкг ( $7,1 \cdot 10^{-2}\%$ )	железа(III)	и 67 мкг
	( $2,0 \cdot 10^{-2}\%$ )	меди(II),	
ионит Б	— 69 мкг ( $5,3 \cdot 10^{-2}\%$ )	железа(III)	и 45 мкг
	( $1,3 \cdot 10^{-2}\%$ )	меди(II),	
ионит В	— 190 мкг ( $9,6 \cdot 10^{-2}\%$ )	железа(III)	и 130 мкг
	( $3,8 \cdot 10^{-2}\%$ )	меди(II),	

ионит Г — 80,6 мг (40,1%) железа(III), и 19,3 мг (5,6%) меди(II).

Ионит с последней степенью наполнения был приготовлен динамическим методом.

### Десорбция ионов железа(III) и меди(II)

5 мл влажного ионита промывались на стеклянном фильтре 75—100 мл двухкратно дистиллированной воды и сушились отсасыванием в течение 2 минут. Затем ионит переносился в коническую колбу объемом 100 мл. После прибавления 50 мл регенерирующего раствора система оставлялась в покое до достижения равновесия (1—7 суток). Количество десорбированного железа(III) и меди(II) определялось из аликвотных частей раствора и количество недесорбированных ионов в фазе ионита — после дополнительного цикла десорбции растворами соляной кислоты и хлорида-тартрата в динамических условиях.

Содержание железа(III) определялось орто-фенантролиновым методом [18], а содержание меди(II) — с помощью хлороформенного раствора диэтилдитиокарбамината свинца [19] на фотоэлектрическом колориметре ФЭК-М-56. В опытах, где применялся ионит Г, содержание железа(III) определялось комплексометрическим методом [20], а меди(II) — иодометрическим методом [21].

### Десорбция с помощью системы н-бутанол- HCl-вода

Для десорбции железа(III) и меди(II) из катионита А применялись растворы, содержащие 0,8—4 моль/л соляной кислоты и 3,2% н-бутанола по объему. Для сравнения полученных результатов проводили десорбцию с помощью системы HCl-вода в таком же интервале концентраций кислоты.

Полученные данные изображены на рис. 1.

Десорбируемость железа(III) и меди(II) определялась также при большем содержании н-бутанола в регенерирующем растворе при трех степенях наполнения катионита (Б, В, Г). Для приготовления регенерирующих систем равные объемы н-бутанола и 0,5; 1; 2; 3 и 4 н. растворов соляной кислоты взбалтывались в делительной воронке. После расслоения получали две фазы: 1) водная фаза соляной кислоты, насыщенная н-бутанолом, и 2) фаза н-бутанола, насыщенная водой и соляной кислотой. Для характеристики состава полученных фаз определялось содержание соляной кислоты и аликвотной части раствора. На основе найденного содержания соляной кислоты устанавливалось процентное содержание н-бутанола и воды по табличным данным [22].

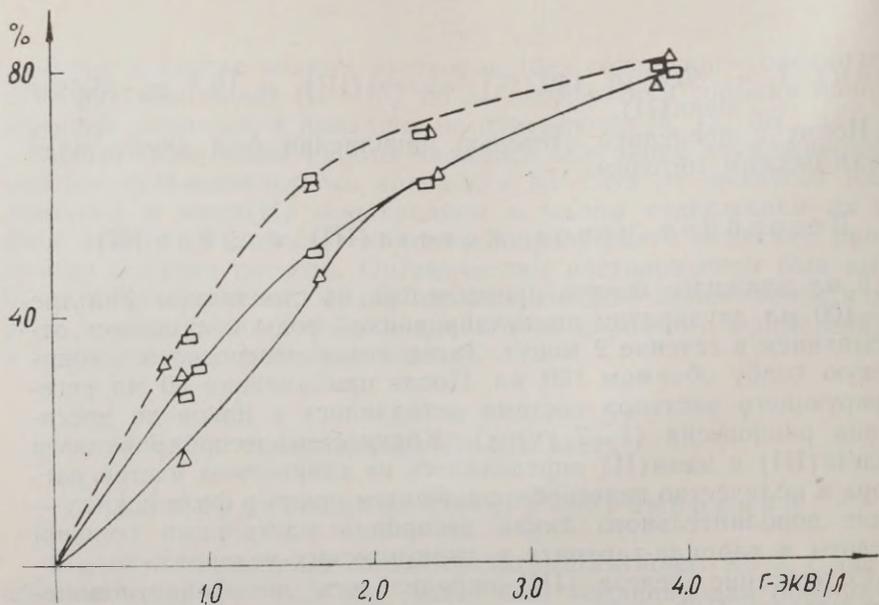


Рис. 1. Зависимость процента десорбции железа (III) и меди (II) от состава и концентрации регенерирующего раствора (ионит А<sup>+</sup>).

□ — н-бутанол (3,2% по весу) — HCl-вода, △ — HCl-вода. — — — — железо (III), — — — — медь (II).

Примечание: + — при проведении данной серии бралось 10 мл мокрого ионита на 50 мл регенерирующего раствора.

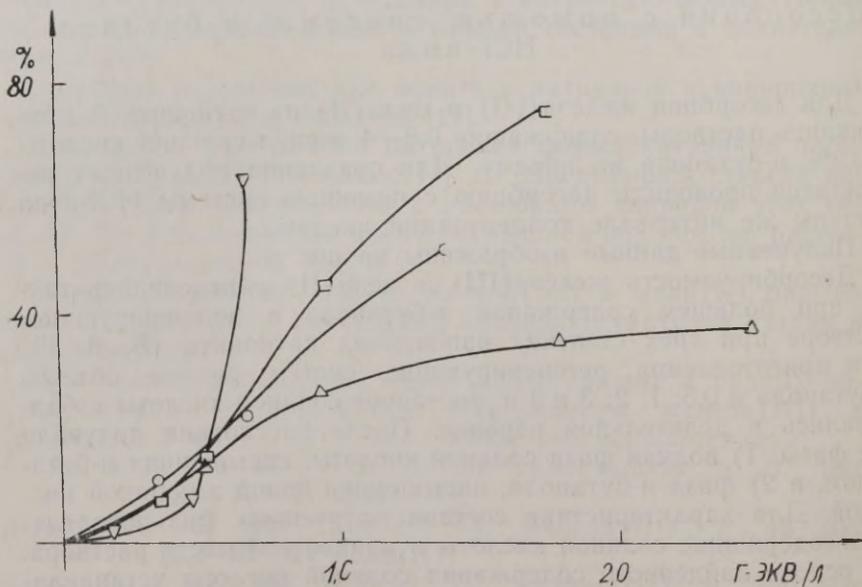


Рис. 2. Зависимость процента десорбции железа (III) от состава и концентрации регенерирующего раствора (ионит Б).

□ — н-бутанол (8,3—8,5% по весу) — HCl-вода, ○ — HCl-вода, △ — хлорид натрия-вода, ▽ — н-бутанол (69—76% по весу) — HCl-вода.

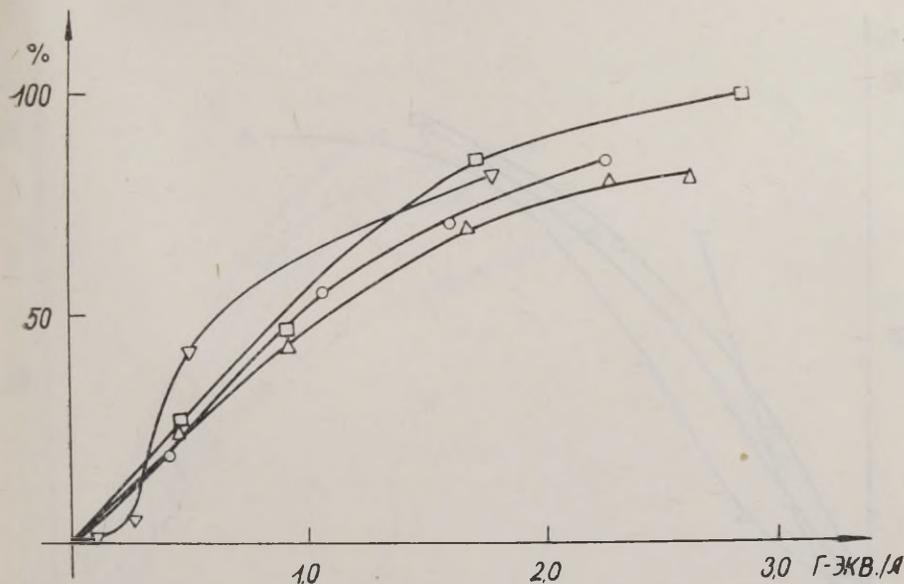


Рис. 3. Зависимость процента десорбции железа (III) от состава и концентрации регенерирующего раствора (ионит В).

□ — н-бутанол (8,3—8,5% по весу)—HCl—вода, ○ — HCl—вода, △ — хлорид натрия—вода, ▽ — н-бутанол (69—76% по весу)—HCl—вода.

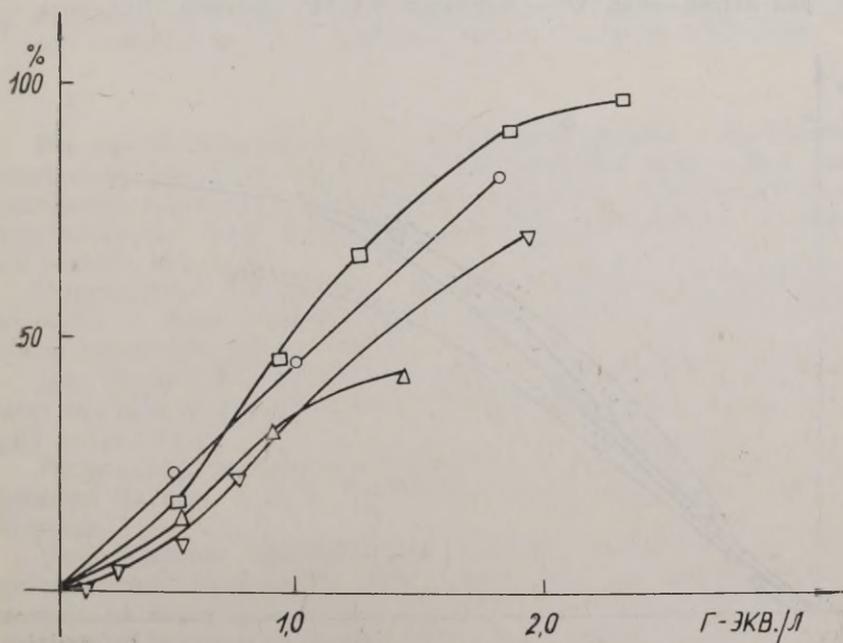


Рис. 4. Зависимость процента десорбции железа (III) от состава и концентрации регенерирующего раствора (ионит Г).

□ — н-бутанол (8,3—8,5% по весу)—HCl—вода, ○ — HCl—вода, △ — хлорид натрия—вода, ▽ — н-бутанол (69—76% по весу)—HCl—вода.

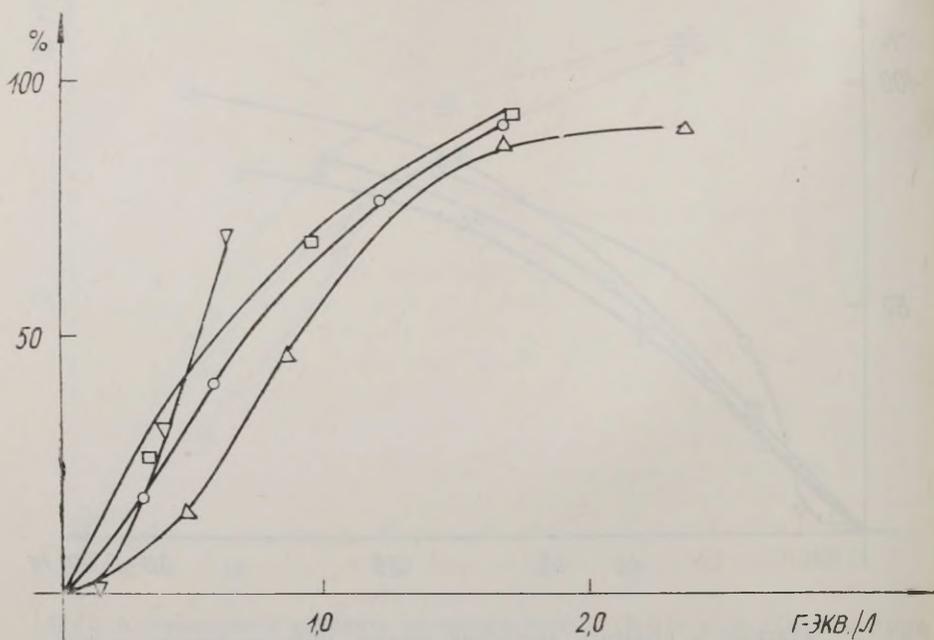


Рис. 5. Зависимость процента десорбции меди (II) от состава и концентрации регенирующего раствора (ионит В).

□ — н-бутанол (8,3—8,5% по весу)—HCl—вода, ○ — HCl—вода, △ — хлорид натрия—вода, ▽ — н-бутанол (69—76% по весу)—HCl—вода.

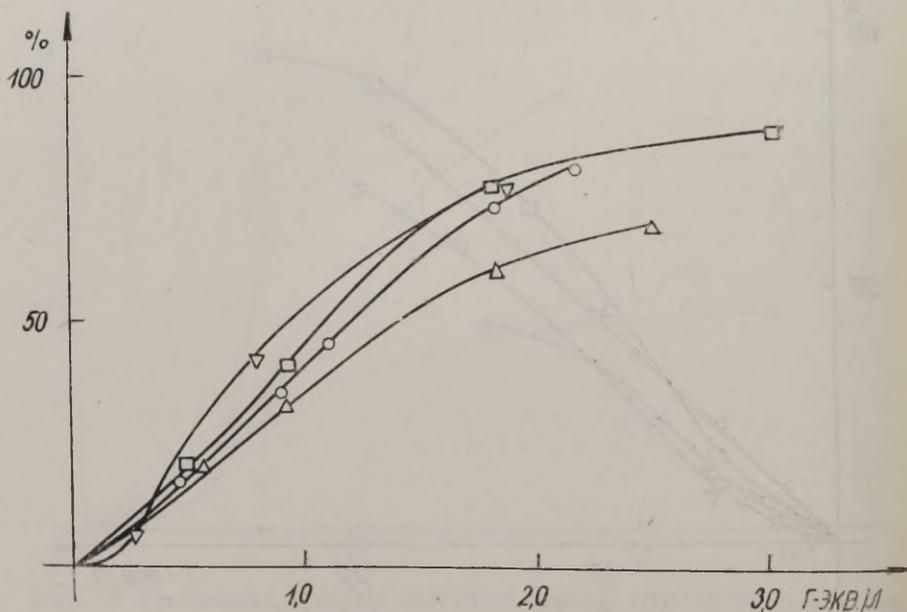


Рис. 6. Зависимость процента десорбции меди (II) от состава и концентрации регенирующего раствора (ионит В).

□ — н-бутанол (8,3—8,5% по весу)—HCl—вода, ○ — HCl—вода, △ — хлорид натрия—вода, ▽ — н-бутанол (69—76% по весу)—HCl—вода.

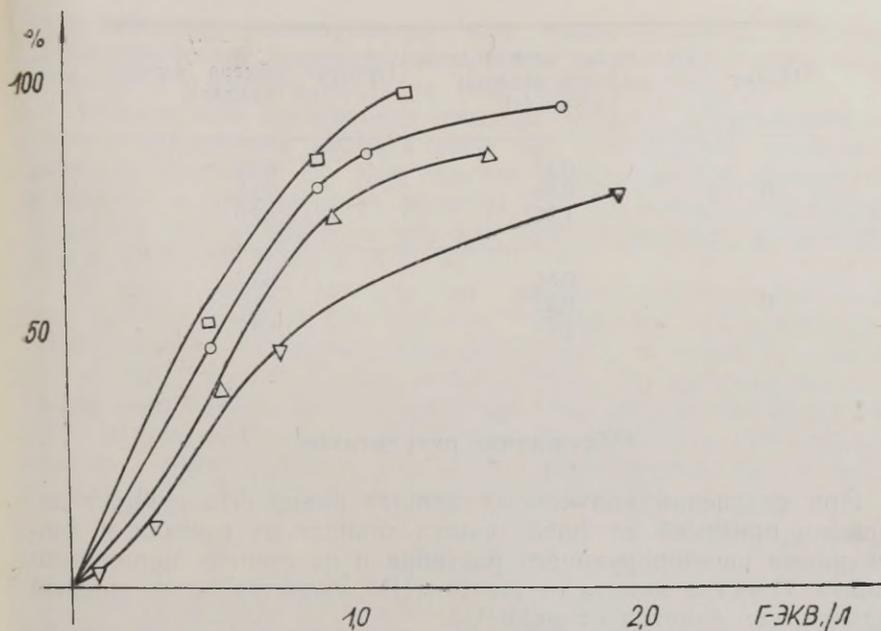


Рис. 7. Зависимость процента десорбции меди (II) от состава и концентрации регенерирующего раствора (ионит Г).

□ — н-бутанол (8,3—8,5% по весу)—HCl—вода, ○ — HCl—вода, △ — хлорид натрия—вода, ▽ — н-бутанол (69—76% по весу)—HCl—вода.

Все приготовленные водные фазы, насыщенные н-бутанолом, содержали 8,3—8,5% н-бутанола (по весу) при 0,05—1,0 н концентрации кислоты. Насыщенная водой и соляной кислотой н-бутаноловая фаза содержала 69—76% н-бутанола и 0,4—2,0 моль/л кислоты.

Определение количества десорбированного железа(III) и меди(II) в фазе органического растворителя производилось после рекстракции их водой.

Для сравнения полученных данных определялся также процент десорбции тяжелых металлов для систем HCl-вода и хлорид натрия-вода.

Результаты десорбции железа(III) из ионитов Б, В, Г изображены на рис. 2, 3, 4 и меди(II) — на рис. 5, 6, 7 соответственно.

Определением концентрации соляной кислоты до и после установления равновесия вычислялся также и процент обмена натрия на водород в фазе ионита Б и В в зависимости от концентрации соляной кислоты в регенерирующем растворе. Результаты приведены в таблице.

Ионит	Начальная концентрация соляной кислоты (г-экв./л)	Процент обмена натрия на водород
Б	0,35	57,6
	0,69	72,5
	1,36	85,0
В	0,51	66,7
	0,92	79,6
	1,73	88,7

### Обсуждение результатов

При сравнении полученных данных видно, что процент десорбции примесей из фазы ионита зависит от состава и концентрации регенерирующего раствора и от степени наполнения ионита. Очистка ионита от железа(III) является более трудной задачей, чем очистка от меди(II).

Раствор хлорида натрия можно применять для очистки ионитов только при сравнительно большом заполнении, но глубокая очистка практически неосуществима вследствие медленной десорбции железа(III) при малом заполнении. В связи с образованием анионных комплексов тяжелых металлов соляная кислота при концентрациях  $\geq 0,5$  г-экв./л десорбирует примеси больше, чем раствор хлорида натрия при такой же концентрации.

Наличие н-бутанола в составе регенерирующего раствора способствует дополнительной десорбции примесей железа(III) и меди(II). В этом нетрудно убедиться путем сравнения с данными, полученными при десорбции системой HCl-вода (рис. 1—7). Как видно, органический растворитель оказывает влияние на десорбируемость примесей, особенно в случае малого содержания кислоты (0,5—1 г-экв./л), причем с увеличением содержания н-бутанола в регенерирующем растворе этот эффект наблюдается также в более разбавленных растворах кислоты. Добавка сольвента вызывает увеличение десорбируемости обеих примесей, но сильнее влияет на ион железа(III), который обычно удаляется из фазы ионита труднее. С точки зрения практического применения полезно, что влияние органического сольвента сказывается в значительно большей мере в области низкой степени наполнения ионообменника (рис. 2).

Причиной относительно скромного увеличения десорбции железа(III) и меди(II) является сравнительно малая растворимость комплексов (в случае систем с 69—76%-ным содержанием

органического растворителя) или незначительное изменение диэлектрической проницаемости среды из-за малого содержания сольвента в водном растворе (8,3—8,5% н-бутанола).

Недостатком применения системы, богатой н-бутанолом, является увеличение необходимого для достижения равновесия времени контакта. Но при очистке ионита низкой степени наполнения и концентрации кислоты 0,5—1,0 г-экв./л эта система является самой эффективной, как при извлечении железа(III), так и меди(II) (рис. 2, 3, 5, 6).

В итоге можно сказать, что системы н-бутанол-HCl-вода при 8,3—8,5%-ном и 69—76%-ном содержании сольвента извлекают несколько больше ионов железа(III) и меди(II), чем системы HCl—вода и хлорид натрия—вода. Но практическое значение могут иметь эти системы при относительно глубокой очистке только водородной формы ионита КУ-2, так как одновременно с железом(III) и медью(II) десорбируется также значительные количества ионов натрия (см. табл.).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Цитович И. К., ДАН СССР, **128**, 970, (1959).
2. Цитович И. К., Изв. высш. учебн. завед., Хим. и хим. техн., **4**, 688, (1961).
3. Белявская Т. А., Алимарин И. П., Микос Э. П., Вестн. Моск. ун-та, Химия, Серия II, **20**, 71, (1965).
4. Цитович И. К., Тр. Кубанск. с.-х. ин-та, вып. 9 (37), 198, (1964).
5. Цитович И. К., Журн. ВХО им. Менделеева, **6**, 230, (1961).
6. Titze, H., Samuelson, O., Acta chem. Scand., **16**, 678, (1962).
7. Мэпп, С. К., Swanson, C. L., Anal. Chem., **33**, 459, (1961).
8. Панченков Г. М., Горшков В. И., Кукланова М. В., ЖФХ, **32**, 361, (1958).
9. Давыдов А. Т., Лисовина Г. М., ЖФХ, **39**, 2896, (1965).
10. Huang, P. C., Mizany, A., Pauley, J. L., J. Phys. Chem., **68**, 2575, (1964).
11. Sasaki, T., Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 217, (1955).
12. Yoshino, Y., Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 563, (1957).
13. Турян Я. Н., ДАН СССР, **102**, 295, (1955).
14. Маркман А. Л., Турян Я. Н., ЖОХ, **22**, 1926, (1952).
15. Vaki Hirohiko, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **86**, A 23, 327, (1966).  
[РЖХ, 8 Б 1141, 1966].
16. Kojima, K., Japan Analyst, **7**, 177, (1958).  
[РЖХ, № 1, 891, (1959)].
17. Ольшанова К. М., Потапова М. А., Копылова В. Д., Морозова Н. М., Руководство по ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии, изд. Химия, М., 1965.
18. Сендел Е., Колориметрические методы определения следов металлов, пер. с англ. изд. Мир, М. 1964.
19. Claassen, A., Basting, L., Z. anal. Chem., **153**, 30, (1956).
20. Сб.: Современные методы анализа природных вод, изд. АН СССР, М., стр. 58, 1962.
21. Кольтгоф И. М., Белчер Р., Стенгер В. А., Матсуяма Дж., Объёмный анализ, том III, пер. с англ. гос. н.-техн. изд. хим. лит., М., стр. 419, 1961.

Поступила 14. I 1967.

## ON THE POSSIBILITY OF USING THE SYSTEM OF n-BUTANOL-HCl-WATER FOR THE REGENERATION OF THE CATION EXCHANGE RESIN KU-2

H. Vahemets, F. Shemyakin, L. Suit

### Summary

The use of the systems of n-butanol-HCl-water with a content of 3,2, 8,3—8,5 and 69—76 per cent of n-butanol has been investigated for the purification of a strong acid cation exchanger at an average and low degree of saturation with iron(III) and copper(II). For comparison the systems of HCl-water and sodium chloride-water were used.

It was found that the addition of n-butanol increased desorption of both the impurities, but the removal of iron(III) proved to be more difficult. The effect of the solvent increased with a decrease in the degree of saturation of the exchanger and with an increase in the n-butanol concentration in the solution.

It was concluded that the systems of n-butanol-HCl-water can be used for relatively deep purification of KU-2 in the hydrogen form.

## SÜSTEEMI n-BUTANOOL-HCl-VESI RAKENDATAVUSEST KATIONIIDI KU-2 REGENEREERIMISEL

H. Vahemets, F. Semjakin, L. Suit

### Resümee

Käesolevas töös võrreldi süsteemide naatriumkloriid-vesi, HCl-vesi ja HCl-vesi-n-butanool (3,2; 8,3—8,5 ja 69—76%) kasutatavust tugevahappelise kationiidi KU-2 puhastamisel raua(III) ja vase(II) lisandist. Kasutati väikese ja keskmise täitumisastmega ionii, milles raud(III) ja vask(II) summaarne sisaldus oli vastavalt 0,07—0,09; 1,3% ja 46%.

Leiti, et naatriumkloriidi vesilahus ei sobi väikese täitumisastmega ionii puhastamiseks raua(III) aeglase desorptsiooni tõttu. Soolhappe vesilahused ( $N \geq 0,5g\text{-ekv./l}$ ) desorbeerivad mõlemaid lisandeid eelmisest paremini.

n-Butanooli lisamine regenereerimiseks kasutatud soolhappelahusesse suurendas veelgi lisandite eemaldatavust ionii faasist, kuid suhteliselt enam mõjustas raua(III) desorptsiooni. Sol-

vendi lisamise efekt avaldus märgatavamalt lahjendatud (0,5—1,0 N) happe lahuste kasutamisel. Orgaanilise solvendi mõju kasvas ioniidi täitumisastme vähenemisel ja solvendi sisalduse suurenemisel regenereerimiseks kasutatud lahuses.

Kõigil vaadeldud juhtudel oli ioniidi puhastamine raua(III) lisandest raskem kui tema puhastamine vase(II) jälgedest.

Süsteemid n-butanool-HCl-vesi desorbeerivad Na-kationiidist peale raua- ja vaseioonide ka suhteliselt suurtes kogustes naatriumioone.

Kuigi n-butanooli sisaldavad soolhappe lahused desorbeerivad raua(III) ja vase(II) lisandeid paremini kui süsteemid naatriumkloriid-vesi ja HCl-vesi, õigustavad nad oma praktilist kasutamist ainult vesinikvormis kationiidi suhteliselt sügaval puhastamisel.

## ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА ГЛУБИНУ РЕГЕНЕРАЦИИ СИЛЬНОКИСЛОТНОГО КАТИОНИТА

Х. Вахеметс, Л. Суйт, Ф. Шемякин

Кафедра неорганической химии

Найдено, что комплексообразующие вещества типа тартрата натрия, этилендиаминтетрауксуснокислого натрия и этилендиаминдихлорида, использованные в качестве небольших примесей в разбавленных растворах хлорида натрия (0,3—0,5 и) увеличивают десорбцию примесей железа (III) и меди (II) из катионита КУ-2 в натриевой форме. Влияние комплексообразующих веществ тем сильнее, чем прочнее образующиеся комплексы (ЭДТА —  $\text{Na}_2 \gg$  тартрат натрия  $\gg$  ЭДА). Присутствие хлорида натрия увеличивает десорбцию примесей в тем большей мере, чем менее устойчивы образующиеся комплексы. Влияние эффекта комплексообразования уменьшается при повышении концентрации хлорида натрия.

Вопросы регенерации ионитов актуальны с первых попыток промышленного применения ионообменных материалов. В качестве регенерирующих растворов применяются чаще всего 1—5 м водные растворы соляной и серной кислот и хлорида натрия [1—6]. В этих условиях удается извлечь приблизительно 70—80% ионов, поглощенных ионитом. Если десорбция основной массы поглощенных ионов и осуществима сравнительно легко, то при глубокой очистке ионита возникают уже серьезные затруднения. Процесс регенерации приходится проводить по принципу последовательного извлечения, что связано с излишней затратой реактивов и времени. При этом далеко не всегда удается добиться желаемой глубины очистки ионита.

Однако ионообменные материалы начинают находить все большее применение при глубокой очистке веществ [7—9]. В таких условиях необходимы поиски более совершенных методов регенерации ионитов.

Следует ожидать, что комплексообразование может способствовать десорбции тяжелых металлов, но в применении к реге-

нерации ионитов этот вопрос мало изучен [10—11]. Настоящая работа посвящена именно этой области исследований.

### Экспериментальная часть

Подготовка катионита КУ-2 к опытам по регенерации проводилась по методике, описанной в [12]. Исходили из натриевой формы кондиционированного нами катионита. Были получены два образца ионита:

образец А, содержащий  $1,3 \cdot 10^{-1}\%$  железа (III) и  $4,1 \cdot 10^{-2}\%$  меди (II),

образец Б, содержащий 1,0% железа (III) и  $3,5 \cdot 10^{-1}\%$  меди (II).

Для приготовления необходимых растворов были использованы следующие реактивы: хлорид натрия — х. ч., кислый тартрат натрия — чда, этилендиаминтетрауксуснокислый натрий (ЭДТА- $\text{Na}_2$ ) — чда, этилендиаминдихлорид (ЭДА) — ч. рН растворов регулировалась прибавлением соответствующего количества гидроксида натрия (чда) и соляной кислоты (х. ч.).

Ход регенерации ионита изучался, как описано в работе [12].

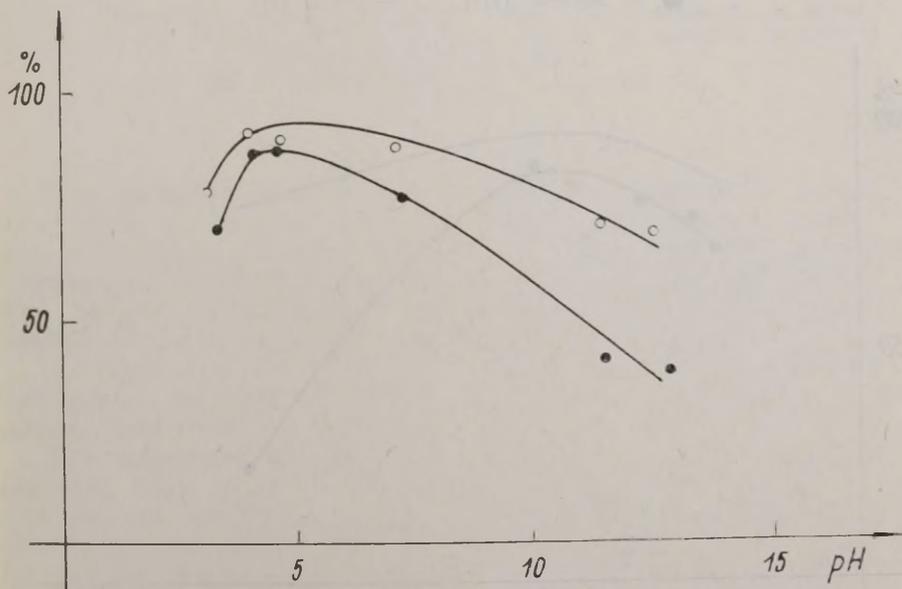


Рис. 1. Зависимость процента десорбции железа (III) и меди (II) из ионита А от рН регенерирующего раствора (0,5 н по хлориду натрия и 0,07 м по тартрату натрия).

● — железо (III), ○ — медь (II).

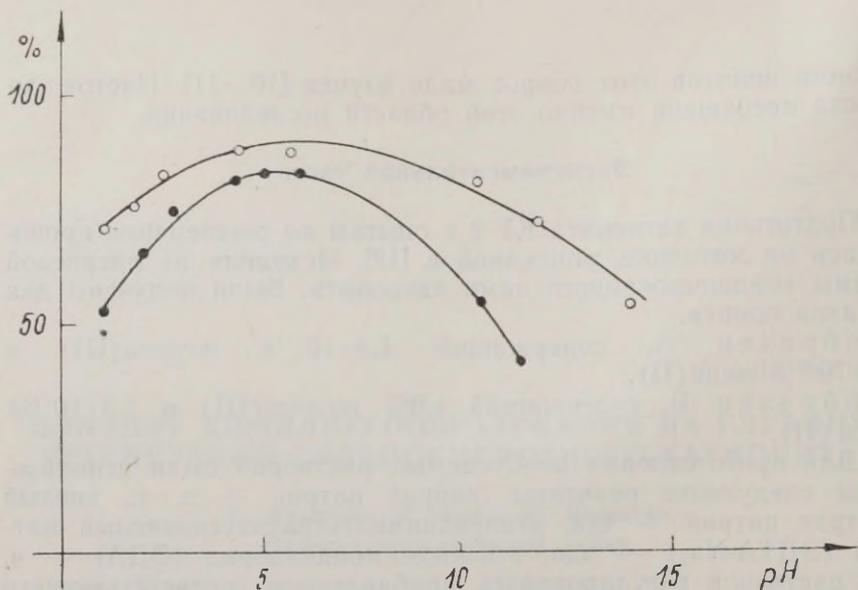


Рис. 2. Зависимость процента десорбции железа (III) и меди (II) из ионита А от рН регенирующего раствора (0,9 н по хлориду натрия и 0,07 м по тартрату натрия).  
 ● — железо (III), ○ — медь (II).

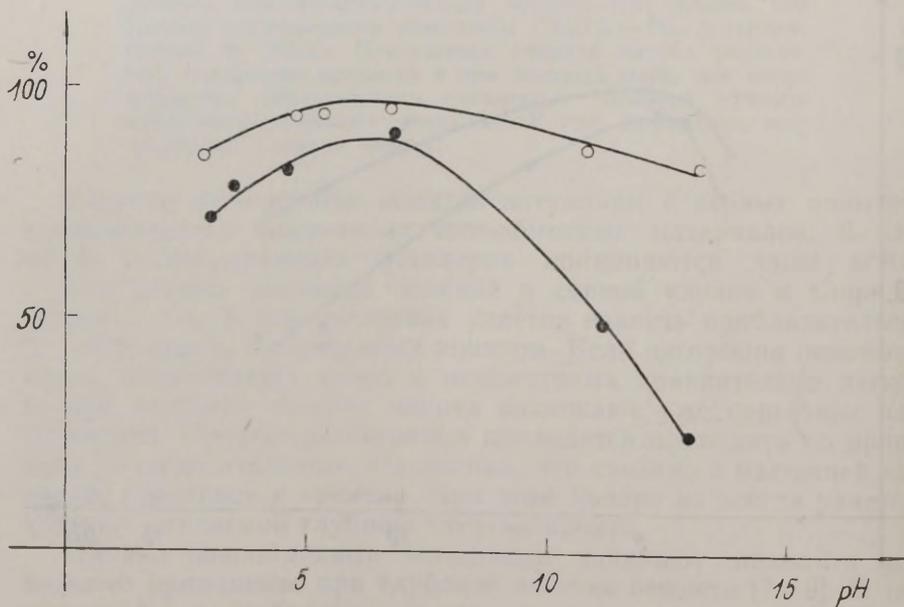


Рис. 3. Зависимость процента десорбции железа (III) и меди (II) из катионита Б от рН регенирующего раствора (0,5 н по хлориду натрия и 0,07 м по тартрату натрия).  
 ● — железо (III), ○ — медь (II).

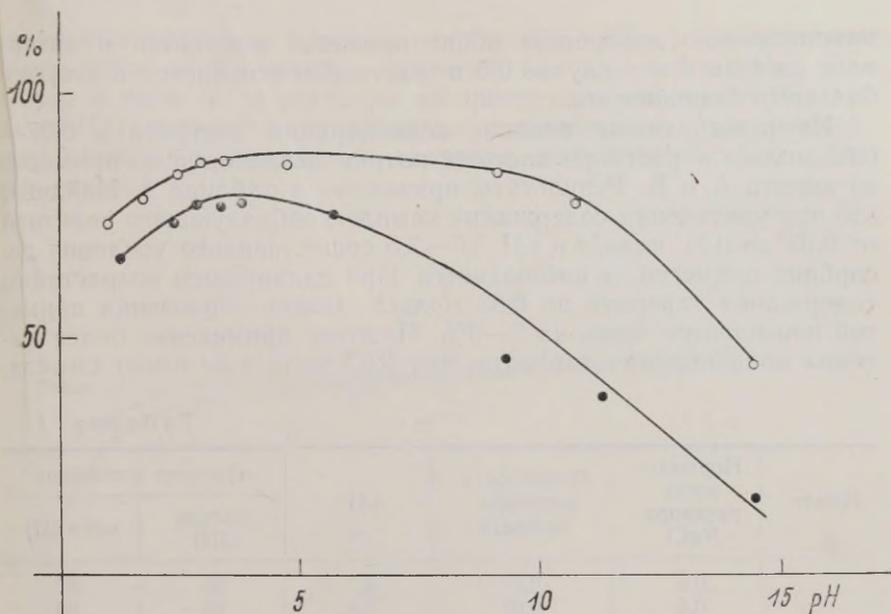


Рис. 4. Зависимость процента десорбции железа (III) и меди (II) из катионита Б от pH регенирующего раствора (0,9 и по хлориду натрия и 0,07 м по тартрату натрия).  
 ● — железо (III), ○ — медь (II).

Десорбция ионов железа (III) и меди (II) растворами хлорида натрия, содержащими комплексообразующий реактив. В настоящей работе применялись комплексообразующие реактивы трех разных типов: тартрат (органическая оксикислота), ЭДТА— $\text{Na}_2$  (полиаминокарбоновая кислота) и ЭДА (алифатический амин).

О тартрате известно, что он образует комплексы с обоими катионами тяжелых металлов, но состав и устойчивость их сильно зависят от pH раствора.

Для выяснения оптимальной кислотности регенирующего раствора было изучено влияние pH раствора смеси хлорида и тартрата на величину десорбции железа (III) и меди (II) из обоих образцов ионита. Применяемые растворы были 0,5 и 0,9 н по хлориду натрия и 0,07 м по тартрату. Результаты десорбции изображены на рис. 1, 2 (образец А) и на рис. 3, 4 (образец Б). Экспериментальные данные показывают, что десорбция меди (II) осуществляется в значительно более широком интервале pH раствора и процент десорбции в щелочных растворах падает не так резко, как у железа (III). pH раствора, обеспечивающая

максимальную десорбцию обеих примесей находится в интервале от 4 до 6 и в случае 0,5 н растворов смещается в сторону большего значения его.

Изучалось также влияние концентрации тартрата в 0,07—0,83 моль/л в растворе хлорида натрия на десорбцию примесей из ионита А и Б. Результаты приведены в таблице 1. Найдено, что при увеличении содержания комплексообразующего реактива от 0,07 до 0,21 моль/л и рН 3,5—7,5 существенного усиления десорбции примесей не наблюдается. При дальнейшем возрастании содержания тартрата до 0,83 моль/л степень извлечения примесей повышается лишь на 5—9%. Поэтому применение более высоких концентраций тартрата, чем 0,07 моль/л не имеет смысла.

Таблица 1

Ионит	Нормальность раствора NaCl	Молярность раствора тартрата	рН	Процент десорбции	
				железа (III)	меди (II)
А	0,5	0,07	4,7	86	87
	0,5	0,07	5,4	86	90
	0,5	0,07	7,5	75	85
	0,5	0,21	4,7	83	88
	0,5	0,83	5,4	93	93
	0,5	0,83	7,5	83	94
	0,9	0,07	3,5	81	85
	0,9	0,07	4,8	83	85
	0,9	0,07	5,5	82	86
	0,9	0,07	9,5	60	82
	0,9	0,08	9,5	59	82
	0,9	0,09	4,8	87	86
	0,9	0,09	5,5	82	85
0,9	0,12	4,8	82	86	
Б	0,9	0,07	4,7	77	88
	0,9	0,07	9,5	50	89
	0,9	0,08	4,7	78	90
	0,9	0,08	9,5	46	88
	0,9	0,09	4,7	78	88
	0,9	0,10	4,7	79	88
	0,9	0,21	4,7	79	90
	0,9	0,83	4,7	83	89

Зависимость десорбции железа (III) и меди (II) от концентрации хлорида натрия в регенерирующем растворе ( $4,7 \leq \text{pH} \leq 5,2$ ) приведена на рис. 5, 6.

На этих же рисунках даны для сравнения кривые десорбции упомянутых ионов растворами хлорида натрия, не содержащего тартрата.

С точки зрения регенерации катионитов ценно то, что при равном содержании комплексообразующего реактива уже раз-

бавленные растворы хлорида натрия (0,3—0,5 н) десорбируют почти такое же количество примесей, как двухнормальные растворы, и даже 0,1 н растворы десорбируют лишь приблизительно на 10% меньше. В то же время разбавленные растворы хлорида натрия, не содержащие тартрата, десорбируют в несколько раз меньше.

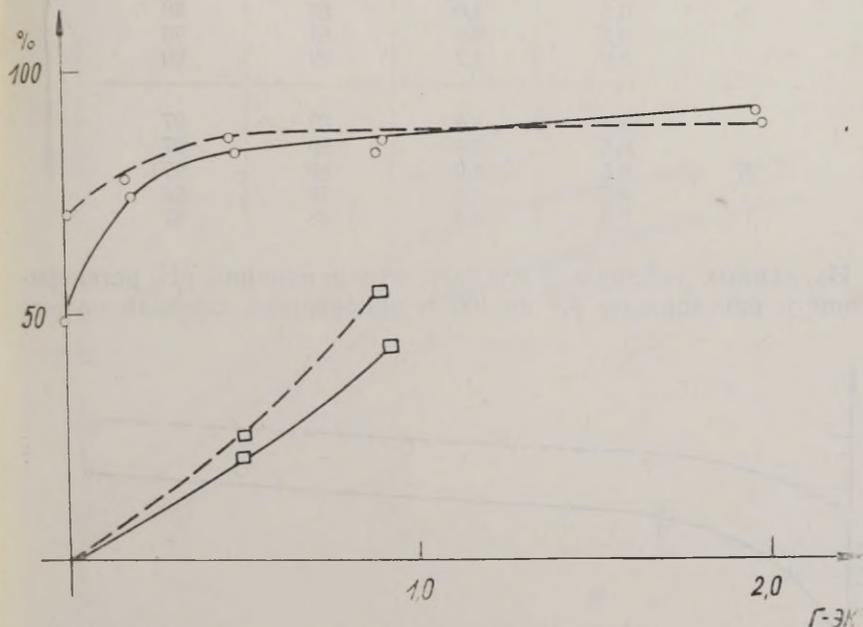


Рис. 5. Зависимость процента десорбции железа (III) и меди (II) от состава и нормальности хлорида натрия регенерирующего раствора (ионит А). □ — водный раствор хлорида натрия ( $4,7 \geq \text{pH} \geq 5,2$ ), ○ — водный раствор хлорида натрия, содержащий 0,07 моль/л тартрата натрия ( $4,7 \geq \text{pH} \geq 5,2$ ); — — — железо (III), - - - медь (II).

В качестве другого комплексообразующего реактива исследовался ЭДТА- $\text{Na}_2$ . Применяемые регенерирующие растворы хлорида натрия были 0,5 н и содержали комплексообразующего реактива 0,04 моль/л. Зависимость десорбции железа (III) и меди (II) от pH регенерирующего раствора показана в таблице 2.

В данной серии опытов железо (III) и медь (II) в растворах определялись после разрушения избытка ЭДТА- $\text{Na}_2$  и комплексов тяжелых металлов смесью пергидроля и серной кислоты. Остаток ионов железа (III) и меди (II) в ионите десорбировался растворами соляной кислоты, хлорида и тартрата и определялся отдельно.

Таблица 2

Ионит	Нормальность раствора NaCl	рН	Процент десорбции	
			железа (III)	меди (II)
А	0,5	3,4	86	98
	0,5	3,8	83	95
	0,5	4,0	86	98
	0,5	9,6	81	98
	0,0	4,2	79	90
Б	0,5	3,4	89	97
	0,5	3,8	90	97
	0,5	4,0	89	97
	0,5	9,6	76	93
	0,0	4,2	88	97

Из данных таблицы 2 следует, что изменение рН регенерирующего раствора от 3,4 до 9,6 и присутствие хлорида натрия

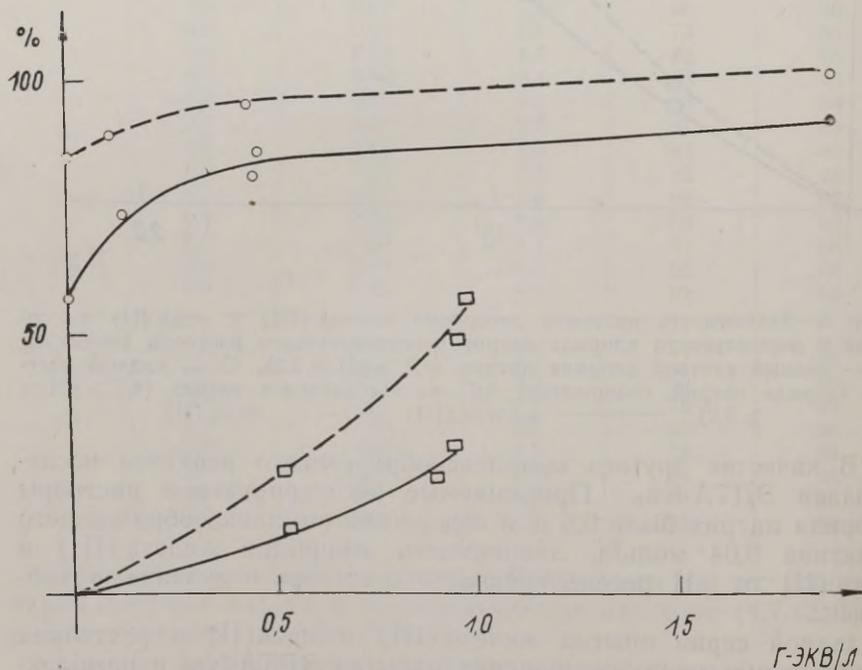


Рис. 6. Зависимость процента десорбции железа (III) и меди (II) от состава и нормальности хлорида натрия регенерирующего раствора (ионит Б). □ — водный раствор хлорида натрия ( $4,7 \geq \text{pH} \geq 5,2$ ), ○ — водный раствор хлорида натрия, содержащий 0,07 моль/л тартрата натрия ( $4,7 \geq \text{pH} \geq 5,2$ ); — — — железо (III), - - - медь (II).

почти не влияет на десорбцию ионов тяжелых металлов из зерен ионита.

Как известно, в растворах, содержащих большой избыток ЭДА, ионы меди(II) находятся как в составе малоустойчивых ионов  $[\text{Cu}(\text{Eп})_3]^{2+}$ , так и в составе ионов  $[\text{Cu}(\text{Eп})_2]^{2+}$  [13]. Данных о существовании каких-либо комплексов железа(III) в доступной нам литературе не оказалось, но если даже такие ком-

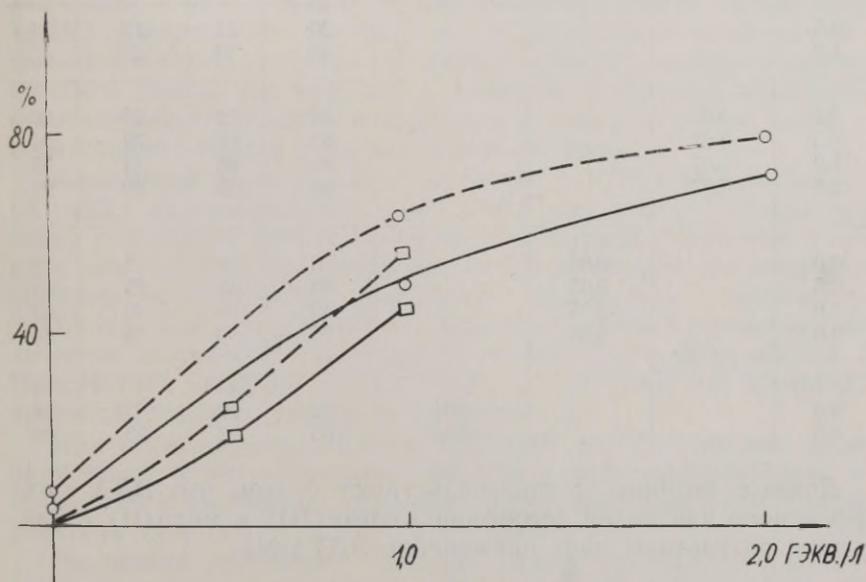


Рис. 7. Зависимость процента десорбции железа(III) и меди(II) от состава и нормальности хлорида натрия регенерирующего раствора (ионит А). □ — водный раствор хлорида натрия ( $4,7 \geq \text{pH} \geq 5,2$ ), ○ — водный раствор хлорида натрия, содержащий 0,05 моль/л ЭДА ( $4,7 \geq \text{pH} \geq 4,8$ ); — — — железо(III), - - - медь(II).

плексы образуются, то они могут быть безусловно только катионными. Поэтому следует ожидать, что ЭДА может оказать сравнительно скромное влияние на десорбцию рассматриваемых ионов. Однако ЭДА может представлять интерес с точки зрения селективного извлечения ионов меди(II), так как образующиеся катионные комплексы меди(II) должны все же несколько увеличить десорбируемость ионов металла из-за ослабления связи с ионитом в результате стерических препятствий.

С этой целью было определено влияние ЭДА на десорбцию примесей из КУ-2. Применялись 0,5, 1 и 2 н. растворы хлорида натрия, содержащие 0,05 моль/л ЭДА. Результаты десорбции ионов железа(III) и меди(II) охарактеризованы на рис. 7.

Для сравнения трех комплексообразующих реактивов приведена сводная таблица 3.

Таблица 3

Состав регенерирующего раствора (рН ~ 5)				Процент десорбции			
				Ионит А		Ионит Б	
M <sub>NaCl</sub>	M <sub>тарtrat</sub>	M <sub>ЭДА</sub>	M <sub>ЭДТА-Na<sub>2</sub></sub>	железо (III)	медь (II)	железо (III)	медь (II)
0,5				20	24	12	24
1,0				46	58	27	53
0,0	0,07			50	72	59	86
0,5	0,07			83	87	79	94
1,0	0,07			86	88	84	95
2,0	0,07			93	90	89	99
0,0		0,05		6	3	2	3
0,5		0,05		30	40	25	43
1,0		0,05		49	64	46	69
2,0		0,05		73	80	79	84
0,0			0,04	82	90	93	97
0,5			0,04	86	96	93	98

Данные таблицы 3 свидетельствуют о том, что ЭДА мало эффективен для целей десорбции железа(III) и меди(II) и наилучшие результаты дает применение ЭДТА-Na<sub>2</sub>.

### Обсуждение результатов

О строении и механизме образования тартратных комплексов в литературе имеются различные и часто противоречивые утверждения. По мнению многих авторов, в растворе при рН 4—6 железо(III) и медь(II) содержатся в виде анионных комплексов [14—15].

Из рисунков 1—4 видно, что зависимость процента десорбции от рН регенерирующего раствора выражается кривыми, обладающими максимумами в области рН от 4 до 6. Данные, полученные нами, не противоречат литературным данным, но позволяют предположить сосуществование в растворе также комплексов другого состава. На это указывает плавное уменьшение десорбции примесей тяжелых металлов в других областях рН раствора. В более кислой среде это обусловлено преимущественным образованием катионных комплексов [15]. По мнению И. В. Пятницкого, железо(III) и медь(II) принадлежат к катионам, устойчивость тартратных комплексов которых возрастает

с увеличением рН раствора. Наши опыты показали, что десорбция примесей, особенно железа(III), ухудшается в щелочных растворах. Суммарная концентрация примесей тяжелых металлов в растворе даже после 100%-ной десорбции их из ионита А составляет  $1,4 \cdot 10^{-4}$  и ионита Б —  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Так как растворы очень разбавлены и имеют щелочную реакцию, то можно предположить, что в таких условиях на влияние комплексообразования накладывается процесс гидролиза. В пользу гидролиза говорит также то, что десорбируемость ионов железа(III) уменьшается быстрее, чем у меди(II), в особенности с повышением рН раствора. С другой стороны, следует, однако, ожидать такого же эффекта в качестве результата изменения строения образующихся комплексов в сторону уменьшения относительного содержания центрального иона.

Комплексы железа(III) и меди(II) с ЭДТА- $\text{Na}_2$  стабильны,  $pK = 25,1$  для железа(III) и  $pK = 18,8$  для меди(II). Благодаря этому равновесие между ионитом и раствором смещается в сторону очистки ионообменника. Несмотря на малую концентрацию комплексообразующего реактива, количество миллимолей ЭДТА- $\text{Na}_2$  в 50 мл раствора в 40 раз превышает суммарное количество миллимолей железа(III) и меди(II) в фазе ионита Б. Присутствие хлорида натрия мало сказывается на десорбцию примесей тяжелых металлов (таблица 2).

При использовании ЭДА в растворе хлорида натрия десорбируемость обоих примесей возрастает лишь незначительно по сравнению с раствором, не содержащим комплексообразующего реактива (рис. 7).

На основе полученных данных можно сказать, что присутствие незначительной концентрации комплексообразующего реактива в составе разбавленного раствора хлорида натрия влияет на десорбцию примесей в зависимости от устойчивости и свойств реактивов и образуемых комплексов. В настоящей работе рассмотрено образование комплексов с различными зарядами. Исходя из этого, можно сказать, что влияние малого содержания комплексообразующего реактива тем значительнее, чем более устойчивы образующиеся комплексы и чем больше их склонность к образованию анионных или клешневидных комплексов.

Наиболее эффективным из всех примененных комплексообразующих реактивов является ЭДТА- $\text{Na}_2$ , но при правильно выбранном рН раствора система хлорид натрия—тартрат натрия—вода не уступает ему (рис. 1—4, таблица 2). По влиянию на десорбцию тяжелых металлов комплексообразующие реактивы образуют ряд: ЭДТА- $\text{Na}_2 \geq$  тартрат натрия  $\gg$  ЭДА [таблица 3], но влияние комплексообразования уменьшается при повышении концентрации хлорида натрия в растворе. Относительно минимального количества комплексообразующего реактива необходимы еще дополнительные исследования, но можно

предполагать, что это количество уменьшается при образовании более устойчивых анионных или незаряженных комплексов.

Хлорид натрия, который оказывает влияние на ионообменный процесс по закону действующих масс, имеет при образовании устойчивых комплексов второстепенное влияние. При уменьшении степени связывания металла в комплекс, значение влияния хлорида натрия на десорбцию возрастает. Так как тартратные комплексы менее устойчивы, чем комплексы с ЭДТА- $\text{Na}_2$ , присутствие хлорида натрия в составе регенерирующего раствора оказывает в случае системы хлорид натрия-тартрат натрия-вода более сильное влияние (рис. 5, 6), чем в первом случае [таблица 2].

Изменение рН раствора несомненно влияет на десорбцию железа(III) и меди(II) системами хлорид натрия-тартрат натрия-вода, причем существует область оптимальных значений рН (4—6).

Если сравнивать удаляемость примесей из ионита между собою, то несмотря на большую устойчивость комплексов железа(III), наиболее трудно удаляемой примесью при всех рассмотренных случаях является именно железо(III). Это обусловлено меньшим значением коэффициента селективности  $K_{\text{Na, Fe}}$  по сравнению с  $K_{\text{Na, Cu}}$ .

Вышеописанный метод извлечения ионов железа(III) и меди(II) из катионита может быть использован в цикле регенерации при относительно глубокой очистке электролитов методом ионного обмена. Метод имеет два преимущества перед обычно применяемыми методами:

- 1) применение разбавленных растворов электролитов уменьшает затраты на регенерацию,
- 2) применение таких растворов не вызывает сжатия ионита и создает условия для более быстрого протекания ионообменных процессов.

Так как в ходе очистки форма ионита не изменяется, то такие системы подходят для очистки ионита в натриевой форме. Единственным недостатком метода можно считать некоторое удлинение необходимого для достижения времени контакта, если применять очень разбавленные растворы.

В итоге можно сказать, что описанный метод позволяет без больших затрат производить достаточно глубокую очистку сильнокислотного катионита в натриевой форме.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мелешко В. П., Анпилова Н. С., Золотарева Р. И., ЖПХ, **32**, 1230, (1959).
2. Кау, J. H., Bregman, J. I., Fradkin, A. M., Amico, J. S. D., Ind. Eng. Chem., **46**, 862, (1954).
3. Lindsay, F. K., Combustion, **25**, 49, (1953).
4. Kortschak, H. P., Gill, R. F., Payne, J. H., Ind. Eng. Chem., **41**, 1408, (1949).
5. Мелешко В. П., Мазо А. А., Тр. Воронежск. ун-та, **32**, 143 (1953).
6. Мелешко В. П., Мазо А. А., Тр. Воронежск. ун-та, **57**, 71, (1959).
7. Суйт Л. Р., Уч. зап. Тартуск. гос. ун-та, Тр. по химии, **1**, вып. 95, 126, (1960).
8. Суйт Л. Р., Уч. зап. Тартуск. гос. ун-та, Тр. по химии, **II**, вып. 127, 51, (1962).
9. Цитович И. К., Изв. высш. учебн. зав., Хим. и хим. технол., вып. 9, 236, (1966).
10. Лаанпере Х. В., Шемякин Ф. М., Изв. высш. учебн. зав., Хим. и хим. технол., вып. 8, 768, (1965).
11. Edge, R. A., Chemist-Analyst, **47**, 72 (1958).
12. Вахеметс Х. Я., Шемякин Ф. М., Суйт Л. Р. (в настоящем выпуске, стр. 131).
13. Гринберг А. А., Введение в химию комплексных соединений, изд. Химия, Москва—Ленинград, 1966, 2. издание.
14. Цитович И. К., Никитина Н. Г., ДАН СССР, **145**, 588, (1962).
15. Пятницкий И. В., Усп. химии, **32**, 93, (1963).

Поступила 14. I 1967.

## EFFECT OF COMPLEX FORMATION ON THE DEPTH OF THE REGENERATION OF A STRONG ACID CATION EXCHANGE RESIN

H. Vahemets, L. Suit, F. Shemyakin

### Summary

It was established that very dilute solutions of sodium chloride with a small amount of either tartrate, trilon B, or ethylene diamine dichloride as a complexing agent were very suitable for the purification of a strong acid cation exchanger in the sodium form with small amounts of iron(III) and copper(II) in it.

The sequence of the effect of the above-named complexing agents was: trilon B  $\gg$  tartrate  $\gg$  ethylene diamine dichloride. The effect of sodium chloride on the desorption of the above-mentioned impurities of heavy metals decreased with the formation of more stable complexes.

# KOMPLEKSIMOODUSTUMISE MÕJUST TUGEVAHAPPELISE KATIONIIDI REGENEREERIMISE SÜGAVUSELE

H. Vahemets, L. Suit, F. Semjakin

## Resümee

Leiti, et suhteliselt lahjendatud (0,3—0,5 N) naatriumkloriidi vesilahused, mis sisaldasid väikestes kogustes (0,04—0,07 mooli/l) komplekse moodustavaid reaktiive (tartraat, triloon B, etüleendikloriid) võimaldasid teostada suhteliselt sügavat keskmise ja väikese täitumisastmega tugevahappelise kationiidi puhastamist raud(III) ja vask(II) lisandeist. Komplekse moodustava reaktiivi mõju raskemetalli ionide desorptsioonile oli seda tugevam, mida püsivam kompleks moodustus (triloon B  $\geq$  tartraat  $\gg$  etüleendiamiindikloriid). Naatriumkloriidi osa raud(III) ja vask(II)-ioonide desorptsioonil vähenes suurema püsivusega komplekside moodustumisel.

## О СИНТЕЗЕ ТРИФЕНИЛФОСФИНА

Т. Илометс, В. Пяллин

Кафедра органической химии

В последнее десятилетие интерес к трифенилфосфину (ТФФ) значительно возрос. ТФФ стали применять в качестве важного реагента в реакциях Виттига при синтезе олефинов, катализатором полимеризации, сенсбилизатором фотографических материалов и т. п. В настоящей статье приводится усовершенствованный метод синтеза ТФФ.

В химической литературе приведен целый ряд методик синтеза ТФФ, обладающих теми или иными недостатками (небольшой выход продукта, необходимость проведения реакции в инертной атмосфере и т. д.), но поиски более подходящих методов продолжают.

По литературным данным, наибольший выход ТФФ (78%) получен по методу Додонова и Медокса [1], причем реакцию и выделение продукта проводят в атмосфере водорода, однако получение такого большого выхода в нашей лаборатории не подтвердилось.

Общим затрудняющим обстоятельством при синтезах трифенилфосфина является плохая очищаемость продукта путем перекристаллизации. Этим можно объяснить большое отличие температур плавления ТФФ, приведенных разными исследователями —  $79,5^\circ$  [1],  $78,5^\circ$  [2],  $78-79^\circ$  [3],  $80^\circ$  [4].

На основе запатентованного метода Танака [5] на кафедре органической химии ТГУ была разработана методика синтеза и очистки ТФФ, позволяющая получить трифенилфосфин с температурой плавления  $81,5^\circ$  и выходом 44%. Синтезированный таким путем ТФФ был идентифицирован по образованию полийодидов [6] и путем приготовления смешанного сплава с ТФФ, полученным по методу Додонова и Медокса [1].

## Синтез трифенилфосфина

В 4-литровую колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 2,2 литра обычного сухого бензола и прибавляют 300 г металлического натрия в виде проволоки. Через капельную воронку порциями прибавляют 46 г малонового эфира, а после прекращения выделения водорода примерно через 10 минут начинают прибавлять смесь хлорбензола и треххлористого фосфора (544 г хлорбензола и 258 г треххлористого фосфора). При прибавлении смесь сперва разогревается, а затем начинает кипеть. Прибавление ведут с такой скоростью, чтобы смесь кипела равномерно (примечание 1).

После прибавления всего количества реагентов реакцию смесь кипятят в течении 6 часов на масляном бане, а затем после остывания фильтруют на воронке Бюхнера (примечания 2 и 3). С фильтрата отгоняют бензол, а остаток фракционируют в вакууме при давлении 10 мм рт. ст. (примечание 4). Фракцию трифенилфосфина отбирают при температуре 225—230° и перекристаллизуют из этилового спирта. Получают 185 г трифенилфосфина в виде бесцветных призм или пластинок, которые плавятся при 81,5° С. Выход 44%.

### Примечания

1. Смесь хлорбензола и треххлористого фосфора прибавляется сперва порциями через небольшие промежутки времени, пока реакционная смесь не разогреется до температуры кипения, а лишь затем можно вести прибавление непрерывно по каплям. Прибавление занимает 4—5 часов.

2. Танака советует добавлять еще небольшое количество натрия и кипятить еще 6 часов, но на наших опытах добавочное количество натрия со смесью уже не реагировало.

3. Сперва жидкость осторожно декантируют на фильтр, а затем на фильтре бензолом промывают образовавшийся в реакционной смеси объемистый темный осадок.

4. При фракционировании используют небольшой дефлегматор и холодильник Либиха, который при отборе фракции трифенилфосфина заменяют саблевидной насадкой.

5. Для перекристаллизации ТФФ берут 3 мл этилового спирта на 1 г сырого продукта, растворяют ТФФ при нагревании и дают охладиться сперва до комнатной температуры, а затем охлаждают в холодильном шкафу.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Dodonow, J., Medox, H., Ber., 61, 907, (1928).
2. Pfeiffer, P., Ber. 37, 4620, (1904).
3. Захаркин, Л. И., Охлобыстин, О. Ю., Струнин, Б. Н., Известия АН СССР, сер. хим., 2002-8, (1962).
4. Словарь органических соединений, III, 1949.
5. Manzo Tanaka, Japan 1277 (53) (Chem Abstr. 48, 2097 b, 1954).
6. Файгл, Ф., Капельный анализ органических веществ, ГХИ, М., 1962.

Поступила 18. XI 1966.

## ON THE SYNTHESIS OF TRIPHENYLPHOSPHINE

T. Ilomets, V. Pällin

### Summary

An improved method of synthesis of triphenylphosphine is described. Triphenylphosphine is obtained in 44% yield, melting point 81.5°C.

## TRIFENÜÜLFOSFIINI SÜNTEESIST

T. Ilomets, V. Pällin

### Resümee

Artiklis kirjeldatakse trifenüülfosfiini sünteesi ja puhastamise täiendatud meetodikat. Trifenüülfosfiin sulamistäpiga 81,5°C saadakse 44%-lise saagisega.

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

### I. ПОКРЫТИЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛОЙ

И. Калья, А. Туулметс

Лаборатория химической кинетики и катализа

Установлено, что модифицирование носителя эпоксидной смолой дает удовлетворительные результаты в случае носителей типа ИНЗ-600.

Полученный носитель применим при температурах до 150°С.

Подавление адсорбционной активности носителя является особо важным в случае газо-жидкостной хроматографии полярных органических соединений, способных адсорбироваться на активных центрах поверхности носителя, вызывая размывание газо-хроматографических пиков.

В настоящее время применяются весьма разнообразные методы подавления активности носителя (обзор см., напр., в [1]), в том числе покрытие носителя разными твердыми веществами, как, например, металлическое серебро [2], тефлон [3], эпоксидная смола [4].

Покрытием стерхамола эпоксидной смолой и последующей полимеризацией ее на поверхности носителя Стасевский и Янак [4] получили сравнительно малоактивный носитель, применяемый при температурах до 100°С.

Мы исследовали модифицирование эпоксидной смолой некоторых отечественных носителей.

Для характеристики адсорбционных свойств поверхности обработанного носителя на последний наносили малополярную неподвижную жидкую фазу и сняли хроматограммы различных органических веществ. Инертность поверхности носителя оценили на основании количественной характеристики асимметрии пиков по Янаку [4].

Для разработки методики эпоксидную смолу наносили на носители двух типов — ИНЗ-600 зернения 0,25—0,5 мм и тот

же носитель, кипяченный с соляной кислотой в течение 17 часов, промытый водой до нейтральной реакции и высушенный при 150° С.

Применялись два типа компаундов [5] — с пластификатором (ЭД-6 100 в. ч., полиэтиленполиамин 10 в. ч., дибутилфталат 15 в. ч.) и без него. Нанесение компаунда производилось из ацетонового раствора двумя способами — смола и отвердитель вместе и отвердитель после полной высушки слоя смолы. Полимеризацию провели при 100° С в течение 8 часов. Во всех опытах общее количество компаунда составляло 2,3% от веса носителя.

После полимеризации на носители наносили вазелиновое масло (8% от веса носителя), тренированное при 1 мм рт-ст. и 120° С, и сняли хроматограммы n-гексана, бензола, этилацетата, метилэтилкетона и метанола при условиях: хроматограф — с пламенно-ионизационным детектором, колонка — 4 мм × 2 м, температура — в колонке 60° С, в испарителе 110° С, газ-носитель — водород из электролизера, 28 мл/мин.

Полученные результаты показали, что в большинстве случаев наличие пластификатора в компаунде благополучно влияет на свойства носителей. Изменение способа нанесения при равных прочих условиях дает в различных случаях разные результаты, в итоге не позволяющие отдавать предпочтение тому или другому методу. Нанесение всех составляющих компаунда в один прием является, конечно, более удобным методом. Влияние предварительной обработки носителя кислотой на конечные результаты зависит в некоторой степени от прочих условий, однако в большинстве случаев лучшие результаты были получены без предварительной обработки.

В итоге можно заключить, что наилучшим методом является нанесение компаунда с пластификатором в один прием на необработанный носитель. В дальнейших экспериментах были применены только таким образом модифицированные носители.

В связи с тем, что эпоксидная смола имеет ограниченную термическую стабильность, были определены границы применимости модифицированного эпоксидной смолой носителя.

Для испытания на термическое разрушение образец носителя нагрели быстро до заданной температуры, выдержали при этой температуре 30—40 мин. и быстро охладили до комнатной температуры. Такой цикл обработки повторили 3 раза. После этого нанесли неподвижную жидкую фазу и испытали газохроматографические свойства.

Для изучения взаимодействия с неподвижной жидкой фазой при повышенных температурах на образец нанесли неподвижную жидкую фазу и измерили адсорбционные свойства. После этого температуру колонки довели до 100° С, выдержали при этой температуре 1 час и охладили колонку до рабочей темпе-

ратуры. После определения адсорбционных свойств температуру той же колонки довели до 150°С и поступили аналогичным образом. В дальнейшем на ту же колонку действовали еще температурами 200°С и 250°С, если свойства неподвижной жидкой фазы это допускали. После каждого цикла воздействия повышенной температурой определяли свойства колонки.

Результаты, приведенные в таблице 1, показывают, что под влиянием повышенной температуры происходят некоторые изменения уже при 150°С, однако до 200°С эти изменения еще не связаны с значительным ухудшением свойств носителя. При 250°С качество носителя резко снижается.

Примерно такая же, хотя и менее ярко выраженная картина наблюдается в случае колонок с силиконовым маслом и динонилфталатом. В случае же 1, 2, 3-трис-цианэтоксипропана в качестве неподвижной жидкой фазы заметное изменение свойств начинается уже при 150°С.

По-видимому в случае малополярных неподвижных фаз действие температуры сводится просто к разрушению пленки полимера, а в случае более реакционноспособных жидкостей происходит некоторое химическое взаимодействие между поверхностью модифицированного носителя и неподвижной жидкой фазой.

Таблица 1

Определение термической устойчивости

Темп. обработки	н-Гексан	Бензол	Этил-ацетат	Метил-этилкетон	Метанол
Вазелиновое масло *					
Без обр.	1,1	1,4	1,5	2,1	4,8
150	1,0	1,9	1,3	2,7	5,3
200	1,0	1,4	2,5	2,5	5,4
250	1,2	5,8	4,7	5,1	7,2
Силиконовое масло 2/300 (10%)					
60	1,4	1,5	1,4	1,8	3,9
100	1,0	1,3	2,0	2,1	4,0
150	1,0	1,1	2,1	2,6	3,7
200	1,3	1,4	2,0	1,8	7,6
250	1,2	1,6	2,9	3,9	6,0
Динонилфталат (10%)					
60	1,2	1,2	1,5	1,8	2,4
100	1,1	1,3	1,2	1,5	3,7
150	1,2	1,2	1,2	1,6	2,7
1, 2, 3-трис-цианэтоксипропан (10%)					
60	1,0	1,1	1,0	1,1	2,1
100	1,0	1,3	1,0	1,1	2,2
150	1,0	1,1	2,2	1,3	2,9
200	1,0	1,5	2,0	3,3	3,4

\* Термическая обработка без неподвижной жидкой фазы.

## Влияние модифицирования эпоксидной смолы на адсорбционные свойства носителей

Носитель	Обработка	н-Гексан	Бензол	Этил-ацетат	Метил-этил-кетон	Метанол
ИНЗ-600 *	без обр.	1,2	1,8	10	9,1	7,7
	смола 2,3%	1,1	1,4	1,5	2,1	4,8
Стерхамол **	без обр.	1,2	1,4	—	8***	8
	смола 2%	1,1	1,2	—	2***	4
Эстоцел *	без обр.	1,1	1,1	1,3	1,6	1,5
	смола 2,3%	1,2	1,1	1,8	2,0	5,0
К-2 *	без обр.	1,4	1,5	1,3	1,5	1,6
	смола 2%	1,0	1,1	2,5	2,5	4,3

\* Фракция 0,25—0,5 мм, вазелиновое масло, 8%. 60°С.

\*\* Фракция 0,25—0,4 мм, сквалан. 20%. 70°С. [4].

\*\*\* Ацетон.

Метод модифицирования поверхности носителя эпоксидной смолой несомненно применим к носителям типа «Chromosorb P» («Sterchamol» [4], ИНЗ-600). Применимость метода к носителям других типов изучалась на примерах носителя «Эстоцел» (тип «Chromosorb W» [6]) и «К-2», разработанные в нашей лаборатории.

Модифицирование носителей и изучение их свойств было проведено так, как в случае ИНЗ-600.

Сравнительные данные в таблице 2 показывают, что в случае носителя ИНЗ-600 модифицирование эпоксидной смолой заметно повышает инертность носителя, причем наши результаты совпадают с данными Стасевского и Янака [4]. В случае же носителей «К-2» и «Эстоцел» покрытие их поверхности пленкой смолы повышает адсорбционные свойства носителя. То же самое касается эффективности носителя. Так, например, модифицирование ИНЗ-600 снижает ВЭТТ (по пику бензола) от 1,9 мм до 1,3 мм, а в случае «Эстоцела» ВЭТТ увеличивается с 1,2 мм до 3,3 мм.

## ЛИТЕРАТУРА

- Ottenstein, D. M., J. Gas Chromatogr., 1, 4, 11 (1963).
- Omerod, E. C., Scott, R. P. W., J. Chromatogr., 2, 65 (1959).
- Onaka, T., Okamoto, T., Chem. Pharm. Bull. Japan, 10, 757 (1962).
- Staszewski, R., Janák, J., Coll. Czechosl. Chem. Comm., 27, 532 (1962).
- Черняк К. И., Эпоксидные компаунды и их применение. М., 1959.
- Туулметс А., Асенбуш Ю., Каск С., Уч. зап. Тартуского гос. унив., 193, 149 (1966).

Поступила 15. XI 1966.

# DEACTIVATION OF GAS-CHROMATOGRAPHIC SUPPORTS

## I. Coating with Epoxyd Resin

I. Kalja, A. Tuulmets

### Summary

The coating of Inz-600 (a «Chromosorb- P» type support) with epoxyd resin reduces the adsorption of polar compounds to this extent as was reported by Staszewsky and Janák [4] for «Sterchamole». The method is not suitable in the case of «Estocel» (a «Chromosorb W» type support) and «K-2».

The epoxyd resin coated Inz-600 may be used with temperatures up to 150°C.

## GAASIKROMATOGRAAFILISTE KANDJATE MODIFITSEERIMINE

### I. Katmine epoksiidvaiguga

I. Kalja, A. Tuulmets

### Resümee

On leitud, et modifitseerimine epoksiidvaiguga annab rahuldavaid tulemusi INZ-600 tüüpi kandjate puhul. Saadud kandjad on kasutatavad temperatuurini 150°C.

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ. II. ОБРАБОТКА ДИМЕТИЛДИХЛОРСИЛАНОМ

И. Калья, А. Туулметс

Лаборатория химической кинетики и катализа

Обработка диметилдихлорсиланом заметно снижает адсорбционную активность носителей ИНЗ-600 и К-2. Начиная с более эффективным является обработка носителей парами диметилдихлорсилана. В случае носителя ИНЗ-600 необходима предварительная обработка кислотой.

В предыдущем сообщении [1] было показано, что модифицирование носителя ИНЗ-600 эпоксидной смолой дает удовлетворительные результаты. Однако в связи с термической неустойчивостью эпоксидной смолы такой носитель имеет ограниченную область применения.

Наиболее универсальными в настоящее время являются химические методы модифицирования, т. е. обработка поверхности носителя кислотами или кремнийорганическими соединениями (краткий обзор в [2]).

Обработка кислотами только немного снижает активность поверхности носителя [2, 3]. Этот вывод подтверждается и нашими результатами обработки носителя ИНЗ-600 серной кислотой (таблица 1).

Более эффективным является модифицирование дихлордиметилсиланом [4] или гексаметилдисилазаном [5]. Найдено, что дихлордиметилсилан образует более однородное полимерное покрытие на поверхности носителя, чем триметилхлорсилан [6] и имеет некоторые преимущества также перед гексаметилдисилазаном [3], хотя некоторые авторы предпочитают последний [7].

Для обработки носителя кремнийорганическими соединениями применялись различные методы, как, например, продувание носителя газом, насыщенным парами реагента [4, 8], воздействие реагента в инертном растворителе [5, 9] и т. д.

## Обработка носителя ИНЗ-600 серной кислотой. Асимметрия по Янаку

Режим обработки	н-гексан	Бензол	Этил-ацетат	Метил-этил-кетон	Метанол
Без обработки	1,2	1,8	10	9,1	7,7
Стационарный	1,0	1,4	5,0	9,0	4,6
В протоке	1,0	1,1	4,5	8,8	4,0

С целью уточнения методики модифицирования мы обрабатывали носитель ИНЗ-600 бензольным раствором диметилдихлорсилана, а также его парами в закрытом сосуде. Кроме того, изучалось влияние предварительной обработки кислотой (кипячение с HCl).

Данные, приведенные в таблице 2, показывают, что в результате реакции с диметилдихлорсиланом в растворе адсорбционная способность поверхности носителя существенным образом не подавляется. Более эффективным является воздействие паров диметилдихлорсилана на поверхность носителя. Кроме того, оказывается, что очень важным является предварительная обработка носителя кислотой. Таким образом, кипячением в кислоте с последующей обработкой парами диметилдихлорсилана, можно дать носителю ИНЗ-600 вполне удовлетворительные свойства. Хорошие результаты дало также модифицирование диметилдихлорсиланом носителя «Эстоцел» (тип «Хромсорб В» [10]).

Таблица 2

## Обработка носителя ИНЗ-600 диметилдихлорсиланом. Асимметрия по Янаку

Метод обработки	н-гексан	Бензол	Этил-ацетат	Метил-этил-кетон	Метанол
Без обработки	1,2	1,8	10	9,1	7,7
В растворе	1,0	1,2	7,8	7,4	7,5
В растворе после обработки кислотой	1,2	1,5	6,2	5,0	5,7
Парами	1,0	1,5	4,5	5,1	6,0
Парами после обработки кислотой	1,2	1,2	1,5	3,0	3,1

В связи с тем, что большинство работ по модифицированию носителей силированием касаются только диатомитовых носителей, нам представлялось особенно интересно изучить влияние

диметилдихлорсилана на адсорбционные свойства носителя совершенно другого типа, а именно носителя «К-2»\*, разработанного в нашей лаборатории.

Оказалось, что кипячение с соляной кислотой несколько повышает адсорбционную активность носителя «К-2» (таблица 3), чего не удается подавить даже последующей обработкой парами диметилдихлорсилана. По-видимому, обработка кислотой разрушает поверхность носителя и вымыванием щелочи обнажает активные центры. Силанирование же необработанного носителя «К-2» заметно снижает асимметрию пиков.

Таблица 3  
Модифицирование носителя «К-2». Асимметрия по Янаку

Метод обработки	н-гексан	Бензол	Этил-ацетат	Метил-этил-кетон	Метанол
Без обработки	1,5	1,5	1,7	2,0	2,1
Кипячение с HCl	1,8	1,9	2,3	2,2	2,5
Парами диметилдихлорсилана	1,1	1,2	1,2	1,6	1,6
То же, после кипячения с HCl	1,8	1,7	1,9	2,0	2,2

### Экспериментальная часть

Обработка кислотой в стационарных условиях. Пробу носителя облили разбавленной 1:1 серной кислотой и оставили стоять при комнатной температуре в течение 24 часов при периодическом перемешивании. После этого кислоту декантировали и носитель промыли водой до нейтральной реакции. Сушили при 150°С в течение 3 часов.

Обработка кислотой в проточных условиях. Пробу носителя в 50 г поместили в стеклянную колонку диаметром 1,5 см и высотой 50 см. Через колонку пропустили 150 мм серной кислоты, разбавленной 1:1, со скоростью 0,5 мл в мин. Пробу промыли водой до нейтральной реакции и высушили.

Обработка кислотой при кипячении. Пробу носителя кипятили под обратным холодильником с 6 н. соляной кислотой в течение 17 часов. Пробы промыли до нейтральной реакции и высушили.

Обработка диметилдихлорсиланом в растворе. Пробу носителя в 30 г и 1 г диметилдихлорсилана (марки «ч») кипятили в безводном бензоле под обратным холодильником.

\* Носитель «К-2» изготавливается обжигом каолина с небольшой примесью соды в режиме фарфоровой печи (ср. [11]).

ником в течение 2 часов. После этого часть бензола отгоняли и остальную массу сушили в токе воздуха, как при нанесении неподвижной жидкой фазы.

Сухую пробу выдерживали при 110°С 2 часа, промыли этиловым спиртом, водой и сушили при 150°С 3 часа.

Обработка парами диметилдихлорсилана. Пробу носителя поместили в эксикатор, где находился открытый сосуд с небольшой порцией диметилдихлорсилана. Эксикатор закрыли и выдержали в течение 20 часов при 150°С, время от времени перемешивая пробу.

После этого пробу промыли этиловым спиртом, водой и сушили при 150°С 3 часа.

Испытание носителей. На изучаемые носители нанесли вазелиновое масло (8% от веса носителя), тренированное при 1 мм рт. ст. и 120°С, и сняли хроматограммы эталонных веществ при условиях: детектор — пламенно-ионизационный, колонка — 4 мм × 2 м, температура колонки — 60°С, газ-носитель — водород, 28 мл/мин.

Асимметрия пиков определялась по Янаку [12].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Калья И., Туулметс А., Уч. зап. Тартуского гос. унив. (в настоящем выпуске).
2. Ottenstein, D. M., J. Gas. Chromatogr., **1**, 4, 11 (1963).
3. Johns Manville Products Corporation. Bulletin FF-114. New-York.
4. Howard, C. A., Martin, A. J. P., Biochem. J., **46**, 532 (1950).
5. Bohemen, J., Langer, S. H., Perrett, R. H., Purnell, J. H., J. Chem. Soc., **1960**, 2444.
6. Акшинская Н. В., Киселев А. В., ЖФХ, **36**, 1121 (1962).
7. Sawyer, D. T., Barr, J. K., Anal. Chem., **34**, 1518 (1962).
8. Hornstein, I., Crowe, P. F., Anal. Chem., **33**, 310 (1961).
9. Holmes, W. L., Stack, E., Biochem. Biophys. Acta, **56**, 163 (1962).
10. Туулметс А., Асенбуш Ю., Каск С., Уч. зап. Тартуского гос. унив., **193**, 149 (1966).
11. Халдна Ю. Л., Туулметс А. В., Лаанесте Х. Э., Тимотхеус Х. Р., Изв. ВУЗ, Химия и хим. технология, **7** (1964).
12. Staszewski, R., Janák, J., Coll. Czechosl. Chem. Comm., **27**, 532 (1962).

Поступила 20. VI 1967.

## DEACTIVATION OF GAS-CHROMATOGRAPHIC SUPPORTS II. TREATMENT WITH DIMETHYLDICHLOROSILANE

I. Kalja, A. Tuulmets

### Summary

The treatment with dimethyldichlorosilane deactivates the supports Inz-600 and K-2 (made from kaolin) noticeably. The most effective method is the treatment by vapours of dimethyldichlorosilane. For Inz-600 a preceding treatment with acid is necessary.

# GAASIKROMATOGRAAFILISTE KANDJATE MODIFITSEERIMINE

## II. Töötlemine dimetüüldikloorsilaaniga

I. Kalja, A. Tuulmets

Resümee

Dimetüüldikloorsilaaniga töötlemine vähendab märgatavalt kandjate INZ-600 ja K-2 adsorbtsioonilist aktiivsust. Kõige efektiivsemaks osutub kandjate töötlemine dimetüüldikloorsilaani aurudega. Kandja INZ-600 puhul on enne vaja happega töödelda.

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ $10^{-11}$ — $10^{-6}$ г МАРГАНЦА

М.-Л. Аллсалу, И. Кильк, М. Керикмяе  
Кафедра аналитической химии

Предложен метод для количественного определения  $10^{-11}$ — $10^{-6}$  г марганца на основе кристаллофосфора  $Sb_2O_4$ -Мп. Для синтеза образцов в ячейки кварцевых пластинок помещали навески (30 мг)  $Sb_2O_4$  или  $Sb_2O_4$ , содержащие 10 молярных %  $V_2O_5$  и наносили на них градуированной микропипеткой по  $\sim 0,005$  мл стандартных растворов или анализируемый раствор марганца. Шихту высушивали под инфракрасной лампой и прокаливали 10 минут при  $1080^\circ$ . Интенсивность полученных кристаллофосфоров измеряли фотоэлектрически. Было выявлено, что введение  $V_2O_5$  увеличивает интенсивность свечения, повышает точность определения марганца.

В последнее время для качественного открытия и количественного определения различных элементов-активаторов все чаще стали применяться люминесцентные реакции, основанные на образовании кристаллофосфоров [1]. Среди них реакция, которая была применена для количественного определения  $1 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-7}$  г марганца в кислотах и в воде [2, 3]. Значительное повышение чувствительности определения марганца (до  $10^{-11}$  г) достигнуто нами применением кристаллофосфора на основе  $Sb_2O_4$  [4]. В этой методике определение марганца проводили визуальным сравнением флуоресценции ( $\lambda_{\text{макс.}}$  полосы излучения 632 нм) испытуемых и эталонных образцов. Люминесценция возбуждается ультрафиолетовыми лучами (короче 370 нм). Люминесцентные свойства кристаллофосфора  $Sb_2O_4$ -Мп подробно описаны в работах [5—11].

В настоящей работе нами изучены возможности расширения области определяемых концентраций марганца и повышения точности анализа. При изготовлении образцов к  $Sb_2O_4$  прибавляли 10 молярных %  $V_2O_5$ . Это повышало яркость свечения  $Sb_2O_4$ -Мп, но не оказывало влияния на форму и положение полосы излучения люминофора. Визуальный способ сравнения интенсивностей был заменен фотоэлектрическим измерением.

## Экспериментальная часть

Реактивы и аппаратура. Исходными реактивами при синтезе кристаллофосфоров служили:

а)  $Sb_2O_4$ , полученная из специально очищенного гидрата  $Sb_2O_5$  [8,9] прокалкой при  $900^\circ$  в течение 9 часов.

б)  $Sb_2O_4$ , содержащий 10 молярных %  $V_2O_5$ . К  $Sb_2O_4$  прибавляли 4% (вес.)  $H_3BO_3$  (ос. ч.) и воды до получения густой кашицы. После тщательного смешивания в форфоровой ступке смесь высушивали при  $110-120^\circ C$  и растирали.

в) Стандартный раствор марганца 1 мг/мл, приготовленный из  $MnSO_4$  (ч. д. а.). Растворы с меньшим содержанием марганца готовили разбавлением этого раствора водой в день применения.

Для изготовления растворов и основы люминофора применяли воду, дважды перегнанную в кварцевом приборе.

Для синтеза люминофоров применяли кварцевые пластинки с ячейками (диаметр 5 мм, глубина 1 мм) для упаковки в них кристаллофосфоров. Прокалка проводилась в тигельной печи в кварцевой пробирке, в которую на специальных держателях устанавливались кварцевые пластинки с синтезируемыми фосфорами.

Возбуждение люминофоров проводили монохроматическим светом 313 нм от осветителя ОИ-18 с монохроматором СФ-4. Излучение регистрировали фотоумножителем ФЭУ-27 с усилителем постоянного тока (рис. 1).

Описание определения. В ячейки кварцевых пластинок помещали тетраокись сурьмы (или тетраокись сурьмы +

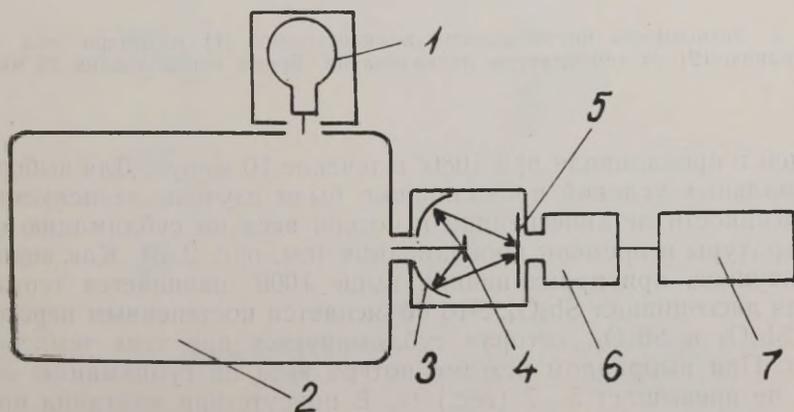


Рис. 1. Схема расположения приборов при измерении.

1 — осветитель ОИ-18; 2 — спектрофотометр СФ-4; 3 — фокусирующее зеркало; 4 — исследуемый образец; 5 — светофильтр КС-11; 6 — фотоумножитель ФЭУ-27; 7 — усилитель с нуль-прибором

10 м%  $V_2O_5$ ) и поверхность сглаживали кварцевой палочкой. Легким прикосновением градуированной микропипетки (капилляра) на поверхность основы наносили по 0,005 мл воды (холодная проба) и стандартные растворы марганца (от  $1 \cdot 10^{-12}$  до  $10^{-5}$  г марганца). Шихту высушивали в боксе под инфракрасной

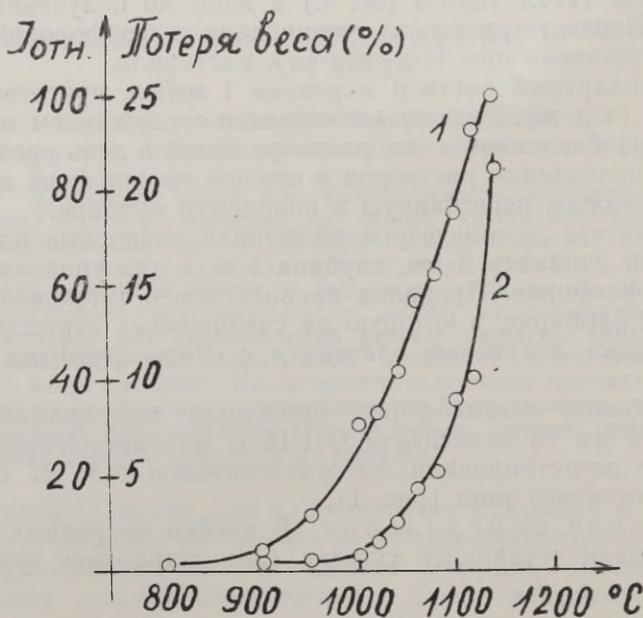


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции (1) и потери веса на сублимацию (2) от температуры прокаливания. Время прокаливания 10 мин.

лампой и прокаливали при  $1080^\circ$  в течение 10 минут. Для выбора оптимальных условий прокаливания были изучены зависимости интенсивности люминесценции и потери веса на сублимацию от температуры и времени прокаливания (см. рис. 2, 3). Как видно из рисунков, при прокаливании выше  $1000^\circ$  начинается термическая диссоциация  $Sb_2O_4$ . Это объясняется постепенным переходом  $Sb_2O_4$  в  $Sb_2O_3$ , которая сублимируется при этих температурах. При выбранном режиме потеря веса на сублимацию основы не превышает 5—7 (вес.) %. В присутствии марганца при возбуждении ультрафиолетовым светом в точке прикосновения микропипетки с поверхностью основы люминофора наблюдалось люминесцирующее оранжево-красным светом пятно. Интенсивность люминесценции кристаллофосфоров измеряли, как опи-

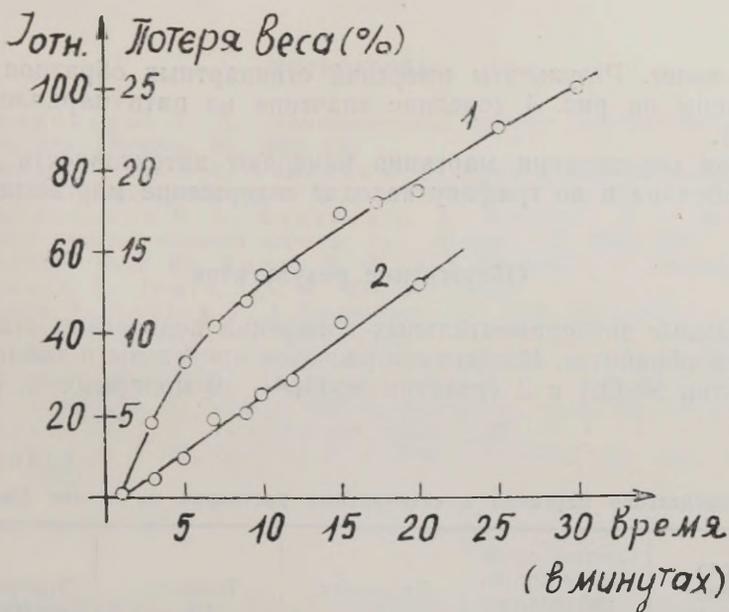


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции (1) и потери веса на сублимацию (2) от времени прокаливания. Температура прокаливания 1080°.

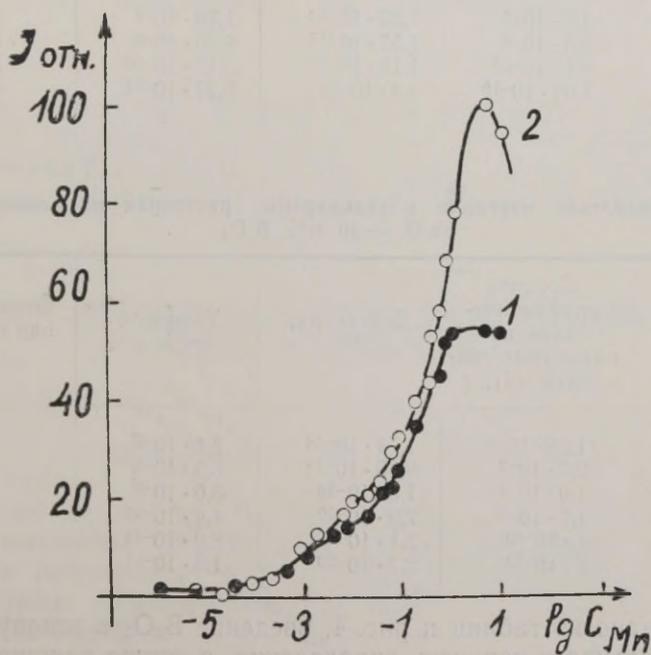


Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции от содержания марганца (в мг).  
1 — реактив  $Sb_2O_4$ ; 2 — реактив  $Sb_2O_4$  + 10 молярных %  $B_2O_3$ .

сано выше. Результаты измерений стандартных образцов представлены на рис. 4 (средние значения из пяти параллельных проб).

При определении марганца измеряют интенсивность свечения образца и по графику находят содержание марганца.

### Обсуждение результатов

Данные экспериментальных измерений подвергали статистической обработке. Результаты расчетов приведены в таблицах 1 (реактив  $Sb_2O_4$ ) и 2 (реактив  $Sb_2O_4 + 10$  молярных %  $B_2O_3$ ).

Таблица 1

Определение марганца в стандартных растворах на основе  $Sb_2O_4$

Число определений $n$	Среднее арифметическое из найденных значений, $(\bar{x})$ , г	Дисперсия, $S^2$	Точность, $\pm \epsilon_{0,95}$	Относительная ошибка, %
4	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$1,25 \cdot 10^{-14}$	$1,78 \cdot 10^{-7}$	39,5
4	$9,5 \cdot 10^{-8}$	$1,57 \cdot 10^{-15}$	$6,30 \cdot 10^{-8}$	66
4	$9,1 \cdot 10^{-10}$	$1,18 \cdot 10^{-19}$	$5,47 \cdot 10^{-10}$	60
4	$1,09 \cdot 10^{-10}$	$3,4 \cdot 10^{-21}$	$9,27 \cdot 10^{-11}$	85

Таблица 2

Определение марганца в стандартных растворах на основе  $Sb_2O_4 + 10$  м%  $B_2O_3$

Число определений, $n$	Среднее арифметическое из найденных значений $(\bar{x})$ , г	Дисперсия, $S^2$	Точность, $\pm \epsilon_{0,95}$	Относительная ошибка, %
4	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$1,74 \cdot 10^{-14}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	20
5	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$9,86 \cdot 10^{-16}$	$3,9 \cdot 10^{-8}$	19,5
3	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-16}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	30
4	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$7,9 \cdot 10^{-20}$	$4,4 \cdot 10^{-10}$	40
4	$1 \cdot 10^{-10}$	$3,1 \cdot 10^{-23}$	$8,9 \cdot 10^{-11}$	89
3	$7 \cdot 10^{-12}$	$2,7 \cdot 10^{-23}$	$1,3 \cdot 10^{-11}$	185

Как видно из таблиц и рис. 4, введение  $B_2O_3$  в основу люминофора повышает точность определения, а также расширяет область определяемых концентраций марганца. Точность определения зависит от концентрации марганца. При повышении количества марганца увеличивается точность анализа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Божевольнов Е. А., Люминесцентный анализ неорганических веществ, изд. «Химия», М., 1966, 136.
2. Божевольнов Е. А., Факеева О. А., Методы анализа химических реактивов и препаратов, вып. II, изд. ИРЕА, М., 1965, 62.
3. Божевольнов Е. А., Факеева О. А., Жукова Л. С., Методы анализа веществ высокой чистоты, изд. «Наука», М., 1965, 502.
4. Аллсалу М.-Л. Ю., Кильк И. Р., ЖАХ, **22** (1967), (в печати).
5. Bernard, R., Janin, J. C. R., **239**, 489 (1954).
6. Kotera, Y., Sekine, T., J. Electrochem. Soc., **102**, 390 (1955).
7. Bernard, R. Dissertation, Lyon, 1956.
8. Аллсалу М.-Л. Ю., Труды Института физики и астрономии АН ЭССР, № 7, 49 (1958).
9. Аллсалу М.-Л. Ю., Ученые зап. Тартуского гос. ун-та, 95, 198 (1960).
10. Аллсалу М.-Л. Ю., Диссертация, Тарту, 1962.
11. Аллсалу М.-Л. Ю., Кильк И. Р. Изв. АН СССР, Сер. физ., **30**, 9, 1433 (1966).

Поступила 15. XII 1966.

## DETERMINATION OF SMALL AMOUNTS OF MANGANESE ( $10^{-11}$ — $10^{-6}$ g) BY THE LUMINESCENT METHOD

M.-L. Allsalu, I. Kilk, M. Kerikmäe

### Summary

A new method for the quantitative determination of  $10^{-11}$ — $10^{-6}$  g of manganese on the base of the crystallophosphore  $Sb_2O_4$ -Mn has been discussed. The intensity of the luminescence of the crystallophosphores was measured by the photoelectric method.

## $10^{-11}$ — $10^{-6}$ g MANGAANI MÄÄRAMINE LUMINESTSENTSMETODIL

### Resümee

M.-L. Allsalu, I. Kilk, M. Kerikmäe

Töös on antud  $10^{-11}$ — $10^{-6}$  g mangaani kvantitatiivse määramise meetodika kristallfosfoori  $Sb_2O_4$ -Mn alusel. Kristallfosfooride helenduse intensiivsus mõõdeti fotoelektriliselt. Määramise täpsus väheneb mangaani kontsentratsiooni vähenemisel (vt. tabelid 1 ja 2).

## ЭКСТРАКЦИЯ ОКСИХИНОЛИНАТОВ ИЗ РАСТВОРОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ НИТРАТА КАЛЬЦИЯ И СУЛЬФАТА АММОНИЯ

Т. Лепику, М.-Л. Аллсалу, Х. Энгель

Кафедра аналитической химии

Изучена возможность очистки нитрата кальция и сульфата аммония 1%-ным раствором 8-оксихинолина в хлороформе. Экстракция оксихинолинов железа, свинца, марганца и меди ухудшается при повышении концентрации макрокомпонента в водной фазе. При очистке можно получить продукт с содержанием Fe, Pb, Mn и Cu  $1-2 \cdot 10^{-6}\%$ .

Так как в физической химии люминесцирующих веществ огромную роль играют микропримеси различных тяжелых металлов, то при синтезе люминофоров к чистоте исходных препаратов следует относиться с особой внимательностью. Между тем квалификация продажных реактивов во многих случаях не отвечает требованиям люминофорного синтеза. В связи с этим возникает необходимость их дополнительной очистки.

Наряду с другими методами очистки (хроматография, осаждение, кристаллизация, дистилляция) в последнее время применяется жидкостная экстракция [1—2]. Метод жидкостной экстракции исключает возможность занесения дополнительных примесей, неизбежных при химических методах очистки и отличается простотой осуществления.

В данном исследовании была изучена возможность очистки нитрата кальция и сульфата аммония, применяемых в качестве исходных препаратов при синтезе люминофорного сульфида кальция, от микропримесей железа, свинца, марганца и меди экстракцией их водных растворов 1%-ным раствором 8-оксихинолина в хлороформе. Экстракцию оксихинолинов этих элементов посвящена обширная литература [3—5]. Однако при применении экстракции в качестве метода очистки необходимы сведения о влиянии макрокомпонентов на экстракцию микропримесей. Литературные данные об экстракции оксихинолинов в

присутствии больших количеств посторонних солей немногочисленны. Имеется ряд разрозненных наблюдений об увеличении или подавлении экстракции в присутствии солей [6—8]. Влияние макроколичеств сульфата аммония и нитрата кальция на экстракцию оксихинолинов до настоящего времени не исследовано.

### Экспериментальная часть

Реактивы. В качестве стандартных растворов использовали растворы нитратов Fe, Pb, Mn, Cu, концентрации которых определяли комплексонометрическим титрованием. Оксихинолин очищали сублимацией, хлороформ перегонкой. Для регулирования рН раствора использовали очищенные  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{HNO}_3$ .

Методика работы. В делительные воронки с притертыми пробками вводили 200 г раствора нитрата кальция или сульфата аммония. Для первой экстракции прибавляли 10 мл 1%-ного хлороформного раствора оксихинолина. Количество экстрагента при следующих экстракциях было 5 мл. Так как экстрагент изменяет рН водного раствора, то после прибавления экстрагента и 1—2-минутного встряхивания рН водного раствора регулировали с помощью  $\text{NH}_4\text{OH}$  или  $\text{HNO}_3$ \* (рН измеряли с индикаторной бумагой «Phan»). Затем делительные воронки встряхивали механически в течение 30 минут. После расслаивания экстракт тщательно отделяли и выпаривали досуха на 60 мг коллектора (порошок спектрального угля, содержащий 0,05%  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ). Сухой остаток нагревали под инфракрасной лампой для удаления оксихинолина.

Все операции работы проводили в кварцевой посуде. Выпаривание и осушку экстрактов проводили в боксе из органического стекла.

Анализ экстрактов на микропримеси проводили путем эмиссионного спектрального анализа. В угольные электроды загружали по 25 мг исследуемой пробы и эталонов. Спектры фотографировали кварцевым спектрографом ИСП-28 с трехлинзовым конденсором. Ширина щели 0,012 мм, время экспозиции 1 мин. Между электродами (расстояние 3 мм) зажигали дугу переменного тока, питаемую током силой 12 А. Применяли фотопластинки: репродукционные штриховые, сверхконтрастные, чувствительность 2,8 ГОСТ. Почернение линии измеряли на микрофотометре МФ-4 и строили калибровочные графики в координатах  $S - \lg c$  по методу трех эталонов, по которым определяли количество микропримесей в экстрактах.

Чувствительность определений, рассчитанная на 200 г первоначального раствора, составляла: Fe  $2 \cdot 10^{-7}\%$ , Mn  $1 \cdot 10^{-7}\%$ , Cu  $2 \cdot 10^{-7}\%$ , Pb  $3 \cdot 10^{-7}\%$ .

\* Применение буферных растворов при очистке солей является нежелательным.

## Обсуждение результатов

Очистка 20%-ных растворов нитрата кальция «чда» и сульфата аммония «чда». Была изучена экстракция Fe, Pb, Mn и Cu при pH водной фазы 5,5 и 8. Предварительные опыты показали, что при pH 5,5 (pH 20%-ного раствора указанных солей) примеси Mn не экстрагировались. Экстракцию проводили три раза, при этом третий экстракт содержал микропримесей ниже чувствительности анализа. В очищенный таким образом раствор вводились растворы металлов, так что концентрация металла в водной фазе перед экстракцией составляла (%): Fe —  $2,0 \cdot 10^{-6}$ ; Mn —  $1,2 \cdot 10^{-6}$ ; Cu —  $2,6 \cdot 10^{-6}$ ; Pb —  $3,5 \cdot 10^{-6}$ . Экстракцию проводили до тех пор, пока последний экстракт содержал микропримесей ниже чувствительности анализа. Почти во всех случаях примеси экстрагировались при двух первых экстракциях. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Экстракция примесей из 20%-ных растворов  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ pH = 8				$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pH = 8			
	Mn	Pb	Cu	Fe	Mn	Pb	Cu	Fe
1 экстракт	30%	42%	21%	39%	31%	51%	21%	18%
2 экстракт	—	—	11%	10%	—	—	8%	10%
3 экстракт	—	—	—	—	—	—	—	—

Как видно из таблицы, в экстракт перешло не больше 50% введенных в раствор примесей.

Таблица 2

Зависимость экстрагируемости примесей ( $2 \cdot 10^{-6}\%$  Fe;  $1,2 \cdot 10^{-6}\%$  Mn,  $2,6 \cdot 10^{-6}\%$  Cu и  $3,5 \cdot 10^{-6}\%$  Pb) от количества макрокомпонента в растворе

Концентрация макрокомпонента в растворе	Экстракция примесей в % от внесенного количества							
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ pH = 8				$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pH = 8			
	Mn	Pb	Cu	Fe	Mn	Pb	Cu	Fe
0%	86%	75%	75%	78%	60%	94%	68%	106%
10%	104%	68%	79%	75%	61%	82%	35%	100%
20%	30%	42%	32%	50%	31%	51%	24%	26%
30%	27%	17%	39%	38%	12%	12%	15%	25%
40%					8%	8%	11%	

Зависимость экстрагируемости Fe, Pb, Mn и Cu от количества макрокомпонента в растворе. Экстракцию проводили при разных концентрациях  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в водной фазе. Результаты приведены в таблице 2.

Проведенные опыты показали, что присутствие указанных солей вызывает ухудшение экстракции оксихинолинатов железа, свинца, марганца и меди. Экстракция микропримесей уменьшается при повышении концентрации соли в водной фазе.

Полученные нами результаты показывают, что при экстракции водных растворов нитрата кальция и сульфата аммония раствором оксихинолина в хлороформе можно получить продукты с содержанием Fe, Mn, Pb и Cu  $10^{-5}\%$ , что утверждается и прямым определением содержания железа в очищенных солях кинетическим методом.\*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дистанов Б. Г., Кресальная Л. З., Степанова Н. С., Киприянова С. С., ЖНХ, 7, 1464 (1962).
2. Банковский Ю. А., Чера Л. М., Иевиньш А. Ф., ЖАХ, 19, 48 (1964).
3. Hollingshead, R. G. W., Oxine and its derivatives. Butterworths scientific publications, London, 1954.
4. Koch, O. G., Koch-Dedic G. A., Handbuch der Spurenanalyse. Springer-Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg—New-York, 1964.
5. Стары И., Изучение экстракции внутрикомплексных соединений, Автореф. докт. дисс. М., МГУ, 1964.
6. Золотов Ю. А., Кузьмин К. М., Ламбрев В. Г., Труды комиссии по аналитической химии АН СССР, 15, 51 (1965).
7. Eberle, A. R., Lerner M. N., Anal. Chem., 34, 627 (1962).
8. Schweitzer G. K., Bramlitt E. T., Anal. chim. acta, 23, 419 (1960).

Поступила 15. XII 1966.

### EXTRACTION OF OXINATES FROM HIGH CONCENTRATION SOLUTIONS OF CALCIUM NITRATE AND AMMONIUM SULPHATE

Lepiku, M.-L. Allsalu, H. Engel

#### Summary

The possibility of purifying calcium nitrate and ammonium sulphate has been investigated by using 1 per cent oxine reagent in chloroform.

It has been found that the extractability of the oxinates of iron, lead, manganese and copper decreases with an increase in the concentration of the salt solutions used.

By this method it is possible to prepare calcium nitrate and ammonium sulphate up to the  $10^{-6}\%$  concentration of iron, lead, manganese and copper.

\* Анализы были проведены М. Орав.

# OKSIKINOLAATIDE EKSTRAKTSIOON SUURE KONTSENT- RATSIOONIGA KALTSIUMNITRAADI JA AMMOONIUM- SULFAADI LAHUSEST

T. Lepiku, M.-L. Allsalu, H. Engel

## Resümee

Töös uuriti ammooniumsulfaadi ja kaltsiumnitraadi puhastamise võimalusi ekstraheerimisel 1%-lise 8-oksikinoliini kloroformi lahusega.

Raua, seatina, mangaani ja vase oksikinolaatide ekstraktsioon halveneb vesilahuses oleva mikrokomponendi kontsentratsiooni suurenemisel.

Antud meetodika võimaldab saada produkti, mis sisaldab Fe, Pb, Mn ja Cu  $\cdot 10^6$ -%.

## О ВОЗМОЖНОСТЯХ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФИДА КАЛЬЦИЯ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Э. Педак, М. Кантер, М.-Л. Аллсалу, А. Когер  
Кафедра аналитической химии

Исследованы возможности получения сульфида кальция с низким содержанием побочных продуктов ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_3$ ,  $\text{CaS}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaS}_x$ ,  $\text{CaO}$ ) способами синтеза сульфида кальция служили восстановление сульфата кальция а) водородом и б) сероуглеродом. С помощью фазового анализа установлено, что применение первого способа обеспечивает получение продукта, содержащего ~98% сульфида кальция при низком содержании побочных компонентов. При восстановлении сульфата кальция сероуглеродом получаются продукты в значительно большей степени загрязненные побочными продуктами. Описан способ синтеза сульфида кальция восстановлением сульфата кальция в токе принуждено диффундирующего водорода, обеспечивающий контакт между газовой фазой и сульфатом кальция при значительном количестве последнего.

Вопрос о возможностях получения сульфидов щелочно-земельных металлов, в частности сульфида кальция с низким содержанием побочных продуктов, тесно связан с проблемами в области люминесцирующих веществ, так как указанные сульфиды широко используют в качестве основания люминофоров.

Люминофоры этого класса служили объектом исследования многих авторов, однако противоречивость полученных результатов связана во многих случаях с неопределенным составом основания люминофоров. Указанные люминофоры до настоящего времени во многих случаях синтезируют по классическому методу Ленарда, заключающемуся в прокаливании смеси серы с окисью или карбонатом соответствующего металла [1—6]. Полученные при этом образцы представляют собой смесь из сульфидов, полисульфидов, окислов, карбонатов и сульфатов. Понятно, что люминесцентные свойства кристаллофосфоров с таким сложным составом весьма сильно зависят от условий их

синтеза. Некоторыми авторами основание люминофора было синтезировано восстановлением сульфата соответствующего металла водородом [7], водородом и сероводородом [8—10] и с применением сероуглерода [11, 12], но данные, позволяющие сравнивать методы с точки зрения фазового состава полученных образцов, отсутствуют.

Вопросами получения чистых сульфидов щелочно-земельных металлов занимались и вне области люминесценции [13—16]. Из вышеперечисленных методов наиболее универсальным является метод восстановления соответствующих сульфатов водородом. Однако метод не исключает возможности образования побочных продуктов: сульфитов, тиосульфатов и окислов. Возможно и присутствие непрореагировавшего сульфата.

Исследования зависимости фазового состава сульфидов щелочно-земельных металлов от условий восстановления в литературе отсутствуют. Нами изучены возможности получения сульфида кальция с низким содержанием побочных продуктов. Методами синтеза служили восстановление специально очищенного сульфата кальция водородом и восстановление сероуглеродом, так как эти методы, по-видимому, могут обеспечивать получение наиболее чистого продукта.

## Экспериментальная часть

### 1. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВОДОРОДОМ

Реактивы. Сульфат кальция был приготовлен из специально очищенных нитрата кальция и сульфата аммония [17]. Осаждение сульфата проводилось из горячих (80—90°) растворов. После тщательной промывки осадок осушили и прокаливали в течение 2 часов при 900°.

Водород (электролитический, ГОСТ 3022-61, содержащий 99,7% водорода) был дополнительно очищен от остатков кислорода и влаги.

Хлорид кальция, безводный.

Пятиокись фосфора, возогнанная в токе сухого воздуха при температуре 350° С [18, стр. 48].

Активная медь, катализатор [18, стр. 146].

### Методика и результаты синтеза.

Схема установки, примененной для восстановления сульфата кальция приведена на рис. 1.

Водород пропускали через склянку 1 с безводным хлоридом кальция и колонку 2 с активной медью (температура колонки

170°—200°С). После этого водород пропускали через колонки 3 и 4, наполненные соответственно безводным хлоридом кальция и пятиокисью фосфора. Расход водорода контролировали реометром 5. После дополнительной очистки в ловушке 6, помещенной в сосуде 7 с жидким азотом, водород пропускали в кварцевую трубку 8, в которой помещалась кварцевая лодочка 9 размераи 18×26×300 мм с сульфатом кальция (около 15 г).

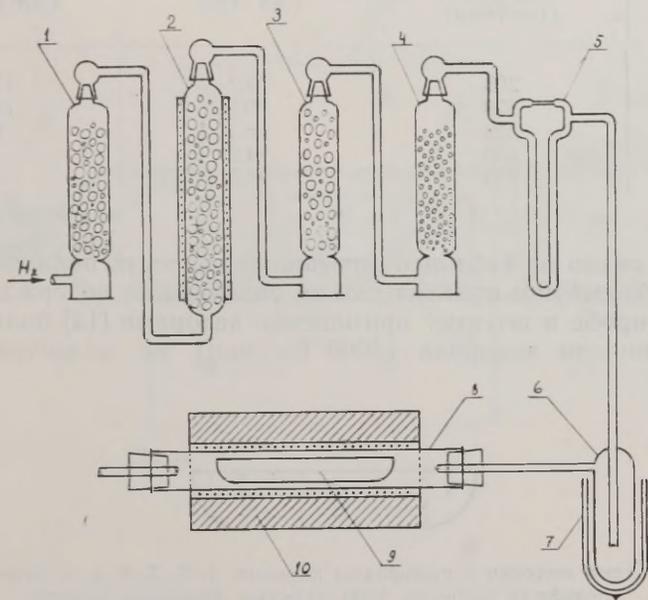


Рис. 1. Установка для восстановления сульфата кальция водородом. 1 — склянка с  $\text{CaCl}_2$ ; 2 — колонка с активной медью; 3 — склянка с  $\text{CaCl}_2$ ; 4 — склянка с  $\text{P}_2\text{O}_5$ , очищенным сублимацией; 5 — реометр; 6 — ловушка; 7 — сосуд с жидким азотом; 8 — реакционная трубка; 9 — лодочка; 10 — электрическая печь.

В начальный период синтеза через трубку, находящуюся в электрической печи 10, пропускали водород со скоростью 200 см<sup>3</sup>/мин. Температуру трубки постепенно (в течение ~2 часов) поднимали до момента выделения воды. \* После этого скорость подачи водорода была увеличена и ее поддерживали в пределах 200—750 см<sup>3</sup>/мин. При выбранной скорости водорода температуру печи поднимали до 880° и прокаливали при этой температуре полтора часа.

\* Восстановление идет по реакции:  $\text{CaSO}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CaS} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

После прекращения прогрева продукт охлаждали в токе водорода (200 см<sup>3</sup>/мин.).

Синтезированные при различных скоростях подачи водорода продукты подвергались химическому фазовому анализу, результаты которого приведены в таблице 1. Методика фазового анализа подробно описана отдельно [19].

Таблица 1

№ пробы	Скорость подачи водорода (см <sup>3</sup> /мин)	Содержание CaS (%)	Содержание CaSO <sub>4</sub> (%)
1	200	79,2	11,5
2	370	80,5	10,8
3	520	82,3	8,2
4	630	94,2	—
5	730	94,5	—

Как видно из таблицы, повышение скорости подачи водорода выше 630 см<sup>3</sup>/мин практически не увеличивает содержания сульфида в пробе и поэтому применение авторами [14] больших скоростей подачи водорода (4000 см<sup>3</sup>/мин) не является обоснованным.

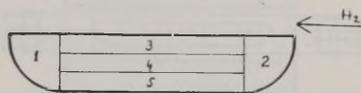


Рис. 2. Схема лодочки с сульфидом кальция. 1, 2, 3, 4, 5 — отдельные слои сульфида кальция, подвергнутые фазовому анализу.

Синтезированные образцы не являлись однородными. В таблице 2 приведены данные фазового анализа сульфида кальция, взятого из различных мест лодочки (рис. 2). Препарат был синтезирован при скорости подачи водорода 630 см<sup>3</sup>/мин.

Таблица 2

№ пробы	Содержание в пробе (%)		
	CaS	CaSO <sub>3</sub>	CaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	94,1	0,3	0,9
2	91,9	0,5	0,9
3	94,3	0,5	0,9
4	93,5	0,4	0,8
5	93,1	0,4	1,0

Неоднородность продукта связана, по-видимому, с отсутствием полного контакта газа с внутренними слоями вещества. При прохождении газа над твердым веществом диффузия его во внутренние слои обрабатываемого вещества протекает весьма медленно. Поэтому при сколько-нибудь значительной толщине слоя состав газа между частицами внутри вещества существенно отличается от состава газовой фазы над веществом. Только в

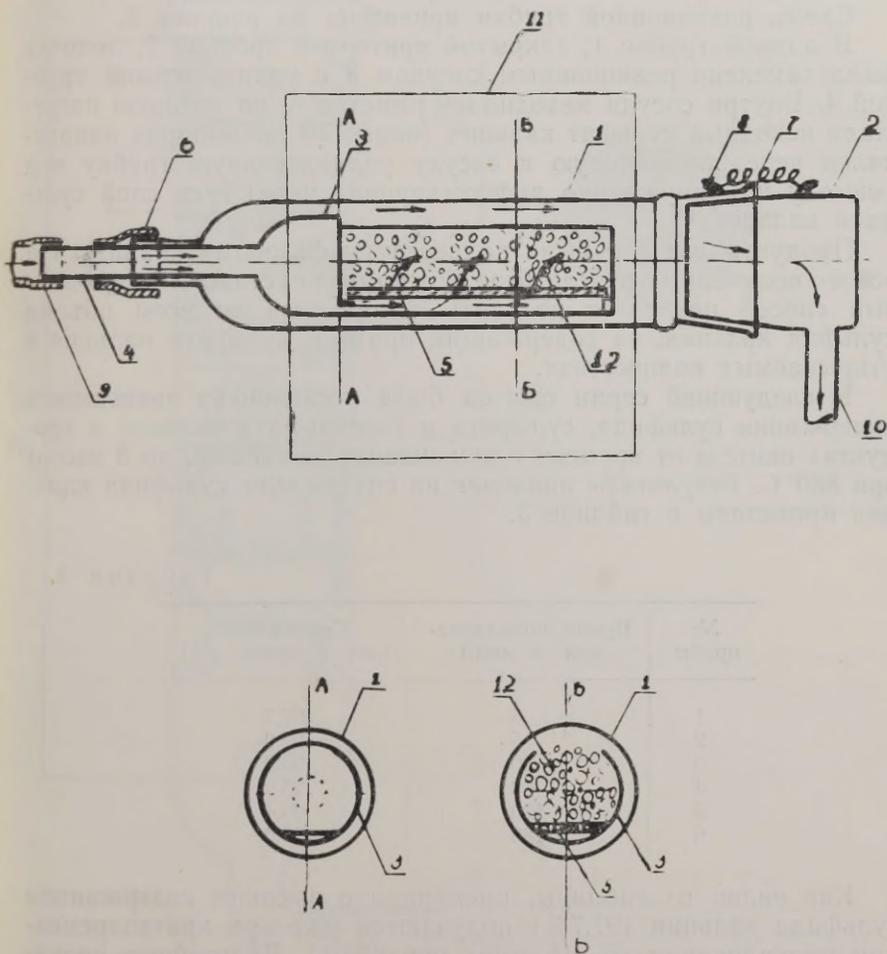


Рис. 3. Схема реакционной трубки для получения CaS с принужденной диффузией водорода: а) в продольном разрезе и б) в поперечных сечениях AA и BB. 1 — корпус реакционной трубки; 2 — пробка на шлифах; 3 — реакционный сосуд; 4 — удлинительная трубка; 5 — решетка; 6 — манжет; 7 — пружинка; 8 — крючки; 9 — шланг, соединяющий реакционную трубку с системой подачи водорода; 10 — трубка для отвода остаточных газов; 11 — зона постоянной температуры печи; 12 — исходный сульфат кальция.

случае заметного уменьшения толщины слоя вещества в лодочке можно обеспечить удовлетворительный контакт между газом и всеми частицами вещества. Однако это вряд ли может оказаться выгодным, так как вызывает значительное увеличение в затрате газа и рабочего времени. Для улучшения контакта между твердым веществом и газом нами было проведено восстановление сульфата кальция в токе водорода, принужденно диффундирующего вверх через весь слой вещества.

Схема реакционной трубки приведена на рисунке 3.

В данной трубке 1, закрытой притертой пробкой 2, лодочка была заменена реакционным сосудом 3 с удлинительной трубкой 4. Внутри сосуда находилась решетка 5, на которую погружали исходный сульфат кальция (около 30 г). Водород направлялся через припаянную к сосуду удлинительную трубку под решетку и принужденно диффундировал через весь слой сульфата кальция.

Продукты синтеза были подвергнуты фазовому анализу. На основе полученных результатов можно было установить, что данный способ позволяет получить однородный во всем объеме сульфид кальция, не содержащий примеси сульфата кальция в открываемых количествах.

В следующей серии опытов была исследована зависимость содержания сульфида, сульфита и тиосульфата кальция в продуктах синтеза от времени прокаливания (от 5 мин. до 3 часов) при  $880^{\circ}\text{C}$ . Результаты анализов на содержание сульфида кальция приведены в таблице 3.

Таблица 3

№ пробы	Время прокаливания (в мин.)	Содержание CaS в пробе (%)
1	5	97,7
2	15	97,0
3	30	96,7
4	60	95,9
5	120	96,4
6	180	96,0

Как видно из таблицы, препараты с высоким содержанием сульфида кальция (97,7%) получают уже при кратковременном прокаливании (5—15 мин) при  $880^{\circ}\text{C}$ . Дальнейшее прокалывание при этой температуре не способствует повышению содержания основного компонента в препарате, а наоборот, наблюдается медленное уменьшение содержания CaS в пробе.

Существенного изменения содержания тиосульфата и сульфита кальция в продуктах синтеза не наблюдалось. Содержание как тиосульфата кальция, так и сульфита кальция не превы-

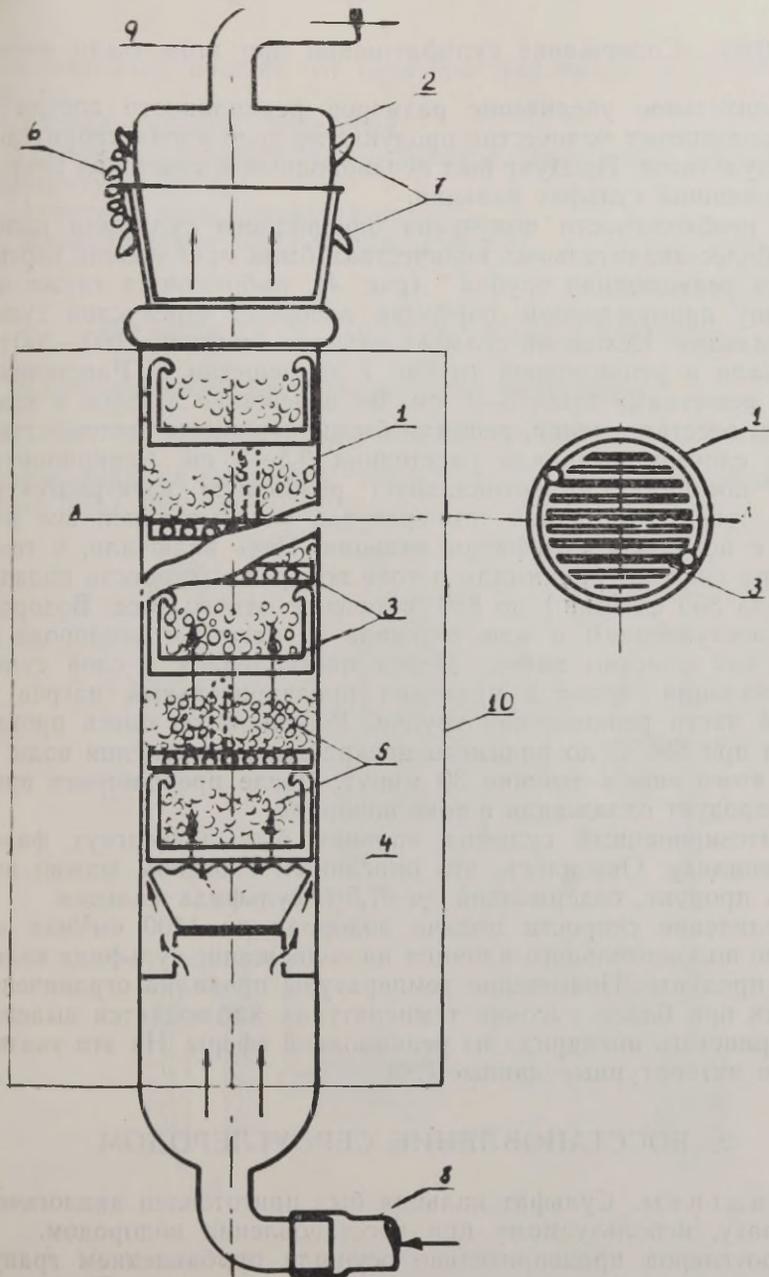


Рис. 4. Схема вертикальной реакционной трубки: а) в продольном разрезе и б) в поперечном сечении. 1 — корпус реакционной трубки; 2 — пробка на шлифах; 3 — решетки; 4 — сосуд для улавливания вещества, просыпающегося через решетки; 5 — исходный сульфат кальция; 6 — пружинки; 7 — крючки; 8 — шланг, соединяющий реакционную трубку с системой подачи водорода; 9 — трубка для отвода остаточных газов; 10 — разборная электрическая печь.

шало 0,6%. Содержание сульфат-ионов при этом было менее 0,05%.

Значительное увеличение размеров реакционного сосуда в целях повышения количества продукта не дало удовлетворительных результатов. Продукт был неоднородный и содержал непрореагировавший сульфат кальция.

По необходимости получения однородного сульфида кальция в более значительных количествах была предложена вертикальная реакционная трубка\* (рис. 4), работающая также по принципу принужденной диффузии водорода через слой сульфата кальция. Исходный сульфат кальция (загрузка 160—200 г) погружали в реакционной трубке 1 на решетки 3. Расстояния между решетками были 5—6 см. Во избежание заторов в ходе реакции восстановления, решетки были загружены неполностью. Между слоями оставляли расстояния 0,5—1 см. Реакционную трубку помещали в вертикальную разборную электрическую печь с зоной постоянной температуры, охватывающей все решетки с исходным сульфатом кальция. Печь включали, и температуру системы поднимали в токе водорода (скорость подачи водорода 850 см<sup>3</sup>/мин.) до 880° в течение одного часа. Водород перед поступлением в печь очищали от остатков кислорода и влаги, как описано выше. Перед поступлением в слой сульфата кальция, водород проходил предварительный нагрев в нижней части реакционной трубки. Реакционную смесь прокачивали при 880° С до видимого прекращения выделения воды и после этого еще в течение 30 минут. После прекращения прогрева продукт охлаждали в токе водорода.

Синтезированный сульфид кальция был подвергнут фазовому анализу. Оказалось, что описанным способом можно получить продукт, содержащий до 97,5% сульфида кальция.

Увеличение скорости подачи водорода до 1400 см<sup>3</sup>/мин не оказало положительного влияния на содержание сульфида кальция в продукте. Повышение температуры прокали ограничено, так как при более высоких температурах наблюдается выделение сернистого ангидрида из реакционной сферы. На это указывают и литературные данные [20].

## 2. ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕРОУГЛЕРОДОМ

**Реактивы.** Сульфат кальция был приготовлен аналогично препарату, используемому при восстановлении водородом.

Сероуглерод предварительно осушили прибавлением гранулированного хлорида кальция и затем перегоняли. Пользовались фракцией, кипящей при температурах 46—47° С.

Аргон (ТУ МХП 4315-54, содержащий 99,7% аргона) был

\* Реакционные трубки приготовлены стеклодувом Х. А. Круув.

дополнительно очищен от остатков кислорода и влаги (см. рис. 5).

Хлорид кальция, безводный.

Пятиокись фосфора, возогнанная в токе сухого воздуха при температуре 350° С.

Активная медь, катализатор.

Металлическая медь в виде стружек.

### Методика и результаты синтеза.

Восстановление, происходящее по уравнению



производили на установке, схематически изображенной на рисунке 5 [11, 12].

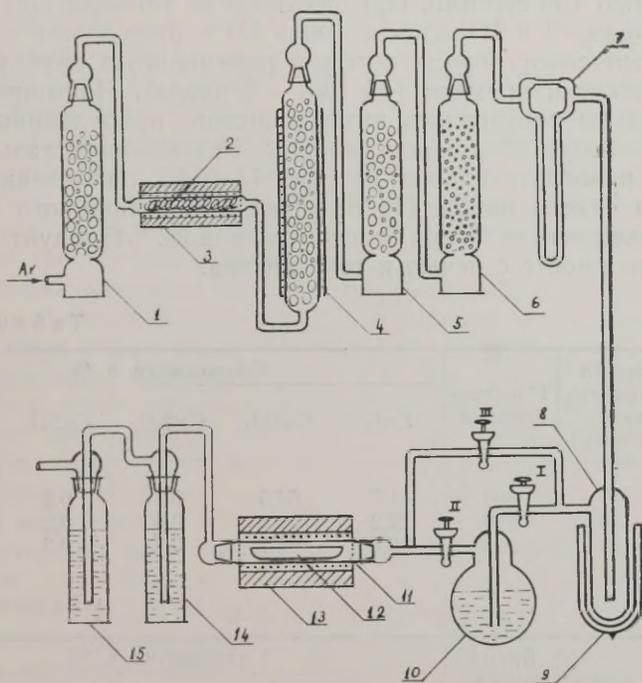


Рис. 5. Схема установки для восстановления сульфата кальция сероуглеродом:

1 — склянка с  $\text{CaCl}_2$ ; 2 — трубка с медными стружками; 3 — электрическая печь; 4 — колонка с активной медью; 5 — склянка с  $\text{CaCl}_2$ ; 6 — склянка с  $\text{P}_2\text{O}_5$ , очищенным сублимацией; 7 — реометр; 8 — ловушка; 9 — сосуд со смесью  $\text{NaCl}$  и льда; 10 — сосуд с  $\text{CS}_2$ ; 11 — реакционная трубка; 12 — лодочка; 13 — электрическая печь; 14, 15 — склянки с 30%-ным раствором  $\text{NaOH}$ .

Аргон пропускали через склянку 1 с безводным хлоридом кальция и через нагретую до 600° трубку 2 с медными стружками и колонку 4 с активной медью. К колонке с активной медью присоединены склянки 5 и 6, наполненные соответственно безводным хлоридом кальция и пятиокисью фосфора. Скорость газа измерили реометром 7. Высушенный аргон, не содержащий кислорода, после охлаждения в ловушке 8, помещенной в сосуде 9 со смесью хлорида натрия и льда, пропускали через систему кранов либо непосредственно в кварцевую реакционную трубку 11, либо сначала его насыщали в сосуде 10 парами сероуглерода. В трубке помещалась кварцевая лодочка 12 размерами 18 × 26 × 300 мм с сульфатом кальция (около 15 г).

Трубку прокаливали в электрической печи 13, температуру которой поднимали до выбранной температуры (температуру синтеза варьировали в пределах 750—900°) в течение двух часов. С момента включения печи через систему пропускали аргон со скоростью 150 см<sup>3</sup>/мин. При достижении температуры синтеза открыли краны I и II, закрыли кран III и пропускали насыщенный парами сероуглерода аргон в реакционную трубку в разные промежутки времени (15 мин — 5 часов). Насыщение газа сероуглеродом достигалось путем простого пробулькивания аргона через сосуд 10 с сероуглеродом. Реакционные газы адсорбировали в поглотительных сосудах 14 и 15, наполненных 30% раствором едкого натра. По прохождении выбранного времени синтеза выключили сосуд с сероуглеродом. Продукт синтеза охлаждали вместе с печью в токе аргона.

Таблица 4

№ пробы	Время прокаливания (в мин.)	Т° прокаливания	Содержание в %				
			CaS	CaSO <sub>4</sub>	CaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaSO <sub>3</sub>	CaS <sub>2</sub>
1	30	800	31,7	64,3	0,3	0,2	—
2	30	850	72,2	22,8	0,5	0,2	0,4
3	30	900	90,8	4,7	0,7	0,3	0,5

Таблица 5

№ пробы	Т° прокаливания	Время прокаливания (в мин.)	Содержание в %				
			CaS	CaSO <sub>4</sub>	CaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaSO <sub>3</sub>	CaS <sub>2</sub>
1	900	15	78,8	16,5	0,7	0,3	0,3
2	900	30	90,8	4,7	0,7	0,3	0,5
3	900	60	93,4	3,8	0,7	0,6	0,7
4	750	150	31,0	66,7	0,4	0,3	0,4
5	750	300	76,2	18,1	1,2	0,7	0,6

Данные фазового анализа синтезированных препаратов приведены в таблицах 4 и 5.

### Обсуждение результатов

В настоящем исследовании показано, что восстановлением сульфата кальция в токе водорода можно получить продукты, содержащие до 97,7% сульфида кальция (табл. 3) при низком содержании побочных компонентов. Так как до настоящего времени при синтезе люминофоров на основе сульфида кальция применяется в основном продукт, содержание сульфида кальция в котором составляет  $\sim 60\%$ , то полученный нами препарат может вызывать значительный интерес для дальнейшего исследования люминофоров этого класса.

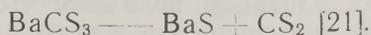
Достаточно большим числом опытов показано, что восстановлением сульфата кальция, помещенного в лодочке, в токе водорода образуются продукты, содержащие в среднем 94% CaS. При этом полученный сульфид кальция не является однородным даже при сравнительно небольших навесках исходного сульфата кальция (около 15 г) (табл. 2). Однородный продукт с содержанием до 97,7% сульфида кальция получен восстановлением сульфата кальция в условиях принужденной диффузии водорода через весь слой вещества. Применение специальной реакционной колонны обеспечивает получение относительно больших количеств сульфида кальция с одновременным уменьшением затраты газа и рабочего времени.

Сульфид кальция, полученный в оптимальных условиях синтеза при восстановлении сульфата кальция в токе принужденно диффундирующего водорода, содержит в виде побочных продуктов тиосульфат кальция (0,5%), сульфит кальция (0,5%) и, по-видимому, окись кальция. На присутствие окиси указывают результаты определения кальция в синтезированных образцах сульфида кальция. Во всех пробах присутствует избыток кальция, связать который с серосодержащими анионами не представляется возможным. Если предполагать, что избыток кальция присутствует в виде окиси, и на этой основе проводить массовые балансы для образцов с разным фазовым составом, то получаемые результаты находятся в пределах 99,4—100,8%.

При восстановлении сульфата кальция сероуглеродом получают образцы более загрязненные побочными продуктами (табл. 4 и 5). Хотя увеличение времени восстановления сероуглеродом при  $900^\circ$  позволяет повысить содержание CaS (табл. 5), уже при одночасовом прокаливании при этой температуре получают продукты, окрашенные в серый цвет. Появление окраски связано, по-видимому, с выделением углерода, на что указано и ранее [12]. В то же время повышается и содержание полисульфида. При более низких температурах ( $750^\circ$ )

восстановление не идет до конца и продукт является сильно загрязненным исходным веществом.

При синтезе люминофоров на основе BaS, основание люминофора получили термическим разложением тритиокарбоната бария по реакции:



Попытка применить данный способ для синтеза CaS не дала положительных результатов, так как не удалось синтезировать чистый CaCS<sub>3</sub>. BaCS<sub>3</sub> получается путем реакции CS<sub>2</sub> со смесью растворов Ba(SH)<sub>2</sub> и Ba(OH)<sub>2</sub> [22]. При применении данной методики для синтеза CaCS<sub>3</sub> из-за низкой растворимости Ca(OH)<sub>2</sub> в воде получаемый CaCS<sub>3</sub> заметно загрязнен Ca(OH)<sub>2</sub>. В виду того продукт термического разложения CaCS<sub>3</sub> загрязнен CaO.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Klatt, V., Lenard, P., Ann. Phys. u. Chem., **38**, 90 (1889).
2. Lenard, P., Klatt, V., Ann. Phys., **15**, 225 (1904).
3. Lenard, P., Schmidt, F., Tomaschek R., Handb. d. Experim. Physik, Leipzig, Bd. **23**, 1928.
4. Туницкая В. Ф., Тр. Физ ин-та АН СССР, **7**, 107 (1956).
5. Краснова Т. А., Изв. АН СССР, сер. физ., **23**, 1376 (1959).
6. Краснова Т. А., Сб. тр. Гос. ин-та прикл. химии, вып. **43**, 79 (1960).
7. Primak, W., Osterheld, R. K., Ward, R., J. Am. Chem. Soc., **69**, 1283 (1947).
8. Sabatier, P., Ann. Chim. Phys., **22**, 5 (1881).
9. Primak, W., Kaufman, H., Ward, R., J. Am. Chem. Soc., **70**, 2043 (1948).
10. Wachtel, A., J. Electrochem. Soc., **107**, 199 (1960).
11. Tiede, E., Richter, F., Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 69 (1922).
12. Wartenberg, H., Z. anorg. Chem., **252**, 136 (1943).
13. Grattidge, W., John. N. J. Appl. Phys., **23**, 1145 (1952).
14. Никонов Б. П., Смоктий Л. Я., ЖНХ, **5**, 1899 (1960).
15. Печковский В. В., Кетов А. Н., Сб. научн. тр. Пермск. политехн. ин-т, **10**, 3 (1961).
16. Аморова С. А., Печковский В. В., Кетов А. Н., Сб. научн. тр. Пермск. политехн. ин-т, **10**, 33 (1961).
17. Лепику Т. А., Аллсалу М.-Л. Ю., Энгель Х. Р. (в настоящем выпуске).
18. Рапопорт Ф. М., Ильинская А. А., Лабораторные методы получения чистых газов, Гостехиздат, М., 1963.
19. Педак Э. Ю., Аллсалу М.-Л. Ю., Кантер М. Я., Юриадо И. (в настоящем выпуске).
20. Wheelock, T. D., Boylan, D. R., Industr. Chemist, **36**, 590 (1960).
21. Wilke, K.-Th., Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss, Berlin, **1**, 177 (1959).
22. Брауер Т., Руководство по препаративной неорганической химии, изд. ин. лит., М., 1956, 327.

Поступила 10. II 1967.

# ON THE STUDY OF THE SYNTHESIS OF CALCIUM SULPHIDE CONTAINING SMALL QUANTITIES OF BY-PRODUCTS

E. Pedak, M. Kanter, M.-L. Allsalu, A. Koger

## Summary

The phase composition of calcium sulphide synthesized by different methods has been compared (the components of calcium sulphide, calcium sulphate, calcium sulphite, calcium thiosulphate and calcium persulphide). A method is proposed for the synthesis of calcium sulphide with high content of the basic substance (97—98%) by means of the reduction of calcium sulphate in the hydrogen flow. The method ensures contact of calcium sulphate with hydrogen in the case of appreciable quantities of initial substance.

## VÄHESE KÕRVALPRODUKTIDE SISALDUSEGA KALTSIUMSULFIIDI SÜNTEESI VÕIMALUSTEST

E. Pedak, M. Kanter, M.-L. Allsalu, A. Koger

## Resümee

Uuriti erinevatel meetoditel sünteesitud kaltsiumsulfiidi faasilist koostist ( $\text{CaS}$ -,  $\text{CaSO}_4$ -,  $\text{CaSO}_3$ -,  $\text{CaS}_2\text{O}_3$ - ja  $\text{CaS}_x$ -sisaldus). Antakse sünteesimeetod suure kaltsiumsulfiidisisaldusega (97—98%) produkti saamiseks kaltsiumsulfaadi taandamisel vesinikuvoolus. Meetod kindlustab kaltsiumsulfaadi ja vesiniku vahelise kontakti ka lähteaine suurte koguste puhul.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА СУЛЬФИДА КАЛЬЦИЯ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Э. Педак, М.-Л. Аллсалу, М. Кантер, И. Юриадо  
Кафедра аналитической химии

Разработана методика фазового анализа сульфида кальция, содержащего в виде побочных продуктов сульфит, тиосульфат, полисульфид, сульфат и окись кальция. Отличительной чертой анализируемых образцов было низкое содержание побочных продуктов. Содержание каждого из этих компонентов не превышало 2%. Содержание сульфида кальция во многих случаях достигало 96—98%. Присутствие в пробах полисульфида кальция значительно осложняет ход анализа. Поэтому методика определения разработана в двух вариантах: 1) для проб, содержащих полисульфид кальция, и 2) для проб, не содержащих полисульфида кальция.

В связи с проводимыми на кафедре исследованиями по получению сульфида кальция с низким содержанием побочных продуктов возникла необходимость определения фазового состава синтезированных в разных условиях препаратов. В зависимости от способа и условий синтеза получают образцы, содержащие разные количества побочных продуктов: сульфата, тиосульфата, сульфита, полисульфида и окиси кальция. Однако отличительной их чертой являлось низкое содержание сульфита, тиосульфата и полисульфида кальция. Содержание каждого из этих компонентов не превышало 2%, а во многих случаях было ещё меньше (порядка 0,5%), в то время как содержание сульфида кальция во многих случаях достигало 96—98%. Такое количественное отношение компонентов в анализируемых образцах в значительной степени осложняет ход анализа. Анализ осложняется также тем, что химическое разделение фаз является невозможным из-за отсутствия для них избирательных растворителей. Большинство компонентов в воде легко гидролизуются, а в кислотах разлагается с выделением  $H_2S$  и  $SO_2$ .

Анализ смеси, содержащей вышеприведенные серосодержащие компоненты в виде натриевых солей, хорошо растворимых в воде, проводят йодометрическим методом и описан в литературе [1—5]. Однако данные о фазовом анализе более сложных объектов в литературе отсутствуют.

В данной работе исследованы возможности фазового анализа сульфида кальция, содержащего разные количества указанных выше побочных компонентов.

В зависимости от качественного состава анализируемых образцов применялись разные ходы анализа.

### **Фазовый анализ образцов, не содержащих полисульфида кальция**

Образцы, подвергнутые анализу, содержали сульфид, сульфит, тиосульфат и сульфат кальция. Анализ смеси сульфидов, сульфитов и тиосульфатов основывается на отделении сульфид-ионов в виде сульфида цинка или кадмия и определении не осаждаемых в этих условиях сульфит- и тиосульфат-ионов в растворе. В качестве реактива для осаждения сульфид-ионов пользуются свежеприготовленной суспензией карбоната цинка или кадмия. При этом получается крупнозернистый осадок сульфида, с которым не соосаждаются ни сульфит-, ни тиосульфат-ионы. Если в качестве осадителя применять раствор соли цинка или кадмия, то образуется объемистый осадок сульфида, с которым соосаждается большое количество других ионов. Возможное соосаждение растворимых соединений с осадком сульфида особенно опасно в нашем случае, так как анализ проводят при большом количестве сульфида и малом содержании других компонентов. Для предотвращения окисления сульфит-ионов осаждение сульфид-ионов и отфильтровывание раствора проводят в присутствии этилового спирта или глицерина.

После отделения сульфид-ионов в фильтрате определяют сульфит- и тиосульфат-ионы. Для этого проводят два йодометрических титрования раствора. В первом из них определяется сумма сульфита и тиосульфата. Перед вторым таким же титрованием добавляют формальдегид, связывающий сульфит-ионы в бисульфитное соединение, не окисляющееся йодом. Израсходованное количество раствора йода соответствует содержанию тиосульфата в растворе. Содержание сульфит-ионов находят по разности.

Содержание сульфид-ионов определяют непосредственно в осадке сульфида цинка или кадмия после введения его в колбу с притертой пробкой в подкисленный раствор йода, взятый в избытке. Происходит реакция окисления сульфида с образованием элементарной серы, которая агломерирует, обволакивая частицы непрореагировавшего сульфида цинка или кадмия. Что-

бы разбить эти образования, встряхивают содержимое колбы, помещая ее в соответствующий прибор. По окончании реакции избыток йода титруют раствором тиосульфата. Израсходованное количество йода соответствует содержанию сульфид-ионов в осадке.

Определение сульфат-ионов и кальция проводят из отдельных навесок по стандартным методикам.

#### Ход анализа.

Отделение сульфид-ионов. 0,1—0,2 г исследуемого сульфида кальция переводили в стакан емкостью 100—150 мл, содержащий 10—15 мл свежеприготовленной суспензии карбоната цинка и 5 мл этилового спирта. После прибавления ~ 50 мл воды и перемешивания осадок отфильтровывали и промывали 20 мл 5%-ного раствора этилового спирта. Фильтрат и промывные воды собирали в мерную колбу емкостью 100 мл. После доведения водой до метки в фильтрате определяли сульфит- и тиосульфат-ионы.

Определение сульфит- и тиосульфат-ионов. Отбирали две пробы фильтрата по 50 мл. Первую аликвотную порцию фильтрата наливали в колбу, содержащую 10 мл 0,05 н раствора йода, подкисленного 10—15 мл 10%-ной уксусной кислоты. Избыток йода оттитровывали обратно 0,02 н раствором тиосульфата натрия. Расход йода соответствует сумме сульфит- и тиосульфат-ионов.

К другой аликвотной порции фильтрата (50 мл) приливали 5 мл 40%-ного раствора формальдегида, раствор подкисляли 10—15 мл 10%-ной уксусной кислоты и немедленно титровали 0,002 н раствором йода. Разность расхода йода при первом и втором титровании соответствует содержанию сульфит-ионов.

Определение сульфид-ионов. Вымытый сульфид цинка вместе с фильтром немедленно переносили в коническую колбу с притертой пробкой емкостью 500 мл, в которой находилось 50 мл 0,1 н раствора йода и 150 мл воды. Раствор подкисляли добавлением 15 мл 10%-ного раствора соляной кислоты, немедленно закрывали колбу и встряхивали механически в течение 15 минут. Избыток йода оттитровывали 0,1 н раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. По расходу йода вычисляли содержание сульфид-ионов.

Определение сульфат-ионов. Содержание сульфат-ионов определяли из отдельной навески весовым [6] или трилонометрическим [7, стр. 124], [8] методом. Определение трилонометрическим методом производится быстро, но не отличается большой точностью. Точность определения очень сильно зависит от условий проведения анализа, в частности от количе-

ства определяемых сульфат-ионов. При содержании в пробе  $\sim 50$  мг сульфат-ионов можно проводить определение с удовлетворительной точностью ( $\sim 1\%$ ). При незначительных количествах ( $< 1\%$ ) сульфат-ионов определение проводили турбидиметрически по методу стандартных серий или нефелометрическим методом [9].

Выбор метода определения производился по ориентировочным наблюдениям о содержании сульфат-ионов в исследуемой пробе.

Определение кальция. Содержание кальция определяли из отдельной навески трилометрическим методом [7, стр. 85].

### Фазовый анализ образцов, содержащих полисульфид кальция

При анализе проб, содержащих кроме сульфида, сульфита, тиосульфата и сульфата кальция и полисульфид кальция, была применена следующая методика анализа.

Для определения полисульфидов они переводятся в тиосульфат-ионы. С этой целью отдельную навеску анализируемой пробы обрабатывают раствором, содержащим избыточное количество сульфита натрия. Раствор нагревают, так как реакция между полисульфидом и сульфитом на холоду протекает медленно. Полисульфиды реагируют по уравнению:



Сульфид-ионы отделяют суспензией карбоната цинка. В фильтрате определяют содержание тиосульфат-ионов после добавления формальдегида для связывания сульфит-ионов. Вычитая из полученного результата содержание тиосульфата, первоначально присутствовавшего в пробе, находят количество полисульфидной серы. Сульфид-ионы определяют непосредственно в осадке сульфида цинка, как описано ранее.

Из отдельной навески определяют содержание сульфит- и тиосульфат-ионов. Обрабатывая навеску суспензией карбоната цинка, осаждают сульфид- и полисульфид-ионы. В фильтрате определяют количество сульфит- и тиосульфат-ионов.

### Ход анализа.

Определение сульфит- и тиосульфат-ионов. Из отдельной навески (0,1—0,2 г) отделяли сульфид- и полисульфид-ионы карбонатом цинка, и в фильтрате определяли сульфит- и тиосульфат-ионы, как описано выше.

Определение полисульфид-ионов. 0,1—0,2 г анализируемой пробы обрабатывали в течение 10 минут при  $50^\circ\text{C}$  с 20 мл раствора сульфита натрия ( $\sim 0,02$  г  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ). После разбавления смеси  $\sim$  до 40 мл отделяли сульфид-ионы с

помощью 10—15 мл суспензии карбоната цинка. В фильтрате связывали сульфит-ионы прибавлением 10 мл 40%-ного раствора формальдегида и тиосульфат-ионы титровали раствором йода. Вычитая ранее определенный расход йода на тиосульфат, вычисляли содержание полисульфидной серы.

Определение сульфид-ионов. Осадок сульфида цинка, выделенный в ходе определения полисульфид-ионов, тщательно промывали водой и переносили вместе с фильтром в коническую колбу с притертой пробкой емкостью 500 мл, в которой находилось 50 мл 0,1 н раствора йода и 150 мл воды. Раствор подкисляли добавлением 15 мл 10%-ного раствора соляной кислоты, немедленно закрывали колбу и встряхивали механически в течение 15 минут. Избыток йода оттитровывали 0,1 н раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. По расходу йода вычисляли содержание сульфид-ионов.

Определение сульфат-ионов и кальция проводили так же, как при анализе проб, не содержащих полисульфида кальция.

### Обсуждение полученных результатов

Разработанные методы были проверены на анализе образцов сульфида кальция, которые содержат из серосодержащих анионов, кроме сульфида, только сульфит и тиосульфат. Содержание как тиосульфата кальция, так и сульфита кальция было около 0,5%. Содержание сульфида кальция при этом достигало 96—98%. Данные фазового анализа образцов такого состава подвергали статистической обработке. Результаты расчетов приведены в таблице.

Определяемый компонент	Число определений $n$	Среднее арифметическое из найденных значений $\bar{x}$	Дисперсия $S^2$	Точность $\pm \epsilon_{0,95}$	Относительная ошибка, %
CaS	6	96,31	$2,26 \cdot 10^{-1}$	$4,98 \cdot 10^{-1}$	0,5
CaSO <sub>3</sub>	6	0,50	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	8,2
CaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	0,39	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	8,6

Как видно из таблицы, ошибка определения сульфида кальция не превышает 0,5%. Ошибка определения тиосульфата кальция достигает 8,6% и сульфита кальция 8,2%. Точность анализа такой смеси была проверена и на искусственных смесях. К образцу сульфида кальция, предварительно проанализированному показанным выше способом прибавляли известные количества сульфита и тиосульфата кальция. Смесь подвергали

фазовому анализу. Результаты анализов подтвердили приведенные выше данные о точности анализа.

Кроме серосодержащих компонентов кальция, образцы могут содержать и окись кальция, на что указывает и присутствующий во всех пробах избыток кальция, который связать с серосодержащими анионами не представляется возможным. По избытку кальция рассчитывали приблизительное содержание окиси кальция в пробе. Проведенные массовые балансы подтвердили правильность такого расчета.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kurtenacker, A., Bittner, K., Z. anorg. allgem. Chem., **141**, 297 (1924).
2. Kurtenacker, A., Wollak, R., Z. anorg. allgem. Chem., **161**, 201 (1927).
3. Севрюков Н. Н., Зав. лаб., **22**, 12 (1956).
4. Кольтгоф И. М., Белчер Р. и др., Объемный анализ, том III, Госхимиздат., М., 1961, 350.
5. Шарло Г., Методы аналитической химии, Изд. «Химия», М., 1965, 802.
6. Кольтгоф И. М., Сендел Е. Б., Количественный анализ, Госхимиздат, М., 1948, 344.
7. Сборник переводов. Комплексометрия, Госхимиздат, М., 1958.
8. Стюнкель Т. Б., Якимец Е. М., Зав. лаб., **22**, 6 (1956).
9. Лаптев Ф. Ф., Анализ воды, Госгеолтехиздат, М., 1955, 115.

Поступила 10. II 1967.

### DETERMINATION OF PHASE COMPOSITION OF CALCIUM SULPHIDE CONTAINING SMALL QUANTITIES OF BY-PRODUCTS

E. Pedak, M.-L. Allsalu, M. Kanter, I. Jürjado

#### Summary

A method has been devised for the determination of the phase composition of the samples containing different quantities of the following components: calcium sulphide, calcium sulphate, calcium thiosulphate, calcium sulphite, calcium persulphide and calcium oxide. Different schemes of analysis have been used depending on the qualitative composition of the samples. The samples analyzed were characterized by small quantities of calcium thiosulphate, calcium sulphite and calcium persulphide, whose content did not exceed 2%. In many cases the content of calcium sulphide varied from 96 to 98%.

# VÄHESE KÕRVALPRODUKTIDE SISALDUSEGA KALTSIUMSULFIIDI FAASILISE KOOSTISE MÄÄRAMINE

E. Pedak, M.-L. Allsalu, M. Kanter, I. Jüriado

## Resümee

Käesolevas töös antakse faasilise analüüsi metoodika kaltsiumsulfiidi jaoks, mis sisaldab kõrvalproduktidena kaltsiumsulfitit, — tiosulfaati, — polüsulfiidi, — sulfaati ja — oksiidi. Analüüsitavaid proove iseloomustab kaltsiumsulfiti, — tiosulfaadi ja — polüsulfiidi väike sisaldus: ühegi nimetatud komponendi hulk ei ületa 2%. Kaltsiumsulfiidisaldus oli paljudel juhtudel 96—98%. Kuna kaltsiumpolüsulfiidi esinemine proovis raskendab tunduvalt analüüsi käiku, siis töötati analüüsi metoodika välja kahes variandis: 1) proovide jaoks, mis sisaldavad kaltsiumpolüsulfiidi ja 2) proovide jaoks, mis seda ei sisalda.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУБМИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ЖЕЛЕЗА В СУЛЬФИДЕ КАЛЬЦИЯ И ИСХОДНЫХ ПРОДУКТАХ ЕГО СИНТЕЗА

М. Лаанмаа, М.-Л. Аллсалу, Х. Кокк  
Кафедра аналитической химии

Показано, что люминесцентно-каталитический метод, основанный на реакции окисления стильбексона перекисью водорода, может быть применен для определения субмикrogramмовых количеств железа в  $\text{CaS}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . На скорость каталитической реакции не оказывают влияния введенные в реакцию смесь  $\text{CaS}$  (до 0,04 г),  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (до 0,06 г) и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (до 0,06 г), и определение железа в таких случаях может быть выполнено методом калибровочного графика. При определении железа в больших навесках указанных материалов следует пользоваться методом добавок. Относительная чувствительность метода при определении железа в указанных материалах доходит до 10<sup>-6</sup>%. Результаты анализа отличаются достаточно хорошей воспроизводимостью и точностью.

Определение железа в веществах высокой степени чистоты (сцинтилляционные и оптические монокристаллы, различные химические реактивы и препараты и пр.) чаще всего выполняют фотометрическими методами с применением высокочувствительных органических реактивов —  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола [1, 2], батофантролина (4,7-дифенил-1,10-фенантролина) [3] и др. Однако применение фотометрических методов связано с необходимостью предварительного отделения микроколичеств железа из больших навесок (до 10 г) анализируемого материала, так как определяемый минимум этих методов при использовании обычных кювет не превышает  $n \cdot 10^{-1}$  мкг, а цветные реакции, лежащие в основе этих методов, весьма малоселективны.

От фотометрических методов определения железа выгодно отличается люминесцентно-каталитический метод, в основе которого лежит реакция окисления стильбексона — 4,4'-диамино — (N, N, N', N' — тетракарбоксиметил) — стильбен — 2,2'-дисульфокислоты — перекисью водорода [4—8]. В подхо-

дящих условиях окисление реактива каталитически ускоряется ионами железа. При этом голубая флуоресценция ( $\lambda_{\text{макс}} \sim 450$  нм) водных растворов реактива исчезает и количественное определение железа может быть выполнено путем измерения уменьшения интенсивности флуоресценции.

Данная реакция весьма селективна и обладает высокой чувствительностью (0,005 мкг  $\text{Fe}^{3+}$  в 5 мл раствора). Это позволяет в значительной степени уменьшить навеску анализируемого материала и часто выполнять анализы в присутствии сравнительно больших количеств посторонних солей методом добавок [7—8].

Люминесцентно-каталитический метод был предложен для определения железа в воде, кислотах и некоторых солях, хорошо растворимых в воде (хлориды щелочных металлов и алюминия) [8]. Нами были изучены возможности применения этого метода для анализа более сложных объектов, в частности сульфида кальция. В результате этого был разработан метод определения субмикrogramмовых количеств железа в CaS высокой степени чистоты и исходных продуктах его синтеза —  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

### Экспериментальная часть

**Реактивы и аппаратура.** Определение субмикrogramмовых количеств элементов требует обычно глубокой очистки всех применяемых реактивов и воды. Между тем, при определении железа данным методом можно ограничиться лишь глубокой очисткой применяемой воды и соляной кислоты. Остальные реактивы (уксусная кислота, пергидроль) применяли квалификации «х.ч.».

Очистку воды проводили двухкратной дистилляцией и последующим пропусканием через колонку с ионообменными смолами (КУ-2 и АВ-17).

Очистку соляной кислоты проводили изопиестической дистилляцией.

Исходный стандартный раствор железа (III) 1 мг/мл готовили из железо-аммонийных квасцов (двукратно перекристаллизованные), другие — разбавлением исходного раствора 1%-ным раствором уксусной кислоты.

Для измерения интенсивности флуоресценции растворов была собрана установка, состоящая из ртутно-кварцевой лампы ПРК-2 со светофильтром УФС-3, монохроматора УМ-2 и фотоэлектрической приставки с фотоумножителем ФЭУ-29.

Влияние  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и CaS на скорость каталитической реакции. Каталитическая реакция окисления стильбексона перекисью водорода весьма селективна: определению железа не мешает присутствие десяти — и сто-

кратных количеств других элементов, а также присутствие достаточно больших количеств (до 50 мг в 5 мл раствора) некоторых солей ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) [5]. Однако присутствие более высоких концентраций посторонних солей приводит обычно к уменьшению скорости каталитической реакции, в результате чего уменьшается и чувствительность определения железа. Поэтому возможности применения данного метода для определения железа в том или ином конкретном материале выясня-

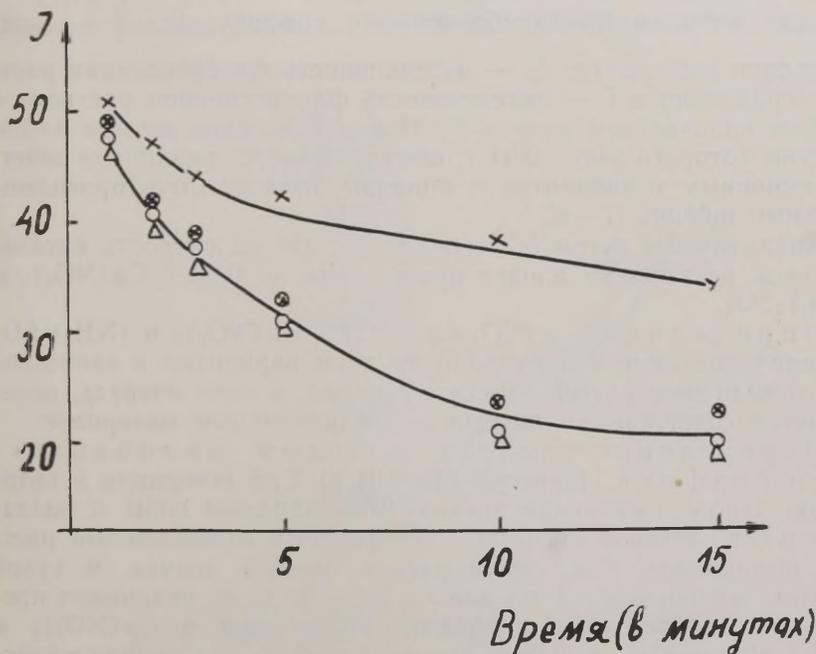


Рис. 1. Зависимость скорости каталитической реакции от величины навески  $\text{CaS}$ .

$\Delta$  — в отсутствии  $\text{CaS}$ ;  $\circ$  — 0,02 г  $\text{CaS}$ ;  $\odot$  — 0,04 г  $\text{CaS}$ ;  $\times$  — 0,10 г  $\text{CaS}$ .

ются только после предварительного изучения влияния присутствующих при этом посторонних солей.

Влияние  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и продуктов разложения  $\text{CaS}$  на скорость каталитической реакции, протекающей в оптимальных условиях (концентрация реагента  $2,0 \cdot 10^{-5}$  мол/л, концентрация уксусной кислоты  $3,0 \cdot 10^{-2}$  мол/л и концентрация перекиси водорода  $3 \cdot 10^{-3}\%$ ) при постоянной концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (0,01 мкг/мл) было выявлено путем прибавления различных количеств этих солей к реакционной смеси и измерения возникающих вследствие этого изменений в значениях интенсив-

ностей флуоресценции растворов. При исследовании влияния CaS пробы предварительно разлагали в HCl. Конечные объемы растворов, подвергающихся измерению интенсивности флуоресценции, во всех опытах были одинаковы и составляли 5 мл.

Влияние различных количеств разложенного CaS на скорость каталитической реакции в вышеуказанных условиях показано на рис. 1. Как видно, на скорость каталитической реакции не оказывает существенного влияния CaS в количествах до 0,04 г и определение железа в таких пробах может быть выполнено прямым методом по калибровочному графику:  $\lg \frac{I_0}{I}$  — кон-

центрация железа, где  $I_0$  — интенсивность флуоресценции раствора сравнения и  $I$  — интенсивность флуоресценции раствора с данным количеством железа [7]. При определении железа в CaS, навески которого выше 0,04 г, обнаруживается мешающее действие основных компонентов и анализы должны быть проведены методом добавок [7—8].

Аналогичным путем было показано, что на скорость каталитической реакции не влияет присутствие до 0,06 г  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Определение железа в CaS,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  определяли по двум вариантам в зависимости от величины взятой навески, которая, в свою очередь, определяется содержанием железа в анализируемом материале.

Определение железа методом калибровочного графика. Навеску (до 0,04 г) CaS помещали в кварцевую чашку, смачивали несколькими каплями воды и разлагали в 6 н. соляной кислоты.\* Полученный солянокислый раствор выпаривали под инфракрасной лампой досуха, и сухой остаток переносили с 1 мл воды в одну из семи кварцевых пробирок с притертыми пробками. При анализе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  пробы (до 0,06 г) непосредственно растворяли в кварцевой пробирке в 1 мл воды. В другую пробирку (для приготовления раствора сравнения) вводили 0,2 мл 0,33%-ного раствора трилона Б и в остальные (растворы для построения калибровочного графика) 0,0; 0,02; 0,04; 0,06 и 0,08 мкг железа из стандартного раствора. Затем во все пробирки прибавляли по 0,5 мл 0,03%-ного раствора перекиси водорода, доводили объем растворов во всех пробирках до 2,2 мл водой и до 4,5 мл прибавлением уксусной кислоты (1 : 100). Наконец во все пробирки с полуминутными перерывами приливали по 0,5 мл 0,01%-ного водного раствора стильбексона, подщелоченного едким калием до щелочной реакции, и встряхивали. Через 15 минут с момента приливания реактива в пробирки, для останова каталити-

\* Для предотвращения выпадения элементарной серы соляную кислоту прибавляют медленно по маленьким каплям и кварцевую чашку охлаждают холодной водой.

ческой реакции, прибавляли по 0,2 мл 0,33%-ного раствора тилона Б и снова встряхивали. Интенсивность флуоресценции всех растворов измеряли при длине волны 450 нм.

Калибровочный график строили в координатах:  $\lg \frac{I_0}{I}$  — количество введенного железа, где  $I_0$  — интенсивность флуоресценции раствора сравнения и  $I$  — интенсивность флуоресценции раствора с данным количеством железа.

Определение железа методом добавок. Одинаковые навески (больше 0,04 г) CaS помещали в 5 кварцевых

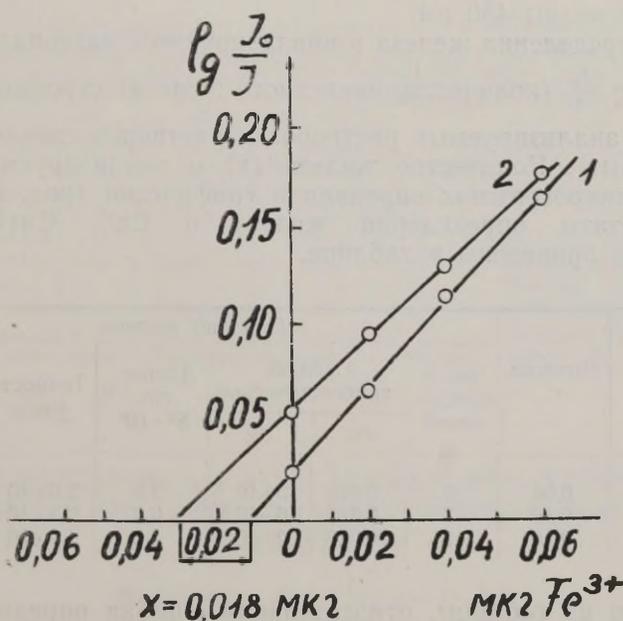


Рис. 2. Определение железа методом добавок.  
1 — холостые растворы; 2 — анализируемые растворы.

чашек, смачивали несколькими каплями воды и разлагали в 6 н. соляной кислоты. Полученные солянокислые растворы выпаривали под инфракрасной лампой досуха, сухие остатки растворяли в 1 мл воды и переносили в 5 кварцевых пробирок с притертыми пробками. При анализе  $Ca(NO_3)_2$  и  $(NH_4)_2SO_4$  одинаковые навески анализируемого материала растворяли непосредственно в 5 кварцевых пробирках в 1 мл воды. В те же пробирки вводили соответственно 0,2 мл 0,33%-ного раствора трилона Б, 0,0; 0,02; 0,04 и 0,06 мкг железа из стандартных

растворов. В 5 других пробирок, не содержащих анализируемого вещества (серия холостого опыта), вводили такие же количества трилона Б и железа. Затем во все пробирки приливали по 0,5 мл 0,03%-ного раствора перекиси водорода, доводили объем растворов во всех пробирках до 2,2 мл водой и до 4,5 мл прибавлением уксусной кислоты (1 : 100). После этого во все пробирки с полуминутными перерывами приливали по 0,5 мл 0,01%-ного водного раствора стильбексона, подщелоченного едким калием до щелочной реакции, и встряхивали. Через 15 минут с момента приливания реактива в пробирки, для остановки каталитической реакции, прибавляли по 0,2 мл 0,33%-ного раствора трилона Б, снова встряхивали и флуорометрировали при длине волны 450 нм.

Для определения железа в анализируемом материале в координатах  $\lg \frac{I_0}{I}$  (количество введенного железа) строили две прямых: для анализируемых растворов и растворов сравнения (холостой опыт). Количество железа (x) в анализируемом материале в микрограммах определяли графически (рис. 2.) [7—8].

Результаты определения железа в CaS, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> приведены в таблице.

Анализируемый объект	Навеска г	Найдено железа					Относит. ошибка %
		Число определений	Среднее арифметическое		Дисперсия S <sup>2</sup> · 10 <sup>6</sup>	Точность ±ε <sub>0,95</sub>	
			мкг	%			
CaS	0,04	6	0,019	3 · 10 <sup>-5</sup>	3,8	2,0 · 10 <sup>-3</sup>	10,5
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,10	7	0,016	1,6 · 10 <sup>-5</sup>	6,0	2,3 · 10 <sup>-3</sup>	14,3
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,10	7	0,012	1,2 · 10 <sup>-5</sup>	4,2	1,9 · 10 <sup>-3</sup>	15,8

Как видно из таблицы, относительная ошибка определения до 0,012 мкг железа данным методом не превышает 16%.

### Обсуждение результатов

Полученные результаты по определению субмикрограммовых количеств железа в CaS, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> отличаются достаточно хорошей воспроизводимостью и точностью. Наряду с этим метод отличается высокой чувствительностью: так, предельная чувствительность определения железа методом калибровочного графика при анализе CaS доходит до 1,2 · 10<sup>-5</sup>%, а при анализе Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до 8,3 · 10<sup>-6</sup>%. Применением метода добавок чувствительность определений увеличивается, но не может превышать определенного предела (1 · 10<sup>-6</sup>%), так как

при больших концентрациях посторонних солей (выше 0,1—0,5 г в 5 мл) скорость каталитической реакции резко уменьшается. Ряд существенных преимуществ по сравнению с спектрофотометрическими методами: отсутствие необходимости предварительного отделения железа из анализируемого материала, возможности работы с маленькими навесками и пр., делают применение данного метода более перспективным.

В составлении установки для измерения интенсивности флуоресценции растворов и в проведении некоторых экспериментов принимал участие студент химического отделения ТГУ А. Когер.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Методы анализа веществ особой чистоты и монокристаллов, вып. 1 (под ред. Адамовича, Л. П., Бланка, А. Б., Гейца, Р. А.), Харьков, 1962.
2. Бланк А. Б., Булгакова А. М., ЖАХ, 15, 605 (1960).
3. Горбенко Ф. П., Загора Л. Я., Химические реактивы и препараты, вып. 25, 321, изд. ИРЕА, М., 1964.
4. Божевольнов Е. А., Крейнгольд С. У., Ластовский Р. П., Сидоренко В. В., ДАН СССР, 153, 93 (1963).
5. Крейнгольд С. У., Божевольнов Е. А., Ластовский Р. П., Сидоренко В. В., ЖАХ, 18, 1356 (1963).
6. Божевольнов Е. А., Крейнгольд С. У., Методы анализа химических реактивов и препаратов, вып. 11, 36, изд. ИРЕА, М., 1965.
7. Крейнгольд С. У., Божевольнов Е. А., Методы анализа химических реактивов и препаратов, вып. 9, 70, ИРЕА, М., 1964.
8. Крейнгольд С. У., Божевольнов Е. А., Методы анализа химических реактивов и препаратов, вып. 11, 39, изд. ИРЕА, М., 1965.

Поступила 10. I 1967.

## DIE BESTIMMUNG VON SPUREN DES EISENS IM KALZIUMSULFID UND IN AUSGANGSMATERIALIEN FÜR SEINE SYNTHESE

M. Laanmaa, M.-L. Allsalu, H. Kokk

### Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Anwendbarkeit der auf der Oxydationsreaktion des Stilbeksons mit Wasserstoffperoxyd gegründeten Lumineszenz — Katalytischen Methode für die Bestimmung des Eisens im Kalziumsulfid, Kalziumnitrat und Ammoniumsulfat untersucht. Die mäßigen Mengen von den genannten Salzen (bis 0,04g in 5 ml) haben auf die Geschwindigkeit der katalytischen Reaktion keinen merkbaren Einfluß ausgeübt. Bei der Bestimmung des Eisens in den größeren Einwaagen muß man die Zusatz — Methode anwenden. Die relative Empfindlichkeit der Methode bei der Bestimmung des Eisens in diesen Materialien reicht bis zu  $10^{-6}\%$ . Die Reproduktion und die Genauigkeit der Analysen sind befriedigend.

# RAUA SUBMIKROHULKADE MÄÄRAMINE KALTSIUMSULFIIDIS JA TEMA SÜNTEESI LÄHEMATERJALIDES

M. Laanmaa, M.-L. Allsalu, H. Kokk

## Resümee

Käesolevas töös on näidatud, et vesinikperoksiidiga stilbeksooni oksüdeerimise reaktsioonil põhinevat luminescents-katalüütilist meetodit saab kasutada raua submikrokoguste määramiseks kaltsiumsulfiidis, kaltsiumnitraadis ja ammooniumsulfaadis. Nimetatud soolade mõõdukad kogused (kuni 0,04 g 5 ml-s) ei avalda reaktsiooni kiirusele märgatavat mõju. Raua määramisel suuremates kaalutistes tuleb kasutada lisamismeetodit. Meetodi suhteline tundlikkus raua määramisel nimetatud materjalides ulatub kuni  $10^{-6}\%$ -ni. Analüüsi tulemuste täpsus ja reprodutseeritavus on rahuldavad.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЖЕЛЕЗА В СУЛЬФИДЕ КАЛЬЦИЯ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ ОБЪЕМНО-КАТАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

М. Орав, Х. Кокк

Кафедра аналитической химии

Показано, что чувствительность объемно-каталитического метода определения железа на основе реакции разложения щелочных растворов перекиси водорода может быть повышена применением интегрального варианта анализа. В оптимальных условиях каталитической реакции (концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,3%, концентрация ТЕТА  $5 \cdot 10^{-3}$  М/л и концентрация ионов водорода  $1 \cdot 10^{-11}$  г-ион/л) максимальная чувствительность определения железа достигается при протекании каталитической реакции в течение 10 минут при температуре  $40^\circ\text{C}$ . Метод может быть применен для определения микроколичеств железа, причем относительная ошибка определения до  $1 \cdot 10^{-5}\%$   $\text{Fe}^{3+}$  не превышает 28%.

При определении микроколичеств примесей в веществах высокой степени чистоты часто ограничиваются методами, которые менее точны, но отличаются высокой чувствительностью и простотой экспериментальной аппаратуры. К таким методам относятся объемно-каталитические методы, которые, однако, до настоящего времени не нашли широкого применения.

Из ряда каталитических реакций, предложенных для количественного определения микроколичеств железа [1—4], в сочетании с объемными методами определения индикаторного вещества чаще всего применяется реакция разложения перекиси водорода в щелочной среде, которая каталитически ускоряется ионами железа, связанными в клешевидный комплекс с триэтилентетраамином  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{CH} \cdot \text{NHCH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$  (ТЕТА).

Данная реакция отличается высокой чувствительностью —  $5 \cdot 10^{-9}$  г  $\text{Fe}^{3+}$ /мл и селективностью: кроме железа на данную реакцию каталитически действуют лишь марганец и палладий. Механизм этой реакции, состав комплекса:  $(\text{ТЕТА})\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  и

возможности применения для определения железа в «чистых» растворах изучены в ряде работ [5—8]. Наряду с этим разработан метод для определения железа (после экстракционного отделения) в ряде конкретных объектов [9].

Нами было проведено дальнейшее изучение данного метода, в частности изучение возможности увеличения чувствительности определений применением интегрального варианта анализа и разработан метод для определения микроколичеств железа в сульфиде кальция.

### Экспериментальная часть

**Реактивы.** В наших опытах глубокой очистке подвергались вода, ацетатный буферный раствор, раствор едкого калия, использованный для приготовления боратного буферного раствора, соляная, азотная и серная кислоты. Другие реактивы применяли квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.», причем органические растворители хлороформ и ацетон очищали перегонкой.

Очистку воды проводили двухкратной дистилляцией и последующим пропусканием через колонку с ионообменными смолами (КУ-2 и АВ-17).

Ацетатный буферный раствор (рН 5,9) [9] приготовили смешиванием 5 мл 2н уксусной кислоты («х.ч.») и 95 мл 2н раствора ацетата натрия («ч.д.а.»). Полученный раствор очищали пропусканием через колонку с анионитом ЭДЭ-10П (ОН-форма) после связывания ионов тяжелых металлов с люмогаллином [10].

Боратный буферный раствор (рН 10,0) приготовили смешиванием 50 мл 1н раствора борной кислоты («х.ч.») и 43,9 мл 1н раствора едкого калия («х.ч.») и доведением объема до 100 мл водой. 1н раствор едкого калия предварительно очищали от гидроокселей тяжелых металлов адсорбированием на активированном угле (марки А).

Очистку соляной кислоты проводили изопнестической дистилляцией.

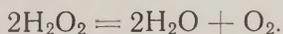
Азотную кислоту очищали двухкратной дистилляцией в кварцевой аппаратуре.

Серную кислоту получали поглощением  $\text{SO}_2$ , отогнанного из олеума («х.ч.») в очищенной воде.

**Влияние времени и температуры на чувствительность определения железа.** Для определения микроколичеств железа на основе каталитической реакции разложения щелочных растворов перекиси водорода предложен дифференциальный вариант анализа, по которому определение проводится при комнатной температуре с периодом протекания каталитической реакции 3 минуты. Максимальная чувствительность ( $5 \cdot 10^{-9}$  г $\text{Fe}^{3+}$ /мл) при этом достигается при концентрации

перекиси водорода 0,3%, ТЕТА  $5 \cdot 10^{-3}$  М/л и рН 10,0. Так как чувствительность каталитических методов увеличивается с увеличением времени и повышением температуры, то нами была исследована возможность увеличения чувствительности данного метода применением интегрального варианта анализа. Для этого были поставлены опыты по изучению скорости каталитической и некаталитической реакции в условиях анализа и по выявлению зависимости скорости каталитической реакции от температуры.

Каталитическая и некаталитическая реакции разложения перекиси водорода протекают по уравнению:



Поэтому их суммарная скорость и скорость некаталитической реакции в условиях анализа может быть определена путем изучения изменения концентрации перекиси водорода во времени в присутствии определенного количества железа и в «нулевых» растворах.

Для определения суммарной скорости каталитической и некаталитической реакции в двенадцать тщательно очищенных конических колб вводили по 1 мл стандартного раствора железа, содержащего 0,5 мкг $\text{Fe}^{3+}$ /мл, прибавляли 3 мл воды, 2 мл  $2,5 \cdot 10^{-2}$  М водного раствора триэтилтетраамина и 2 мл обратного буферного раствора с рН 10,0. Аналогично готовили серию «нулевых» растворов, в которых стандартный раствор железа был заменен водой. Каждую колбу термостатировали в течение 15 минут при  $20 \pm 0,1^\circ \text{C}$  и после этого приливали 2 мл 1 н раствора перекиси водорода (начало реакции). Через определенные промежутки времени (1; 3; 5; 7; 10; 15; 20; 25; 30; 40; 45 и 60 минут) определяли объем тиосульфата натрия (в мл), израсходованного на йодометрическое титрование перекиси водорода в «нулевых» растворах ( $V_t^0$ ) и в растворах, содержащих определенное количество железа ( $V_t$ ). Наряду с этим определяли объем тиосульфата натрия, израсходованного на йодометрическое титрование перекиси водорода в начале реакции ( $V_0$ ). Кривые скорости суммарной и некаталитической реакции разложения перекиси водорода в условиях анализа приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, максимальная разница в скоростях каталитической и некаталитической реакции достигается за 40 минут. Однако применение столь длительного периода наблюдения при выполнении анализов вряд ли может оказаться целесообразным. Поэтому выбрали более короткий период протекания каталитической реакции при определении железа — 10 минут.

Зависимость скорости каталитической реакции в условиях анализа при концентрации железа 0,05 мкг/мл и при периоде

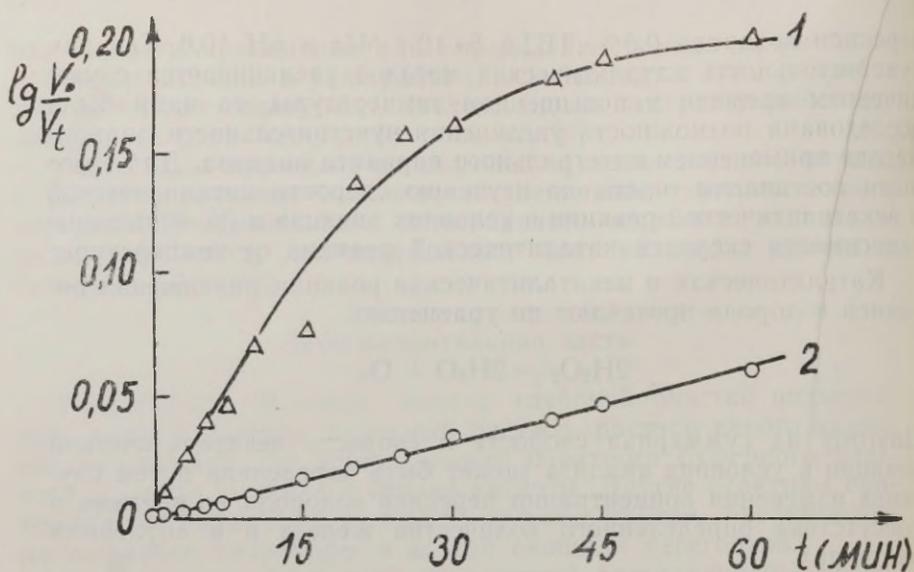


Рис. 1. Кривые скорости реакции разложения перекиси водорода при  $20^\circ\text{C}$ ;  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,3\%$ ;  $C_{\text{Fe}^{3+}} = 5 \cdot 10^{-3}$  М/л;  $\text{pH} = 10,0$ : 1 — для суммарной реакции ( $C_{\text{Fe}^{3+}} = 5 \cdot 10^{-2}$  мкг/мл); 2 — для некаталитической реакции.

протекания каталитической реакции 10 минут приведена на рис. 2. Как видно, максимальная скорость каталитической реакции и, следовательно, максимальная чувствительность определения железа достигается при  $40^\circ\text{C}$ . Эта температура была взята за основу для определения железа в CaS.

Определение железа в сульфиде кальция. Навеску CaS\* осторожно насыпали в 5 мл 6 н раствора соляной кислоты, которая находилась в кварцевом тигле и которую при этом постоянно перемешивали. Полученный раствор выпаривали под инфракрасной лампой досуха, прибавляли раствор  $\text{HNO}_3$  (1 мл 5 н раствора) и после выпаривания азотной кислоты нагревали в течение 30 минут при температуре  $300^\circ\text{C}$  в муфельной печи. Полученный остаток растворяли в 10 мл воды, переносили в делительную воронку и разбавляли водой до объема 25—30 мл. После этого к полученному раствору прибавляли 5 мл ацетатного буферного раствора ( $\text{pH} 5,9$ ), 1 мл 0,5%-ного ацетонного раствора  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола и через 5 минут прово-

\* Анализируемый CaS представлял собой препарат сложного фазового состава: в его состав входили, примеси элементной серы,  $\text{CaSO}_4$  и пр. Поэтому при разложении таких проб требовалась специальная кислотная обработка.

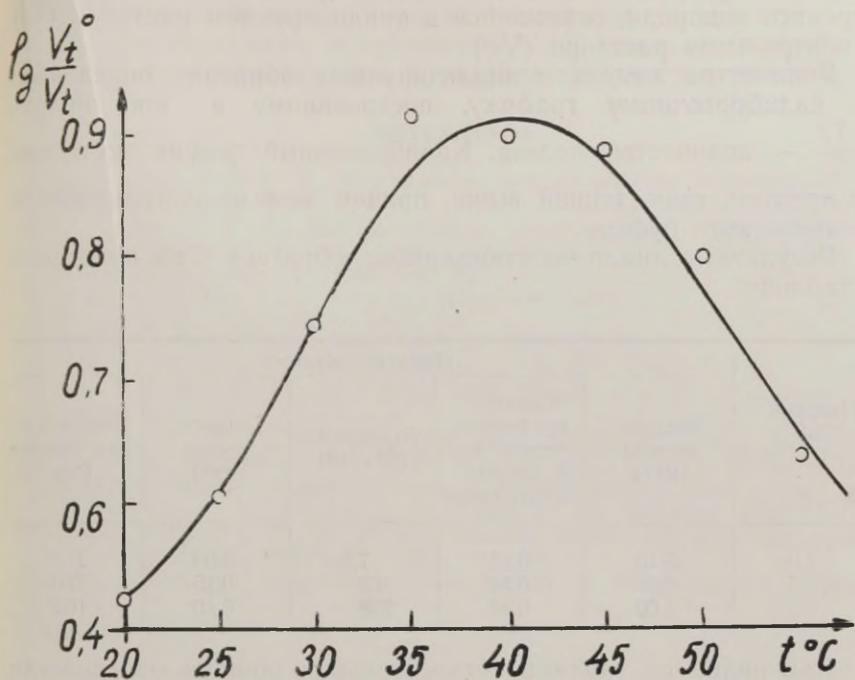


Рис. 2. Зависимости скорости каталитической реакции от температуры при  $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,3\%$ ;  $C_{\text{ТЕТА}} = 5 \cdot 10^{-3}$  М/л,  $\text{pH} = 10,0$  и времени протекания реакции 10 минут.

дили трехкратную экстракцию с 5 мл хлороформа. Экстракты объединяли, к объединенным экстрактам в кварцевых тиглях приливали 1 мл воды и упаривали под инфракрасной лампой до полного удаления хлороформа.

После этого, для разрушения комплекса  $\text{Fe}^{3+}$  и реактива, в кварцевые тигли приливали 1 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и продолжали выпаривание до сухого остатка.

Сухой остаток растворяли в 4 мл воды, переносили в коническую колбу, приливали 2 мл  $2,5 \cdot 10^{-2}$  М водного раствора триэтилентетрамина, 2 мл боратного буферного раствора ( $\text{pH} 10,0$ ) и после термостатирования при  $40^{\circ}\text{C}$  2 мл 1 н раствора перекиси водорода (начало реакции). Параллельно этому готовили контрольный раствор со всеми реактивами без введения железа. Точно через 10 минут для останова реакции в анализируемый и контрольный раствор приливали 10 мл 2 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (стоп раствор) и определяли объемы тиосульфата

натрия, израсходованные для йодометрического титрования\* перекиси водорода, оставшейся в анализируемом растворе ( $V_t$ ) и контрольном растворе ( $V_t^0$ ).

Количество железа в анализируемых образцах определяли по калибровочному графику, построенному в координатах  $\lg \frac{V_t^0}{V_t}$  — количество железа. Калибровочный график построили по прописи, приведенной выше, причем железо экстрагировали из ацетатного буфера.

Результаты анализов стандартных образцов CaS приведены в таблице.

Навеска CaS (г)	Найдено железо				
	Введено железа (мкг)	Среднее арифметическое из 6 определений (мкг)	Дисперсия ( $S^2 \cdot 10^4$ )	Точность $\pm \epsilon_{0,95}$ (мкг)	Относительная ошибка (%)
1,0	0,10	0,11	7,5	0,03	27,3
0,5	0,55	0,54	187	0,15	27,7
0,5	1,00	0,98	238	0,10	10,2

Как видно из таблицы, относительная ошибка определения до 0,1 мкг  $Fe^{3+}$  в CaS не превышает 28%.

### Обсуждение результатов

Исследование скорости каталитической и некаталитической реакции разложения щелочных растворов перекиси водорода и зависимость скорости каталитической реакции от температуры показало, что максимальная чувствительность объемно-каталитического метода определения железа достигается при протекании каталитической реакции в течение 10 минут при температуре 40° С и составляет  $2,5 \cdot 10^{-9}$  г $Fe^{3+}$ /мл. Это было принято за основу для разработки простого и доступного метода определения микроколичеств железа в сульфиде кальция высокой степени чистоты. Полученные результаты определения микроколичеств железа в CaS предложенным методом менее точны (относительная ошибка определения  $1 \cdot 10^{-5}\%$   $Fe^{3+}$  составляет 27,3%), чем результаты аналогичных определений люминесцентно-каталитическим методом [11], относительная ошибка которого не превышает 16%. Благодаря простоте эксперименталь-

\* Титрование проводили с 0,1 н раствора тиосульфата натрия после прибавления 6 мл 1 н раствора йодистого калия и трех капель насыщенного раствора молибдата аммония. Индикатором при этом был 0,5%-ный раствор крахмала.

ной аппаратуры предложенный метод более доступен и в ряде случаев его применение более целесообразно.

Авторы выражают искреннюю признательность Р. А. Гейцу за любезное предоставление препарата триэтилететраамина.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Яцимирский К. Б., Кинетические методы анализа, Госхимиздат, М., 1963.
2. Гейц Р. А. В сб.: Методы анализа веществ особой чистоты и монокристаллов, вып. 1 (под ред. Адамовича Л. П., Бланка А. Б., Гейца Р. А.), Харьков, 1962, стр. 32.
3. Erdey L., Szabadvary L., Mikrochem., 1959, 424.
4. Vognar J., Mikrochem., 1963, 801.
5. Wang J. H., J. Am. Chem. Soc., 77, 715, 822, (1955).
6. Görög S., Beck M., Mag. Kem. Fol., 65, 201, (1959).
7. Görög, S., Beck, M., Acta. chim. Acad. Scient. Hung., 29, 291, (1961).
8. Görög, S., Beck, M., Acta. chim. Acad. Scient. Hung., 42, 321, (1964).
9. Гейц Р. А., Панталер Р. П., Кузминская Л. А. В сб.: Методы анализа веществ особой чистоты и монокристаллов, вып. 1 (под ред. Адамовича Л. П., Бланка А. Б., Гейца Р. А.), Харьков, 1962, стр. 94.
10. Божевольнов Е. А., Методы анализа химических реактивов и препаратов, вып. 4, ИРЕА, М., 1962, стр. 49.
11. Лаанмаа М., Аллсалу М.-Л., Кокк Х. (в настоящем выпуске).

Поступила 12. I 1967.

### MICRODETERMINATION OF IRON IN HIGHLY PURE CALCIUM SULPHIDE BY VOLUMETRIC CATALYTIC METHOD

M. Grav, H. Kokk

#### Summary

The present paper deals with the determination of iron on the basis of the catalytic decomposition reaction of alkaline hydrogen peroxide solutions. The sensitivity of determination may be raised by using the integral variant of the method. Under optimum conditions of the catalytic reaction (concentration of  $H_2O_2$  0.3%, concentration of TETA  $5 \cdot 10^{-3}$  M/l and concentration of hydrogen ions  $1 \cdot 10^{-10}$  g-ions/l) maximum sensitivity of determination was achieved at temperature  $40^\circ C$ , within ten-minute reaction period. The method may be used for microdetermination of iron in calcium sulphide. Relative error of determination up to  $1 \cdot 10^{-5}\%$   $Fe^{3+}$  did not surpass 28%.

# RAUA MIKROHULKADE MÄÄRAMINE KÖRGE PUHTUSE- ASTMEGA KALTSIUMSULFIIDIS MAHT-KATALÜÜTILISEL MEETODIL

M. Orav, H. Kokk

## Resüme e

Käesolevas töös on näidatud, et raua katalüütilise määramise tundlikkust vesinikperoksiidi lagunemisreaktsiooni alusel on võimalik tõsta meetodi integraalse variandi kasutuselevõtuga. Katalüütilise reaktsiooni kulgemise optimaalsete tingimuste puhul ( $H_2O_2$  kontsentratsioon 0,3%, TETA kontsentratsioon  $5 \cdot 10^{-3} M/l$  ja vesinikioonide kontsentratsioon  $1 \cdot 10^{-10}$  g-iooni/l) maksimaalne raua määramise tundlikkus saavutatakse temperatuuril  $40^\circ C$  10-minutilise reaktsiooniaja kasutamisega. Meetodit võib kasutada raua mikrohulkade määramiseks CaS-s, kusjuures kuni  $1 \cdot 10^{-5}$   $Fe^{3+}$  määramise suhteline viga ei ületa 28%.

## ПРОИЗВОДНЫЕ ДИАЛКИЛДИСЕЛЕНОКАРБАМИНОВЫХ КИСЛОТ КАК АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

### ОБРАЗОВАНИЕ ДИМЕТИЛДИСЕЛЕНОКАРБАМИНАТОВ МЕТАЛЛОВ И ИХ ЭКСТРАГИРУЕМОСТЬ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ pH РАСТВОРА

А. И. Бусев, Х. К. Кирспу

Кафедры аналитической химии МГУ и ТГУ

Изучен диметилдиселенокарбаминат натрия как аналитический реагент на ионы ряда металлов. Данный реагент образует нерастворимые в воде, но растворимые в хлороформе и в других хлорсодержащих растворителях (дихлорэтан, четыреххлористый углерод и др.) комплексные соединения с элементами сероводородной группы. Сняты спектры поглощения комплексных соединений в хлороформе, вычислены молярные коэффициенты погашения, изучена зависимость экстракции комплексов хлороформом от pH водного раствора и влияние ряда маскирующих веществ (цианид, тертрат, цитрат, борат-ионы, комплексон III и фд.) на экстрагируемость диметилдиселенокарбаминатов. Установлено, что диметилдиселенокарбаминат натрия может быть применен для спектрофотометрического определения Cu, Bi, U, Ni, Co, и других элементов.

Известно, что в некоторых случаях замена серы на селен в органических реагентах приводит к улучшению их аналитических свойств [1—4]. Нами была изучена возможность применения в анализе производных диалкилдиселенокарбаминовой кислоты  $R_2NC(:Se)SeH$ , являющихся аналогами широко применяемых в аналитической химии производных диалкилдитиокарбаминовой кислоты  $R_2NC(:S)SH$ . Некоторые из этих соединений: диметил-, диэтил-, дибутилдиселенокарбаминаты натрия, цинка и меди были синтезированы ранее [5], но систематически не исследовались. Литературные данные с диалкилдиселенокарбаминатах других элементов отсутствуют.

Настоящее сообщение содержит результаты исследования возможности применения диметилдиселенокарбамината натрия как аналитического реагента в двух аспектах:

- 1) для определения микроколичеств различных элементов;
- 2) для количественного выделения элемента из смеси с другими элементами.

## Экспериментальная часть

### 1. Реагенты и аппаратура

Вода. Бидистиллят, полученный перегонкой обычной дистиллированной воды в кварцевом приборе.

Хлороформ. Продажный реактив марки «хч». После использования он очищался взбалтыванием с концентрированной серной кислотой до обесцвечивания органической фазы, двукратным взбалтыванием с водой и однократным — с раствором едкого натрия, повторным взбалтыванием с водой и, наконец, — с активированным углем. Затем хлороформ перегонялся над свежeproкаленной окисью кальция и хранился в коричневом сосуде. Для стабилизации к 250 мл  $\text{CHCl}_3$  добавлялся 1 мл этанола для устранения образования фосгена и свободного хлора.

Буферные растворы. Были приготовлены стандартные буферные растворы [6]: для рН 4—6—цитратные, для рН 6—8—фосфатные, для рН 8—10—боратные, для рН 10—11—гликолевые. В тех случаях, когда при исследовании выяснялось, что некоторые из этих буферных растворов влияют на образование диметилдиселенокарбаминатов, применяли ацетатный буферный раствор или смесь  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$ .

Содержание примесей во всех применяемых реактивах контролировалось экстракцией их хлороформным раствором диметилдиселенокарбаминной кислоты.

Диметилдиселенокарбаминат натрия, сокращенно  $\text{NaDMDSeK}$ , был синтезирован в атмосфере азота при температуре  $-10^\circ\text{C}$  прибавлением к водному раствору гидроксида натрия и диметиламина селеноуглерода, растворенного в диоксане [5]. Концентрацию диметилдиселенокарбамината натрия определяли спектрофотометрически по спектру поглощения его комплекса с медью,  $\epsilon_{\text{макс}}$  которого было определено заранее. В опытах использовал слабощелочные растворы с рН 8—8,5. Концентрация реагента составляла  $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/мл. Стандартные растворы солей металлов с концентрациями 1 мг/мл готовили по стандартным методикам [7]. Концентрации стандартных растворов проверили объемными или весовыми методами.

Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-4. Для контроля рН растворов был использован рН-метр ЛП-58.

## 2. Методика эксперимента

В делительную воронку помещали 15 мл бидистиллята, добавляли 5 мл водного раствора  $\text{NaDMDSeK}$  с концентрацией  $4 \cdot 10^{-6}$  моль/мл, доводили рН раствора до 10 и отделяли продукты окисления  $\text{NaDMDSeK}$  (бис-*N,N*-диметилдиселенокарбамоилтриселенид и моноселенид) экстракцией хлороформом. После этого к водному раствору реагента добавляли 0,2 М 10%-ного раствора винной или лимонной кислоты или хлорида аммония для предотвращения осаждения гидроокисей металлов в щелочной среде. Затем добавляли 1 мл  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/мл раствора соли соответствующего элемента и доводили рН до требуемой величины.

рН растворов (с точностью 0,2 ед. рН) создавали следующим путем: каплю буферного раствора с известным рН добавляли к капле индикатора на парафинированной пластинке. Затем рН исследуемого раствора доводили с помощью 1%-ных растворов  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до нужного рН, сравнивая окрашивание индикатора каплей раствора на парафинированной пластинке с окраской буферного раствора с известным рН. После регулирования рН раствора объемы растворов доводились до 25 мл.

Растворы встряхивались по 2 мин. с разными количествами хлороформа (10, 10,4 мл). Экстракты фильтровались через смоченную хлороформом фильтровальную бумагу (белая лента) в мерную колбу емкостью 25 мл и доводились до метки хлороформом.

Растворы сравнения готовили в тех же условиях без добавления ионов металла.

Светопоглощение измерялось в цилиндрических кюветах с  $d = 0,999$  см.

Нами установлено, что при значениях рН ниже 7,4 происходит экстракция диметилдиселенокарбаминовой кислоты, которая мешает определению ионов металлов, т. е. поглощает при 250—400 нм (при концентрации  $1 \cdot 10^{-6}$  мол/мл в  $\text{CHCl}_3$ ) и 250—500 нм (при концентрации  $2 \cdot 10^{-5}$  мол/мл в  $\text{CHCl}_3$ ).

В тех случаях, когда металл образует комплекс как в кислой, так и в щелочной среде, экстракцию вышеупомянутой кислоты можно учитывать из разниц оптических плотностей экстрактов соответствующего комплекса из кислых и щелочных водных растворов. Поглощение экстрагированной кислоты легко учесть также при известном координационном числе металла в изучаемом комплексе. Однако точное значение коэффициента поглощения для комплексов с неизвестным координационным числом, образующихся в кислой среде, установить нельзя.

Было изучено влияние цитрат-, цианид-, тартрат-, ацетат-, борат-ионов и комплексона III при концентрациях  $2 \cdot 10^{-5}$  и

$1 \cdot 10^{-4}$  моль/мл при различных значениях рН раствора. Установление рН образования комплексов металлов в водном растворе проводилось следующим путем. К 0,5 мл стандартного раствора соли металла (1 мг/мл) добавляли (0,5 мл,  $1 \cdot 10^{-2}$  М) вспомогательное комплексообразующее вещество и доводили рН до 12. Затем добавлялся 0,5 мл реактива ( $4 \cdot 10^{-4}$  моль/мл) и рН раствора постепенно снижали добавлением 1%-ого раствора уксусной кислоты. рН образования комплекса фиксировали визуально по образованию осадка.

Состав диметилдиселенокарбаминатов металлов определяли методами изомольярных серий и переменных концентраций и химическим анализом выделенных комплексов [8, 9].

Для установления полноты экстракции комплексов проводилась реэкстракция иона металла водным раствором азотной кислоты. В случае комплексов, образующихся в кислой среде, реэкстракция ионов металла, проводимая путем измерения рН раствора, происходит не до конца.

## Обсуждение результатов

### I ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ

#### Главная подгруппа

Литий (I), натрий (I), калий (I), рубидий (I), цезий (I) не осаждаются в виде диметилдиселенокарбаминатов и не экстрагируются хлороформом.

#### Побочная подгруппа

##### а) Медь (II). $\text{Cu}(\text{DMDSeK})_2$

Экстрагируемость. Медь (II) образует с  $\text{NaDMDSeK}$  черно-фиолетовый осадок, который количественно экстрагируется при рН 4—11. В щелочной среде для предотвращения осаждения гидроокиси меди, количественно не переходящей в диметилдиселенокарбаминат, к раствору добавлялся  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Влияние комплексообразующих веществ. В присутствии  $\text{KCN}$  комплекс диметилдиселенокарбамината меди не образуется при рН 8,5—11. В области рН 7—8,5  $\text{Cu}(\text{DMDSeK})_2$  частично образуется и экстрагируется. Ниже рН 7 цианид не влияет на образование и экстракцию комплекса.

Комплексон III, цитрат-, тартрат-, ацетат-ионы при рН 4—11 не влияют на образование комплекса, борат-ионы понижают экстрагируемость комплекса.

Спектр поглощения (рис. 1)  $\text{Cu}(\text{DMDSeK})_2$  имеет в области ультрафиолетовой части спектра два максимума:  $\lambda_{\text{макс.}} = 288 \text{ нм}$  с  $\epsilon_{\lambda} = 33900 \pm 400$ ,  $\lambda_{\text{макс.}} = 322 \text{ нм}$  с  $\epsilon_{\lambda} = 18500 \pm 200$  и  $\lambda_{\text{макс.}} = 490 \text{ нм}$  с  $\epsilon_{\lambda} = 11000 \pm 500$ .

Применение. Диметилдиселенокарбаминат натрия может быть применен для отделения меди от других элементов и количественного определения ее при  $\lambda_{\text{макс.}} = 490 \text{ нм}$  в количествах

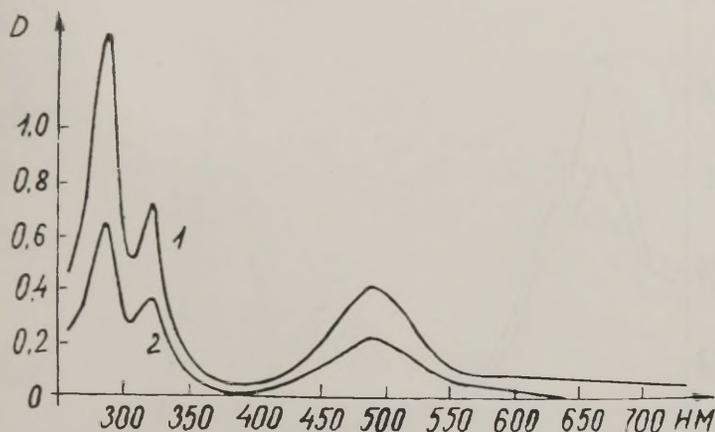


Рис. 1. Светопоглощение комплекса  $\text{Cu}(\text{II}) - \text{DMDSeK}$  в  $\text{CHCl}_3$ .  
1 —  $1 \cdot 10^{-6} \text{ M Cu}/25 \text{ мл}$ ; 2 —  $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ M Cu}/25 \text{ мл}$ ;  $d = 0,999 \text{ см}$ .

$0,3 - 30 \text{ мкг}/25 \text{ мл}$  ( $d = 5 \text{ см}$ ). Экстракцию следует проводить в присутствии комплексона III. Определению мешают  $\text{Bi}(\text{III})$ ,  $\text{Pt}(\text{II})$  уже при низких концентрациях.

#### б) Серебро (I) $\text{AgDMDSeK}$

Экстрагируемость. Серебро (I) образует с  $\text{NaDMDSeK}$  светло-желтый осадок, который экстрагируется при рН 4—11 с частичным восстановлением. В щелочной среде к раствору добавлялся гидроокись аммония для предотвращения осаждения гидроокиси серебра.

Влияние комплексообразующих веществ. В присутствии  $\text{KCN}$   $\text{AgDMDSeK}$  не образуется при рН 9—11, а при рН 6—9 происходит частичное его образование и экстракция. Ниже рН 6 цианид не влияет на образование и экстракцию комплекса.

Комплексон III, цитрат-, тартрат-, ацетат-ионы влияют на образование комплекса, ускоряя его восстановление.

Спектр поглощения (рис. 2). Экстракты  $\text{AgDMDSeK}$  поглощают в ультрафиолетовой части спектра, имея максимум поглощения  $\lambda_{\text{макс.}} = 299 \text{ нм}$ .

Применение.  $\text{NaDMDSeK}$  нельзя применять для отделения и определения серебра, вследствие сильных восстановительных свойств реагента по отношению к ионам серебра.

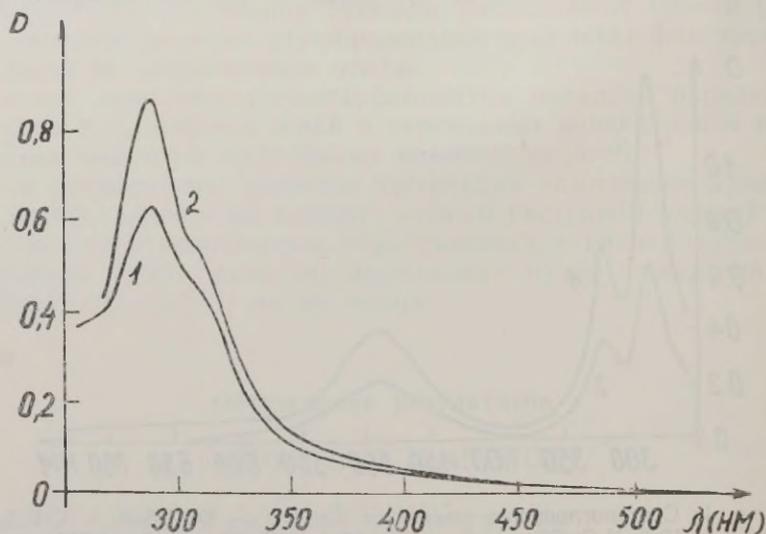


Рис. 2. Светопоглощение комплекса  $\text{Ag(I)} - \text{DMDSeK}$  в  $\text{CHCl}_3$ .  
1 —  $1 \cdot 10^{-7} \text{ M Ag/25 мл}$ ; 2 —  $1 \cdot 10^{-6} \text{ M Ag/25 мл}$ ;  $d = 0,999 \text{ см}$ .

### в) Золото (III)

Золото (III) образует комплекс коричневого цвета с  $\text{NaDMDSeK}$ , моментально восстанавливающийся в водном растворе до металла.

## II ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ

### Главная подгруппа

Бериллий (II), магний (II), кальций (II), стронций (II), барий (II) не осаждаются  $\text{NaDMDSeK}$  и не экстрагируются хлороформом.

### Побочная подгруппа

#### а) Цинк (II). $\text{Zn (DMDSeK)}_2$

Экстрагируемость. Цинк (II) образует с  $\text{NaDMDSeK}$  беж осадок, который количественно экстрагируется хлорофор-

мом при рН 4—11. В щелочной среде для предотвращения осаждения  $Zn(OH)_2$  к раствору добавлялся  $NH_4Cl$ .

Влияние комплексообразующих веществ. В присутствии KCN комплекс  $Zn(DMDSeK)_2$  не образуется при рН 8—11 и частично образуется и экстрагируется при рН 5—8. Ниже рН 5 цианид калия не влияет на образование и экстракцию комплекса.

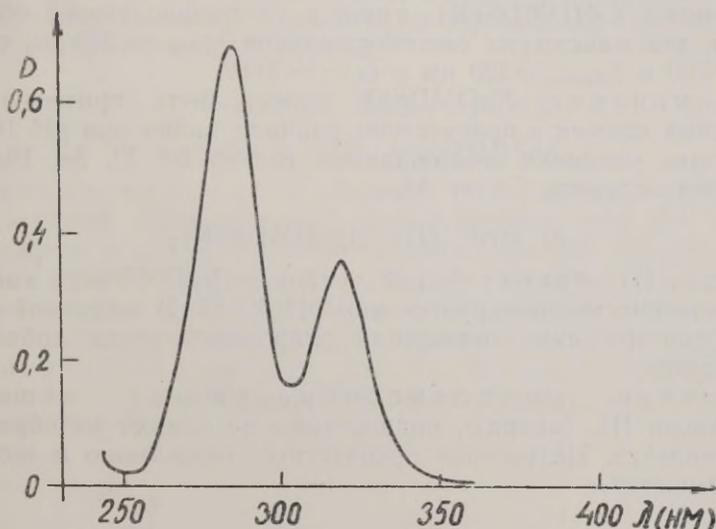


Рис. 3. Светопоглощение комплекса  $Zn(II) - DMDSeK$  в  $CHCl_3$ ;  $1 \cdot 10^{-6}$  M  $Zn/25$  мл;  $d = 0,999$  см.

В присутствии комплексона III соединения цинка не образуются и экстрагируются при рН 6—11; соединение частично образуется при рН 4—6.

Цитрат-, тартрат-, ацетат- не влияют на образование и экстрагируемость комплекса, а борат- и фосфат-ионы при высоких концентрациях замедляют экстракцию.

Спектры поглощения (рис. 3).  $Zn(DMDSeK)$  имеет в ультрафиолетовой области спектра два максимума поглощения  $\lambda_{\text{макс.}} = 283$  нм с  $\epsilon_{\lambda} = 17400 \pm 100$  и  $\lambda_{\text{макс.}} = 318$  нм с  $\epsilon_{\lambda} = 8920 \pm 70$ .

Применение.  $NaDMDSeK$  можно применять для отделения цинка от других элементов, а  $Zn(DMDSeK)_2$  можно использовать как реактив на медь и другие элементы.

б) Кадмий (II)  $\text{Cd}(\text{DMDSeK})_2$

Экстрагируемость. Cd (II) образует с  $\text{NaDMDSeK}$  светло-желтый осадок, который при pH 4—11 экстрагируется количественно с трудом. Комплекс мало растворим в  $\text{CHCl}_3$ , дихлорэтане и других хлорсодержащих растворителях. В щелочной среде к раствору добавлялся тартрат натрия для предотвращения образования гидроксида кадмия.

На образование  $\text{Cd}(\text{DMDSeK})_2$  не влияют цианид-, тартрат-, ацетат-ионы.  $\text{Cd}(\text{DMDSeK})_2$  имеет в ультрафиолетовой области спектра два максимума светопоглощения  $\lambda_{\text{макс.}} = 285 \text{ нм}$  с  $\epsilon_{\lambda} = \sim 17700$  и  $\lambda_{\text{макс.}} = 320 \text{ нм}$  с  $\epsilon_{\lambda} = \sim 7110$ .

Применение.  $\text{NaDMDSeK}$  может быть применен для осаждения кадмия в присутствии цианида калия при pH 10, так как в этих условиях соосаждаются только Bi, Tl, Se, Pb. Это позволяет отделять Cd от Al.

в) Ртуть (II)  $\text{Hg}(\text{DMDSeK})_2$

Ртуть (II) образует белый осадок с  $\text{NaDMDSeK}$ , который количественно экстрагируется при pH 4—10. В щелочной среде для предотвращения осаждения гидроксида ртути добавлялся тартрат-ион.

Влияние комплексообразующих веществ. Комплексон III, тартрат-, цианид-ионы не влияют на образование комплекса. Цитрат-ион препятствует осаждению и экстракции комплекса.

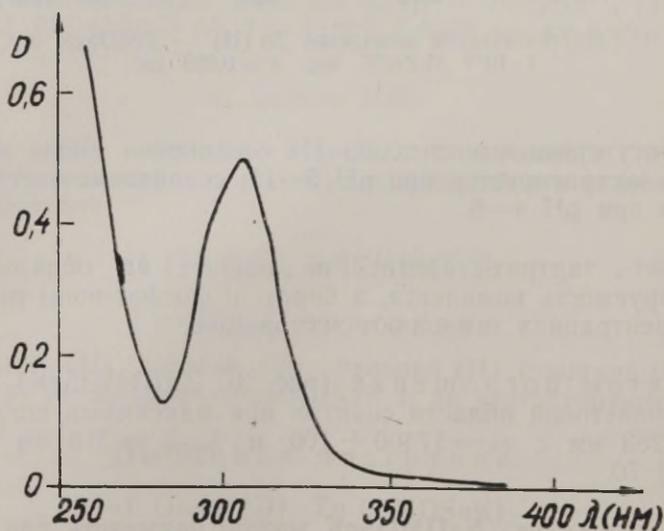


Рис. 4. Светопоглощение комплекса Hg (II) — DMDSeK в  $\text{CHCl}_3$ ;  $1 \cdot 10^{-6} \text{ М Hg}/25 \text{ мл}$ ;  $d = 0,099 \text{ см}$ .

Спектры поглощения (рис. 4). Экстракты  $\text{Hg}(\text{DMDSeK})_2$  поглощают свет в ультрафиолетовой части спектра  $\lambda_{\text{макс.}} = 306 \text{ нм}$  ( $\epsilon_{\lambda} = 6360 \pm 130$ ).

Применение.  $\text{NaDMDSeK}$  можно применять для гравиметрического определения ртути.

### III. ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ

Алюминий (III), скандий (III), иттрий (III), лантан (IV) и другие редкоземельные элементы не осаждаются  $\text{NaDMDSeK}$  и не экстрагируются хлороформом.

#### Главная подгруппа

##### а) Галлий (III). $\text{Ga}(\text{DMDSeK})_3$

Экстрагируемость. Галлий (III) образует белый осадок, который количественно экстрагируется при pH 3—5, и осаждается и экстрагируется частично при pH 3,5—6,5.

Влияние комплексообразующих веществ. На экстракцию  $\text{Ga}(\text{DMDSeK})_3$  не влияют тартрат-ионы. Образованию комплекса препятствует цитрат-ион.

Спектр поглощения (рис. 5). Экстракты  $\text{Ga}(\text{DMDSeK})_3$  поглощают в ультрафиолетовой части спектра  $\lambda_{\text{макс.}} = 285 \text{ нм}$  ( $\epsilon_{\lambda} = 45300 \pm 700$ ).

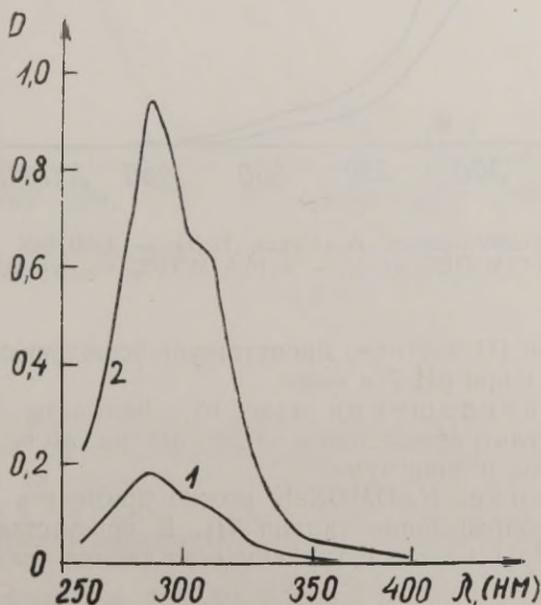


Рис. 5. Светопоглощение комплекса Ga (III) —  $\text{DMDSeK}$  в  $\text{CHCl}_3$ .  
1 —  $1 \cdot 10^{-7} \text{ M Ga}/25 \text{ мл}$ ; 2 —  $5 \cdot 10^{-7} \text{ M Ga}/25 \text{ мл}$ ;  $d = 0,999 \text{ см}$ .

### б) Индий (III)

Индий (III) образует с  $\text{NaDMDSek}$  белый осадок при высоких концентрациях реактива и концентрации индия 1 мг/3 мл.

### в) Таллий (I) $\text{TlDMDSek}$

Экстрагируемость.  $\text{Tl}$  (I) образует с  $\text{NaDMDSek}$  светло-желтый осадок, который количественно экстрагируется при pH 4—11.

Влияние комплексообразующих веществ. Цитрат-, тартрат- и цианид-ионы не препятствуют осаждению и экстракции таллия (I).

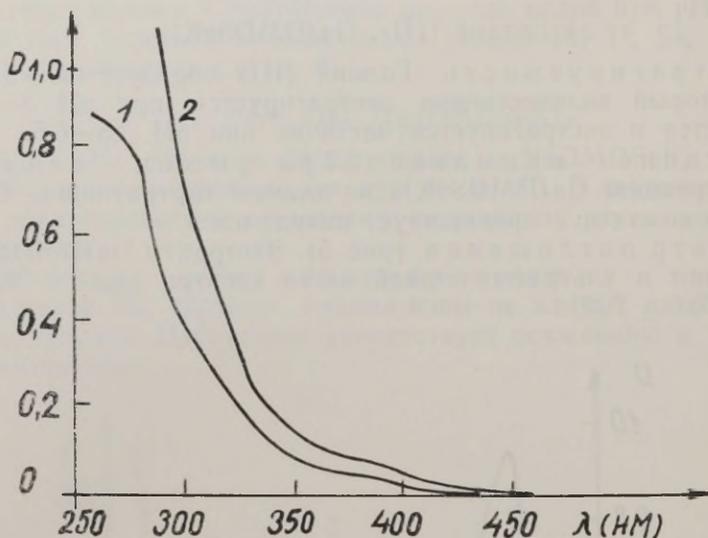


Рис. 6. Светопоглощение комплекса  $\text{Tl}$  (I) —  $\text{DMDSek}$  в  $\text{CHCl}_3$ .  
1 —  $1 \cdot 10^{-6}$  M  $\text{Tl}$ /25 мл; 2 —  $5 \cdot 10^{-6}$  M  $\text{Tl}$ /25 мл;  $d = 0,999$  см.

Комплексон III частично препятствует осаждению и экстракции таллия (I) при pH 7 и выше.

Спектр поглощения (рис. 6). Экстракты  $\text{TlDMDSek}$  поглощают в ультрафиолетовой части спектра, но не имеют четкого максимума и минимума.

Применение.  $\text{NaDMDSek}$  можно применять для гравиметрического определения таллия (I). В присутствии цианида калия при pH 11 вместе с таллием осаждаются также Cd, Hg, Se, Sb, Bi, Pb.

### г) Таллий (III)

$\text{Tl}$  (III) восстанавливается реактивом до  $\text{Tl}$  (I).

## IV ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ

### Главная подгруппа

Ge не образует комплексов с  $\text{NaDMDSeK}$ .

#### а) Олово (II) $\text{Sn}(\text{DMDSeK})_2$

Экстрагируемость.  $\text{Sn}(\text{II})$  образует оранжевый осадок, количественно экстрагирующийся при pH 4—6, и частично образующийся и экстрагирующийся при pH 6—7.

Для предотвращения осаждения  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  к раствору добавляли цитрат-ионы.

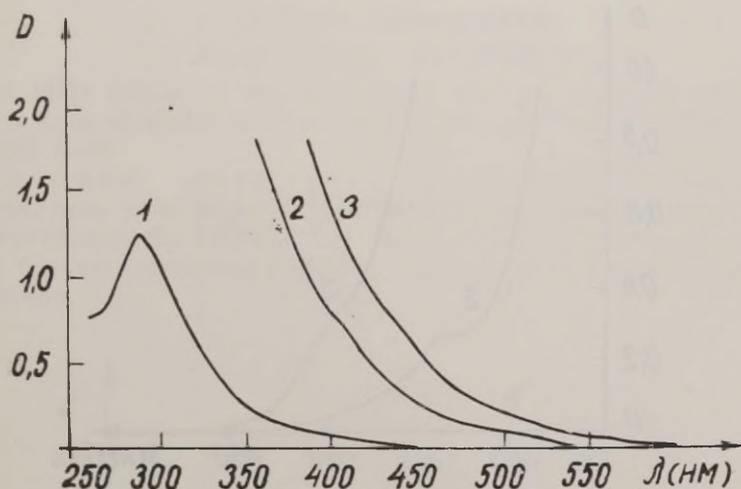


Рис. 7. Светопоглощение комплекса  $\text{Sn}(\text{II}) - \text{DMDSeK}$  в  $\text{CHCl}_3$ .  
1 —  $2 \cdot 10^{-7}$  M  $\text{Sn}/25$  мл; 2 —  $2 \cdot 10^{-6}$  M  $\text{Sn}/25$  мл; 3 —  $1 \cdot 10^{-5}$  M  $\text{Sn}/25$  мл;  
 $d = 0,999$  см.

Влияние комплексообразующих веществ. Комплексон III замедляет экстракцию, цитрат- и тартрат-ионы не влияют на образование и экстракцию комплекса.

Спектр поглощения (рис. 7). Экстракты  $\text{Sn}(\text{DMDSeK})_2$  имеют максимум поглощения при  $\lambda_{\text{макс.}} = 290$  нм и  $\epsilon_{\lambda} = 153900 \pm \pm 1000$ .

Применение.  $\text{NaDMDSeK}$  может быть применен для фотометрического определения олова (II) после отделения его от других элементов.

б) Олово (IV)  $\text{Sn}(\text{DMDSeK})_4$

Сказанное для олова (II) применимо к комплексу Sn (IV) с  $\text{NaDMDSeK}$  за исключением того, что коэффициент погашения комплекса  $\epsilon_\lambda = 309000 \pm 2000$ .

в) Свинец (II).  $\text{Pb}(\text{DMDSeK})_2$

Экстрагируемость.  $\text{Pb}$  (II) образует с  $\text{NaDMDSeK}$  светло-желтый осадок, который количественно экстрагируется при pH 4—11.

Для предотвращения осаждения гидроокиси свинца к раствору добавляли тартрат- и цитрат-ионы.

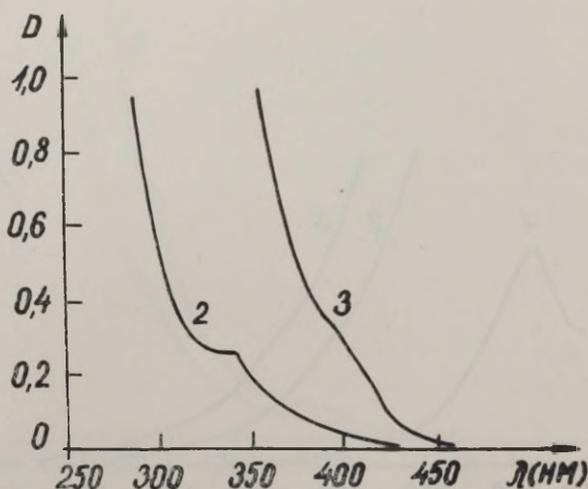


Рис. 8. Светопоглощение комплекса  $\text{Pb}$  (II) —  $\text{DMDSeK}$  в  $\text{CHCl}_3$ .  
1 —  $1 \cdot 10^{-6}$  М  $\text{Pb}/25$  мл; 2 —  $1 \cdot 10^{-5}$  М  $\text{Pb}/25$  мл;  $d = 0,999$  см.

Влияние комплексообразующих веществ. К присутствию  $\text{KCN}$  при pH 6—11 комплекс свинца с  $\text{NaDMDSeK}$  образуется и экстрагируется частично.

В присутствии комплексона III  $\text{Pb}(\text{DMDSeK})_2$  не образуется при pH 8—11, а частично образуется и экстрагируется при pH 5,5—8.

Из растворов, содержащих борат- и фосфат-ионы происходит замедление экстракции и получаются заниженные результаты.

Спектр поглощения (рис. 8). Экстракты  $\text{Pb}(\text{DMDSeK})_2$  поглощают свет в области ниже 450 нм, имеется плечо с  $\lambda_{\text{макс.}} = 330\text{—}340$  нм и  $\epsilon_\lambda = 6750 \pm 100$ .

Применение.  $Pb(DMDSeK)_2$  можно применять как реагент для определения меди (II), используя реакцию обмена.

### Побочная подгруппа

Цирконий (IV), гафний (IV) не образуют диметилдиселенокарбаминатов.

#### а) Титан (IV)

Экстрагируемость. При высоких концентрациях реактива и концентрациях  $Ti(IV)$  1 мг/мл происходит не количественное образование комплекса титана с  $NaDMDSeK$  при pH 5.

Влияние комплексообразующих веществ. Комплексон III ускоряет окисление реактива, связывая в комплекс  $Ti(III)$  образовавшийся в результате восстановления  $Ti(IV)$  реактивом.  $Ti(III)$  не образует комплекса с  $NaDMDSeK$ .

### V ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ

#### а) Мышьяк (III). $As(DMDSeK)_3$

$As(III)$  образует светло-желтый осадок, который экстрагируется хлороформом количественно при pH 5—4 и частично — при pH 5—6.

Влияние комплексообразующих веществ. Тартрат-ион, комплексон III не влияют на образование и экстрагируемость  $As(DMDSeK)_3$ ; заниженные результаты получаются без комплексообразующих веществ и в присутствии цитрат-ионов.

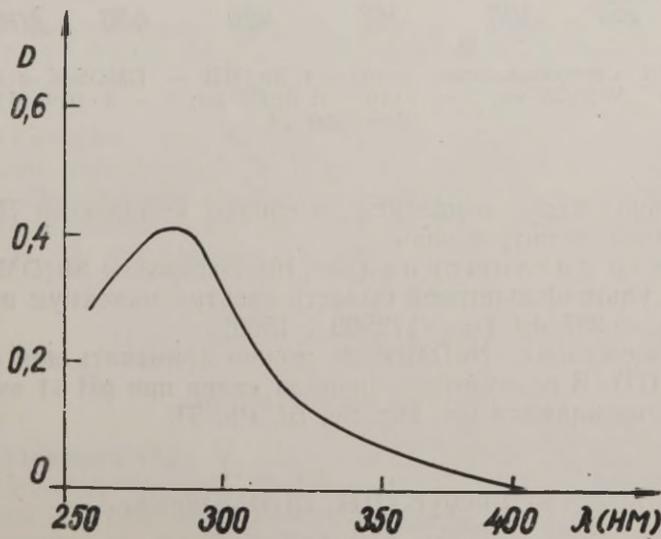


Рис. 9. Светопоглощение комплекса  $As(III)$  —  $DMDSeK$  в  $CHCl_3$ .  
1 —  $10^{-7}$  М  $As/25$  мл;  $d = 0,999$  см.

Спектр поглощения (рис. 9). Экстракты  $\text{As}(\text{DMDSeK})_3$  имеют в ультрафиолетовой части спектра максимум поглощения  $\lambda_{\text{макс.}} = 285 \text{ нм}$  ( $\epsilon_{\lambda} = 101500 \pm 700$ ).

б) Сурьма (III).  $\text{Sb}(\text{DMDSeK})_3$

$\text{NaDMDSeK}$  образует со  $\text{Sb}$  (III) желтый осадок, который экстрагируется количественно при pH 4—10.

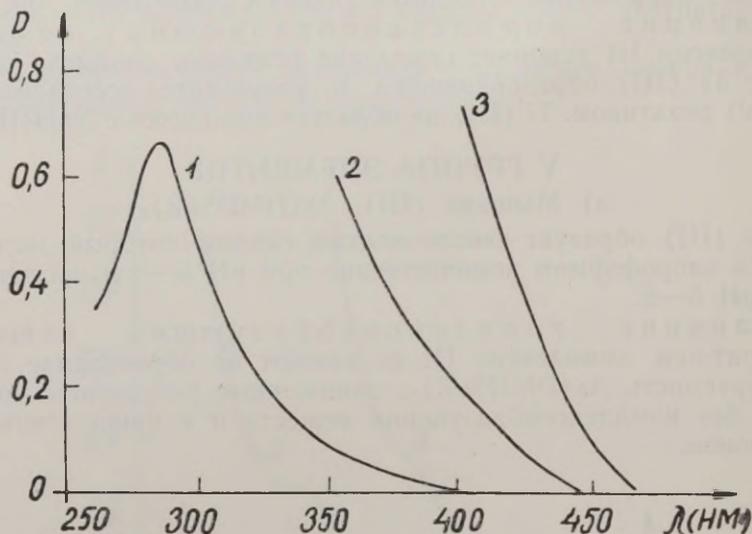


Рис. 10. Светопоглощение комплекса  $\text{Sb}$  (III) —  $\text{DMDSeK}$  в  $\text{CHCl}_3$ .  
1 —  $1 \cdot 10^{-7}$  М  $\text{Sb}/25$  мл; 2 —  $1 \cdot 10^{-6}$  М  $\text{Sb}/25$  мл; 3 —  $5 \cdot 10^{-6}$  М  $\text{Sb}/25$  мл;  
 $d = 0,999$  см.

На образование комплекса не влияют комплексон III, тартрат-, цианид- и цитрат-ионы.

Спектр поглощения (рис. 10). Экстракты  $\text{Sb}(\text{DMDSeK})_3$  имеют в ультрафиолетовой области спектра максимум поглощения  $\lambda_{\text{макс.}} = 287 \text{ нм}$  ( $\epsilon_{\lambda} = 172500 \pm 1500$ ).

Применение.  $\text{NaDMDSeK}$  можно применять для осаждения  $\text{Sb}$  (III). В присутствии цианида калия при pH 11 вместе со  $\text{Sb}$  (III) осаждаются  $\text{Cd}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Tl}$ .

в) Висмут (III).  $\text{Bi}(\text{DMDSeK})_3$

$\text{NaDMDSeK}$  образует с  $\text{Bi}$  (III) оранжево-красный осадок, который количественно экстрагируется при pH 4—11.

Для предотвращения осаждения гидроокиси висмута были применены тартрат-ионы. Комплексон III, цитрат-, цианид-ионы не влияют на образование комплекса.

Спектр поглощения (рис. 11). Экстракты  $\text{Bi}(\text{DMDSeK})_3$  имеют два максимума поглощения  $\lambda_{\text{макс.}} = 285 \text{ нм}$  ( $\epsilon_{\lambda} = 63000 \pm 200$ ) и  $\lambda_{\text{макс.}} = 410 \text{ нм}$  ( $\epsilon_{\lambda} = 9750 \pm 250$ ).

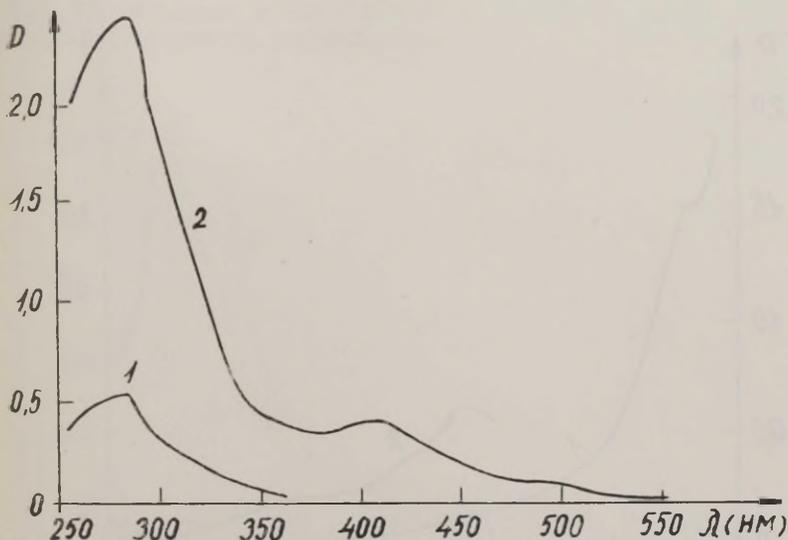


Рис. 11. Светопоглощение комплекса  $\text{Bi}(\text{III}) - \text{DMDSeK}$  в  $\text{CHCl}_3$ .  
1 —  $2 \cdot 10^{-7} \text{ M Bi}/25 \text{ мл}$ ; 2 —  $1 \cdot 10^{-6} \text{ M Bi}/25 \text{ мл}$ ;  $d = 0,999 \text{ см}$ .

Применение.  $\text{NaDMDSeK}$  можно применять для фотометрического определения  $\text{Bi}(\text{III})$  и отделения его от других элементов. Экстракцию следует проводить в присутствии цианида калия и комплексона III. Определению мешают  $\text{Sb}(\text{III})$ ,  $\text{Se}(\text{II})$  и  $\text{Tl}(\text{I})$  при высоких концентрациях.

## Побочная подгруппа

### а) Ванадий (V)

При взаимодействии  $\text{V}(\text{V})$  с  $\text{NaDMDSeK}$  происходит его восстановление до  $\text{V}(\text{III})$ . Это было установлено путем вытеснения ионов  $\text{V}(\text{III})$  зеленого цвета из его комплекса ионами меди, образующей более прочный комплекс с  $\text{NaDMDSeK}$ . Комплекс образуется в виде коричнево-оранжевого осадка, который экстрагируется количественно при  $\text{pH } 6-3$ .

Цитрат-, тартрат-ионы на образование комплекса не влияют; в присутствии комплексона III экстракция замедляется и происходит не количественно.

Спектр поглощения (рис. 12). Экстракты комплекса ванадия поглощают свет в области ниже 600 нм.  $\lambda_{\text{макс.}} = 412$  нм,  $\epsilon_{\lambda} = 3140 \pm 50$ .

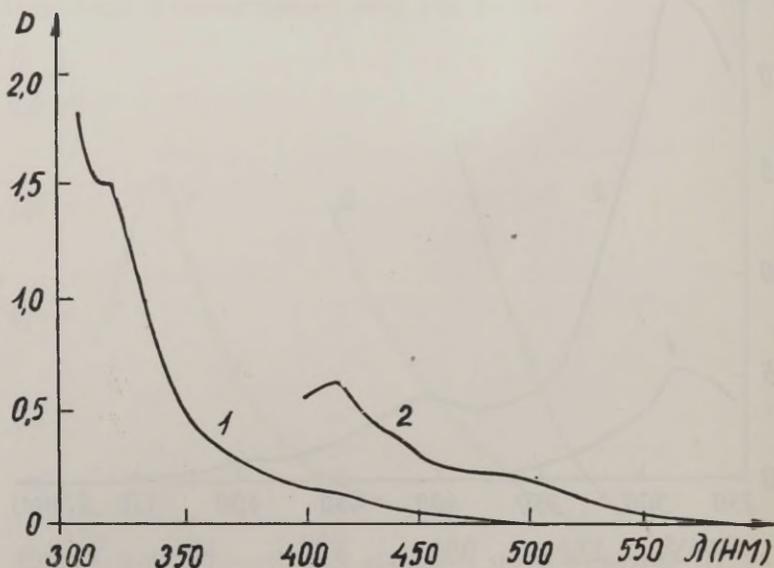


Рис. 12. Светопоглощение комплекса V(III) — DMDSek в  $\text{CHCl}_3$ .  
1 —  $1 \cdot 10^{-6}$  M V/25 мл; 2 —  $5 \cdot 10^{-6}$  M V/25 мл;  $d = 0,999$  см.

Применение. Образование диметилдиселенокарбамината ванадия может быть использовано для фотометрического определения ванадия, однако при этом требуется предварительное отделение его от других элементов.

#### б) Ниобий (V)

Ниобий (V) образует с  $\text{NaDMDSek}$  белый осадок, который экстрагируется количественно при pH 4,5 и частично — при pH 4,5—6.

Для предотвращения осаждения гидроксида ниобия к раствору прибавляли тартрат-ионы.

В присутствии цитрата и комплексона III получаются заниженные результаты.

Спектр поглощения (рис. 13). Экстракты комплекса ниобия с диметилдиселенокарбаминатом натрия имеют максимум поглощения  $\lambda_{\text{макс.}} = 288 \text{ нм}$  ( $\epsilon_{\lambda} = 24000 \pm 300$ ).

### в) Тантал (V)

Ta (V) образует с NaDMDSeK муть белого цвета, которая слабо экстрагируется хлороформом.

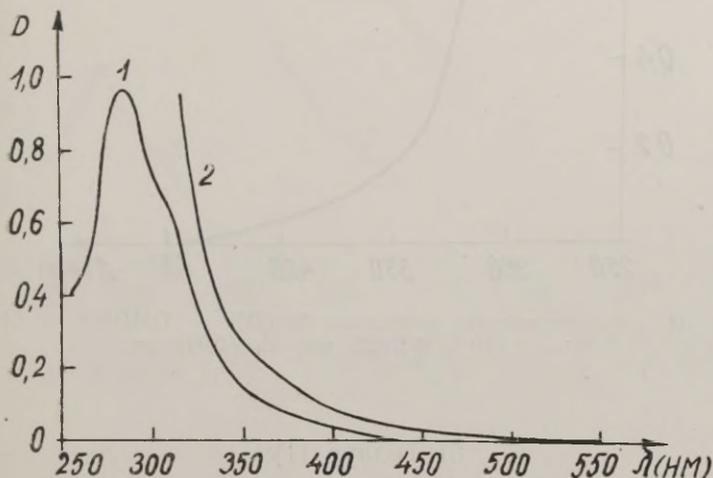


Рис. 13. Светопоглощение комплекса Nb (V) — DMDSeK в  $\text{CHCl}_3$ .  
1 —  $1 \cdot 10^{-6} \text{ M Nb}/25 \text{ мл}$ ; 2 —  $5 \cdot 10^{-6} \text{ M Nb}/26 \text{ мл}$ ;  $d = 0,999 \text{ см}$ .

## VI ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ

### а) Селен (IV)

Se (IV) образует оранжевый осадок, который количественно экстрагируется при pH 11—4.

При pH 10 в присутствии цианида калия комплекс не образуется.

Цитрат-, тартрат-ионы и комплексон III не влияют на образование комплекса.

Спектр поглощения (рис. 14). Экстракты комплекса Se с NaDMDSeK поглощают свет в области ниже 450 нм. Максимум поглощения  $\lambda_{\text{макс.}} = 287$ ,  $\epsilon_{\lambda} = 182500 \pm 2000$ .

Применение. NaDMDSeK можно применять для фотометрического определения селена. В присутствии комплексона III определению мешают только Pt (II), Bi (III), Hg (II), Cu (II), Ag (I) и частично Tl (I).

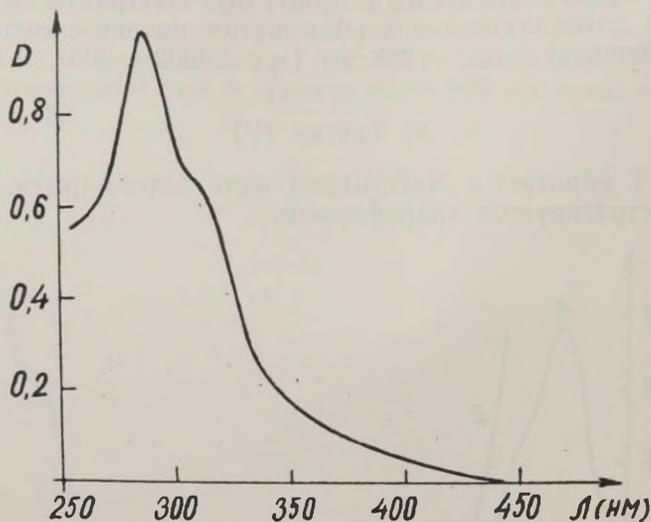


Рис. 14. Светопоглощение комплекса Se (IV) — DMDSeK в  $\text{CHCl}_3$ .  
 $l = 1 \cdot 10^{-7}$  M Se/25 мл;  $d = 0,999$  см.

#### б) Теллур (IV)

Te (IV) при pH 9,3—4 образует с NaDMDSeK комплекс коричневого цвета, который быстро разлагается с выделением элементарного теллура.

#### Побочная подгруппа

Cr (VI) окисляет реактив, Cr (III) в водном растворе с NaDMDSeK комплекса не образует.

#### а) Молибден (VI)

Mo (VI) образует комплекс желто-коричневого цвета с соотношением Mo : DMDSeK = 1 : 2. Комплекс количественно экстрагируется при pH 1—4.

Тартрат-, оксалат-, цитрат-ионы и комплексон III не влияют на образование и экстракцию комплекса.

Спектр поглощения (рис. 15). Экстракт комплекса поглощает в области ниже 600 нм  $\lambda_{\text{макс.}} = 287$  нм ( $\epsilon_{\lambda} = 64300 \pm 500$ ),  $\lambda_{\text{макс.}} = 400-420$  нм (плечо), ( $\epsilon_{\lambda} = 3370 \pm 60$ ).

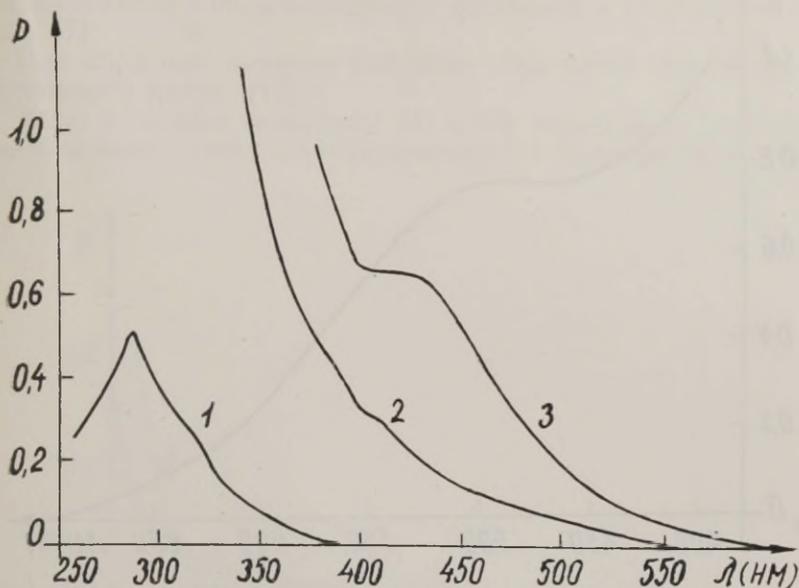


Рис. 15. Светопоглощение комплекса Mo (VI) — DMDSeK в  $\text{CHCl}_3$ .  
 1 —  $2 \cdot 10^{-7}$  M Mo/25 мл; 2 —  $1 \cdot 10^{-6}$  M Mo/25 мл; 3 —  $5 \cdot 10^{-6}$  M Mo/25 мл;  
 $d = 0,999$  см.

### б) Вольфрам (VI)

W (VI) не образует комплекса с NaDMDSeK.

### в) Уранил

Ион уранила образует с NaDMDSeK комплекс красного цвета, растворимый в воде и нерастворимый в других хлорсодержащих растворителях. Комплекс экстрагируется изоамиловым спиртом количественно при pH 4,5—3 и частично при pH 6,5—4,5. В присутствии карбонат-иона комплекс не образуется.

Спектр поглощения (рис. 16). Применяя растворы, свободные от карбонат-ионов, можно отделить уран от других элементов экстракцией их диметилдиселенокарбаминатов хлороформом, а затем определять уран в водном растворе или экстракцией изоамиловым спиртом.

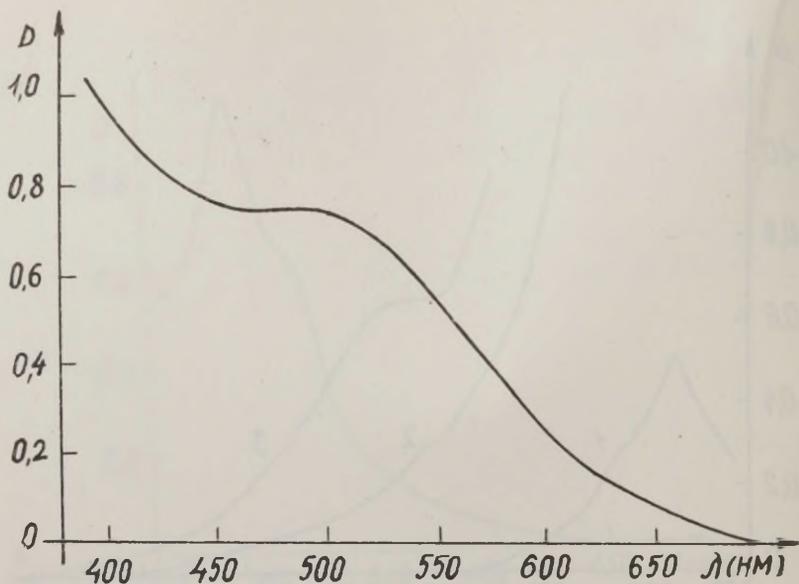


Рис. 16. Светопоглощение комплекса уранил —  $\text{DMDSeK}$  в изоамиловом спирте;  $5 \cdot 10^{-6}$  мУ/25 мл;  $d = 1,064$  см.

## VII ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ

### Побочная подгруппа

#### а) Марганец (II)

$\text{Mn}$  (II) при  $\text{pH}$  4—11 не образует комплексов с  $\text{NaDMDSeK}$ . При взбалтывании на воздухе  $\text{Mn}$  (II) окисляется до  $\text{Mn}$  (III), который окисляет реактив.

Таким образом, соли  $\text{Mn}$  (II) — катализаторы окисления реактива кислородом воздуха.

#### б) Рений

$\text{Re}$  (VII) образует с  $\text{NaDMDSeK}$  комплекс неопределенного состава.

## VIII ГРУППА ЭЛЕМЕНТОВ

#### а) Железо (III).

При приливании к раствору реактива соли  $\text{Fe}$  (III) образуется черно-коричневый комплекс (I), который при немедлен-

ной экстракции  $\text{CHCl}_3$  окрашивает последний в коричневый цвет (рис. 17).

При обратном порядке сливания образуется осадок желто-коричневого цвета. (II).

Через 2—3 часа комплексы (I) и (II) переходят в соединение желто-зеленого цвета. Оно экстрагируется хлороформом с обра-

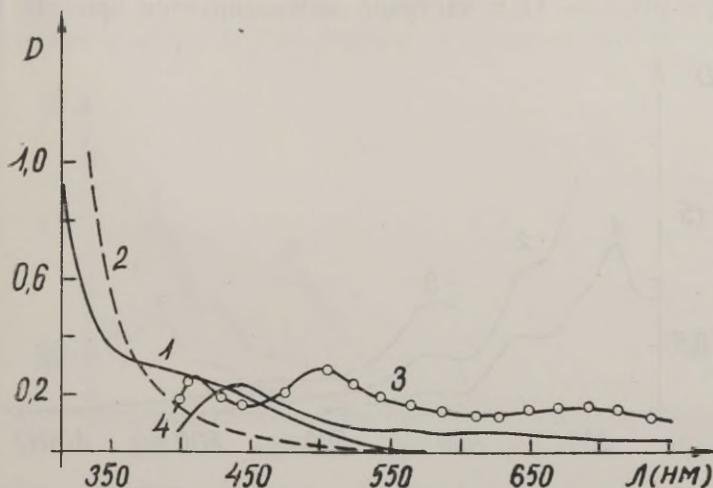


Рис. 17. Светопоглощение комплексов Fe (II) — DMDSeK и Fe (III) — DMDSeK и их смесей.

1 и 4 — смешанные комплексы Fe (II) и Fe (III); 2 — комплекс Fe (II); 3 — комплекс Fe (III); содержание железа —  $1 \cdot 10^{-6}$  M/25 мл;  $d = 1,064$  см.

зованием желто-зеленого раствора. Последний при 2—3-часовом стоянии становится коричневым.

В присутствии гидроксиламина в растворе Fe (III) образуется комплекс желто-зеленого цвета, спектр которого совпадает со спектром комплекса, полученного из Fe (II).

Таким образом, NaDMDSeK восстанавливает Fe (III) до Fe (II).

Влияние комплексообразующих веществ. В присутствии KCN оба комплекса не образуются при pH 9—11 и образуются частично при pH 6—9.

В присутствии комплексона III оба комплекса не образуются при pH 7—11 и образуются частично при pH 5,5—6.

В присутствии цитрат-иона получаются заниженные результаты.

Спектры поглощения (рис. 17). Экстракт комплекса Fe (II) поглощает в области 250—550 нм, а комплекс Fe (III) — при 250—800 нм.

б) Кобальт (II).  $\text{Co}(\text{DMDSeK})_2$

Co (II) с  $\text{NaDMDSeK}$  образует осадок коричневого цвета, который количественно экстрагируется при pH 4—11.

Для предотвращения осаждения гидроокиси кобальта в щелочной среде к раствору добавляли хлорид аммония.

Влияние комплексообразующих веществ. В присутствии KCN и комплексона III комплекс не экстрагируется при pH 6,5—11 и частично экстрагируется при pH 4—6,5.

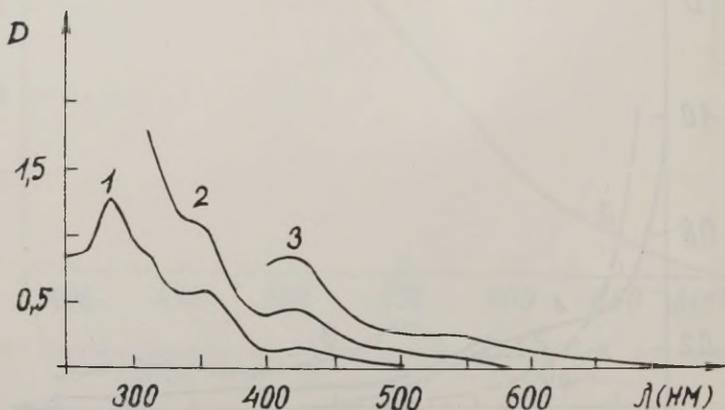


Рис. 18. Светопоглощение комплекса Co (II) —  $\text{DMDSeK}$  в  $\text{CHCl}_3$ .  
1 —  $0,5 \cdot 10^{-6}$  M Co/25 мл; 2 —  $1 \cdot 10^{-6}$  M Co/25 мл; 3 —  $2 \cdot 10^{-6}$  M Co/25 мл;  $d = 0,999$  см.

Цитрат-, тартрат-, борат-ионы на экстракцию и образование комплекса не влияют.

Спектр поглощения (рис. 18). Экстракт  $\text{Co}(\text{DMDSeK})_2$  поглощает свет в области 250—800 нм. Имеется четыре максимума поглощения:  $\lambda_{\text{макс.}} = 305$  нм ( $\epsilon_{\lambda} = 38000 \pm 750$ ),  $\lambda_{\text{макс.}} = 348$  нм ( $\epsilon_{\lambda} = 21700 \pm 70$ ),  $\lambda_{\text{макс.}} = 405$  нм ( $\epsilon_{\lambda} = 13325 \pm 425$ ),  $\lambda_{\text{макс.}} = 690$  нм.

Применение.  $\text{NaDMDSeK}$  можно применять для отделения Co от других элементов и для фотометрического определения Co. На участке спектра 690 нм определению мешают Cu, Ni и частично Fe; в области 348 нм, 405 нм, 305 нм — многие элементы.

в) Никель (II).  $\text{Ni}(\text{DMDSeK})_2$

$\text{NaDMDSeK}$  образует с Ni (II) комплекс желто-зеленого цвета, который экстрагируется количественно при pH 4—11.

Для предотвращения выпадения  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  в щелочной среде к раствору добавляют  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Влияние комплексообразующих веществ. В присутствии KCN комплекс  $\text{Ni}(\text{DMDSeK})_2$  не экстрагируется при pH 9,5—11 и экстрагируется частично при pH 7,5—9,5.

В присутствии комплексона III комплекс не экстрагируется при pH 8—11 и экстрагируется частично при pH 5,5—8.

Цитрат-, тартрат- и борат-ионы не влияют на образование комплекса.

Спектр поглощения (рис. 19). Экстракт  $\text{Ni}(\text{DMDSeK})_2$  поглощает в области 250—800 нм; и имеются максимумы погло-

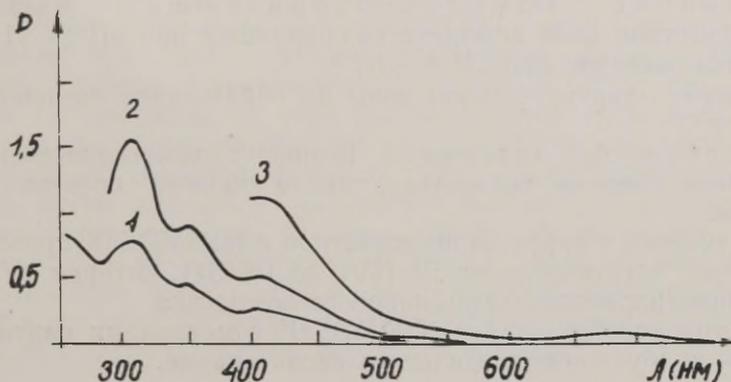


Рис. 19. Светопоглощение комплекса Ni (II) — DMDSeK в  $\text{CHCl}_3$ .  
1 —  $0,5 \cdot 10^{-6}$  М Ni/25 мл; 2 —  $1 \cdot 10^{-6}$  М Ni/25 мл; 3 —  $2 \cdot 10^{-6}$  М Ni/25 мл;  
 $d = 0,999$  см.

щения:  $\lambda_{\text{макс.}} = 255$  нм ( $\epsilon_{\lambda} = 63800 \pm 700$ ),  $\lambda_{\text{макс.}} = 353$  нм ( $\epsilon_{\lambda} = 29900 \pm 300$ ),  $\lambda_{\text{макс.}} = 423$  нм ( $\epsilon_{\lambda} = 8600 \pm 100$ ),  $\lambda_{\text{макс.}} = 525$  нм.

Применение.  $\text{NaDMDSeK}$  можно применять для отделения никеля от других элементов и для фотометрического определения Ni. На участке спектра 525 нм определению мешают Cu, Fe (III), Co (III); в области 255 нм, 353 нм и 423 нм — очень многие элементы.

Комплексообразование с  $\text{NaDMDSeK}$  рутения и иридия не изучалось.

#### г) Родий (III)

В обычных условиях не реагирует с  $\text{NaDMDSeK}$ .

#### д) Палладий (II)

В области pH 4—11 при действии  $\text{NaDMDSeK}$  комплекса не образует и окисляет реактив, выделяясь в свободном виде.

### ж) Осмий (IV)

NaDMDSeK образует с Os (IV) осадок розового цвета, который не экстрагируется хлорсодержащими растворителями.

### з) Платина (IV)

Pt (IV) образует с NaDMDSeK светло-желтый осадок, который экстрагируется количественно при pH 4—11.

Влияние комплексообразующих веществ. В присутствии KCN комплекс не образуется при pH 8—11 и образуется частично при pH 8—6.

Цитрат-, тартрат-, борат-ионы на образование комплекса не влияют.

Спектр поглощения. Комплекс диметилдиселенокарбамината платины поглощает свет в области спектра 250—600 нм.

Возможно, что при взаимодействии с NaDMDSeK происходит частичное восстановление Pt (IV) до Pt (II), которая не образует диметилдиселенокарбаминного комплекса.

Комплексообразование NaDMDSeK с металлами платиновой группы требует дополнительного исследования.

---

Некоторые экспериментальные данные (определение экстрагируемости исследованных комплексов с помощью их спектров поглощения) получены дипломанткой кафедры аналитической химии ТГУ А. Луст.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Сотников В. С., Алимарин И. П., ЖАХ, 14, 710 (1959).
2. West, I. S., The Industrial chemist, p. 83 (1962).
3. Sekido, E., Fernando, O., Freiser, H., Anal. Chem., 36, 1768 (1964).
4. Зозуля А. П., Мезенцева Н. Н., Пешкова В. М., Юрьев Ю. К., ЖАХ, 14, 1 (1959).
5. Barnard, D., Woodbridge, D. T. J. Chem. Soc., 2922 (1961).
6. Справочник химика III, М.—Л., стр. 168 (1964).
7. Коростелев П. П., Приготовление растворов для химикоаналитических работ. М., 1964.
8. Бабко А. К., Физико химический анализ комплексных соединений в растворах, изд. АН УССР, Киев, 1955.
9. Сендель Е., Колориметрические методы определения следов металлов, изд. «Мир», М., 1964.

Поступила 09. II 1967.

# DERIVATIVES OF NN-DIALKYLDISELENOCARBAMIC ACIDS AS ANALYTICAL REAGENTS

## FORMATION OF THE METALDIMETHYLDISELENOCARBAMINATES AND THEIR EXTRACTION WITH $\text{CHCl}_3$ AT DIFFERENT pH VALUES OF THE SOLUTION

A. Busev,\* H. Kirspuu\*\*

### Summary

Sodium dimethyldiselenocarbamate has been studied as the analytical reagent for the ions of a number of metals. With the elements of the hydrogensulphide group it forms complexes which are insoluble in water and may be readily extracted with chloroform and other chlorine containing solvents (dichloroethane, carbon tetrachloride and others). The absorption spectra of complexes in chloroform solutions have been measured and the molar absorption coefficients have been calculated. Dependence of the extraction of complexes with chloroform upon the pH of the aqueous phase and the influence of a number of complex forming agents (KCN, tartrate, citrate, borate ions, complexon III and other) on the extraction of dimethyldiselenocarbaminates have been studied. Sodium dimethyldiselenocarbamate may be used for the spectrophotometric determination of Cu, Bi, U, Ni; Co and other elements.

## DIALKÜÜLDISELEENOKARBAMIINHAPETE DERIVAADID ANALÜÜTILISTE REAKTIIVIDENA

### DIMETÜÜLDISELEENOKARBAMINAATIDE MOODUSTU- MINE JA NENDE EKSTRAHEERUVUS SÖLTUVALT LAHUSE pH-ST

A. Busev, H. Kirspuu

### Resümee

Käesolevas töös uuriti naatriumdimetüüldiseleenokarbaminaadi kasutamise võimalusi analüütilise reagentina. Leiti, et ta moodustab vees lahustumatuid komplekse väävelvesiniku rühma elementidega, mis ekstraheeruvad kloroformi jt. kloori sisaldavate lahustitega (diklooretaan, tetrakloorsüsinik, diklooretüleen jt.). Mõõdeti dimetüüldiseleenokarbaminaatide kloroformsete lahuste valguse neeldumisspektrid, arvutati molaarsed neeldumiskoeffitsiendid. Uuriti komplekside ekstraheeruvust kloroformiga sõltuvalt vesilahuse pH-st ning rea kompleksimoodustajate (kaaliumtsüaniid, kompleksoon III, tsitraat-, tartraat-, boraatioonide jt.) mõju ekstraheeruvusele. Leiti, et naatriumdimetüüldiseleenokarbaminaati võib kasutada rea elementide nagu Cu, Bi, U, Ni, Co, jt. kolorimeetrilisel määramisel.

\* Moscow State Univ., Chair of Analytical Chemistry.

\*\* Tartu State Univ., Chair of Analytical Chemistry.

## О СИНТЕЗЕ СЕЛЕНУГЛЕРОДА И ЭТИЛСЕЛЕНОКСАНТОГЕНАТА НАТРИЯ

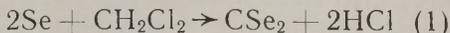
Х. К. Кирспуу, А. И. Бусев

Кафедра аналитической химии

Описана усовершенствованная методика синтеза селеноуглерода, которая в значительной степени повышает выход. Получен этилселеноксантиогенат натрия и эсилселеноксантиогенаты металлов сероводородной группы.

Изучение аналитических свойств диэтилдиселенокарбаминной кислоты и его производных представляет большой практический и теоретический интерес, так как структурные аналоги их (диэтилдитиокарбаминная кислота и ее производные) в настоящее время нашли широкое применение для различных аналитических целей.

Одним из исходных реактивов для получения диэтилдиселенокарбаминной кислоты является селеноуглерод, однако описанные в литературе методы его синтеза сравнительно трудоемки и отличаются низким выходом [1—3]. Нами проведено изучение метода синтеза селеноуглерода по реакции



с целью выяснения всех факторов, влияющих на величину выхода.

Так как синтез диэтилдитиокарбамината натрия [4] и его ариланалогов [5] обычно проводят в среде этилового спирта, то нами было исследовано поведение селеноуглерода в этой среде.

По литературным данным [1] селеноуглерод растворяется в этиловом спирте, который его быстро разлагает.

### Экспериментальная часть

Синтез селеноуглерода. Исходными веществами при синтезе селеноуглерода являлись элементный селен (марки «х. ч.») и хлористый метилен (марки «ч»).

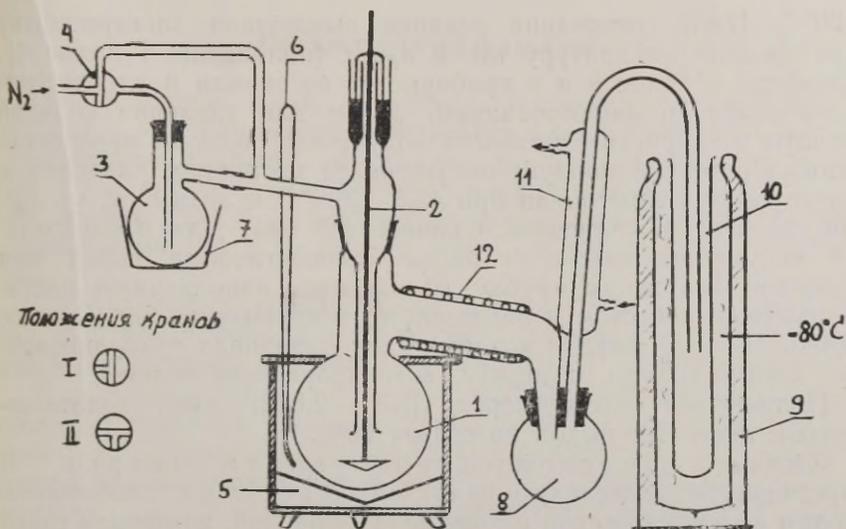


Рис. 1. Прибор для синтеза селеноуглерода.

Схема прибора, который был применен для синтеза селеноуглерода, приведена на рисунке.

В круглодонную колбу 1 емкостью 500 мл, снабженную мешалкой 2, помещали элементный селен в количестве 100 г. Для укрепления мешалки применяли ртутный или графитовый затвор. В другую колбу 3 помещали 150 мл хлористого метилена и в сосуд Дюара 9 смесь сухого льда с ацетоном. После этого через холодильник Либиха II пропускали ток охлаждающей воды, через прибор пропускали ток азота со скоростью 2 л/час (приложение 1 крана 4) и включали обогрев колб 1 и 3. Колбу 1 нагревали электроплиткой до температуры  $300^{\circ}\text{C}$ — $350^{\circ}\text{C}$ , следя на температурой термомпарой 6. Колбу 3 нагревали на водяной бане 7 до температуры  $40$ — $41^{\circ}\text{C}$ . После достижения указанных температур кран 4 переводили в положение II, вследствие чего пары хлористого метилена переносились с медленным током азота в колбу 1. Температуру колбы 1 резко повышали до  $540$ — $550^{\circ}\text{C}$  и включали обогрев отводной трубки 12 ( $\sim 200^{\circ}$ ). Необходимость обогрева отводной трубки вызывается тем, что в противном случае наблюдается сильный унос красной селеновой пыли в колбу 8. Расплавленный селен медленно ( $\sim 30$  об/мин) перемешивался мешалкой 2. Сырой селеноуглерод вместе с непрореагировавшим хлористым метиленом собирался в колбу 8 и частично в пробирку 10. Колбу 8 охлаждали при

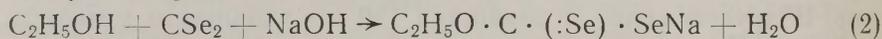
\* Колбу 8 охлаждали при  $-20^{\circ}\text{C}$ .

—20°С. После окончания реакции выключали электроплитку и охлаждали аппаратуру током азота (положение 1 крана 4). Жидкости в колбе 8 и в пробирке 11 соединяли и элементный селен отделяли фильтрованием. Затем для уделения соляной кислоты и хлористого метилена полученный продукт промывали водой. Промытый продукт высушивался хлористым кальцием и селеноуглерод перегоняли при 45,5—46,5°С и 50 мм рт. ст. при помощи ректификационной колонки (25 см). Для предохранения вакуумного насоса от паров селеноуглерода перед ним включали кварцевую трубку ( $d=5$  мм), наполненную платинированным асбестом и нагретую до температуры 700°С, и две трубки ( $l=300$  мм), из которых одну наполняла гранулированным едким калием, а другую активированным углем.

Полученный селеноуглерод ( $D_4^{20}=2,682$ ) имел золотисто-желтый цвет. Его выход по селену 69%.

Синтез этилселеноксантиогената натрия. В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 50 мл, снабженную вводом азота, мешалкой и капельной воронкой, помещали едкий натр (0,46 г; 0,01 моля), этиловый спирт (5 мл) и пропускали ток азота. В капельную воронку помещали селеноуглерод (1,7 г; 0,01 моля), который приливали по каплям к раствору едкого натра при перемешивании. Раствор в колбе окрашивался в бурый цвет. После приливания селеноуглерода мешалку выключали. Через некоторое время этилселеноксантиогенат натрия закристаллизовывался в виде коричневых игл.

Образование этилселеноксантиогената натрия проходило по следующей реакции:



При доступе кислорода воздуха эти кристаллы разлагались с выделением элементарного селена.

При подкислении спиртовых растворов этилселеноксантиогената натрия осаждается коричневая селеноксантиогеновая кислота. Этилселеноксантиогеновая кислота и ее натриевая соль имеют очень неприятный запах.

Получение этилселеноксантиогената цинка. Весь раствор этилселеноксантиогената натрия, полученный вышеуказанным способом, разбавляли этиловым спиртом до 20 мл и к раствору быстро добавляли сульфат цинка (1,44 г; 0,005 моля) при комнатной температуре. Выделившийся желтоватый осадок отфильтровывали и промывали этиловым спиртом. Выход 3,2 г.

Элементный анализ дал следующий состав: Zn — 13,52%; Se — 63,44%; C — 14,88%; H — 2,12%, который соответствует формуле этилселеноксантиогената цинка  $C_6H_{10}O_2Se_4Zn$ , элементный состав которого: Zn — 13,20%; Se — 63,76%; C — 14,56%; H — 2,02%.

## Обсуждение результатов

Предложенные нами некоторые изменения в конструкции прибора и в режиме синтеза способствовали, по сравнению с литературными данными, повышению выхода селеноуглерода на 16% [1] и 40% [3]. Понижение температуры реакции от 550—600° до 540—550° С и использование мешалки устраняли образование углеродистого осадка, который часто тормозит реакцию.

Синтез селеноуглерода можно проводить и без перемешивания. В таком случае при проведении реакции в 500-миллиметровой колбе приходится брать не больше 50—60 г селена.

Повышению выхода по предложенному нами варианту способствует главным образом отсутствие промежуточной перегонки при нормальных условиях (по сравнению с описанной в литературе методикой [1]). Кипящий при нормальном давлении селеноуглерод быстро полимеризуется, что приводит к значительным потерям конечного продукта (до 20—40%).

Селеноуглерод отличается светочувствительностью и способностью полимеризоваться. Особенно быстро происходит полимеризация при комнатной температуре (20° С) и под прямыми солнечными лучами. При этом уже через 10—20 часов образуется смолообразная масса. Селеноуглерод следует хранить в ампулах, в темноте при температуре —40° С. В этих условиях селеноуглерод достаточно устойчив и его можно выдерживать 2—3 месяца и больше.

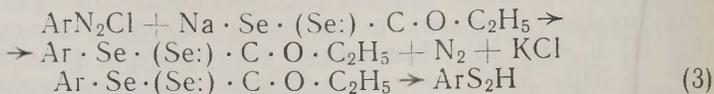
Селеноуглерод реагирует с этиловым спиртом и без присутствия гидроокиси натрия. При этом образуется селеноксантогеновая кислота, которая при доступе кислорода воздуха разлагается.

Этилселеноксантогеновая кислота образует с элементами сероводородной группы малорастворимые комплексные соединения, цвет некоторых из них приведен в таблице.

Элемент	Цвет комплекса	Элемент	Цвет комплекса
Cu	зелено-желтый	Bi	оранжевый
Zn	бело-желтый	Pb	желто-зеленый
Ni	вишнево-красный	Cd	желто-зеленый
As	желтый	V	зеленый

Эти соединения растворяются в хлорсодержащих органических растворителях ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_2\text{—CHCl}_2$  и пр.), где они быстро разлагаются.

Этилселеноксантигеновая кислота, вследствие некоторых ее свойств, вероятно, аналитического применения не найдет. Ее натриевые соли, по-видимому, возможно применять для синтеза селенофенолов по реакции:



Она может применяться и для синтеза других селеноорганических соединений, так как его свойства сходны с этилксантигеном натрия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ilves, I. G., Pittman, R. W., Warchlaw, W., J. Chem. Soc. (London), 1947, 1080.  
Метод описан в «Руководстве по препаративной неорганической химии». Под ред. Брауера Т., М., 1956, стр. 319.
2. Grimm, H. G., Metzger, H., Ber. dtsh. chem. Ges., 69, 1356 (1936).
3. Barnard, D., Woodbridge, D. T., The Natural Rubber Producers Research Association Publication № 400. Ref. J. Chem. Soc., 1961, 2922.
4. Clifford, A. M., Lichty, J. G., J. Am. Chem. Soc., 54, 1163 (1932).
5. Malissa, H., Schöffmann, E., Mikrochim. Acta, 1, 187 (1955).

Поступила 15. XII 1966.

## A SYNTHESIS OF CARBON DISELENIDE AND SODIUM ETHYLSELENOXANTHOGENATE

H. Kirspuu, A. Busev

### Summary

The influence of various factors on the yield of carbon diselenide synthesis from selenium and methylene chloride has been studied. An improved method for the synthesis of carbon diselenide has been suggested. A synthesis of a selenium organic compound — sodium ethylselenoxanthogenate is described. The analytical properties of ethylselenoxanthogenate complexes with some metals have been estimated.

## SELEENSÜSINIKU JA NAATRIUMETÜLSELEENOKSANTOGENAADI SÜNTEESIST

H. Kirspuu, A. Busev

### Resümee

Käesolevas töös esitatakse seleensüsiniku täiustatud sünteesi meetodika, mis võimaldas tõsta saagist. Sünteesiti naatriumetüülseleenoksantogenaat ja etüülksantogeenhappe kompleksid väävelsesiniku rühma elementidega.

## О РЕАКЦИИ 1,2-ДИГАЛОГЕНЭТАНОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ЛИТИЕМ

Х. Куус

Кафедра аналитической химии

Исследована реакционная способность металлического лития с 1,2-дихлор-, 1,2-дибром- и 1,2-дийодэтаном. Установлено, что реакция 1,2-дихлор- и 1,2-дибромэтана с литием протекает в основном в направлении образования этилена, но параллельно этому в обоих случаях образуется с небольшими выходами 1,2-дилитийэтан. Описаны некоторые свойства 1,2-дилитийэтана.

Реакции  $\omega$ ,  $\omega'$ -дигалогеналкилов с магнием и литием сравнительно хорошо изучены. Показано, что дигалогеналкилы типа  $X(CH_2)_nX$  (где  $n \geq 4$ ) легко реагируют с обоими металлами с образованием соответствующих металлоорганических соединений  $XMg(CH_2)_nMgX$  или  $Li(CH_2)_nLi$  [1—4], которые нашли широкое применение в органических синтезах [5—7].

Исключение составляют первые члены ряда алифатических дигалогенопроизводных, где  $n = 1, 2, 3$ . При реакции 1,3-дибромпропана с магнием было найдено, что вместо ожидаемого пропилен-1,3-бис-(магнийбромида) образуются циклопропан и пропилен [8]. Положительных результатов не дали также попытки получить 1,3-дилитийпропан путем взаимодействия 1,3-дибромпропана с металлическим литием [4].

Было также показано, что при взаимодействии йодистого или бромистого метилена с магнием или литием образуются соответственно метилен-бис-(магнийбромида) или -йодид и дилитийметилен. Но при этом отмечали низкий выход диметаллопроизводных [3, 4, 9, 10]. Кроме того, было отмечено, что метилен-бис-(магнийгалогениды) и дилитийметилен по своим свойствам значительно отличаются от высших членов ряда  $\omega$ ,  $\omega'$ -диметаллоалкилов. Так, например, полученные соединения имеют весьма низкую растворимость в инертных растворителях и не реагируют с рядом веществ, с которыми другие магний- или литийалкилы активно взаимодействуют [10].

В случае реакции 1,2-дигалогенэтанов с магнием или цинком продуктом реакции является этилен [11—14].

Реакция 1,2-дигалогенэтанов с литием до сих пор не изучена. Вест и Рохов в своей работе [4] указывают лишь, что при реакции 1,2-дибромэтана с литием они не смогли выделить каких-либо продуктов реакции.

Нами было предпринято более детальное изучение как реакционной способности отдельных 1,2-дигалогенэтанов с литием, так и направления реакции.

### Экспериментальная часть

#### 1. Реакция 1,2-дибромэтана с литием.

##### А) Методика проведения реакции.

В 250-миллилитровую трехгорлую колбу ввели 150 мл сухого диэтилового эфира и 3,2 г металлического лития в виде мелких стружек. Затем колбу снабдили трубкой для ввода азота, капельной воронкой и обратным холодильником, через который проходил валик механической мешалки. Током азота вытеснили из прибора воздух и из капельной воронки прилили первую небольшую порцию 1,2-дибромэтана. Для ускорения начала реакции колбу подогрели на водяной бане и запустили механическую мешалку. Через 10—15 минут наблюдалось помутнение раствора и началось интенсивное кипение. После этого внешний обогрев колбы прекратили. Скорость реакции регулировалась скоростью приливания 1,2-дибромэтана. Весь 1,2-дибромэтан (18,8 г) ввели за 30—60 минут. После добавления всего 1,2-дибромэтана колбу снова нагревали на водяной бане в течение 30 минут. Затем прекратили перемешивание и нагревание и дали образовавшемуся темно-серому порошку осесть на дно колбы. Все операции проводились в атмосфере азота.

##### Б) Гидролиз твердого реакционного продукта.

От полученной, как указано в (А), реакционной смеси после оседания темно-серого продукта отделили прозрачный эфирный слой шифонированием под азотом. Осадок промывали четырьмя порциями сухого диэтилового эфира. С пятой порцией эфира осадок в виде суспензии был фильтрован через тонкий слой стеклянной ваты для отделения непрореагировавшего лития и перенесен в 50-миллилитровую колбу Вюрца. Колбу Вюрца закрыли пробкой, через которую проходили трубка для ввода азота и трубка капельной воронки. После этого эфир отгоняли под током азота. Колбу с сухим остатком погрузили в водяную баню с холодной водой. Отводную трубку колбы соединили резиновым шлангом с газовой пипеткой, наполненной водой. После этого через капельную воронку в колбу ввели по каплям дистиллированную воду и открыли краны газовой пипетки, ниж-

ний конец которой был погружен в воду. Выделяющийся газ собирали в газовую пипетку. Полученную газовую смесь из азота и выделившегося при гидролизе газа подвергли хроматографическому анализу.\*

Таким путем было установлено наличие этана в газовой смеси. При хроматографировании использовался газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором (длина колонны — 2 м, диаметр — 4 мм, твердый носитель ИНЗ-600, неподвижная жидкая фаза-сквалан 5% от веса носителя, газ-носитель-водород 20 мл/мин, температура —  $+18^{\circ}\text{C}$ ). Для идентификации этана в хроматограмме в качестве эталона использовался этан, полученный гидролизом этилмагнийбромида.

Выход 1,2-дилитийэтана, рассчитанный по объему выделившегося при гидролизе этана, колеблется в пределах 0,25—0,38 г или 6—9% от теоретически возможного.

В) Обработка твердого продукта реакции двуокисью углерода.

Полученную, как описано в (А), реакционную смесь фильтровали под азотом через тонкий слой стеклянной ваты для удаления избытка лития. После этого через суспензию пропускали ток сухой двуокиси углерода в течение нескольких часов. Никаких изменений или признаков реакции при этом не наблюдалось. После этого эфир из реакционной смеси отгоняли и сухой остаток обрабатывали водой. При этом наблюдалось выделение газа. В полученном растворе ничего, кроме бромида и гидроксида лития, не было найдено.

Г) Идентификация газообразного продукта реакции.

Реакция была проведена, как описано в (А), но со следующими изменениями:

- 1) механическое перемешивание не применялось;
- 2) верхний конец обратного холодильника закрыли пробкой, через которую проходила газоотводная трубка.

После вытеснения воздуха из прибора азотом, газоотводную трубку соединили при помощи резиновой трубки с абсорбером, в котором было 25 г брома.

Во время проведения реакции наблюдалось интенсивное поглощение газа в абсорбере, которое сопровождалось выделением теплоты. После окончания реакции содержимое адсорбера перенесли в делительную воронку и промыли, сначала раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , раствором  $\text{N}_2\text{CO}_3$ , затем водой, высушили при помощи  $\text{CaCl}_2$  и дистиллировали. Было получено 12,7 г чистого

---

\* Хроматографический анализ был произведен в лаборатории химической кинетики и катализа кафедры органической химии Тартуского государственного университета сотрудниками лаборатории ст. инженером А. Туулметсом и мл. научным сотрудником В. Пихлем, которым выражаю свою искреннюю благодарность.

1,2-дибромэтана (температура кипения 131—133° С) или 67,5% от введенного в реакцию с литием количества. Выход 1,2-дилитийэтана определяется, как указано в (Б).

## 2. Реакция 1,2-дихлорэтана с литием.

В 250-миллилитровую трехгорлую колбу ввели 150 мл сухого диэтилового эфира и 3,2 г мелких стружек лития. Затем колбу снабдили трубкой для ввода азота, обратным холодильником, через который проходил валик механической мешалки, и капельной воронкой. После вытеснения азотом воздуха из прибора в колбу через капельную воронку прилили 9,9 г 1,2-дихлорэтана. Затем колбу нагрели на водяной бане до кипения реакционной смеси и запустили механическую мешалку. Нагревание и перемешивание продолжали в течение 8,5 часов. После этого содержимое колбы охладили и оставили под азотом на ночь. На следующий день реакционную смесь фильтровали под азотом через тонкий слой стеклянной ваты для удаления непрореагировавшего лития. После оседания 1,2-дилитийэтана эфирный слой удалили шифонированием. Осадок промыли несколькими порциями сухого эфира и после этого переместили с небольшим количеством эфира в 50-миллилитровую колбу Вюрца. После отгонки эфира под током азота был определен выход 1,2-дилитийэтана, как описано в 1 (Б). Выход 1,2-дилитийэтана составлял 0,04 г, или 1% от теоретически возможного.

Отделенный шифонированием прозрачный эфирный слой был подвергнут фракционированной дистилляции, и из него было получено 6,9 г (или около 70%) непрореагировавшего 1,2-дихлорэтана.

### Обсуждение результатов

Было установлено, что 1,2-дигалогенэтаны реагируют с металлическим литием в среде диэтилового эфира. Попытки провести реакцию в среде бензола или петролейного эфира положительных результатов не давали.

В среде диэтилового эфира 1,2-дибромэтан и 1,2-дийодэтан бурно реагируют с металлическим литием, но в начале реакции наблюдается небольшой индукционный период. Реакция 1,2-дийодэтана с литием осложняется частичным распадом 1,2-дийодэтана с выделением йода. Реакция 1,2-дихлорэтана с литием в среде диэтилового эфира протекает весьма медленно.

При реакции 1,2-дибромэтана с литием наблюдалось образование двух продуктов реакции — газообразного и твердого, нерастворимого в диэтиловом эфире.

Газообразный продукт реакции поглощался в жидком бромес с образованием исходного 1,2-дибромэтана и, следовательно, представлял собой этилен.

Твердый продукт реакции представляет собой темно-серое аморфное вещество, которое при соприкосновении с воздухом воспламеняется, при нагревании в инертной атмосфере обугливается без плавления при температурах выше 200°С, бурно реагирует с водой с выделением газа и не взаимодействует с двуокисью углерода.

Вследствие нерастворимости в инертных растворителях и высокой химической активности, выделить этот продукт в чистом виде не удалось. Хроматографически было установлено, что выделяющийся при гидролизе этого вещества газ является этаном. Вторым продуктом гидролиза этого вещества является LiOH.

На основе этих данных можно сделать вывод о том, что образовавшийся твердый реакционный продукт является 1,2-дилитийэтаном. По объему выделившегося при гидролизе газа был определен приблизительный выход 1,2-дилитийэтана, который оказался в пределах 6—9% от теоретически возможного и заметно не зависел от скорости проведения реакции.

Небольшие количества 1,2-дилитийэтана образуются также при реакции 1,2-дихлорэтана с литием.

Полученные результаты показывают, что реакция 1,2-дибромэтана с литием в диэтиловом эфире в основном протекает в направлении внутримолекулярного отщепления бромида лития и выделения этилена, аналогично тому, как это происходит при реакции 1,2-дибромэтана с магнием или цинком. Наряду с этим происходит образование незначительных количеств 1,2-дилитийэтана.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hamonet, I. L., Bull. Soc. chim. France, 4, 7, 327, (1910).
2. Braun, I. V., Sobceki, W., Ber., 44, 1918 (1911).
3. Emschwiler, G., Comt. rend., 183, 665 (1926).
4. West, R., Rochow, E. G., J. Org. Chem., 18, 1739 (1953).
5. Bachta, E., Weidinger, H., Ann., 580, 109 (1953).
6. Ansell, M. F., Thomas, D. A., Bull. Soc. chim. France, 3302 (1957).
7. Colonge, J., David, R., Bull. Soc. chim. France, 1248 (1959).
8. Zelinsky, N. Gutt, J. Ber., 40, 3049 (1907).
9. Emschwiler, G., Comt. rend., 188, 1555 (1929).
10. Fidler, D. A., Jones, J. R., Clark, S. L., Stange, H. J. Am. chem. Soc., 77, 6634 (1955).
11. Tissier, L., Grignard, V., Comt. rend, 132, 835 (1901).
12. Ahrens, F. B., Stapler, A., Ber., 38, 1296, 3259 (1905).
13. Bishoff, C. A., Ber., 38, 2078 (1905).
14. Meisenheimer, J., Ber., 61, 720 (1928).

Поступила 10. X 1966.

# REACTIONS BETWEEN 1,2-DIHALOGENETHANE AND METALLIC LITHIUM

H. Kuus

## Summary

It has been found that the products of the reactions 1,2-dibromoethane and 1,2-dichloroethane with metallic lithium are ethylene and 1,2-dilithiumethane. Ethylene is the main product of this reaction, yields of 1,2-dilithiumethane were very small.

# 1,2-DIHALOGEENETAANIDE REAKTSIOONIST METALSE LIITIUMIGA

H. Kuus

## Resümee

Tehti kindlaks, et veevaba dietüüleetrikeskkonnas reageerivad metalse liitiumiga hästi 1,2-dibroometaan ja 1,2-dijoodetaan, 1,2-diklooretaan aga reageerib väga aeglaselt. Peamiseks reaktsiooni produktiks seejuures on etüleen, kuid 1,2-dibroometaani ja 1,2-diklooretaani reageerimisel liitiumiga tekib kõrvalproduktina ka vähesel hulgal 1,2-diliitiumetaani.

## О НЕКОТОРЫХ НАПРАВЛЕНИЯХ РАЗВИТИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ХИМИИ В ТАРТУСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ

У. Пальм, В. Паст

Кафедра неорганической химии

В течение полуторасталетнего существования кафедры химии Тартуского университета здесь были выполнены некоторые важные исследования обобщающего характера. В 50-х годах прошлого столетия были разработаны основы физиологии питания (К. Шмидт, Ф. Биддер), в 60—80-х годах К. Шмилтом проводилось обстоятельное химико-аналитическое изучение почвы и воды, а в конце прошлого и в начале этого столетия Г. Тамманом и учениками (А. Д. Богоявленский, Г. Ландезен и др.), была создана обобщающая теория фазовых превращений. В буржуазном университете изучались вопросы кинетики гетерогенных реакций (А. Парис) и диэлектрических свойств молекул (А. Парте, Л. Тиганик).

Начало научных исследований по химии в Тарту совпадает с открытием университета в 1802 г. Первый профессор химии Тартуского университета Ф. Арцт утонул летом 1803 г. в Эмайыги, фактически не успев поступить в должность. Он занимался гальваническими опытами уже в Таллине совместно с коллежским асессором Гофманом [1, 2]. В первой половине XIX столетия кафедра химии служила в основном потребностям медицины и фармации и в научной работе тартуских профессоров химии преобладали химико-фармацевтические проблемы прикладного характера. Основание в 1850 г. в составе физико-математического факультета самостоятельной кафедры химии создало более благоприятные условия для расширения и углубления химико-теоретических исследований. В течение почти столетия, с 1850-х годов до конца 30-х годов этого столетия, в научной деятельности тартуских химиков можно различать несколько самостоятельных направлений, среди которых некоторые оказывали немалое влияние на развитие химической науки в мире.

Первой крупной проблемой, разрешенной в химической лаборатории Тартуского университета и вызвавшей широкий интерес европейской научной общественности, было выяснение азотистого баланса в живом организме и создание основ физиологии питания химиком Карлом Шмидтом и профессором физиологии Ф. Биддером [3]. Физиологические исследования проф. К. Шмидта, отличающиеся оригинальным методическим подходом к проблеме и высокой точностью экспериментальных результатов, оказывали значительное влияние на формирование основ физиологической химии [4]. Деятельность К. Шмидта в области физиологии была неразрывно связана с возникновением известной тартуской школы физиологов (Г. Бунге, А. Шмидт, Н. И. Лунин, Н. М. Якубович, Ф. В. Овсянников и др.).

Начиная с конца 50-х годов, К. Шмидт и его ученики А. Шамарин, И. Лемберг, А. Купфер, А. Кульберг, Г. Бенрат и др. все больше увлекаются другим направлением — изучением природных материалов Прибалтики и России. Лаборатория проф. К. Шмидта стала известной как центр точнейших химических анализов глин, минералов, почвы, удобрений, воды и т. д. В 70—80-х годах К. Шмидт работал в Вольном экономическом обществе в тесном сотрудничестве с Д. И. Менделеевым и В. В. Докучаевым при исследовании русского чернозема. К. Шмидтом было проведено не только значительное количество анализов почвы, но и была предложена оригинальная гипотеза происхождения русского чернозема [5]. Очень высоко были оценены современниками и гидрохимические труды К. Шмидта, опубликованные в изданиях Петербургской Академии Наук в виде серии под названием «Hydrologische Untersuchungen». Интересно отметить в связи с разрешением проблем водоснабжения современного Тарту, что двухтомная монография проф. Шмидта «Die Wasserversorgung Dorpats» [6], содержащая огромное количество анализов воды города Тарту и его окрестностей, не потеряла своего научного значения и в наши дни.

Если рассмотренные выше направления имели еще прикладной характер и оставались несколько в стороне от центральных проблем теоретической химии, то после Карлсруэского съезда химиков в 1860 году, когда актуальнейшей задачей стала количественная интерпретация химических явлений, можно найти новые моменты и в научной деятельности тартуских химиков. Известно, что с трудами К. М. Гульдберга и П. Вааге, опубликованными впервые в 1864 году [7], началась интенсивная разработка положений закона действующих масс. В Тарту новал теория нашла убежденного сторонника в лице молодого химика И. И. Лемберга (1842—1902). И. И. Лемберг, окончивший в 1864 г. Тартуский университет с дипломом химика, работал с 1865 г. в течение 23 лет на кафедре химии, сначала лаборантом, затем приват-доцентом и с 1882 г. до своего назначения экстра-

ординарным профессором минералогии в 1888 г. доцентом химии. При истолковании результатов своих научных исследований, касающихся образования и превращения природных силикатов, И. Лемберг был на уровне новейших достижений теоретической химии [8]. К сожалению, оригинальные и глубокие труды И. Лемберга остались для химиков практически неизвестными, так как большинство из них было опубликовано в журнале «Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft in Berlin». Но влияние научных взглядов И. Лемберга на формирование молодых тартуских химиков было значительным [9]. Лекции и практические занятия доц. Лемберга имели физико-химический характер и были очень оценены студентами [10]. Интерес В. Оствальда, основателя знаменитой лейпцигской физико-химической школы, к физико-химическим исследованиям пробудил И. Лемберг, его идейным воспитанником является и Г. Тамман, крупный специалист по гетерогенному равновесию. Деятельностью И. Лемберга были созданы предпосылки для возникновения нового, физико-химического научного направления в Тарту. В конце 80-х годов это направление полностью заменило традиционную аналитическую тематику проф. К. Шмидта.

Тартуские работы В. Оствальда по проблемам химического сродства, опубликованные сериями под названиями «Volum-chemische und optisch-chemische Studien», «Volum-chemische Studien» и «Chemische Affinitätsbestimmungen», принесли новому направлению в Тарту первое признание [11] и В. Оствальду предложение профессуры в Риге, ставшей со смертью Ф. Вебера вакантной [12]. Уход В. Оствальда в 1881 г. в Рижский политехнический институт был, безусловно, крупной потерей для Тарту, но первые успехи В. Оствальда служили значительным стимулом для продолжения теоретических исследований по химии. Начатые в 80-х годах В. Оствальдом традиции были возобновлены и значительно расширены Г. Тамманом, работавшим в Тартуском университете с 1882 по 1903 г.

Центр тяжести научных интересов Г. Таммана в тартуский период его деятельности находился в области теории растворов и гетерогенных превращений и равновесия [11, 13]. За 10—15 лет работы был собран обширный материал по кинетике фазовых превращений и фазовому равновесию, обобщенный в виде уникальной в то время монографии «Kristallisieren und Schmelzen» (Leipzig, 1903). Химическая лаборатория Тартуского университета пользовалась общеевропейской известностью как один из руководящих центров изучения гетерогенного равновесия. К началу этого столетия в Тарту оформлялась школа физико-химиков, воспитанная проф. Тамманом. На кафедре химии работали Г. Ландезен и А. Д. Богдавленский, впоследствии профессора Тартуского университета, будущие профессора или доценты хи-

мин Р. Холлман, Н. В. Кultzашев, И. Нарбут, Ф. Дрейер, В. А. Бородовский и др. Лаборатория имела тесные научные связи как с русской, так и западной научной общественностью.

Но осенью 1902 г. кафедра химии в Тарту стояла в некотором смысле перед такой же проблемой, что, 20 лет назад при уходе В. Оствальда в Ригу, проф. Тамман принял приглашение в Геттинген на кафедру неорганической химии. На этот раз положение было гораздо труднее и последствия гораздо более серьезные, ведь молодой научный коллектив остался без главы. Создавшееся положение значительно осложнялось еще тем, что Г. Тамман взял с собой наиболее ценную научную аппаратуру, в результате чего скудные до этого времени материальные условия кафедры заметно ухудшились. Так, последователь Г. Таммана на кафедре Л. В. Писаржевский, впоследствии академик Академии Наук СССР, неоднократно должен был время от времени длительно пребывать в Одессе, поскольку скромное оборудование Тартуской кафедры химии не давало возможности продолжать его научные исследования [14]. Все это привело к сокращению объема и к уменьшению интенсивности научной работы в Тарту.

Несмотря на значительные сдвиги на кафедре химии, основанное Г. Тамманом направление существовало вплоть до эвакуации университета в 1917 г. в Воронеж. Действительным руководителем проводимых по фазовым превращениям работ стал ученик и сотрудник Г. Таммана А. Д. Богоявленский, но профессию занял в революционные 1904—08 годы А. В. Писаржевский, избранный 22-го сентября 1904 года экстраординарным профессором. Ввиду болезни Л. В. Писаржевский прибыл в Тарту лишь в октябре и 17-го ноября он прочитал свою вступительную лекцию «Очерк энергетической натурфилософии Оствальда» [14]. Л. В. Писаржевский не включился в таммановскую научную тематику кафедры, он занимался в Тарту изучением влияния природы растворителя на константу равновесия реакции в растворах, опубликовав 5 работ. Л. В. Писаржевский не основал на кафедре собственного научного направления и влияние крупного ученого на развитие химии в Тарту осталось малоощутимым. Может быть, определенную роль играло здесь плохое состояние здоровья, он часто болел и всячески старался избежать сурового климата Эстонии, пребывая время от времени длительное время в Одессе. 18-го января 1908 г. Л. В. Писаржевский был избран экстраординарным профессором Киевского политехнического института и тем самым прервались его прямые научные связи с Тартуским университетом.

А. Д. Богоявленский (1868—1940) стал профессором в 1907 г. и после ухода Л. В. Писаржевского он занял кафедру химии. Научная деятельность А. Д. Богоявленского, начатая многообещающе под руководством Г. Таммана в конце 90-х годов, про-

должалась в Тартуском университете более двух десятилетий. Его научная продуктивность была не очень высокой, но труды проф. Богоявленского по электропроводности растворов и по скорости кристаллизации пользовались широкой известностью. При изучении электропроводности растворов в условиях повышенного давления им определена зависимость влияния давления от значения степени электролитической диссоциации, от объемного эффекта диссоциации, от концентрации и валентного типа растворенного вещества [15]. Результаты А. Д. Богоявленского были впоследствии обобщены Г. Тамманом при создании общей теории внутреннего давления растворов [16].

Другой цикл исследований А. Д. Богоявленского посвящен изучению скорости кристаллизации и зависимости температуры кристаллизации от состава системы и от глубины переохлаждения рассматриваемой смеси. А. Д. Богоявленский со своими сотрудниками Р. Боголюбовым, В. А. Бородовским, Н. И. Виноградовым и др. одним из первых подробно изучил кристаллизацию и структуру т. н. жидких кристаллов, являющихся производными п-азофенетола, п-азоксибенетола и др. органических соединений с длинными молекулами. Помимо названных трудов, у А. Д. Богоявленского имеются некоторые работы, касающиеся различных вопросов. Им изучено действие металлов на фотопластинки, возможности очистки сырого спирта, процесс образования сложных эфиров, температурная зависимость теплоемкости твердых кристаллов и т. д.

После эвакуации Тартуского университета в Воронеж проф. Богоявленский в Тарту не вернулся и стал первым руководителем кафедры органической химии во вновь созданном Воронежском университете. В этой должности А. Д. Богоявленский работал до 1936 г., он умер накануне войны в 1940 г. в Воронеже.

Одновременно с А. Д. Богоявленским на кафедре химии работал Г. Ландезен, профессор с 1909 года, проводивший со студентами занятия по неорганической, аналитической и физической химии. Георгий Ландезен (1867—1935) окончил химическое отделение Тартуского университета в 1891 г., был учеником К. Шмидта и Г. Таммана. Работу при университете начал лаборантом химии. Научную деятельность молодого химика направлял в это время Г. Тамман. В 1892 г. Г. Ландезен защитил кандидатскую работу о влиянии температуры на каталитическое разложение метилацетата под действием кислот. Значительного успеха достиг в дальнейшем при исследовании теплового расширения воды и водных растворов [21]. Заслуга Г. Ландезена состоит в том, что он провел прецизионное определение коэффициента теплового расширения воды и 40 водных растворов в относительно мало изученной области температур от 30°С до 80°С. Параметры, измеренные Г. Ландезеном с помощью дилатометрического метода, оказались весьма точными, и они вошли

в справочники физико-химических величин. С другой стороны, данные о тепловом расширении воды и растворов дали возможность вычислить прирост внутреннего давления раствора по сравнению с чистым растворителем. Последняя величина лежала в основе физико-химической теории растворов, развитой Г. Тамманом [16, 22].

Работа Г. Ландезена об исследовании теплового расширения и определении прироста внутреннего давления водных растворов была представлена в 1906 г. физико-математическому факультету Петербургского университета на соискание степени магистра химии и получила высокую оценку со стороны официального оппонента работы Д. П. Коновалова и других физико-химиков.

А. Д. Богоявленский и Г. Ландезен сумели привлечь к научной тематике кафедры немало учеников и последователей. В области химической термодинамики успешно начали работать приват-доценты В. А. Бородовский, Р. Ф. Холлман и Н. В. Культашев, сверхштатные ассистенты И. Нарбут и Р. Замень, лаборант Н. И. Виноградов и др. Из них у В. А. Бородовского, Р. Ф. Холлмана и Р. Замена были тесные связи с Г. Тамманом. В 1908 г. Р. Замен защитил в Геттингене свою докторскую диссертацию «О сплавах меди с кобальтом, железом, марганцем и магнием» [17], выполненную под руководством Г. Таммана. Интересно отметить, что в 1913 году в Тарту защитил свою докторскую диссертацию «О влиянии заместителей на некоторые реакции бензола и его замещенных производных» известный советский химик Б. Н. Меншуткин [18].

Физико-химическими исследованиями занимались талантливые ученики проф. Таммана Р. Ф. Холлман и В. А. Бородовский. Р. Ф. Холлман, изучавший химию в Тартуском университете с 1896 по 1901 г., стал после окончания университета нештатным ассистентом при химической лаборатории. В период 1902—1906 г. он неоднократно пребывал длительное время за границей, работая в Амстердаме, в Геттингене и в других лабораториях. В 1909 г. он стал помощником директора химической лаборатории, а в 1912 г. Р. Ф. Холлман был избран исполняющим обязанности профессора при Николаевском университете. Впоследствии Р. Ф. Холлман стал работать профессором в Саратове [19].

Научные исследования Р. Ф. Холлмана, начатые под руководством проф. Таммана, относятся к области химической термодинамики. Он изучил поведение двойных солей и кристаллогидратов, пределы их устойчивости и превращения. В кругах специалистов Р. Ф. Холлман стал известен рядом глубоких исследований по свойствам равновесных конденсированных систем, особенно своими монографиями «Об образовании и расщеплении смешанных кристаллогидратов изоморфных веществ с точки зрения правила фаз Гиббса» (Тарту, 1907) и «К термо-



Профессор химии и фармации К. Гэбель (1794—1851).





Профессор Г. Тамман (в первом ряду третий справа), Г. Ландезен (третий слева) и А. Д. Богдавленский (первый справа) с группой студентов-химиков.

динамике насыщенных растворов» (Саратов, 1917). Последняя монография не потеряла значения до самого последнего времени и является полезным пособием и в наши дни.

В. А. Бородовский родился в 1878 г. в Смоленске в семье священника, учился с 1892 по 1898 г. в Смоленской духовной семинарии и поступил в том же 1898 г. в Тартуский университет, окончив в 1903 г. химическое отделение со степенью кандидата химии. По рекомендации Г. Таммана В. А. Бородовский был оставлен на два года в профессоруре, но ввиду тяжелой и длительной болезни только с января 1907 г. он мог поступить на должность лаборанта при химической лаборатории. За работу «Синтез сернистых соединений мышьяка, их кривые плавления и превращения» ему присвоили право на чтение лекций и по рекомендации Л. В. Писаржевского В. А. Бородовский стал в середине 1907 г. приват-доцентом. Вышеуказанная тема была предложена В. А. Бородовскому проф. Тимманом и для ее успешного решения он работал в 1905 г. в течение 5 месяцев в Геттингене. В Геттингене он обратил особое внимание на электрохимические методы изучения и усовершенствовал свои знания в области электрохимии в лаборатории В. Нернста.

12 окт. 1907 г. В. А. Бородовский читал в Тартуском университете свою вступительную лекцию «Превращение элементов», которая стала в определенном смысле решающей в его дальнейшей научной деятельности. Дело в том, что в 1903 г. он был командирован университетом за границу сроком на два года, чтобы работать в лабораториях Резефорда, Рамзея и Шгарка над проблемами радиоактивности элементов. Наиболее плодотворной оказалась работа В. А. Бородовского в лаборатории Дж. Томсона, где он выполнил важные исследования по поглощению  $\beta$ -лучей. После возвращения в Тарту В. А. Бородовский защитил в 1911 г. при Московском университете диссертацию «Поглощение  $\beta$ -лучей», а в 1912 г. ему как одному из наиболее опытных специалистов в России предложили читать спецкурс «Радиоактивные вещества» в Перетбургском университете. В 1913 г. он перешел на работу в Палату мер и весов в Петербурге [20]. В. А. Бородовский умер в 1914 г.

Представителем теоретической химии в Тарту был Иоханнес Нарбут, который родился в Таллине в 1879 г. Окончил химическое отделение Тартуского университета в 1904 г. со званием кандидата химии. С 1905 г. по 1907 г. был командирован в Германию с целью повышения квалификации в области физической химии и физико-химических методов анализа. Особое влияние на его дальнейшую работу оказало пребывание в известной во всем мире физико-химической лаборатории Нернста в Берлине, которую он и впоследствии неоднократно посещал. В 1908 г. И. Нарбут стал ассистентом химической лаборатории Тартуского университета.

Научную деятельность И. Нарбут начал под руководством А. Д. Богоявленского, их совместная работа о методе получения сложных эфиров была опубликована в 1905 г. [23]. Но вскоре И. Нарбут переключился на физико-химическую тематику, связанную с исследованием термодинамических характеристик галогеновых производных бензола и нитробензола. Экспериментальному определению и термодинамическому расчету температур и теплот фазовых превращений, теплоемкостей, кривых давления пара, коэффициентов преломления производных бензола он посвятил целый ряд работ, опубликованных в известных физико-химических журналах в 1905—1919 гг. [24]. Особо следует отметить его магистерскую работу «Теплоемкости и теплоты плавления ряда дигалоидозамещенных бензола» (1916), что представляет собой обширное термохимическое исследование равновесных и неравновесных фазовых переходов с уклоном на теоретическое истолкование полученных закономерностей в свете новейших достижений химической термодинамики (тепловая теорема Нернста, квантовая теория теплоемкостей Эйнштейна и др.) [25].

И. Нарбут был избран в 1916 г. доцентом Тартуского университета, а в 1917 г. профессором Варшавского политехникума по физической химии. Во время немецкой оккупации работал профессором в Нижнем Новгороде (куда эвакуировался Варшавский политехникум), а в конце 1918 г. возвратился в Тарту. В 1919—1924 гг. И. Нарбут был профессором физической химии Тартуского университета.

Во время I мировой войны материальное положение Тартуского университета ухудшилось, а в 1917 г. значительная часть имущества и персонала университета была эвакуирована в Воронеж. В 1918 г. деятельность университета в Тарту возобновилась, но работу при буржуазном университете продолжали из прежних преподавателей лишь Г. Ландезен и И. Нарбут. Г. Ландезен стал первым профессором химии в буржуазной Эстонии, но в интенсивную исследовательскую работу по физической химии он больше не включился.

Г. Ландезен работал при Тартуском университете всего 43 года. С 1917 по 1932 г. он был ординарным профессором аналитической и неорганической химии. Почти все эстонские химики старого поколения слушали его увлекательные лекции и работали под его требовательным руководством. Интенсивная педагогическая и организаторская деятельность Г. Ландезена не оставляла времени для научной работы. Во второй половине жизни Г. Ландезен опубликовал небольшое число оригинальных исследований в области аналитической и неорганической химии [26].

В первые годы существования буржуазного университета большинство теоретических дисциплин читались И. Нарбутом.

Он продолжал исследования в области термодинамики фазовых превращений, в частности, произвел вычисление ряда термодинамических параметров процессов плавления, парообразования и превращения модификации по эмпирическим закономерностям [27]. Работами И. Нарбута, по существу, закончилась в Тартуском университете разработка вопросов химической термодинамики, начатая в 80-х годах прошлого столетия Г. Тамманом.

Во время научных командировок в Советский Союз, Германию и другие страны И. Нарбут пытался создать с учеными других центров сотрудничество, способствующее решению научных проблем. Но реализация научных замыслов оказалась невозможной из-за отсутствия минимальных материальных возможностей в Тарту для исследовательской работы. При этих обстоятельствах И. Нарбут не вернулся в Тарту после окончания очередной командировки в Германию в 1924 г. Имеются сведения, что он впоследствии успешно занимался вопросами научной фотографии и фотохимии в Физико-химическом институте в Гиссене, а с 1931 года в Физическом институте в Одессе.

В конце 20-х и в начале 30-х годов наметилось оживление исследовательской работы в Тартуском университете по некоторым актуальным разделам физической химии. Талантливым организатором этой работы был первый эстонский физико-химик проф. А. Парис, который не только сам активно участвовал в научных исследованиях, но и уделял большое внимание воспитанию молодых научных кадров.

После окончания Тартуского университета в 1915 г. А. Парис работал в течение 5 лет на большом химическом заводе в Москве. Свою докторскую диссертацию защитил в 1924 г. Был заведующим кафедрой физической химии, а впоследствии (после ухода Г. Ландезена на пенсию) заведующим самой большой кафедрой на химическом отделении — кафедрой неорганической и аналитической химии.

Физико-химические исследования проф. А. Париса и его учеников А. Партса, Л. Тиганика стояли на должном экспериментальном уровне; они посвящались актуальным проблемам теоретической химии и стали хорошо известными в других исследовательских центрах мира. Научная работа по физической химии протекала в двух основных направлениях.

Кинетика реакций в водных растворах исследовалась в работах А. Париса, А. Партса и других. Кандидатская и докторская работы А. Париса были посвящены изучению гидратации органических веществ (пинена, терпенов) при действии минеральных кислот. Затем он исследовал химизм медленного гидролиза комплексных соединений рутения [29]. При исследовании гидролитических реакций малорастворимых в воде веществ А. Парис соприкасался с проблемами реакций в гетерогенных системах. Позднее он детально изучил кинетику гидролиза тер-

пенов на границе фаз и показал, что реакция имеет нулевой порядок. В кинетическом уравнении реакции он учитывал уравнение изотермы адсорбции и вычислял константу скорости [28, 30]. А. Партс проводил обстоятельное изучение влияния нейтральных солей на кинетику ионных реакций и на основе обширного экспериментального материала показал, что известная теория Бренштеда не в состоянии полностью описать кинетику этих реакций [31].

В 1925—1926 г. А. Парис работал в Берлине у Фрейдлиха. При исследовании некоторых явлений, характерных коллоидным системам, он обратил особое внимание на электрические свойства коллоидных частиц. Вероятно, это обстоятельство, а также научные контакты с известными учеными Дебаем, Поляни, Эйкенем и др. вызывали в дальнейшем у эстонских физико-химиков интерес к электрическим свойствам органических молекул. Значительная часть экспериментальных и теоретических работ А. Партса и Л. Тиганика была посвящена дипольным моментам и структуре органических соединений [32, 33]. Ведущие специалисты мира считали экспериментальное определение дипольных моментов 133 углеводородов и их галогенозамещенных, проведенное в Тартуском университете, заслуживающим внимания. В ряде теоретических работ исследовались вопросы взаимного влияния дипольных молекул, расчета дипольных моментов, расчета теплоемкостей углеводородов и др. [34, 35].

Вопросы строения вещества, в частности кристаллическая структура и свойства бинарных сплавов металлов, рассматривались в исследованиях профессора кафедры теоретической физики Тартуского университета Х. Перлица [36].

Физико-химические исследования эстонских ученых в первой половине XX века не сыграли такой роли в развитии физической химии, как работы Г. Таммана и его сотрудников в Тарту. Но все же полученные результаты составили значительную часть всех научных достижений химиков нашего университета за рассматриваемый период.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Биографический словарь профессоров и преподавателей имп. Юрьевского, бывшего Дерптского университета, за 100 лет его существования (1802—1902), т. 1—2. Под ред. Г. В. Левицкого, Юрьев, 1902.
2. Grindel, D. H., *Russisches Jahrbuch der Pharmacie*, Bd. I, Riga, 1803.
3. Bidder, F., Schmidt, C., *Die Verdauungssäfte und der Stoffwechsel*. Mitau u. Leipzig, 1852.
4. Мартинсон Э. Э., Исторические связи Тартуского (б. Юрьевского) университета с русской наукой. Таллин. 1951.
5. Шмидт К., Физико-химическое исследование почвы и подпочвы черноземной полосы Европейской России. Вып. 1, Ст. Петербург, 1879, стр. 7.
6. Schmidt, C., *Die Wasserversorgung Dorpats I—II*. Dorpat, 1863—1876.

7. Haraldsen, H., C. M. Guldberg and P. Waage. В сб.: The Law of Mass Action. A Centenary Volume 1864—1964. Oslo, 1964, p. 19.
8. Loewinson-Lessing, F., Centralblatt f. Min., Geol. and Paleont., 1903, S. 241.
9. Walden, P., Wilhelm Ostwald. Leipzig, 1904.
10. Тамман Г., Очерк развития химической лаборатории Дерптско-Юрьевского университета. В кн.: Ломоносовский сборник. М., 1901, стр. 43.
11. Пальм У., Уч. зап. Гартуского ун-та, вып. 193, 182, (1966).
12. Страдынь Я., Уч. зап. Латвийского ун-та, 22, хим. фак. VI, 307. (1958).
13. Biltz, W., Z. anorg. und allgem. Chem., 198, 1, (1931).
14. Центр. гос. историч. архив Эст. ССР, Ф. 402, оп. 3, ед. хр. 1325.
15. Vogojavlenski, A., Тамманн, G., Z. phys. Chemie, 27, 457 (1898).
16. Тамманн, G., Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen, Hamburg, Leipzig, 1907.
17. Sahmen, R., Z. anorg. Chem., 57, 1, (1908).
18. Отчет о состоянии и деятельности императорского Юрьевского университета за 1913 г. Сост. Д. М. Лавров. Юрьев, 1913.
19. Центр гос. историч. архив Эст. ССР, ф. 402, оп. 3, ед. хр. 484.
20. Центр гос. историч. архив Эст. ССР, ф. 402, оп. 3, ед. хр. 170.
21. Ландезен Г., Труды Общества естествоисп. Юрьевского унив., 11 (1902); 14 (1904).
22. Кипнис А. Я., «Развитие химической термодинамики в России», Изд. Наука, Москва—Ленинград, 1964, стр. 180—181.
23. Narbutt, J., Vogojavlenski, A., Berichte, 38, 3844 (1905).
24. Narbutt, J., Z. phys. Ch. 53, 697 (1905); Z. Elektrochem., 24, 339, 342 (1918); Z. Elektrochem. 25, 51, 57 (1919); 26, 203 (1920). Berichte, 52, 1028 (1919).
25. Нарбут И., Труды Общества естествоисп. Юрьевского унив., 23 (1916).
26. Landesen, G., Z. anorg. u. allg. Chem., 131, 101 (1923); 154, 429 (1926); 193, 277 (1930); 216, 113 (1933).
27. Narbutt, J., Phys. Ztschr., 21, 341 (1920); 22, 52 (1921); 26, 470 (1925); Z. Elektrochem., 31, 511 (1925); Z. phys. u. chem. Unterr. 39, 151 (1925); Acta et Comment. Univ. Tartuensis A III, No 1 (1922).
28. Paris, A., Acta et Comment. Univ. Tartuensis, A XVI, No 1 (1930).
29. Paris, A., Koll-Ztschr. 40, 16 (1926).
30. Paris, A., Eesti Keemikute Selti album, Tallinn, 1929, lk. 23.
31. Paris, A., Acta et Comment Univ. Tartuensis, A XVIII, No 2 (1930).
32. Parts, A., Z. phys. Ch., B 4, 227 (1929); B 7, 327 (1930); B 10, 264 (1930); B 12, 312, 323 (1931).
33. Tiganik, L., Z. phys. Ch., B 13, 425 (1931); B 14, 135 (1931).
34. Parts, A., Tudeberg, A., Anales de la Soc. Esp. Fis. Quimica, 31, 319 (1933); Parts, A., Keemia Teated 1, 38 (1932); 2, 27 (1934); 2, 184 (1937).
35. Tiganik, L., Keemia Teated, 1, 114 (1933); 2, 88 (1935); 2, 176 (1937).
36. Perlitz, H., Acta et Comment. Univ. Tartuensis, A XIII, No 3 (1928); A XXII, No 4 (1932); A XXIV, No 2 (1933); Keemia Teated, 2, 11 (1934).

Поступила 21. I 1967.

# SOME TENDENCIES OF THE DEVELOPMENT OF THEORETICAL CHEMISTRY IN TARTU UNIVERSITY

U. Palm, V. Past

## Summary

The main achievements of Tartu University scientists in the field of chemistry are reviewed. The essential role of the research works of C. Schmidt for the development of physiology and analytical chemistry as well of G. Tammann and of his disciples in physical chemistry is pointed out.

# TEOREETILISE KEEMIA ARENGU MÕNINGATEST SUUNDADEST TARTU ÜLIKOOLIS

U. Palm, V. Past

## Resümee

Artiklis antakse ülevaade Tartu ülikooli teadlaste peamistest saavutustest keemia alal. Rõhutatakse, et kõige olulisemat mõju on avaldanud C. Schmidti tööd füsioloogia ja analüütilise keemia ning G. Tammanni ja tema õpilaste uurimused füüsikalise keemia arengule.

## SISUKORD — ОГЛАВЛЕНИЕ

V. Loodmaa, V. Past. Об электрохимическом поведении серебра, поляризованного при высоких отрицательных потенциалах . . . . .	3
V. Loodmaa, V. Past. On the Electrochemical Behaviour of Silver After Polarization at High Negative Potentials. <i>Summary</i> . . . . .	13
V. Loodmaa, V. Past. Kõrgetel negatiivsetel potentsiaalidel polariseeritud hõbeda elektrokeemilisest käitumisest. <i>Resümees</i> . . . . .	14
V. Loodmaa, Э. Мукс, В. Паст. Исследование спада водородного перенапряжения на серебре после выключения поляризующего тока	15
V. Loodmaa, E. Muxs, V. Past. Investigation of Hydrogen Overvoltage Decay on Silver After Switching Off of Polarizing Current. <i>Summary</i> . . . . .	28
V. Loodmaa, E. Muxs, V. Past. Polariseeriva voolu väljalülitamisele järgneva vesiniku ülepinge languse uurimine hõbedal. <i>Resümees</i> . . . . .	29
V. Past, Ю. Тамм, Т. Тенно. О применении метода двойного заряжения при определении адсорбции водорода на никеле . . . . .	30
V. Past, J. Tamm, T. Tenno. On the Use of the Double Charging Method in Determining the Hydrogen Adsorption on Nickel. <i>Summary</i> . . . . .	36
V. Past, J. Tamm, T. Tenno. Kaksiklaadimismeetodi rakendamisel vesiniku adsorptsiooni määramisel niklil. <i>Resümees</i> . . . . .	36
V. Past, Ю. Тамм, С. Тунгел. О роли способа подготовки поверхности никеля при выделении водорода в щелочном растворе . . . . .	37
V. Past, J. Tamm, S. Tungel. Influence of the Surface Preparing Method of Nickel Upon Hydrogen Evolution in Alkaline Solutions. <i>Summary</i> . . . . .	45
V. Past, J. Tamm, S. Tungel. Nikli pinna ettevalmistuse mõjust vesiniku eraldumisele leeliseses lahuses. <i>Resümees</i> . . . . .	45
Ю. Кукк, В. Паст. О состоянии поверхности олова в процессе катодного выделения водорода . . . . .	46
J. Kuk, V. Past. On the State of the Surface of Tin in the Cathodic Hydrogen Evolution Process. <i>Summary</i> . . . . .	54
J. Kuk, V. Past. Tina pinna olekust vesiniku katoodse eraldumise protsessis. <i>Resümees</i> . . . . .	55
A. Alumaa, A. Koorig, В. Паст. Определение емкости железного катода по измерению кривых спада потенциала . . . . .	56
A. Alumaa, A. Koorig, V. Past. Determination of Capacity of Iron Electrode From the Measurements of Potential Decay Curves. <i>Summary</i> . . . . .	61
A. Alumaa, A. Koorig, V. Past. Raudkatoodi mahtuvuse määramine potentsiaali languse kõverate mõtimestest. <i>Resümees</i> . . . . .	62
У. Пальм, В. Паст, Р. Пуллеритс. К изучению строения двойного слоя на твердом висмуте . . . . .	63

U. Palm, V. Past, R. Pullerits. On the Study of the Structure of Electrical Double Layer on Bismuth. <i>Summary</i> . . . . .	69
U. Palm, V. Past, R. Pullerits. Elektrilise kaksikkihi uurimisest tahkel vismutil. <i>Resüme</i> . . . . .	69
М. Мяги, У. Пальм, М. Пloom. Состояние поверхности меди в процессе катодного выделения водорода в щелочных растворах . . . . .	70
M. Mägi, U. Palm, M. Ploom. The State of Surface of Copper in Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Solutions. <i>Summary</i> . . . . .	77
M. Mägi, U. Palm, M. Ploom. Vase pinna olek leelisestes lahustes vesiniku katoode eraldumise protsessis. <i>Resüme</i> . . . . .	77
У. Пальм, Э. Пээтс, В. Рээбен. Установка для автоматического снятия полупологарифмических поляризационных кривых $\varphi - \lg i$ . . . . .	78
U. Palm, E. Peets, V. Reeben. Device for Automatic Recording of $\varphi - \lg i$ Curves. <i>Summary</i> . . . . .	87
U. Palm, E. Peets, V. Reeben. Poollogaritmiliste polarisatsioonikõverate automaatne registraator teljestikus $\varphi - \lg i$ . <i>Resüme</i> . . . . .	87
Г. Грюнер, У. Пальм. Экспериментальное исследование кристаллизационного твердения цементного камня автоклавного силикатного бетона . . . . .	88
G. Grüner, U. Palm. Experimental Study of the Crystallisation Hardening of the System $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ in Autoclaving. <i>Summary</i> . . . . .	96
G. Grüner, U. Palm. Autoklaavse silikaatbetooni kristallisatsioonilise kõvastumise eksperimentaalne uurimine. <i>Resüme</i> . . . . .	96
Г. Грюнер, У. Пальм. Исследование электропроводности растворов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{SiO}_2$ при повышенных температурах . . . . .	97
G. Grüner, U. Palm. Study of Electrolytic Conductance of Solutions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{SiO}_2$ at High Temperatures. <i>Summary</i> . . . . .	103
G. Grüner, U. Palm. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ja $\text{SiO}_2$ -lahuste elektrijuhtivuse uurimine kõrgetel temperatuuridel. <i>Resüme</i> . . . . .	104
К. Пуннинг. О катодном поведении кремниевого электрода p-типа в кислом и щелочном растворах . . . . .	105
K. Punning. On the Cathodic Behaviour of p-type Silicon in Acidic and Alkaline Solutions. <i>Summary</i> . . . . .	114
K. Punning. p-Si katoodsest käitumisest happe ja leelise lahuses. <i>Resüme</i> . . . . .	114
Х. Лаанпере, Л. Суйт. О коэффициенте селективности ионного обмена . . . . .	116
H. Laanpere, L. Suit. Über den Selektivitätskoeffizient beim Ionenaustausch. <i>Zusammenfassung</i> . . . . .	126
H. Laanpere, L. Suit. Ioonivahetuse selektiivsuse koefitsiendist. <i>Resüme</i> . . . . .	126
Х. Лаанпере. Особенности тартратных растворов при регенерации катионита КУ-2 . . . . .	127
H. Laanpere. Einige Besonderheiten der Natriumtartratlösungen bei der Regenerierung des Kationits KU-2. <i>Zusammenfassung</i> . . . . .	130
H. Laanpere. Naatriumtartraadi lahuste iseärasused kationiidi KU-2 regenererimisel. <i>Resüme</i> . . . . .	130
Х. Вахеметс, Ф. Шемякин, Л. Суйт. О возможности применения системы n-бутанол- $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ для регенерации катионита КУ-2 . . . . .	131
H. Vahemets, F. Shemyakin, L. Suit. On the Possibility of Using the System of n-butanol-HCl-water for the Regeneration of the Cation Exchange Resin KU-2. <i>Summary</i> . . . . .	140
H. Vahemets, F. Semjakin, L. Suit. Süsteemi n-butanool-HCl-vee rakendatavusest kationiidi KU-2 regenererimisel. <i>Resüme</i> . . . . .	140

Х. Вахеметс, Л. Суйт, Ф. Шемякин. Влияние комплексообразования на глубину регенерации сильнокислотного катионита . . . . .	142
H. Vahemets, L. Suit, F. Shemyakin. Effect of Complex Formation on the Depth of the Regeneration of a Strong Acid Cation Exchange Resin. <i>Summary</i> . . . . .	153
H. Vahemets, L. Suit, F. Semjakin. Kompleksimoodustumise mõjust tugevahappelise kationiidi regenereerimise sügavusele. <i>Resümee</i> . . . . .	154
Т. Илометс, В. Пяллин. О синтезе трифенилфосфина . . . . .	155
T. Ilomets, V. Pällin. On the Synthesis of Triphenylphosphine. <i>Summary</i> . . . . .	157
T. Ilomets, V. Pällin. Trifenüülfosfiini sünteesist. <i>Resümee</i> . . . . .	157
И. Калья, А. Туулметс. Модифицирование носителей для газожидкостной хроматографии. I. Покрытие эпоксидной смолой . . . . .	158
I. Kalja, A. Tuulmets. Deactivation of Gas-chromatographic Supports. I. Coating with Epoxyd Resin. <i>Summary</i> . . . . .	162
I. Kalja, A. Tuulmets. Gaasikromatograafiliste kandjate modifitseerimine. I. Katmine epoksiidvaiguga. <i>Resümee</i> . . . . .	162
И. Калья, А. Туулметс. Модифицирование носителей для газожидкостной хроматографии. II. Обработка диметилдихлорсиланом . . . . .	163
I. Kalja, A. Tuulmets. Deactivation of Gas-chromatographic Supports. II. Treatment with Dimethyldichlorosilane. <i>Summary</i> . . . . .	166
I. Kalja, A. Tuulmets. Gaasikromatograafiliste kandjate modifitseerimine. II. Töötlemine dimetüüldikloorsilaaniga. <i>Resümee</i> . . . . .	167
М.-Л. Аллсалу, И. Кильк, М. Керикмяе. Люминесцентное определение $10^{-11}$ — $10^{-6}$ г марганца . . . . .	168
M.-L. Allsalu, I. Kilk, M. Kerikmäe. Determination of Small Amounts of Manganese ( $10^{-11}$ — $10^{-6}$ g) by the Luminescent Method. <i>Summary</i> . . . . .	173
M.-L. Allsalu, I. Kilk, M. Kerikmäe. $10^{-11}$ — $10^{-6}$ g mangaani määramine luminescentsmeetodil. <i>Resümee</i> . . . . .	173
Т. Лепику, М.-Л. Аллсалу, Х. Энгель. Экстракция оксихинолинов из растворов с высоким содержанием нитрата кальция и сульфата аммония . . . . .	174
T. Lepiku, M.-L. Allsalu, H. Engel. Extraction of Oxinates from High Concentration Solutions of Calcium Nitrate and Ammonium Sulphate. <i>Summary</i> . . . . .	177
T. Lepiku, M.-L. Allsalu, H. Engel. Oksikinolaatide ekstraktsioon suure kontsentratsiooniga kaltsiumnitraadi ja ammooniumsulfaadi lahusest. <i>Resümee</i> . . . . .	178
Э. Педак, М. Кантер, М.-Л. Аллсалу, А. Когер. О возможностях получения сульфида кальция с низким содержанием побочных продуктов . . . . .	179
E. Pedak, M. Kanter, M.-L. Allsalu, A. Koger. On the Study of the Synthesis of Calcium Sulphide Containing Small Quantities of By-Products. <i>Summary</i> . . . . .	191
E. Pedak, M. Kanter, M.-L. Allsalu, A. Koger. Väheste kõrvalproduktide sisaldusega kaltsiumsulfiidi sünteesi võimalustest. <i>Resümee</i> . . . . .	191
Э. Педак, М.-Л. Аллсалу, М. Кантер, И. Юриадо. Определение фазового состава сульфида кальция с низким содержанием побочных продуктов . . . . .	192
E. Pedak, M.-L. Allsalu, M. Kanter, I. Juriado. Determination of Phase Composition of Calcium Sulphide Containing Small Quantities of By-Products. <i>Summary</i> . . . . .	197

E. Pedak, M.-L. Allsalu, M. Kanter, I. Jüriado. Vanese koivaproduktide sisaldusega kaltsiumsulfiidi faasilise koostise määramine. <i>Resüme</i>	198
M. Лаанмаа, М.-Л. Аллсалу, Х. Кокк. Определение субмикrogramмных количеств железа в сульфиде кальция и исходных продуктах его синтеза	199
M. Laanmaa, M.-L. Allsalu, H. Kokk. Die Bestimmung von Spuren des Eisens im Kalziumsulfid und in Ausgangsmaterialien für Seine Synthese. <i>Zusammenfassung</i>	205
M. Laanmaa, M.-L. Allsalu, H. Kokk. Raua submikrohulkade määramine kaltsiumsulfiidis ja tema sünteesi lähtematerjalides. <i>Resüme</i>	206
M. Орав, Х. Кокк. Определение микроколичеств железа в сульфиде кальция высокой степени чистоты объемно-каталитическим методом	207
M. Orav, H. Kokk. Microdetermination of Iron in Highly Pure Calcium Sulphide by Volumetric Catalytic Method. <i>Summary</i>	213
M. Orav, H. Kokk. Raua mikrohulkade määramine kõrge puhtuseastmega kaltsiumsulfiidis maht-katalüütilisel meetodil. <i>Resüme</i>	214
A. И. Бусев, Х. К. Кирспуу. Производные диалкилдиселенокарбаминных кислот как аналитические реагенты. Образование диметилдиселенокарбаминатов металлов и их экстрагируемость в зависимости от pH раствора	215
A. Busev, H. Kirspuu. Derivatives of NN-Dialkyldiselenocarbamic Acids as Analytical Reagents. Formation of the Metaldimethyldiselenocarbaminates and Their Extraction With $\text{CHCl}_3$ at Different pH Values of the Solution. <i>Summary</i>	239
A. Busev, H. Kirspuu. Dialküüldiseleenokarbamiinhapete derivaadid analüütiliste reaktiividena. Dimetüüldiseleenokarbaminaatide moodustumine ja nende ekstraheeruvus sõltuvalt lahuse pH-st. <i>Resüme</i>	239
X. К. Кирспуу, А. И. Бусев. О синтезе селеноуглерода и этилселеноксантогената натрия	240
H. Kirspuu, A. Busev. A Synthesis of Carbon Diselenide and Sodium Ethylselenoxanthogenate. <i>Summary</i>	244
H. Kirspuu, A. Busev. Seleensüsiniku ja naatriumetüülseleenoksantogenaadi sünteesist. <i>Resüme</i>	244
X. Куус. О реакции 1,2-дигалогенэтанов с металлическим литием	245
H. Kuus. Reactions Between 1,2-dihalogenethane and Metallic Lithium. <i>Summary</i>	250
H. Kuus. 1,2-dihalogenetaanide reaktsioonist metalse liitiumiga. <i>Resüme</i>	250
У. Пальм, В. Паст. О некоторых направлениях развития теоретической химии в Тартуском университете	251
U. Palm, V. Past. Some Tendencies of the Development of Theoretical Chemistry in Tartu University. <i>Summary</i>	262
U. Palm, V. Past. Teoreetilise keemia arengu mõningatest suundadest Tartu ülikoolis. <i>Resüme</i>	262

ТРУДЫ ПО ХИМИИ

IV

На русском языке

Резюме на эстонском, английском и немецком  
языках

Тартуский государственный университет  
ЭССР, г. Тарту, ул. Юликооли, 18

Ответственный редактор Т. Илометс

Корректоры Ю. Сарв, Ф. Кибберманн,

О. Мутть, М. Райсма

Технический корректор Л. Аболдуева

Сдано в набор 7/III 1968. Подписано к печати  
2/VII 1968. Печ. листов 16,75 + 4 вклейки + 1,25 ре-  
фератов. Учётно-издат. листов 18,75. Бумага фаб-  
рики «Кохила», типографская № 1. 60×90, 1/16.

Тираж 500. МВ 04394. Заказ № 1826.

Типография им. Ханса Хейдеманна, ЭССР,  
г. Тарту, ул. Юликооли, 17/19. II

Цена 1 руб. 40 коп.

2--4

## ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ СЕРЕБРА, ПОЛЯРИЗОВАННОГО ПРИ ВЫСОКИХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ

В. Лоодмаа, В. Паст

Ученые записки Тартуского гос. университета

Потенциостатическим методом треугольной развертки потенциала исследованы электрохимические процессы на серебряном электроде в интервале потенциалов от  $-0,5$  в до  $0,5$  в при разных концентрациях растворов  $\text{LiOH}$ ,  $\text{KOH}$  и  $\text{CsOH}$ . Обнаружено, что в области низких катодных и анодных потенциалов нестационарные токи окисления и восстановления повышаются с ростом концентрации щелочного раствора. Высказано предположение, что это явление связано с упрочнением связи атомов металла и адсорбированного водорода, а также с увеличением роли побочных реакций. Установлено, что потенциостатические  $i, \varphi$ -кривые серебра в концентрированных растворах щелочей имеют при отрицательных потенциалах характерные максимумы, свидетельствующие об осаждении щелочного металла на поверхности электрода при катодной поляризации с образованием интерметаллического соединения. Подчеркнута роль разрыхления поверхности серебра в явлении внедрения щелочного металла.

Табл. 1, илл. 5, лит. ссылок 14.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СПАДА ВОДОРОДНОГО ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ НА СЕРЕБРЕ ПОСЛЕ ВЫКЛЮЧЕНИЯ ПОЛЯРИЗУЮЩЕГО ТОКА

В. Лоодмаа, Э. Мукс, В. Паст

Ученые записки Тартуского гос. университета

Исследованы перенапряжение водорода и спад перенапряжения после выключения поляризующего тока на серебре в  $0,1 \text{ N}$  и  $0,5 \text{ N}$  растворах  $\text{KOH}$ . По закономерностям спада перенапряжения вычислена емкость двойного слоя электрода, а также величина псевдоемкости, характеризующей протекание электрохимических реакций в широком интервале потенциалов. На основе экспериментальных данных сделаны заключения о процессах разрыхления и выглаживания поверхности, об адсорбции электрохимически активного водорода, об образовании неустойчивого поверхностного соединения серебра со щелочным металлом при катодной поляризации электрода.

Илл. 9, лит. ссылок 19.

## О ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДА ДВОЙНОГО ЗАРЯЖЕНИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕ

В. Паст, Ю. Тамм, Т. Тенно

Ученые записки Тартуского гос. университета

Рассмотрено определение количества адсорбированного на никеле водорода в щелочных растворах с помощью метода двойного заряжения. На основании гальваностатических и потенциостатических измерений показано, что метод двойного заряжения не в состоянии дать надежных данных об адсорбции водорода на никеле в щелочной среде.

Табл. 1, илл. 3, лит. ссылок 13.

## О РОЛИ СПОСОБА ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

В. Паст, Ю. Тамм, С. Тунгел

Ученые записки Тартуского гос. университета

Изучено влияние предварительной обработки поверхности никеля на кинетику катодного выделения водорода в 0,5 N растворе КОН. Найдено, что полирование или анодное активирование электрода значительно изменяют скорость электродного процесса при данном потенциале, что обусловлено, в первую очередь, изменением активности поверхности. Зависимость перенапряжения водорода  $\eta$  от логарифма плотности тока  $i$  на изученных электродах является прямой линией, но коэффициент наклона  $b$ , в общем, не сохраняет постоянное значение во всем интервале  $\eta$ . Сделана попытка объяснить особенности формы  $\eta$ ,  $\lg i$ -кривых с точки зрения изменения механизма удаления адсорбированного водорода с поверхности электрода при условии, что стадия разряда определяет общую скорость процесса.

Табл. 1, илл. 2, лит. ссылок 14.

## О СОСТОЯНИИ ПОВЕРХНОСТИ ОЛОВА В ПРОЦЕССЕ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Ю. Кукк, В. Паст

Ученые записки Тартуского гос. университета

Измерены перенапряжение катодного выделения водорода и спад перенапряжения после выключения поляризующего тока на олове в растворах 1,0 N КОН и 0,5 N  $H_2SO_4$ . Показано, что зависимость перенапряжения от плотности тока подчиняется в широком интервале плотностей тока уравнению Тафеля со значением постоянных:  $a = 1,35$  в,  $b = 0,14-0,15$  в для щелочного и  $a = 1,25$  в,  $b = 0,118$  в для кислого растворов. Установлено, что емкость оловянного катода, вычисленная по кривым спада потенциала, различается емкости двойного слоя в интервале перенапряжений от 0,6 до 1,15 в. Характер спада потенциала свидетельствует об отсутствии накопления электрохимически активных веществ на поверхности олова при катодной поляризации. Сделано предположение о правдивости механизма замедленного разряда при катодном выделении водорода на олове.

Илл. 5, лит. ссылок 23.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕМКОСТИ ЖЕЛЕЗНОГО КАТОДА ПО ИЗМЕРЕНИЮ КРИВЫХ СПАДА ПОТЕНЦИАЛА**

А. Алумаа, А. Кооритс, В. Паст

Ученые записки Тартуского гос. университета

Методом измерения кривых спада потенциала после выключения тока определена емкость технически чистого железа в разных растворах при катодных потенциалах. Показано, что на поверхности катода в растворе  $H_2SO_4$  имеется малое количество адсорбированного водорода. В присутствии  $KI$  адсорбции водорода на железе данным методом не наблюдается, а емкость двойного слоя несколько уменьшается за счет образования поверхностного соединения. Емкость железа в щелочном растворе значительно выше, чем в кислотом, что можно объяснить более высокой адсорбцией электрохимически активного водорода в 0,1 N и особенно в 1 и 5 N KOH. Зависимость емкости от потенциала является следствием особенностей механизма выделения водорода на железе в щелочи.

Илл. 4, лит. ссылок 12.

**К ИЗУЧЕНИЮ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО СЛОЯ НА ТВЕРДОМ ВИСМУТЕ**

У. Пальм, В. Паст, Р. Пуллеритс

Ученые записки Тартуского гос. университета

Описана методика получения твердого каплевидного висмутового электрода с зеркальной поверхностью. Измерена дифференциальная емкость висмута в растворах  $K_2SO_4$ ,  $KCl$  и  $[N(CH_3)_4]_2SO_4$ . Для точки нулевого заряда висмута получено значение  $-0,40$  в. Установлено, что дисперсия емкости с частотой не превышает 2% при изменении частоты от 200 до 3000 гц.

Илл. 4, лит. ссылок 15.

**СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ В ПРОЦЕССЕ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ**

М. Мяги, У. Пальм, М. Пломм

Ученые записки Тартуского гос. университета

Определены емкость медного катода и степень покрытия меди адсорбированным водородом в процессе катодного выделения водорода в щелочных растворах. Показано, что перенапряжение водорода на меди объясняется изменением механизма выделения водорода с потенциалом. При  $\eta > 0,35$  в процесс лимитируется разрядом молекул воды, а в области  $\eta < 0,35$  в причиной перенапряжения становится замедленность стадии удаления адсорбированного водорода путем электрохимической десорбции. Высказано предположение, что увеличение значений емкости со временем поляризации при высокой плотности тока обусловлено выделением калия на медном катоде.

Табл. 1, илл. 5, лит. ссылок 13.

**УСТАНОВКА ДЛЯ АВТОМАТИЧЕСКОГО СНЯТИЯ  
ПОЛУЛОГАРИФМИЧЕСКИХ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ  $\varphi - \lg i$** 

У. Пальм, Э. Пээтс, В. Рээбен

Ученые записки Тартуского гос. университета

Сконструирована установка для автоматической записи полулогарифмических поляризационных кривых в координатах  $\varphi - \lg i$ . Проверка работы установки при снятии поляризационных кривых на никелевом электроде в 1N растворе  $H_2SO_4$  показала, что получаемые результаты хорошо согласуются с имеющимися литературными данными. Илл. 5, лит. ссылок 5.

УДК 666.964.2

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОГО  
ТВЕРЖДЕНИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ АВТОКЛАВНОГО СИЛИКАТНОГО  
БЕТОНА**

Г. Грюнер, У. Пальм

Ученые записки Тартуского гос. университета

Методами химического анализа, дифференциальной термографии, кондуктометрии, электронной микроскопии, измерения прочности на сжатие и определения эффективного радиуса капилляров изучено возникновение и развитие кристаллизационной структуры цементного камня силикатного бетона в процессе его автоклавной обработки. Экспериментально показано, что к твердению известковопесчаных бетонов приводит процесс кристаллизационного структурообразования. На кинетику возникновения и состав гидросиликатов, а также и на кинетику кристаллизационного структурообразования влияют в значительной мере особые условия, связанные со специфической структурой твердеющего силикатного бетона. На основании опытных данных объяснена качественная сторона процесса твердения цементного камня силикатного бетона.

Табл. 1, илл. 9, лит. ссылок 18.

УДК 541.132

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ  $Ca(OH)_2$  И  
 $SiO_2$  ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Г. Грюнер, У. Пальм

Ученые записки Тартуского гос. университета

Методом электропроводности показано, что в условиях автоклавирования растворы  $Ca(OH)_2$  значительно пересыщаются и равновесная концентрация  $Ca(OH)_2$  устанавливается медленно. Показано, что скорость растворения  $SiO_2$  возрастает с увеличением удельной поверхности его. Установление равновесной концентрации  $SiO_2$  в растворе является при  $T = 182^\circ C$  и  $p = 10$  ат медленным процессом и длится около 110 часов. Высказано предположение, что кремнезем существует в растворе частично в коллоидном виде.

Табл. 1, илл. 5, лит. ссылок 12.

## О КАТОДНОМ ПОВЕДЕНИИ КРЕМНИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА p-ТИПА В КИСЛОМ И ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРАХ

К. Пуннинг

Ученые записки Тартуского гос. университета

Изучался процесс электрохимического выделения водорода на кремний p-типа в 0,5 N  $H_2SO_4$  и 0,8 N KOH. В исследуемом интервале плотностей тока  $1 \cdot 10^{-6} - 1,6 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup> не наблюдалось тенденции к возникновению предельного тока выделения водорода. Исследовалась зависимость состояния поверхности кремния от обработки поверхности, а также от длительности и плотности тока предварительной катодной поляризации. Сделана попытка измерить емкость кремниевого электрода методом спада потенциала после выключения поляризующего тока. На основании измерений емкости можно заключить, что в промежутке потенциалов от  $-0,7$  в до  $-0,4$  в не наблюдается накопления электрохимически активного водорода на поверхности кремниевого катода. Некоторое повышение емкости электрода с потенциала  $-0,5$  в обуславливается саморастворением или окислением кремния в щелочи. Илл. 5, лит. ссылок 16.

---

УДК 541.183.2

## ОСОБЕННОСТИ ТАРТРАТНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТИОНИТА КУ-2

Х. Лаанпере

Ученые записки Тартуского гос. университета

Методом снятия выходных кривых изучена динамика процесса регенерации катионита КУ-2. Показано, что при малой исходной насыщенности катионита двухвалентными катионами ( $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ), в более разбавленных растворах (0,05—0,1 н) причиной аналогичного поведения растворов тартрата натрия и нитрата натрия является размывание фронта в ионообменной колонке.

Табл. 1, лит. ссылок 5.

---

УДК 541.183.2.

## О КОЭФФИЦИЕНТЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ИОННОГО ОБМЕНА

Х. Лаанпере, Л. Суйт

Ученые записки Тартуского гос. университета

В данной работе установлена зависимость коэффициента селективности (К) от концентрации раствора внешнего электролита (цитрат натрия, тартрат натрия) и от исходной насыщенности катионита КУ-2 двухвалентными катионами ( $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ ). Рассчитаны численные значения К путем использования преобразованного уравнения Керра, а также графическим способом. Показаны качественные различия поведения нитрата натрия от цитрата натрия и тартрата натрия в процессе регенерации катионита.

Табл. 2, илл. 4, лит. ссылок 13.

## ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА ГЛУБИНУ РЕГЕНЕРАЦИИ СИЛЬНОКИСЛОТНОГО КАТИОНИТА

Х. Вахеметс, Л. Суйт, Ф. Шемякин

Ученые записки Тартуского гос. университета

Найдено, что комплексообразующие вещества типа тартрата натрия, этилендиаминтетрауксуснокислого натрия ( $\text{ЭДТА-Na}_2$ ) и этилендиаминдихлорида ( $\text{ЭДА}$ ), использованные в качестве небольших примесей в разбавленных растворах хлорида натрия (0,3—0,5 н.) увеличивают десорбцию примесей железа (III) и меди (II) из катионита КУ-2 в натриевой форме. Влияние комплексообразующих веществ тем сильнее, чем прочнее образующиеся комплексы ( $\text{ЭДТА-Na}_2 \gg \text{тартрат натрия} \gg \text{ЭДА}$ ). Присутствие хлорида натрия увеличивает десорбцию примесей в тем большей мере, чем менее устойчивы образующиеся комплексы. Влияние эффекта комплексообразования уменьшается при повышении концентрации хлорида натрия. Табл. 3, рис. 7, лит. ссылок 15.

## О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СИСТЕМЫ $n$ -БУТАНОЛ— $\text{HCl}$ — $\text{H}_2\text{O}$ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТИОНИТА КУ-2

Х. Вахеметс, Ф. Шемякин, Л. Суйт

Ученые записки Тартуского гос. университета

Изучена применимость систем  $\text{HCl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  и  $\text{HCl-H}_2\text{O-n-бутанол}$  при 3,2; 8,3—8,5; 69—76% содержании органического растворителя для очистки сильнокислотного катионита КУ-2 при средней и низкой степени наполнения железом (III) и медью (II).

Найдено, что система  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  не подходит для очистки ионита при малом содержании примесей. Система  $\text{HCl-H}_2\text{O}$  десорбирует лучше по сравнению с хлоридом натрия при концентрациях кислоты более 0,5 г-экв./л. Присутствие  $n$ -бутанола в регенерирующем растворе способствует улучшению десорбции железа (III) и меди (II) при концентрациях соляной кислоты 0,5—1,0 г-экв./л. Влияние органического растворителя возрастает с понижением степени наполнения ионита и ростом содержания  $n$ -бутанола в регенерирующем растворе.

Табл. 1, рис. 7, лит. ссылок 22.

## О СИНТЕЗЕ ТРИФЕНИЛФОСФИНА

Т. Илометс, В. Пяллин

Ученые записки Тартуского гос. университета

Подробно описывается модифицированная методика лабораторного синтеза трифенилфосфина из хлорбензола и треххлористого фосфора действием металлического натрия. Метод позволяет получать чистый трифенилфосфин с т. пл.  $81,5^\circ\text{C}$ , выходом 44%.

Лит. ссылок 6.

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

### I. Покрывание эпоксидной смолой

И. Калья, А. Туулметс

Ученые записки Тартуского гос. университета

Установлено, что модифицирование носителя эпоксидной смолой (с пластификатором) дает удовлетворительные результаты в случае носителей типа ИНЗ-600.

Изучена термическая стойкость модифицированного носителя при различных неподвижных жидких фазах. Показано, что полученный носитель применим для разделения смесей полярных соединений при температурах до 150° С.

Табл. 2, лит. ссылок 6.

---

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

### II. Обработка диметилдихлорсиланом

И. Калья, А. Туулметс

Ученые записки Тартуского гос. университета

Изучено влияние модифицирования обработкой кислотами ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ , в стационарном режиме, в потоке, кипячением) или диметилдихлорсиланом (в растворе, в парах, после предварительной обработки кислотами и без этого) на адсорбционную активность носителей ИНЗ-600 и К-2.

Наиболее эффективным является обработка носителей парами диметилдихлорсилана. В случае носителя ИНЗ-600 необходима предварительная обработка кислотой.

Табл. 3, лит. ссылок 12.

---

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ $10^{-11}$ — $10^{-6}$ Г МАРГАНЦА

М.-Л. Аллсалу, И. Кильк, М. Керикмяе

Ученые записки Тартуского гос. университета

Ранее был предложен метод для полуколичественного определения  $10^{-11}$ — $10^{-6}$  г марганца на основе кристаллофосфора  $Sb_2O_4 \cdot Mn$  (ЖАХ, 1967, 22, 1, 167). В настоящей работе были изучены возможности расширения области определяемых концентраций марганца и повышения точности анализа посредством введения в основу люминофора  $B_2O_3$ , являющегося стимулятором люминесценции  $Sb_2O_4 \cdot Mn$ . Увеличение интенсивности свечения и замена визуального сравнения интенсивностей фотоэлектрическим измерением позволило увеличить и точность определения при концентрациях, превышающих  $1 \cdot 10^{-9}$  г  $Mn$ . Относительная ошибка определения  $1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-9}$  г марганца не превышает 40%.

Табл. 2, лит. ссылок 11.

**ЭКСТРАКЦИЯ ОКСИХИНОЛИНАТОВ ИЗ РАСТВОРОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ НИТРАТА КАЛЬЦИЯ И СУЛЬФАТА АММОНИЯ**

Т. Лепику, М.-Л. Аллсалу, Х. Энгель

Ученые записки Тартуского гос. университета

Изучена возможность очистки нитрата кальция и сульфата аммония 1%-ным раствором 8-оксихинолина в хлороформе. Контроль извлечения микрокомпонентов осуществляется методом спектрального анализа. Экстракция оксихинолинов железа, свинца, марганца и меди ухудшается при повышении концентрации макрокомпонента в водной фазе. При очистке можно получить продукт с содержанием Fe, Pb, Mn и Cu  $1-2 \cdot 10^{-6}\%$ .  
Табл. 2, лит. ссылок 8.

---

УДК 542.91

**О ВОЗМОЖНОСТЯХ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФИДА КАЛЬЦИЯ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ**

Э. Педак, М. Кантер, М.-Л. Аллсалу, А. Когер

Ученые записки Тартуского гос. университета

Исследованы возможности получения сульфида кальция с низким содержанием побочных продуктов ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_3$ ,  $\text{CaS}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaS}_x$ ,  $\text{CaO}$ ). Способами синтеза сульфида кальция служили восстановление сульфата кальция а) водородом и б) сероуглеродом. С помощью фазового анализа установлено, что применение первого способа обеспечивает получение продукта, содержащего  $\sim 98\%$  сульфида кальция при низком содержании побочных продуктов (содержание сульфита кальция  $\sim 0,5\%$ , тиосульфата кальция  $\sim 0,3\%$ , окиси кальция  $\sim 1,5\%$ ). При восстановлении сульфата кальция сероуглеродом получают продукты в значительно большей степени загрязненные побочными продуктами, в том числе и полисульфидом кальция. Описан способ синтеза сульфида кальция восстановлением сульфата кальция в условиях принужденной диффузии водорода через весь слой вещества. Применение специальной реакционной колонны обеспечивает получение относительно больших количеств однородного продукта с одновременным уменьшением затраты газа и рабочего времени. Исследован ход восстановления при различных скоростях подачи газа и времени прокаливания.  
Табл. 5, лит. ссылок 22.

---

УДК 543.79

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА СУЛЬФИДА КАЛЬЦИЯ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ**

Э. Педак, М.-Л. Аллсалу, М. Кантер, И. Юриад

Ученые записки Тартуского гос. университета

Разработана методика фазового анализа сульфида кальция, содержащего в виде побочных продуктов сульфат, тиосульфат, полисульфид, сульфит и окись кальция. Содержание каждого из этих компонентов не превышало 2%, а во многих случаях было еще меньше. Анализ проводят йодометрическим методом.  
Табл. 1, лит. ссылок 9.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУБМИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ЖЕЛЕЗА В СУЛЬФИДЕ КАЛЬЦИЯ И ИСХОДНЫХ ПРОДУКТАХ ЕГО СИНТЕЗА

М. Лаанмаа, М.-Л. Аллсалу, Х. Кокк

Ученые записки Тартуского гос. университета

Определение субмикrogramмowych (0,005—0,1 мкг) количеств железа в  $\text{CaS}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  выполняют на основе люминесцентно-каталитической реакции окисления стибьбексона перекисью водорода. В оптимальных условиях протекания каталитической реакции (концентрация реагента  $2,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л, концентрация уксусной кислоты  $3,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л и концентрация перекиси водорода  $3 \cdot 10^{-3}\%$ ) на скорость ее не оказывают влияния введенные в реакцию смеси  $\text{CaS}$  (до 0,04 г),  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (до 0,06 г) и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (до 0,06 г), и определение железа в таких навесках может быть выполнено методом калибровочного графика. При определении железа в более больших навесках указанных материалов следует пользоваться методом добавок. Относительная чувствительность метода при определении железа в данных материалах доходит до  $10^{-6}\%$ . Результаты анализа отличаются достаточно хорошей воспроизводимостью и точностью (относительная ошибка определения 0,01 мкг  $\text{Fe}^{3+}$  не превышает 16%).

Табл. 1, лит. ссылок 8.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЖЕЛЕЗА В СУЛЬФИДЕ КАЛЬЦИЯ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ ОБЪЕМНО- КАТАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

М. Орав, Х. Кокк

Ученые записки Тартуского гос. университета

Показано, что чувствительность объемно-каталитического метода определения железа на основе реакции разложения щелочных растворов перекиси водорода может быть повышена применением интегрального варианта анализа. В оптимальных условиях каталитической реакции (концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,3%, концентрация триэтилтетрамина — ТЭТА —  $5 \cdot 10^{-3}$  М/л и концентрация ионов водорода  $1 \cdot 10^{-10}$  г-ион/л) максимальная чувствительность определения железа ( $2,5 \cdot 10^{-9}$  г  $\text{Fe}^{3+}$ /мл) достигается при протекании каталитической реакции в течение 10 минут при температуре  $40^\circ\text{C}$ .

Для определения железа в сульфиде кальция образцы  $\text{CaS}$  растворяют в соляной кислоте. Кислоту выпаривают, и к сухому остатку прибавляют несколько капель  $\text{HNO}_3$  и снова выпаривают. Сухой остаток нагревают в течение 30 минут при температуре  $300^\circ\text{C}$  в муфельной печи и растворяют в воде. После экстракционного отделения железа из ацетатного буферного раствора с  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом и разрушения комплекса  $\text{Fe}^{3+}$  с реактивом железом определяют в вышеуказанных условиях.

Относительная ошибка определения до  $1 \cdot 10^{-5}\%$   $\text{Fe}^{3+}$  не превышает 28%.

**ПРОИЗВОДНЫЕ ДИАЛКИЛДИСЕЛЕНОКАРБАМИНОВЫХ КИСЛОТ КАК  
АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ**  
ОБРАЗОВАНИЕ ДИМЕТИЛДИСЕЛЕНОКАРБАМИНАТОВ МЕТАЛЛОВ И  
ИХ ЭКСТРАГИРУЕМОСТЬ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ pH РАСТВОРА

**А. Бусев, Х. Кирспуу**

Ученые записки Тартуского гос. университета

Настоящее сообщение содержит результаты исследования возможности применения диметилдиселенокарбамината натрия (I) как аналитического реагента, спектры поглощения диметилдиселенокарбаминатов металлов и их экстрагируемость хлороформом.

Было установлено, что в щелочной и кислотной средах I образует комплексные соединения со следующими элементами: Cu, Zn, Cd, Hg, Tl, Pb, Sb, Bi, Se, Fe, Co, Ni, Pt, In, Os. Некоторые элементы Ga, Sn, V, Nb, As и Mo реагируют с данным реагентом только в кислотной среде.

Данный реагент (I) может быть применен для фотометрического определения Cu, Bi, U, Co и Ni.

Рис. 19, лит. ссылок 9.

УДК 542-91

**О СИНТЕЗЕ СЕЛЕНОУГЛЕРОДА И ЭТИЛСЕЛЕНОКСАНТОГЕНАТА  
НАТРИЯ**

**Х. Кирспуу, А. Бусев**

Ученые записки Тартуского гос. Университета

Показано, что некоторые изменения в конструкции прибора и в режиме синтеза селеноуглерода по реакции



в значительной степени повышают его выход (до 69% по селену) и уменьшают время реакции.

Синтез проводят при пониженной температуре (540—550°С) и путем смешивания расплавленного селена при пропускании через реакционный сосуд тока азота (2 л/час) с парами предварительно нагретого (41°С) хлористого метилена.

Было найдено, что этилселеноксантигеновая кислота образует с элементами сероводородной группы малорастворимые цветные соединения, которые, однако, вследствие их быстрого разложения по аналитическим свойствам уступают диалкилдиселенокарбаминатам металлов.

Табл. 1, рис. 1.

**О РЕАКЦИИ 1,2-ДИГАЛОГЕНЭТАНОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ЛИТИЕМ****Х. Я. Куус**

Ученые записки Тартуского гос. университета

Исследована реакционная способность металлического лития (I) с 1,2-дихлорэтаном (II), 1,2-дибромэтаном (III) и 1,2-диiodэтаном (IV), а также направление и продукты реакций.

Было найдено, что I в среде диэтилового эфира активно взаимодействует с III и IV. Реакция с II идёт очень медленно. Реакцию с IV сопровождается разложением IV с выделением йода.

В реакциях I с II и III образуется некоторое количество (6—9% от теоретического) труднорастворимого в эфире 1,2-дилитийэтана. Главным продуктом обеих реакций является этилен.

**О НЕКОТОРЫХ НАПРАВЛЕНИЯХ РАЗВИТИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ХИМИИ В ТАРТУСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ****У. Пальм, В. Паст**

Ученые записки Тартуского гос. университета

В течение полутора столетнего существования кафедры химии Тартуского университета здесь были выполнены некоторые важные исследования обобщающего характера. В 50-х годах прошлого столетия были разработаны основы физиологии питания (К. Шмидт, Ф. Биддер), в 60—80-х годах К. Шмидтом проводилось обстоятельное химико-аналитическое изучение почвы и воды, а в конце прошлого и в начале этого столетия Г. Тамманом и учениками (А. Д. Богоявленский, Г. Ландезен и др.) была создана обобщающая теория фазовых превращений. В буржуазном университете изучались вопросы кинетики гетерогенных реакций (А. Парис) и диэлектрических свойств молекул (А. Партс, Л. Тиганик).

Илл. 3, лит. ссылок 36.