



TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ALUSTATUD 1893. a.

VIHİK 193 ВЫПУСК

ОСНОВАНЫ в 1893 г.

KEEMIA-ALASED TÖÖD
ТРУДЫ ПО ХИМИИ

III



TARTU 1966

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ALUSTATUD 1893. a. VIHK 193 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ В 1893 г.

KEEMIA-ALASED TÖÖD
ТРУДЫ ПО ХИМИИ
III

TARTU 1966

Redaktsioonikolleegium:

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

Редакционная коллегия:

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

О РЕГЕНЕРАЦИИ КАТИОНИТА КУ-2 СМЕСЬЮ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩЕЙ ИОНЫ, СПОСОБНЫЕ К КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЮ

Х. Лаанпере

Кафедра неорганической химии

Широкое применение ионитов в разных отраслях науки и техники требует выработки и внедрения в практику новых, более эффективных методов регенерации ионитовых колонок.

Применение для этой цели кислот, оснований и разных солей общеизвестно. Сравнительно мало данных имеется о применении растворов, содержащих ионы, способные к комплексообразованию, хотя применение явления комплексообразования для регенерации имеет определенные преимущества [1—4].

В настоящей работе сделана попытка изучить совместное действие соли (нитрат натрия) и комплексообразователя (цитрат натрия) в процессе регенерации монофункционального сульфокатионита КУ-2 в Cu^{2+} - или Zn^{2+} -форме.

По данным, известным автору, регенерирующее действие солей в присутствии комплексообразователей раньше специально не исследовалось. Так как основные эксплуатационные расходы применения ионитовых установок связаны с регенерацией ионитов [5], то разработка новых эффективных методов регенерации играет очень важную роль в экономическом отношении.

Экспериментальная часть

После кондиционирования катионит с диаметром зерна 0,5—1,00 мм переводился в натриевую форму. В натриевой форме катионит насыщался 2 н растворами сульфата меди (хч) или сульфата цинка (хч) в целях перевода его соответственно в Cu^{2+} - или Zn^{2+} -форму. В статических условиях в обменный комплекс катионита было введено приблизительно 60% и 6% меди или цинка [4].

Регенерирующим раствором служил раствор, состоящий из NaNO_3 и цитрата натрия, с разными концентрациями обоих ком-

понентов. Параллельно проводились опыты и с одним компонентом (либо NaNO_3 , либо цитрат натрия) при тех же концентрациях.

Регенерация проводилась в колонке диаметром 17 мм и общей емкостью 28 мк-эquiv при высоте слоя ионита 105 мм. Устройство регулятора скорости описано в статье [6].

Все опыты проводились при комнатной температуре (23—25°С) на следующий день после насыщения катионита.

Регенерирующие растворы пропускали через колонку со скоростью 1 мл·см⁻²·мин⁻¹ рН регенерирующих растворов колебалось в интервале 6,3—6,6. Порции фильтрата собирали в градуированные пробирки и анализировали на содержание ионов меди или цинка [7, 8].

На основе опытных данных были составлены графики зависимости процента вымывания (регенерации) от количества регенерирующего раствора (мл).

Обсуждение результатов

Применение нитрата натрия без добавки цитрата натрия невыгодно, так как вытеснение меди или цинка происходит с большим трудом и для полной регенерации требуется большой избыток вытеснителя.

В случае ионов никеля и кобальта аналогичные результаты были получены в работах [9, 4].

Особенно трудно вымываются последние поглощенные количества меди и цинка. В связи с этим полная регенерация растворами NaNO_3 практически нецелесообразна из-за большого расхода реагента. Например, для полной регенерации КУ-2 со степенью исходной насыщенности 60% требуется более 6 литров 0,1 н раствора NaNO_3 .

Добавление малых количеств цитрата натрия к раствору NaNO_3 дает относительно большой эффект (рис. 1 и 3). В присутствии цитрата натрия даже последние поглощенные количест-

Рис. 1. Зависимость % вымывания от количества регенерирующего раствора, мл.

I Степень исходной насыщенности катионита КУ-2 медью 58,86%.
Регенерирующий раствор с концентрацией по NaNO_3 1,0 н и по отношению цитрата натрия 0,05 н.

II Степень исходной насыщенности КУ-2 медью 60,98%, 0,05 н цитрат натрия.

III Степень исходной насыщенности КУ-2 медью 60,98%, 1,0 н NaNO_3 .

Рис. 2. Зависимость % вымывания от количества регенерирующего раствора, мл; степень исходной насыщенности катионита медью 6%.

I Регенерирующий раствор с концентрацией по отношению NaNO_3 1,0 н и по отношению цитрата натрия 0,05 н.

II 0,05 н цитрат натрия.

III 1,0 н NaNO_3 .

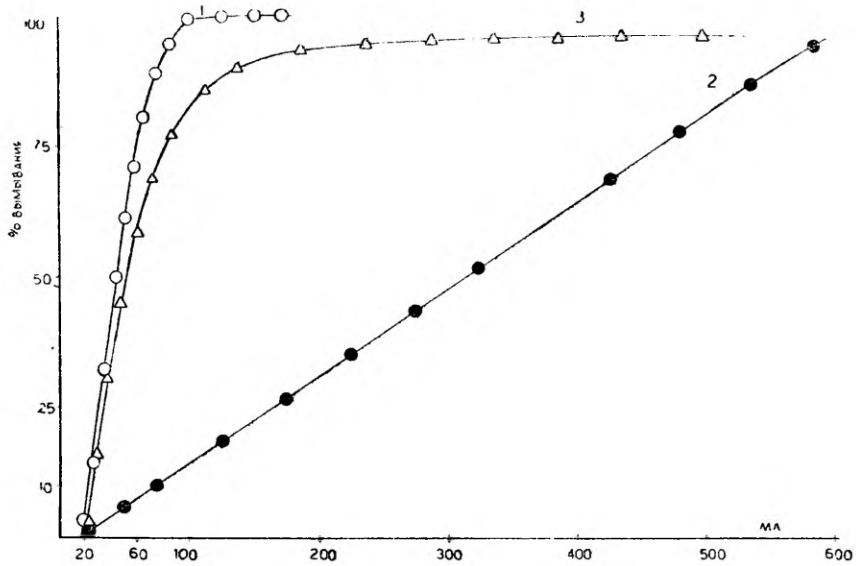


Рис. 1.

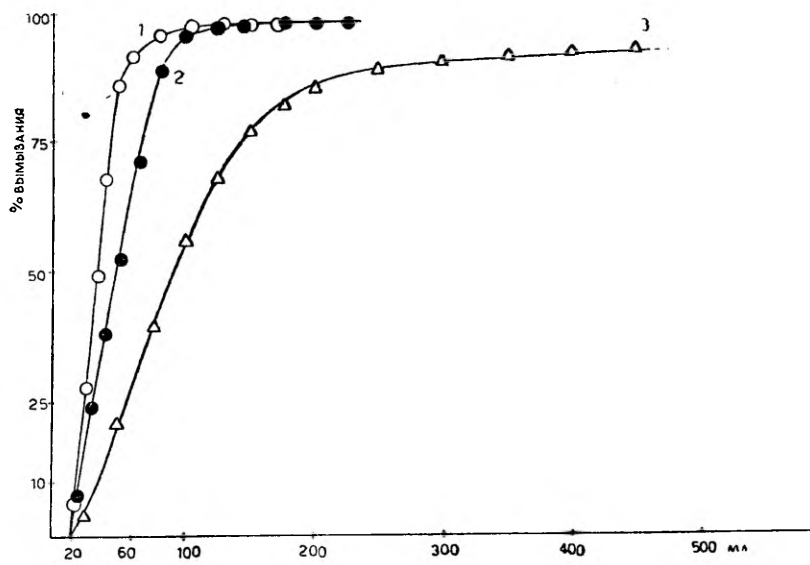


Рис. 2.

ва меди и цинка вытесняются сравнительно легко, и практически полная регенерация возможна.

Анализ полученных результатов показывает, что главную

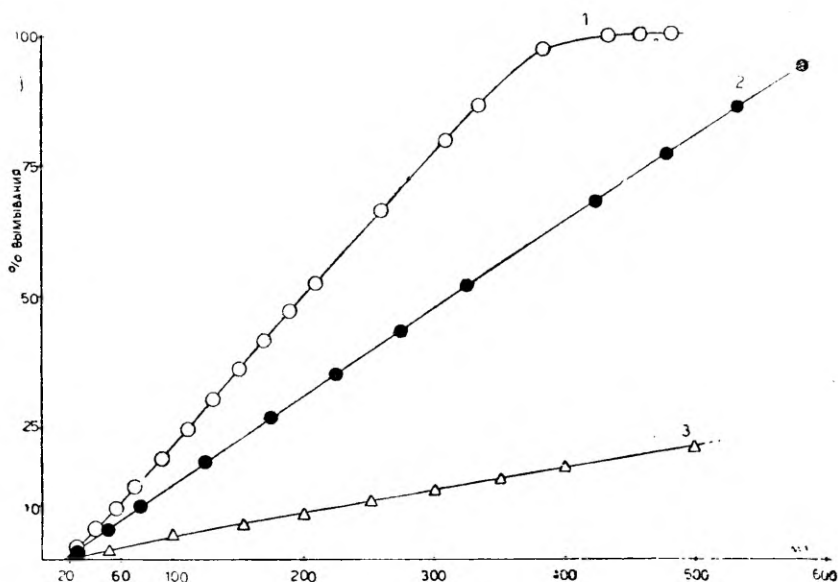


Рис. 3. Зависимость % вымывания от количества регенирующего раствора (мл).

I Степень исходной насыщенности катионита медью 58,86%. Регенирующий раствор с концентраций по NaNO_3 0,1 н, по отношению цитрата натрия 0,05 н.

II Степень исходной насыщенности медью 60,98% 0,05 н цитрат натрия.

III Степень исходной насыщенности медью 58,86% 0,1 н NaNO_3 .

роль при повышении эффективности регенерации играет комплексобразователь («эффект комплексобразования»). Увеличение концентрации ионов натрия не является определяющим, так как общее увеличение концентрации составляет только 5% (рис. 1 и 2).

При относительно больших степенях исходной насыщенности КУ-2 медью (рис. 1) различия на кривых I и III не проявляются в начале процесса вымывания.

Если концентрация NaNO_3 меньше (0,1 н; рис. 3), то комплексобразователь оказывает влияние на ход всего процесса. В этом случае надо обязательно учесть увеличение концентрации ионов натрия, составляющее 50%, но и здесь это существенной роли не играет.

Константа устойчивости комплексов приобретает определяю-

щее значение в процессе регенерации, особенно при вытеснении последней части (малых количеств) поглощенных катионов. С ростом насыщенности ионита медью или цинком влияние константы устойчивости становится менее заметным [4].

Таким образом, применение смеси растворов дает возможность регенерировать катионит в большей степени.

В случае малой степени исходной насыщенности катионита (рис. 2) роль NaNO_3 мала и разность между кривыми I и II незначительна.

При добавлении цитрата натрия эффективность регенерации* повышается в среднем в 3—5 раз.

Следует отметить также, что т. н. эффект комплексообразования применялся в данной работе при кондиционировании катионита [4].

ВЫВОДЫ

1. Применение NaNO_3 не обеспечивает полного извлечения поглощенных катионитом ионов, и количество остающихся в катионите ионов будет тем больше, чем меньше степень насыщенности катионита и концентрация NaNO_3 .

2. Добавление небольших количеств цитрата натрия к раствору NaNO_3 повышает эффективность регенерации катионита КУ-2, и практически полная регенерация возможна.

3. Константа устойчивости комплекса меди и цинка с цитратным лигандом приобретает определяющую роль при вытеснении последней части (малых количеств) поглощенных ионов.

4. При малых степенях исходной насыщенности катионита КУ-2 концентрация NaNO_3 в качестве одного компонента в регенерирующем растворе должна быть выше, чем $1,0 \text{ мг} \cdot \text{экв/мл}$.

5. Применение явления комплексообразования дает большой экономический эффект.

* Эффективность регенерации рассчитана по формуле (10):

$$\eta = \frac{a}{c \cdot v} 100(\%), \text{ где}$$

a количество десорбированных ионов ($\text{мг} \cdot \text{экв}$),
 c концентрация регенерирующего раствора ($\text{мг} \cdot \text{экв/мл}$),
 v объем раствора, использованного для регенерации (мл).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гельферих Ф., Иониты, изд. ИЛ, М., 1962 (198).
2. Самуельсон О., Применение ионного обмена в аналитической химии, изд. ИЛ, М., 1955 (101)
3. Samuelson, O., IVA tidskr. 17, 9 (1946).
4. Лаанпере Х. В., Шемякин Ф. М., известия вузов. Химия и химическая технология, 8, 5, 768 (1965).
5. Любин Б. О., Гордон Л. И., ЖПХ, 26, 4, 382 (1959).
6. Gottschalk, G., Fresen. Z. anal. chem., 144, 5, 342 (1955)
7. Пршибиль Р., Комплексоны в химическом анализе, изд. ИЛ., М., 1960.
8. Аленсевский Е. В., Гольц Р. К., Мусакин А. П., Количественный анализ, Госхимиздат, Л.-М., 1953.
9. Матерова Е. А., Эренкранц П. В., В сб.: Хроматография, изд. ЛГУ, 67 (1956).
10. Мелешко В. П. и др., ЖПХ, 36, 1, 130 (1963).

Поступило 06. XI 1964

KATIONIIDI KU-2 REGENEREERIMISEST KOMPLEKSIMOODUSTAJAT SISALDAVATE LAHUSTEGA

H. Laanepere

Resümee

Töös on kasutatud vask- ja tsinkvormis monofunktsionaalse sulfokationiidi KU-2 regeneereerimiseks naatriumtsitaati (kompleksimoodustajat) sisaldavaid naatriumnitraadilahuseid.

Naatriumnitraadi kasutamisel ei ole praktiliselt võimalik saavutada täielikku regeneereerimist, kuna viimased neeldunud katioonihulgad eralduvad (vahetuvad) raskesti ning regeneereerimine nõuab väga suurt NaNO_3 -lahuse kulu. Naatriumtsitraadi väikesed lisandid suurendavad regeneereerimise efektiivsust. Regeneereerimiseks vajaliku lahuse hulk väheneb ning suhteliselt kergesti on võimalik välja vahetada ka väikesi hulki neeldunud katioone (Cu^{2+} , Zn^{2+}). Tsingi ja vase tsitraatkomplekside stabiilsusekonstant etendab regeneereerimisprotsessis määravat osa eriti just väikeste neeldunud tsingi- ja vasehulkade väljavahetamisel, mis ainult NaNO_3 kasutamisel ülisuure lahuse kulu tõttu pole praktiliselt teostatav. Kompleksimoodustamisest tingitud efektiivsuse tõusu nimetatakse antud töös «kompleksimoodustamise efektiks».

ÜBER DIE REGENERIERUNG DES KATIONENAUSTAUSCHERS KU-2 MITTELS KOMPLEXBILDENDE KOMponentEN ENTHALTENDER LÖSUNGEN

H. Laanepere

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung des Einflusses von Komplexbildnern (Natriumzitrat) auf den Regenerierungsvorgang des Ionenaustauschers KU-2. Die Versuche wurden mit Kupfer- bzw. Zinkionen teilweise beladenem Kationit durchgeführt.

Es wird gezeigt, daß kleine Beimengen von Natriumzitrat im Eluent (in der Natriumnitratlösung) den Regenerierungsvorgang beschleunigen und die vollständige Regenerierung auch bei niedriger Beladung des Kationits mit Kupfer- bzw. Zinkionen ermöglichen.

О ДИНАМИКЕ ИОННОГО ОБМЕНА ИОНОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА В ПРИСУТСТВИИ ЦИТРАТА НАТРИЯ И ТАРТРАТА НАТРИЯ

Х. Лаанпере, Ф. Шемякин
Кафедра неорганической химии

Область применения процессов ионного обмена (разделения веществ, концентрирование растворов, очистка веществ и т. д.) постоянно расширяется. Основным преимуществом этих процессов является их определённая обратимость, в результате чего возможна многократная регенерация ионитов. Однако закономерности процесса регенерации изучены ещё недостаточно.

Для регенерации катионитов чаще всего применяют растворы различных кислот и солей, но в ряде случаев, как это показано на примере извлечения никеля и кобальта из ионита в динамических условиях [1—3], элюирование этих ионов происходит медленно и затраты элюирующего раствора велики.

Для борьбы с этим явлением в некоторых работах [4—7] предлагается использовать при элюировании катионов их способность к комплексообразованию. Такой способ позволяет снизить необходимый объём регенерирующего раствора [8].

Настоящая работа посвящена изучению процесса регенерации катионита КУ-2, содержащего ионы никеля и кобальта, в динамических условиях с применением явления комплексообразования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились с катионитом КУ-2 (диаметр зерна 0,5—1,0 мм) После кондиционирования катионит в натриевой форме насыщался растворами нитрата никеля или нитрата кобальта (специального назначения) либо до полного насыщения его никелем или кобальтом, либо до приблизительного содержания в 85%, 50% и 6%.

Для вымывания никеля и кобальта из колонки применяли 1,0, 0,5, 0,1, 0,05 н растворы нитрата натрия, тартрата натрия и цит-

рата натрия. рН регенерирующих растворов колебалось в пределах 6,0—6,5.

Диаметр применяемых колонок равнялся 17 мм и высота 105 мм. Общая емкость колонки при полном насыщении её — 28 мг·экв. Регулятор скорости был типа устройства, примененного в статье [10]. Регенерирующий раствор пропускали со скоростью 1 мл см⁻² мин⁻¹. Параллельно проводились опыты со скоростью тока раствора 5 мл см⁻² мин⁻¹.

При фильтрах высотой 100 мм Самуельсон [5] рекомендует пропускать раствор со скоростью 1—2 мл·см⁻² мин⁻¹. Повышенные скорости тока промывного раствора увеличивает только расход раствора, а эффективность вымывания не возрастает.

В настоящей работе получены аналогичные результаты.

Регенерация подготовленных колонок производилась на следующий день (через 24 часа). При степени насыщенности никелем (кобальтом) приблизительно 6% регенерация производилась через 2 суток.

Такой промежуток времени (24 часа) был выбран, исходя из литературных данных [5, 11, 12].

Порции фильтрата собирались в градуированные пробирки (объем 25 мл). Анализ фракции производился по методике, описанной в книге [9]. Фракция выбиралась в соответствии с концентрацией регенерирующего раствора и степени насыщенности катионита никелем или кобальтом. 1,0 н раствор тартрата натрия приводил как в случае никеля, так и в случае кобальта, при степени насыщенности ионита 100% и 80%, к образованию осадка между зернами ионита в нижних слоях колонки. В случае никеля дальнейшее протекание раствора вызывало растворение осадка, но фронт движения регенерирующего раствора становился неравномерным по сечению колонки. В случае кобальта осадок в дальнейшем не растворялся в избытке 1,0 н раствора тартрата натрия.

Поэтому вместо 1,0 н раствора применялась смесь растворов тартрата натрия с винной кислотой общей концентрацией 1 мг·экв/мл. рН смеси равнялось 3,0.

Обсуждение результатов

Нами изучалось влияние комплексообразования на кинетику и статику ионного обмена катионита КУ-2 в Ni²⁺- или Co²⁺-форме в присутствии цитрата натрия и тартрата натрия. Результаты этого исследования, подробности которого будут опубликованы позднее, показали, что по мере роста константы устойчивости комплекса во внешнем растворе наблюдаемая скорость достижения равновесия уменьшается, но сами равновесные значения концентрации извлеченных ионов, наоборот, увеличиваются. Поэтому в течение одинакового промежутка времени из ионита

извлекается всегда тем больше никеля или кобальта, чем больше константа устойчивости комплекса.

Приведенные в настоящем сообщении кривые (рис. 1) позволяют заключить, что при высокой исходной насыщенности ионита (100%) извлекаемыми ионами и низкой концентрации внешнего

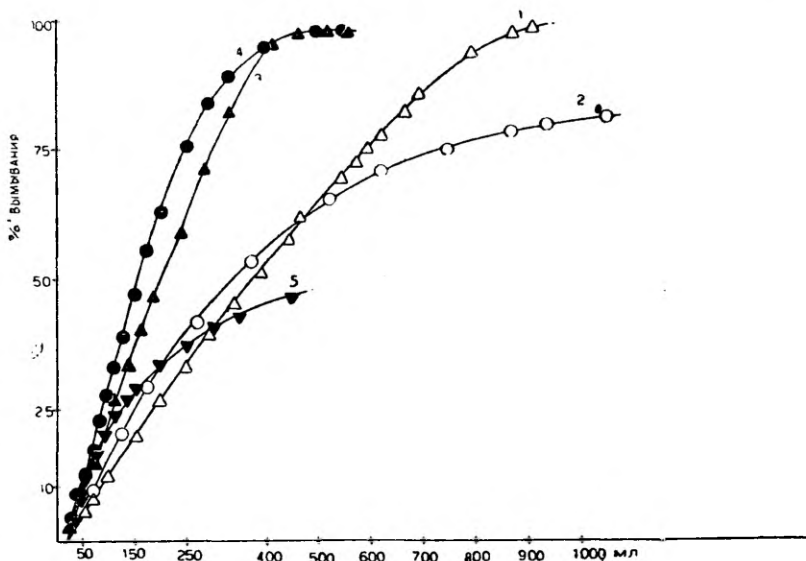


Рис. 1. Зависимость % вымывания от количества регенерирующего раствора, мл; КУ-2 насыщен ионами никеля 100%.

1 — 0,05 н цитрат натрия; 2 — 0,05 н тартрат натрия; 3 — 0,1 н цитрат натрия; 4 — 0,1 н тартрат натрия; 5 — 0,1 н NaNO₃.

раствора следует различать две качественно различные области выходной кривой (см. кривые 1 и 2): область до пересечения кривых для тартрата и цитрата и область после пересечения их. В первой области кинетические факторы играют, очевидно, существенную роль с точки зрения динамики и при меньшей константе устойчивости комплекса вымывание никеля происходит несколько более полно. Во второй области, наоборот, более сильным оказывается влияние статического фактора. При большой концентрации внешнего раствора вторая область ступеневывается, и при меньшей константе устойчивости (при тартрате, кривые 3 и 4) большая полнота вымывания достигается раньше.

При больших различиях в константах устойчивости (тартрат, нитрат и, тем более, цитрат, нитрат) определяющее влияние на динамику оказывают статические факторы.

Кроме того, ясно, что с ростом концентрации лигандов во внешнем растворе скорость вымывания увеличивается как при цитрате, так и при тартрате.

С уменьшением исходной насыщенности ионита ионами никеля различия ступенчатыми, наоборот, в первой области, как это видно из рис. 2, в то время как во второй области они сохраняются.

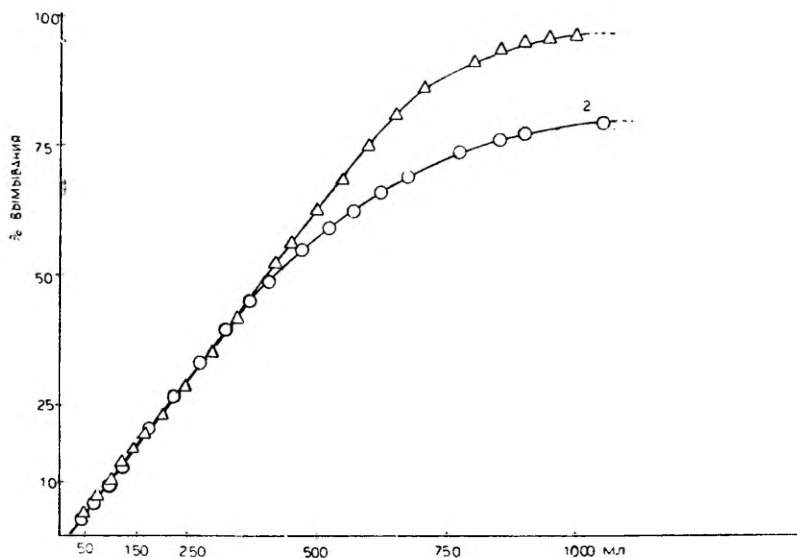


Рис. 2. Зависимость % вымывания от количества регенирующего раствора, мл; КУ-2 насыщен ионами никеля. 1 — степень насыщенности 83,0%; 0,05 *n* цитрат натрия; 2 — степень насыщенности 79,4%; 0,05 *n* тартрат натрия.

При достаточно низкой исходной насыщенности ионита никелем даже высокие концентрации не в состоянии полностью снять влияние статических факторов (11 область), что видно из рис. 3.

При малой исходной насыщенности ионита и низкой концентрации лигандов в растворе более существенную роль играют статические факторы (см. рис. 4).

При всех исследованных концентрациях цитрата натрия во внешнем растворе наблюдается замедление вымывания ионов никеля по мере роста исходной насыщенности ионита этими ионами (рис. 5).

В случае тартрата натрия аналогичная зависимость скорости вымывания ионов никеля от исходной насыщенности ионита ими наблюдается только при достаточно высоких концентрациях лиганда во внешнем растворе (0,5 *n*). При меньших концентрациях лиганда отмечается обращение этой зависимости.

Аналогичные результаты получены и для кобальта.

Закономерно наблюдается уменьшение эффективности регенерации при увеличении скорости тока регенирующего раствора (таблица 1).

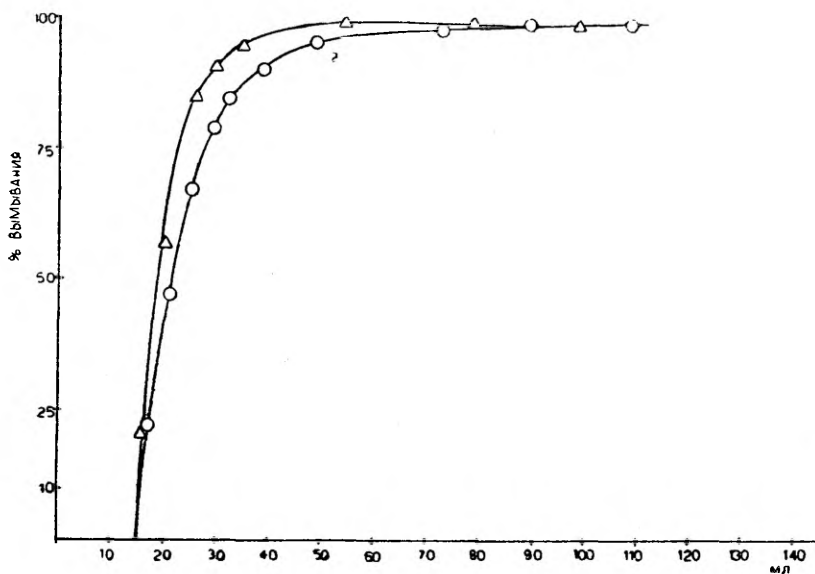


Рис. 3. Зависимость % вымывания от количества регенерирующего раствора, мл; КУ-2 насыщен ионами никеля 6,2%.
0,5 н растворы: 1 — цитрата натрия, 2 — тартрата натрия

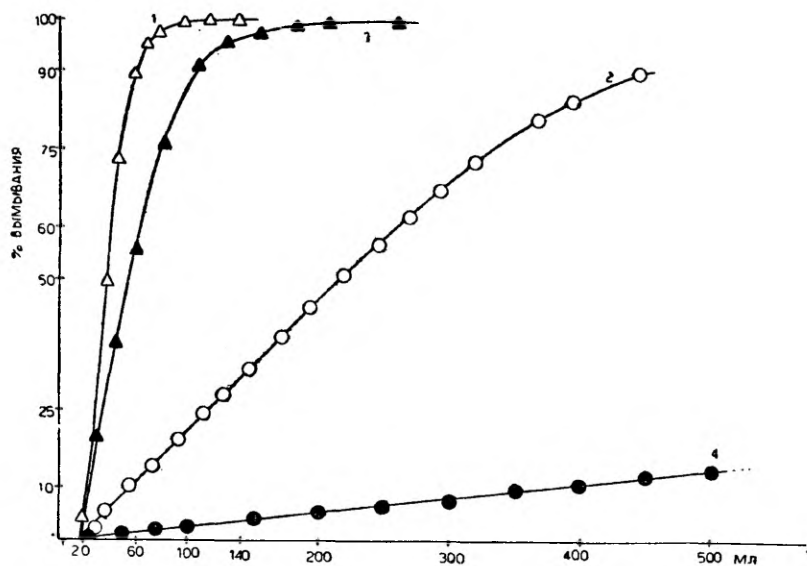


Рис. 4. Зависимость % вымывания от количества регенерирующего раствора, мл; КУ-2 насыщен ионами никеля.
1 — степень насыщенности 5,75%; 0,1 н цитрат натрия; 2 — степень насыщенности 5,75%; 0,1 н тартрат натрия; 3 — степень насыщенности 6,3%; 0,05 н цитрат натрия; 4 — степень насыщенности 6,45%; 0,05 н тартрат натрия.

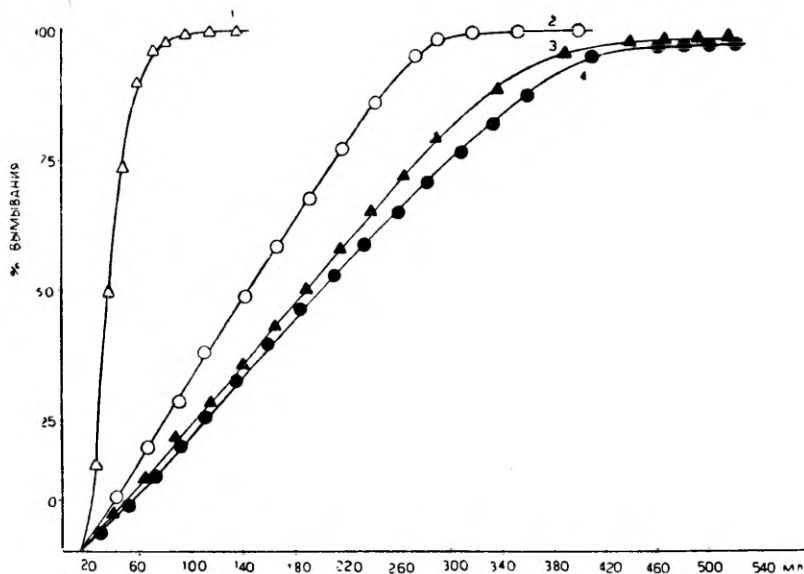


Рис. 5. Зависимость % вымывания от количества регенирующего раствора, мл; 0,1 н раствор цитрата натрия, степень насыщенности КУ-2 ионами никеля:
1 — 5,75%; 2 — 51,2%; 3 — 74,65%; 4 — 100%.

Эффективность регенерации рассчитали по формуле [13]:

$$\eta = \frac{a}{c \cdot v} \cdot 100, \text{ где}$$

- η — эффективность регенерации,
 a — количество десорбированных ионов (мг · экв),
 v — объем раствора, использованного для регенерации (мл),
 c — концентрация регенирующего раствора (мг · экв/мл).

Таблица 1

Эффективность регенерации при скоростях тока регенирующего раствора $1 \text{ мл} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$ (А) и $5 \text{ мл} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$ (Б)

	Степень насыщенности	А	Б
0,1 н цитрат натрия	100% Ni	57,1%	51,33%
	100% Ni Co	56,8%	48,4%
0,5 н тартрат натрия	100%	36,8%	21,5%

Выводы

1. Методом снятия выходных кривых изучено влияние явления комплексообразования на динамику процесса вымывания ионов никеля и кобальта из катионита КУ-2.

2. Следует различать две качественно разные области выходной кривой. В первой области в процессе вымывания существенную роль играют кинетические факторы, во второй области — статические.

3. В зависимости от концентрации регенерирующего раствора и степени насыщенности катионита ионами никеля или кобальта, различия в первой или во второй области ступенчатые, и определяющим являются либо статические, либо кинетические факторы.

4. Увеличение скорости тока регенерирующего раствора вызывает уменьшение эффективности регенерации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуляева Е. И., Материалы совещания по применению ионного обмена в цветной металлургии, М., 1957, стр. 50—61.
2. Bhatnagar, R. P., Arora, R. C., Indian J. Chem. 1, Nr. 4, 159—160 (1963).
3. Матерова Е. А., Эренкранц П. В., Обмен ионов никеля на сульфокатионитах. В сб.: Хроматография, изд. ЛГУ, 1956, стр. 67—75.
4. Гельферих Ф., Иониты, изд. ИЛ, М., 1962, стр. 198.
5. Самуэльсон О., Применение ионного обмена в аналитической химии, изд. ИЛ, М., 1955, стр. 101.
6. Auges, I. A., J. Chem. Soc., 69, 2879—2881 (1947).
7. Dugssen, D., Svesnk. Kem. Tidskr. 62, 153—164 (1950).
8. Samuelson, O., IVA tidskr. 17, 9 (1946).
9. Пршибиль Р., Комплексоны в химическом анализе, изд. ИЛ, М., 1960 (338).
10. Gottschalk, G., Fresen. Z. anal. Chem., 144, 5, 342 (1955).
11. Мелешко В. П., Войтович В. Б., Труды Воронежского ун-та, 28, 58—60 (1953).
12. Djurfeldt, R., Samuelson, O., Acta Chem. Scand., 4, 165—184 (1950).
13. Мелешко В. П. и др., ЖПХ, 36, 1, 130—134 (1963).

Поступило 19 XI 1964.

NIKLI JA KOOBALTI IOONIDE IOONIVAHETUSE DÜNAAMIKAST NAATRIUMTSITRAADI- JA NAATRIUMTARTRAADILAHUSTE MANULUSEL

H. Laanepere ja F. Šemjakin

Resümee

Uuriti kompleksimoodustumise mõju sulfokationiidi KU-2 regenereerimisele dünaamilistes tingimustes väljumiskõverate meetodil. Kationiit küllastati eelnevalt nikli ja koobaltiioonidega mitmesuguse küllastusastmeni (6%, 50%, 85% ja 100%). Regenereerimislahusena kasutati erineva kontsentratsiooniga (0,05—1,0 N) naatriumnitraadi-, naatriumtsitraadi- ja naatriumtartraadilahuseid.

Näidati, et tuleb eristada kahte kvantitatiivselt erinevat piirkonda väljumiskõveratel.

Esimeses piirkonnas on regenereerimisprotsessis määravateks kineetilised tegurid, teises piirkonnas aga staatilised tegurid.

Sõltuvalt regenereerimislahuse kontsentratsioonist ja kationiidi küllastusastmest vähenevad erinevused kas esimeses või teises piirkonnas ning määravateks kujunevad kas staatilised või kineetilised tegurid.

ÜBER DIE DYNAMIK DES IONENAUSTAUSCHES VON NICKEL- UND KOBALTIONEN BEIM VORHANDENSEIN VON NATRIUMZITRAT UND NATRIUMTARTRAT

H. Laanepere, F. Šemjakin

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung des Einflusses von Komplexbildung auf den Regenerierungsvorgang des Kationenaustauschers KU-2.

Ausgehend von der Natriumform, wurden Kationitproben mit Nickel- oder Kobaltionen in verschiedenem Maße beladen und in solcher Form zu Filterversuchen ausgenutzt. Als Außenlösungen dienten die von Natriumnitrat, -tartrat und -zitrat im Konzentrationsbereich von 0,05—1,0 N.

An Hand eines Vergleiches der Elutionskurven lassen sich zwei qualitativ verschiedene Gebiete derselben unterscheiden. Im ersten Gebiet bestimmen den Gang der Elutionskurve kinetische, im zweiten statische Faktoren. Die Unterschiede, die bei Anwen-

derung verschiedener Regeneriermittel im ersten bzw. zweiten Gebiet der Elutionskurven beobachtet werden, kommen bei geringeren Konzentrationen der Regeneriermittel und Beladungstufen des Kationits in einem der erwähnten Gebiete zum Abklingen. Somit erlangen unter geeigneten Bedingungen entweder statische oder kinetische Faktoren den praktisch alleinbestimmenden Einfluß auf den Regenerierungsvorgang.

Das Anwachsen der Strömungsgeschwindigkeit der Außenlösung führt regelmäßig zur Verminderung des Nutzeffektes der Regeneriermittel.

ВЫМЫВАНИЕ ИОНОВ МЕДИ И ЦИНКА ИЗ ИОНИТОВОЙ КОЛОНКИ РАСТВОРАМИ ЦИТРАТА НАТРИЯ И ТАРТРАТА НАТРИЯ

Х. Лаанпере, Ф. Шемякин

Кафедра неорганической химии

Нами показано [1], что при регенерации катионита КУ-2, содержащего ионы никеля и кобальта, в динамических условиях с применением явления комплексообразования в случае высокой исходной насыщенности ионита и низкой концентрации внешнего раствора следует различать две качественно различные области выходной кривой: область до пересечения кривых для тартрата и цитрата (I область) и область после их пересечения (II область). В первой области при меньшей константе устойчивости комплекса (тартрат) вымывание никеля (или кобальта) происходит несколько более полно. В этой области с точки зрения динамики определяющую роль играют кинетические факторы, во второй области — статические факторы. В зависимости от концентрации регенерирующего раствора и исходной степени насыщенности катионита ионами никеля (или кобальта), различия в первой или во второй областях ступенчатываются и определяющими являются либо статические, либо кинетические факторы.

Все опыты проводились при $\text{pH} \approx 6,2\text{—}6,6$. В таких условиях устойчивость цитратных комплексов больше, чем тартратных [2].

Настоящая работа посвящена изучению процесса регенерации катионита КУ-2, содержащего ионы меди или цинка, методом снятия выходных кривых и с применением явления комплексообразования.

Экспериментальная часть

После кондиционирования [3] в натриевой форме катионит насыщался растворами сульфата меди или сульфата цинка (хч) либо до полного насыщения его ионами меди или цинка (динамически), либо до приблизительного содержания в 80%, 60% и 6% (статическим путем)

Для вымывания меди (или цинка) из колонки применяли 1,0, 0,5, 0,25, 0,1, и 0,05 *n* растворы тартрата натрия и цитрата натрия, рН которых колебалось в пределах 6,1—6,6.

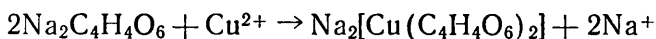
Применялись колонки, описанные в работе [1]. Регенерирующий раствор пропускали со скоростью 1 $\text{мл} \cdot \text{см}^{-2} \text{ мин}^{-1}$. Регенерация подготовленных колонок проводилась через 2—3 суток после насыщения. Порции фильтрата собирались в градуированные пробирки (объем 25 мл) и анализировались на содержание меди или цинка [4].

Обсуждение результатов

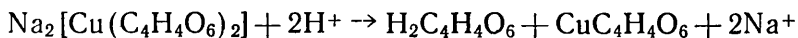
I

В случае меди при больших степенях исходной насыщенности КУ-2 любые из примененных концентраций тартрата натрия приводили к образованию в колонке светло-голубого осадка, по-видимому, тартрата меди.

Вследствие разрыва цикла образованный комплекс



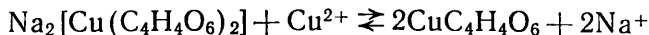
распадается [5]:



Растворимость малодиссоциирующего тартрата меди при 15°С составляет 0,02 г в 100 г воды [6], т. е. $8,7 \cdot 10^{-4}$ моль в одном литре.

При этом в наших опытах наблюдалось повышение кислотности фильтрата.

Шпилев [7] объясняет повышение кислотности в случае цинка образованием комплексного соединения вследствие замещения водорода гидроксильных групп ионами цинка. Но нельзя отрицать влияния гидролиза, и повышение кислотности можно объяснить также тем, что при подготовке ионита все же не удалось полностью вытеснить ионы H^+ ионами натрия и часть обменного комплекса осталась в H^+ -форме. При малой степени исходной насыщенности ионами меди (~ 6%) осадок не образовывался. Из литературных данных [8, 9] известно, что тартратные комплексы меди и цинка устойчивы при определенных соотношениях тартрата натрия и соли меди. При изменении соотношения эквивалентов тартрата натрия и соли меди (или цинка) в сторону увеличения концентрации соли меди (или цинка) комплекс распадается. Распад комплекса меди можно представить в виде следующей схемы:



Если степень исходной насыщенности достаточно мала, то комплекс не распадается.

В случае цинка аналогичное явление (образование осадка) отмечалось лишь при высоких концентрациях тартрата натрия (1,0 и 0,5 н) и при высоких степенях исходной насыщенности катионита цинком. По-видимому, образовывался осадок тартрата цинка. По данным [10] растворимость тартрата цинка $4,05 \cdot 10^{-4}$ моль в одном литре. При этом образование этой соли протекает очень медленно из-за характерного свойства его образовывать пересыщенные растворы. Об этом свидетельствует и факт, что в некоторых случаях осадок в фильтрате получался на следующий день.

II

Две области выходной кривой существуют также в случае цинка и меди.

При сравнительно малой концентрации внешнего раствора (0,05 н) пересечение кривых наступает при высоких степенях исходной насыщенности, как это видно на примере цинка из рис. 1.

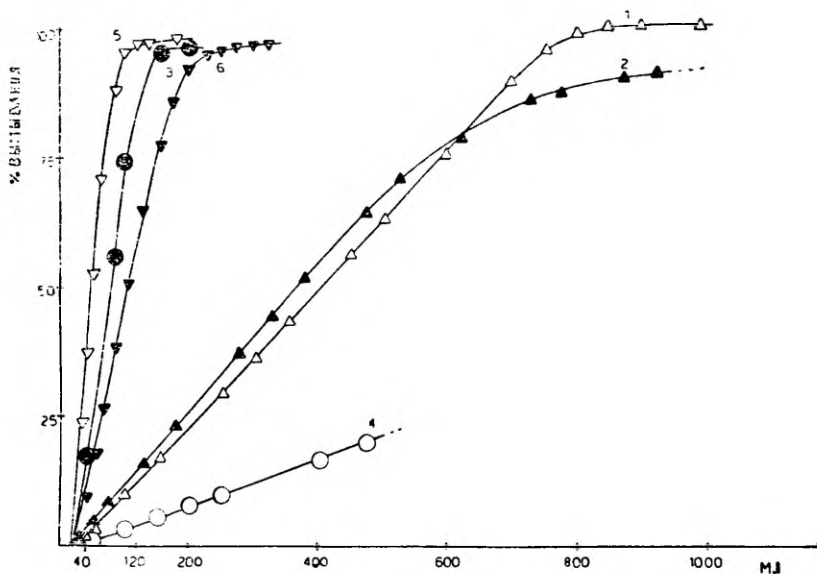


Рис. 1. Зависимость % вымывания от количества регенерирующего раствора, мл; КУ-2 насыщен ионами цинка (1—4) и меди (5—6). 1 — степень насыщенности 76,9%; 0,05 н цитрат натрия; 2 — степень насыщенности 76,9%; 0,05 н тартрат натрия; 3 — степень насыщенности 5,9%; 0,05 н цитрат натрия; 4 — степень насыщенности 5,9%; 0,05 н тартрат натрия; 5 — степень насыщенности 6,1%; 0,05 н цитрат натрия; 6 — степень насыщенности 6,1%; 0,05 н тартрат натрия.

С уменьшением степени исходной насыщенности различия в I области ступенчатываются и определяющими становятся статические факторы (кривые 3, 4 и 5, 6 на рис. 1).

При увеличении концентрации регенерирующего раствора (0,1 *n*) и при больших степенях исходной насыщенности различия во II области ступенчатыми и определяющими будут уже кинетические факторы (рис. 2). При степени исходной насыщенности ионами цинка ~ 60% существуют две области, а при степени исходной насыщенности 6% I область ступенчатыми (рис. 3).

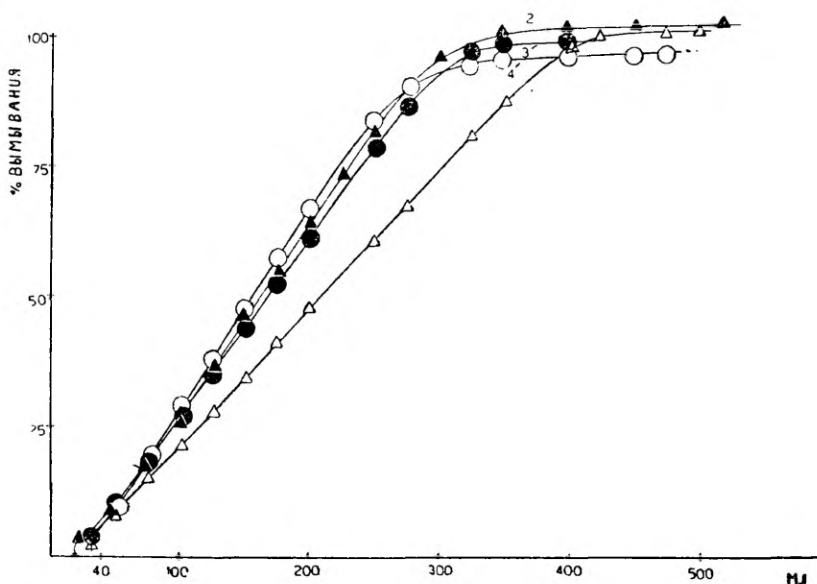


Рис. 2. Зависимость % вымывания от количества регенерирующего раствора, мл. КУ-2 насыщен ионами цинка. 1 — степень насыщенности 78,4%; 0,1 *n* цитрат натрия; 2 — степень насыщенности 74,1%; 0,1 *n* тартрат натрия; 3 — степень насыщенности 60,2%; 0,1 *n* цитрат натрия; 4 — степень насыщенности 59,3%; 0,1 *n* тартрат натрия.

Такая же картина наблюдается и при 0,25 и 0,5 *n* растворах.

Сравнивая, в случае цитрата натрия, выходные кривые меди и цинка между собой, можно увидеть, что у кривых меди угол наклона больше, чем у цинка.

Особенно ярко это проявляется при сравнительно малых концентрациях внешнего раствора и при всех степенях исходной насыщенности катионита этими ионами в случае цитрата и во всех изученных опытах в случае тартрата.

Эти различия в выходных кривых объясняются различными значениями констант устойчивости соответствующих комплексов, причём цитратный и особенно тартратный комплексы меди более устойчивые, чем данные комплексы цинка. Это подтверждается также литературными данными [2]. Является же медь более типичным комплексообразователем, чем цинк.

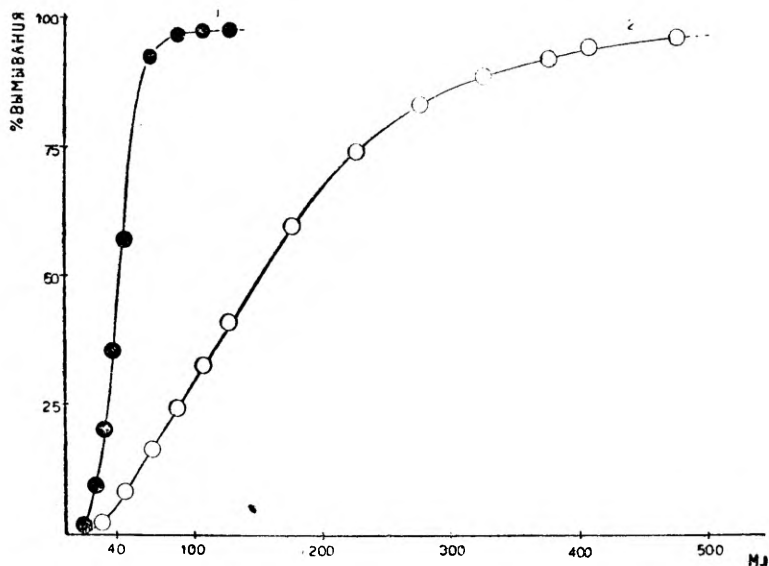


Рис. 3. Зависимость % вымывания от количества регенерирующего раствора, мл. КУ-2 насыщен ионами цинка 5,9%.
1 — 0,1 н цитрат натрия, 2 — 0,1 н тартрат натрия

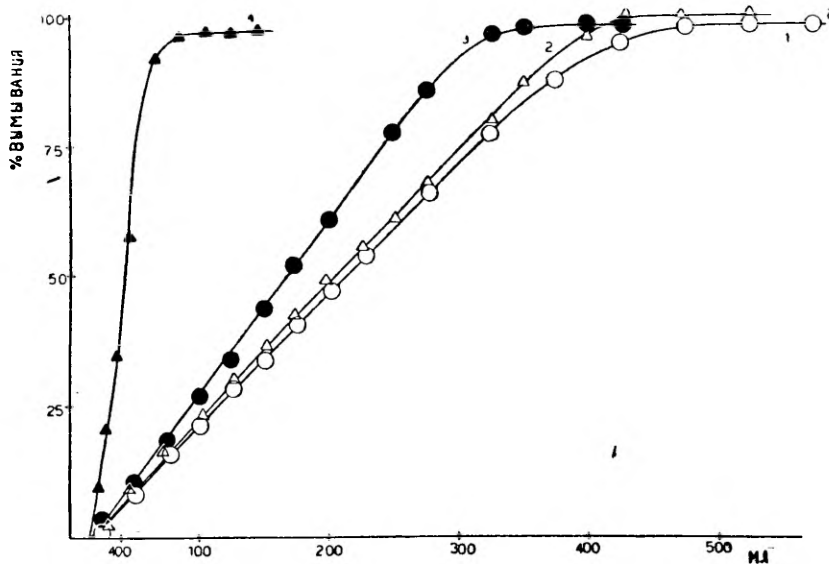


Рис. 4. Зависимость % вымывания от количества регенерирующего раствора, мл. 0,1 н раствор цитрата натрия, степень насыщенности КУ-2 ионами цинка:
1 — 100%, 2 — 78,4%, 3 — 60,2%, 4 — 5,9%.

При всех изученных концентрациях цитрата натрия во внешнем растворе наблюдается замедление вымывания ионов цинка и меди по мере роста насыщенности ионита этими ионами (рис. 4). В случае цинка, если регенерирующим раствором служит тартрат натрия, аналогичной картины не наблюдается только при концентрации 0,05 н.

Применение тартрата натрия в качестве внешнего раствора для Cu^{2+} -формы катионита удалось только 1) при малой исходной степени насыщенности ($\sim 6\%$) и 2) при малых его концентрациях (0,05 и 0,1 н) в случае степени исходной насыщенности 60%. Существуют некоторые различия в ходе кривых по сравнению с цинком.

В случае меди (степень исходной насыщенности $\sim 60\%$) при 0,1 и 0,05 н растворах тартрата натрия II область ступеневывается и определяющими для динамики процесса вымывания будут кинетические факторы. В случае цинка в 0,05 н растворе этой соли ступеневывается, наоборот, II область, а в 0,1 н растворе — существуют обе области.

При 6% степени насыщенности ионами меди ступеневывается I область, но разница в выходных кривых цитрата и тартрата уменьшается, особенно при малых концентрациях внешнего раствора (0,05 и 0,1 н), как видно из рис. 1. Объясняется это большой устойчивостью тартратного комплекса меди.

Данные такого рода исследований позволяют выбирать целесообразные условия для регенерации катионита КУ-2 растворами, содержащими цитратные и тартратные лиганды.

Выводы

1. Изучено влияние явления комплексообразования на динамику процесса вымывания меди и цинка из катионита КУ-2 методом снятия выходных кривых.
2. Показано, что применение тартрата натрия в качестве регенерирующего раствора ограничено.
3. Показано существование двух областей выходных кривых и определяющая роль кинетических и статических факторов на динамику процесса.
4. Опытные данные позволяют качественно судить о сравнительной устойчивости комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаанпере Х. В., Шемякин Ф. М. (в данном выпуске).
2. Пятницкий М. В., Успехи химии, **32**, 93 (1963).
3. Лаанпере Х. В., Шемякин Ф. М., изв. вузов, Химия и химическая промышленность, **8**, 5, 768 (1965).
4. Пршибиль Р., Комплексоны в химическом анализе, изд. ИЛ, М., 1960; Алексеевский Е. В., Гольц Р. К., Мусакин А. П., Количественный анализ, Госхимиздат, Л.-М., 1953.
5. Цимблер М. Е., Дереновский В. И., Укр. хим. ж. **23**, 454 (1957).
6. Справочник химика П. Гонти Л.-М., 1951, стр. 124.
7. Шпилев Ф. С., Тр. Воронежск. гос. ун-та **10**, 84, (1939).
8. Цимблер М. Е., Просяник Н. С., Укр. хим. ж. **19**, 282 (1963).
9. Цимблер М. Е., Труды Киевск. гидромелиорат. ин-та, вып. 6, 265 (1956).
10. Frei, V., Loub, I. Mh. Chem. **94**, 187 (1963).

Поступило 09 II 1965

VASE JA TSINGI IOONIDE ELUEERIMINE IOONIVAHETUSKOLONNIST NAATRIUMTSITRAADI- JA NAATRIUMTARTRAADILAHUSTEGA

H. Laanpere, F. Šemjakin

Resümee

Antud töös uuriti kompleksi moodustumise mõju kationiidi KU-2 regenererimisprotsessi dünaamikale väljumiskõverate meetoõil. Elueerimislahustena kasutati naatriumtsitraadi ja naatriumtartraadi 0,05—1,0 N lahuseid. Kationiit oli viidud eelnevalt erineva küllastusastmeni Cu^{2+} ja Zn^{2+} vormi.

Näidati kahe kvantitatiivselt erineva piirkonna esinemist väljumiskõveratel ning kineetiliste ja staatiliste tegurite mõju regenererimisprotsessi dünaamikale.

Naatriumtartraadi kasutamine elueerimislahustena on piiratud kationiidi suurtel küllastusastmetel, eriti Cu^{2+} vormis kationiidil. Erinevused Cu^{2+} ja Zn^{2+} vormis kationiidi regenererimisel naatriumtsitraadi- ja naatriumtartraadilahustega on seletatavad vastavate komplekside erinevate stabiilsuskonstantide arvuliste väärtustega.

Teostatud katsete alusel võib kvalitatiivselt hinnata kompleksühendite suhtelist püsivust.

ELUTION VON KUPFER- UND ZINKIONEN AUS EINER IONENAUSTAUSCHKOLONNE MITTELS NATRIUMZITRAT- UND NATRIUMTARTRATLÖSUNGEN

H. Laanpere, F. Šemjakin

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung des Einflusses von Komplexbildung auf die Dynamik des Regenerierungsvorgangs von dem mit Kupfer- oder Zinkionen teilweise bzw. vollbeladenen Kationit KU-2 mit der Methode der Elutionskurven.

Als Außenlösung dienten Natriumzitat und Natriumtartrat im Konzentrationsbereich 0,05—1,0 N.

Es wird gezeigt, daß die Elutionskurven aus zwei quantitativ verschiedenen Bereichen bestehen. In dem ersten Bereich erweisen sich als bestimmend die kinetischen Faktoren, in dem zweiten — die statischen. Die Anwendung einer Natriumtartratlösung als Eluent ist besonders bei dem mit Kupferionen beladenen Kationit begrenzt. Die Unterschiede zwischen den Kationiten, die mit Kupfer- oder Zinkionen beladen sind, kann man durch Unterschiede in der Stabilität der entsprechenden Komplexe erklären.

Die Untersuchungen ermöglichen, qualitative Schlußfolgerungen über die Stabilität der Komplexe zu ziehen.

О ПРИМЕНИМОСТИ ОСМОИОННОГО ЭФФЕКТА ДЛЯ ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГЛЮКОЗЫ

М. Молдау, А.-Х. Суйт, Л. Суйт

Лаборатория электрохимии

Ионообменные мембраны находят в последнее время все большее применение при решении различных задач. Относительно детально изучены возможности применения их при очистке воды, в основном, электроионитовым методом [1, 2, 3]. Менее исследованы возможности использования ионитовых мембран при обессоливании растворов неэлектролитов. В работе [4] описывается очистка сахарозы ионообменными мембранами методом электродиализа. По данным тех же авторов [5] мембраны обладают высоким диффузионным сопротивлением, вследствие чего потери сахарозы в процессе очистки незначительны. Согласно этим данным, электроионитовым методом можно удалить до 70% несахара и почти полностью — неорганические вещества.

Мало исследований проведено также по вопросу применения осмоионного эффекта для опреснения воды [6]. В доступной нам литературе вообще нет данных об использовании этого эффекта при обессоливании растворов неэлектролитов, в частности, глюкозы. Метод осмоионного обессоливания заслуживает, однако, изучения особенно с точки зрения достигаемой глубины очистки растворов неэлектролитов, так как этот метод отличается простотой эксплуатации и низкими эксплуатационными расходами: единственным расходуемым веществом является хлористый натрий.

Методика исследования

Осмоионная ячейка состояла из двух катионитовых и двух анионитовых мембран, образующих в общей сложности пять камер (см. рис. 1)

Через камеры 1 и 5 протекал раствор соли (хлористого натрия), через камеры 2 и 4 — очищающая вода и через камеру

3 — обессоливаемая вода или раствор глюкозы. Принцип работы ячейки сводится к следующему. Градиент концентрации между раствором соли и очищающей водой обуславливает совместно с селективными свойствами ионообменных мембран переход катионов из первой камеры во вторую, а анионов из пятой в четвертую. В результате этого возникает разность потенциалов, вызывающая движение анионов из средней камеры во вторую, а катионов из той же камеры в четвертую. Таким образом концентрация электролитов в средней (3-ей) камере понижается.

Предварительные опыты * проводились с гетерогенными мем-

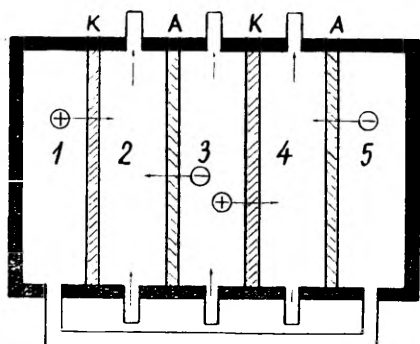


Рис. 1. Схема осмоионной ячейки.

бранами, изготовленными для этой цели на основе КУ-2 и ЭДЭ-10п, в которых связывающим веществом был полистирол. Содержание ионита по отношению к весу мембраны без подложки — 55%. Подложка — хлопчатобумажная ткань, обессоленная путем обработки смесью растворов фтористоводородной и соляной кислот [7]. Рабочая поверхность мембран равнялась 10×50 мм. Перед опытами мембраны выдерживались в насыщенном при 20°C растворе хлористого натрия и затем промывались дистиллированной водой.

Дальнейшее исследование проводилось с применением технических армированных гетерогенных мембран, обладавших следующими свойствами **:

Мембрана	Набухаемость по толщине	Набухаемость по диаметру	Влажность набухшей мембраны, %	Статическая обменная емкость, мг-экв/г
Катионитовая	$1,240 \pm 0,001$	$1,15 \pm 0,02$	$59,2 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,3$
Анионитовая	$1,42 \pm 0,002$	$1,10 \pm 0,04$	$61,4 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,3$

* Предварительные опыты проводились с участием Р Нипсуст.

** Определение свойств производилось согласно [8].

Рабочая поверхность мембран была равна 10×100 мм. Перед сборкой установки мембраны выдерживались 48 часов в дистиллированной воде и затем 24 часа в растворе хлористого натрия (100 г/л.).

В обоих случаях мембраны наклеивались на рамы из органического стекла с помощью полистиролового клея. Уплотнением между рамами служила резина толщиной в 1 мм. Расстояние между мембранами, т. е. толщина слоя воды или раствора NaCl составляла 5 мм. Резервуарами для растворов были делительные воронки емкостью 1—2 л, оборудованные по типу сосудов Мариотта [9].

Эффективность работы описанной ячейки оценивалась по относительному изменению сопротивления обессоливаемой воды или раствора глюкозы. Величины сопротивления растворов глюкозы применялись также для определения концентрации по специальному калибровочному графику. Измерения сопротивления обессоленной воды проводились при $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$ с помощью кондуктометра ММЗЧ-59. Сопротивление растворов глюкозы измерялось в тех же условиях с помощью моста Кольрауша, снабженного усилителем на лампе 6Н2П. Питание моста осуществлялось от генератора звуковой частоты. Частота 2 кГц. Электроды измерительной ячейки были из неплатинированной платины.

Опыты по обессоливаюю воды

Для выяснения особенностей осмоионного процесса была поставлена серия предварительных опытов по обессоливаюю воды, в ходе которых выяснилось следующее.

После набухания мембран в растворе хлористого натрия необходим вводный период работы осмоионной ячейки (более 9 часов) в течение которого сопротивление обессоленной воды достигает значений, превышающих первоначальные. Уменьшение скорости протекания обессоливаемой воды через ячейку приводит к возрастанию относительного сопротивления, т. е. к повышению эффекта очистки этой воды. В этой серии опытов удалось добиться возрастания сопротивления обессоливаемой воды по отношению к начальному значению его в 1,69 раз при скорости обессоливаемой воды 3,9 мл/час; скорости протекания солевого раствора и очищающей воды были при этом соответственно 1,95 мл/час и 74,4 мл/час. Содержание солей в исходной водопроводной воде было при этом порядка 13 мг-экв/л. Разбавление исходной воды дистиллированной приводило к снижению эффективности очистки, а при соотношении исходной воды к дистиллированной, как 2 : 3, обессоливание прекращалось. Скорость протекания очищающей воды через осмоионную ячейку (в камерах 2 и 4) тоже несколько влияет на эффект очистки, причем существует, по-видимому, некоторая оптимальная скорость (в данной серии опы-

тов она была равна примерно 74—84 мл/час) Изменение скорости протекания солевого раствора не оказывает столь существенного влияния на эффект очистки, если только она превышает скорость 1,2 мл/час. При длительной работе ячейки наблюдалось некоторое снижение эффекта очистки во времени. Можно предположить, что последняя особенность процесса обусловлена постепенным снижением селективности мембран в результате загрязнения их многовалентными ионами.

Выводы, сделанные на основе предварительных опытов, в основном подтвердились при более тщательных опытах, проведенных с применением описанных в методической части технических мембран. В этой серии опытов изучался эффект очистки при различных концентрациях солевого раствора. Дело в том, что насыщенный раствор соли в камерах 1 и 5 может и не быть самым эффективным, т. к. селективность мембран понижается с ростом концентрации растворов в результате возрастания роли поглощения мембранами коионов [10].

Результаты, полученные с насыщенным раствором хлористого натрия в качестве солевого раствора, приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Раствор	Скорость, мл/час	Относит. сопрот.	Скорость, мл/час	Относит. сопрот.	Скорость, мл/час	Относит. сопрот.
Обессоленная вода	1,2	1,28±0.04	1,2	1,25±0.05	1,8	1.02±0.06
Очищающая вода	76.8		97,2		82.2	
Солевой раствор	3,4		5.4		2.7	

При использовании в качестве солевого раствора 3*n* раствора хлористого натрия и при более низких скоростях протекания очищающей воды и солевого раствора через ячейку, получены данные, свидетельствующие о том, что с помощью 3*n* раствора хлористого натрия можно добиться лучших результатов, чем с помощью насыщенного раствора (см. таблицу 2).

Гораздо хуже работает осмоионная ячейка при использовании 1*n* раствора хлористого натрия в качестве солевого раствора. В этом легко убедиться, если сравнить данные таблицы 3 с данными предыдущих таблиц.

В данном случае серия опытов, отраженная в среднем столбце таблицы 3, дала заметно худшие результаты, чем обессоливание с помощью 3*n* раствора соли, проведенное при менее благоприятных скоростях потока как обессоливаемой, так и очищаю-

Т а б л и ц а 2

Раствор	Скорость, мл/час	Относит. сопрот.	Скорость, мл/час	Относит. сопрот.	Скорость, мл/час	Относит. сопрот.
Обессолен- ная вода	1,2	$1,07 \pm 0,36$	2,4	$1,44 \pm 0,12$	3,6	$1,08 \pm 0,06$
Очищающая вода	30,0		36,0		36,0	
Солевой раствор	1,1		1,8		1,44	

Т а б л и ц а 3

Раствор	Скорость, мл/час	Относит. сопрот.	Скорость, мл/час	Относит. сопрот.	Скорость, мл/час	Относит. сопрот.
Обессолен- ная вода	1,2	$0,96 \pm 0,01$	1,8	$1,13 \pm 0,01$	1,8	$0,95 \pm 0,01$
Очищающая вода	33,0		72,0		30,0	
Солевой раствор	6,0		2,4		5,4	

щей воды. Однако, относительное сопротивление обессоливаемой воды, достигнутое с помощью *1n* раствора хлористого натрия, все же выше, чем результат, полученный с помощью насыщенного раствора соли в аналогичных условиях скоростей потока (ср. столбец 3 в таблице 1) Изложенное приводит к выводу, что использование в качестве солевого раствора насыщенного раствора хлористого натрия нецелесообразно. Следует отдать предпочтение *3n* раствору.

Кроме сказанного, данные таблицы 2 свидетельствуют о наличии некоторой оптимальной скорости потока обессоливаемой воды (в приведенных условиях *2,4 мл/час*). То же самое обнаружилось и в следующей серии опытов (таблица 4). даже еще резче. Эта серия опытов была поставлена в связи с замеченным при предварительном исследовании снижением эффективности работы установки во времени. С целью уменьшить загрязнение мембран многовалентными ионами, в этой серии опытов обессоливаемая вода пропускалась предварительно через колонну, заполненную смесью ионитов КУ-1 и ЭДЭ-10п. Так как колонна регенерировалась с помощью соляной кислоты, то в результате такой обработки все соли обессоливаемой воды должны были превратиться в соляную кислоту. Можно предположить, что та-

кая замена должна привести к повышению эффекта обессоливания в осмоионной ячейке, в связи с более высокой подвижностью ионов водорода по сравнению с другими ионами. Сравнение данных таблиц 3 и 4 подтверждает это предположение.

Т а б л и ц а 4

Раствор	Скорость, мл/час	Относит. сопрот.	Скорость, мл/час	Относит. сопрот.	Скорость, мл/час	Относит. сопрот.
Обессоленная вода	1,2	1,39±0,12	2,4	2,08±0,13	4,8	1,48±0,03
Очищающая вода	27,0		48,0		24,0	
Солевой раствор	2,4		2,4		4,2	

Данные, приведенные в таблицах 1 и 3 (1-ый и 2-ой столбец и соответственно 2-ой и 3-ий в последней из них), подтверждают вывод, сделанный на основе предварительных опытов, что наиболее существенное влияние на достигаемое относительное сопротивление обессоливаемой воды, т. е. на глубину ее очистки за один цикл, оказывают скорость потока очищающей воды и особенно обессоливаемой воды, а изменение скорости потока солевого раствора имеет второстепенное значение, по крайней мере, в пределах 2,4—6,0 мл/час.

Опыты по деминерализации растворов глюкозы

В дальнейших опытах деминерализации подвергались растворы глюкозы, содержавшие 6% и 10% глюкозы. В качестве удаляемого электролита в этих растворах была использована серная кислота. Изучалась деминерализация каждого из этих растворов при начальном содержании серной кислоты в 0,1 и 0,2 г-экв/л. Для оценки изменения концентрации серной кислоты в результате деминерализации строился калибровочный график с помощью растворов, изготовленных путем разбавления исходного раствора раствором глюкозы, не содержащим серной кислоты.

Опыты по деминерализации растворов глюкозы показали, что изменение скоростей протекания растворов через ячейку в следующих пределах:

раствор глюкозы — 3,24—9,48 мл/час,

очищающая вода — 60,0—110,4 мл/час,

солевой раствор [3 н NaCl] — 21,0—63,0 мл/час,

не оказало существенного влияния на результаты очистки, в отли-

чие от данных опытов по обессоливанию воды. Поэтому в таблицу 5 сведены средние данные, полученные из всех проведенных в указанных условиях опытов.

Таблица 5

Раствор		Концентрация кислоты в конечном р-ре. С	Сопротивление раствора	$\frac{C_0 - C}{C_0}$	$\frac{R}{R_0}$
6% глюкоза	+0,1 г-экв/л H ₂ SO ₄	107,9	0,047	0,53	1,80 ± 0,03
10% "	+0,1 г-экв/л "	127,3	0,040	0,63	2,20 ± 0,03
6% "	+0,2 г-экв/л "	87,1	0,055	0,72	3,0 ± 0,3
10% "	+0,2 г-экв/л "	92,9	0,053	0,73	3,20 ± 0,08

Из данных таблицы 5 видно, что с ростом концентрации глюкозы, а также электролита (H₂SO₄) степень очистки раствора от электролита несколько повышается и может превысить наилучшие результаты, полученные при опытах по обессоливанию воды (см. таблицу 4) Правда, для достижения этих результатов потребовалась несколько бóльшая относительная скорость потока солевого раствора при такой же или даже меньшей относительной скорости потока очищающей воды.

Общий вывод, который можно сделать на основе описанных опытов, сводится к следующему. Осмоионная деминерализация воды и водных растворов глюкозы мало пригодна в целях глубокой очистки и может, согласно [6], быть рекомендована только для предварительной очистки или для тех случаев, когда требования к конечной чистоте продукта не слишком жестки, а содержание электролитов в начальном растворе относительно высокое.

Выводы

1. Изучена возможность деминерализации воды и водных растворов глюкозы с применением осмоионного эффекта на установке с отечественными техническими ионитовыми мембранами.
2. Выяснены основные факторы, влияющие на глубину очистки деминерализуемых растворов.
3. Показано, что осмоионный эффект пригоден для предварительной очистки исследованных типов растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Strobel, J. J., Journal AWWA, 52, 5, 553—558 (1960).
2. Boby, W. M. T., Proc. Royal Austral. Chem. Inst., 27, 12, 510—524 (1960).
3. Glueckauf, E., British Chem. Eng., 4, 12, 646—651 (1959).
4. Бобровник Л. Д., Литвак И. М., Сахарн. пром. 11, 18—26 (1962).
5. Бобровник Л. Д., Литвак И. М., Пищ. пром. 7, 6—9 (1962).
6. Murphy, G. Ind. and Eng. Chem., 50, 8, 1181—1188 (1958).
7. Лух, Н., Anorganisch-Chemische Experimentierkunst, Leipzig, 1959, 39, 14.
8. Салдадзе К. М., Пашков А. В., Титов В. С. Ионообменные высокомолекулярные соединения, М., 1960, стр. 156.
9. Gottschalk, G., Fresen Z. anal. chem., 144, 5, 342 (1955).
10. Wilson, J. R., Demineralization by Electrodialysis, London, 1960, p. 52.

Поступило 01 III 1965

OSMOIOONILISE EFEKTI KASUTAMISEST VEE JA GLÜKOOSI VESILAHUSTE DEMINERALISEERIMISEL

M. Moldau, A.-H. Suit, L. Suit

Resümee

Uuriti vee ja glükoosi vesilahuste demineraliseerimist osmoioonilise efekti abil kodumaistel membraanidel põhinevas seadmes. Selgitati välja, et osmoiooniline demineraliseerimine on sobiv lahuste eelpuhastamiseks ja seda elektrolüüdi suhteliselt kõrgetel kontsentratsioonidel.

ÜBER DIE ENTMINERALISIERUNGSMÖGLICHKEITEN VON WASSER UND WÄSSERIGEN GLUKOSELÖSUNGEN

M. Moldau, A.-H. Suit, L. Suit

Zusammenfassung

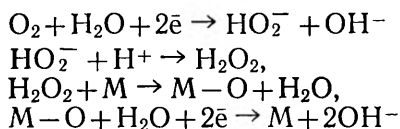
In der vorliegenden Abhandlung werden an Hand von Versuchen mit einer osmoionischen Laborzelle die Möglichkeiten der weitgehenden Entmineralisierung von Wasser und wässerigen Glukoselösungen erörtert. Aus den Versuchsergebnissen läßt sich folgern, daß der osmoionische Effekt nur zur Vorreinigung von untersuchten Lösungen, insbesondere bei höheren Anfangskonzentrationen der Elektrolyte in den betreffenden Lösungen, geeignet sein kann.

О КИСЛОРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ НА ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЯХ

Р. Пуллеритс, В. Паст, И. Раудсепп

Кафедра неорганической химии

Процесс электрохимического восстановления кислорода на порошковых материалах исследован в работах ряда авторов [1—6]. Ввиду большой энергии связи молекулы кислорода, катодное восстановление кислорода является в водных растворах достаточно сложным процессом. Имеются основания [3] рассматривать суммарную реакцию восстановления кислорода как результат ряда последовательных стадий с промежуточным образованием перекиси водорода и окислов материала носителя:



Существование относительно стабильных промежуточных продуктов восстановления является, по-видимому, причиной плохой воспроизводимости значений равновесного потенциала кислородного электрода. Это позволяет также объяснить, почему многие окислы оказывают каталитическое действие на электрохимическое восстановление кислорода.

В настоящей работе исследуется процесс ионизации кислорода на двухслойных пористых носителях [7]. Диффузионными электродами служили диски диаметром 27 мм и толщиной 1,0—1,5 мм. Они состояли из тонкого плотного слоя и более толстого неплотного слоя. Последний имел значительную внутреннюю поверхность и являлся местом протекания процесса ионизации кислорода.

Электроды были изготовлены путем прессования порошковых металлов под давлением до 1250 кг/см². Основными материалами служили порошковый никель, полученный электролитически, и порошковое серебро, изготовленное при химическом вос-

становлении AgCl . Плотный слой электрода состоял из чистых порошковых металлов. Неплотный слой содержал кроме металлического порошка еще порообразующее органическое вещество, которое удалялось или путем термического разложения при спекании электрода, или путем выравствования. В неплотный слой вводили также катализаторы — различные металлы и окислы.

Для измерения поляризации кислородного электрода из исследуемого и вспомогательного (никелевая сеть) электродов была собрана цепь. Двухслойный носитель кислородного электрода был помещен в специальный держатель таким образом, чтобы плотный слой соприкасался с электролитом, а кислород подавался на электрод со стороны неплотного слоя. Электролитом служил 27%-ый раствор КОН. Кислород получали электролитически и подводили на неплотный слой под давлением 1,5—2 ат.

С целью сформировать электрод, его поляризовывали перед измерением катодно в течение 15 минут при плотности тока 100 mA/cm^2 * Затем электрод отстаивался в течение 10 минут, после чего снимались кривые зависимости потенциала электрода от силы внешнего тока в направлении роста последнего. Потенциал кислородного электрода измерялся против насыщенного каломельного электрода, кончик электролитического моста электрода сравнения был помещен недалеко от поверхности исследуемого электрода. Поляризационные кривые были получены для различных температур, начиная с более низких.

Было определено, что равновесный потенциал кислородного электрода устанавливается очень медленно, и плохо воспроизводится. То же самое можно сказать относительно стационарного потенциала электрода при низких плотностях тока (ниже 10 mA/cm^2).

Из термодинамического значения электродвижущей силы кислородно-водородного элемента 1,23 V и значения равновесного потенциала водородного электрода в растворе КОН при данной концентрации 1,130 V следует, что равновесный потенциал кислородного электрода, измеренный относительно насыщенного каломельного электрода, должен равняться 0,10 V. Измерения показали, что на серебряном носителе при температуре 22°C через 24 часа устанавливается потенциал, на 0,130 V ниже термодинамического равновесного потенциала кислородного электрода. На носителях, изготовленных из других материалов, потенциал кислородного электрода устанавливается еще медленнее, значение равновесного потенциала в этом случае отличается на 0,25 V или больше от теоретического значения равновесного потенциала $\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$ электрода.

* Все плотности тока рассчитаны в данной работе на 1 cm^2 видимой поверхности электрода.

Зависимость потенциала электрода от плотности поляризующего тока изображена на рис. 1. Поляризационные кривые свидетельствуют о том, что на поведение электрода оказывает значительное влияние температура.

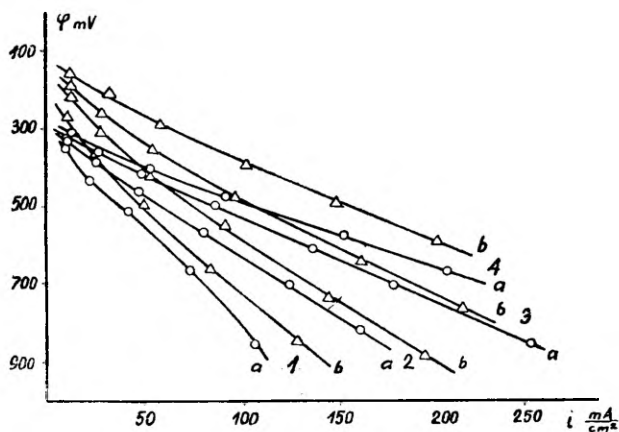


Рис. 1. Поляризационные кривые кислородного электрода на никелевом (а) и серебряном (б) носителях при разных температурах (1 — 22° С, 2 — 40° С, 3 — 60° С, 4 — 90° С).

Хорошим носителем кислородного электрода является порошковое серебро. Кислородный электрод на серебре относительно мало поляризуем, его равновесный потенциал не очень далек от термодинамического значения. Эти обстоятельства связаны, по-видимому, со способностью порошкового серебра служить катализатором разложения H_2O_2 . На рис. 2 и 3 приведены некоторые результаты измерения поляризации кислородного электрода в зависимости от способа изготовления и состава серебряного носителя. Лучшим способом удаления порообразующего вещества оказывается выравствование. Термическая обработка электрода повышает поляризацию при данной плотности тока (рис. 2, кривые 1 и 3). При увеличении веса серебра в электроде поляризация уменьшается (рис. 2, кривые 1 и 2). Поляризация электрода уменьшается также в том случае, если часть серебра заменить окисью серебра при постоянном весе носителя (рис. 3, кривые 1 и 2). Прокаливание серебряного носителя в атмосфере кислорода для получения Ag_2O в порах носителя не понижает поляризацию, а наоборот, увеличивает ее. Это происходит, видимо, за счет уменьшения числа активных центров электрода при высокой температуре (рис. 3, кривая 3).

Примеси окислов MnO_2 и Ag_2O оказывают каталитическое воздействие на процесс ионизации на никеле (см. рис. 4 и 5). Небольшие добавки катализатора значительно уменьшают поля-

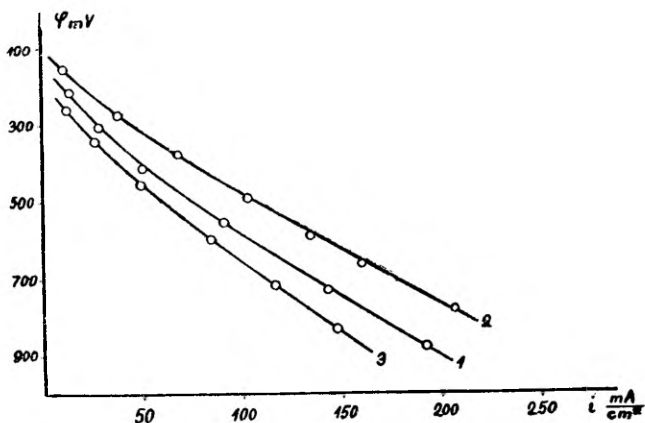


Рис. 2. Поляризационные кривые кислородного электрода на серебряном носителе при 40°С. Порообразующее вещество удалено выстворением (1,2) и термическим разложением (3), вес носителя 2,2 г (1,3) и 3,2 г (2).

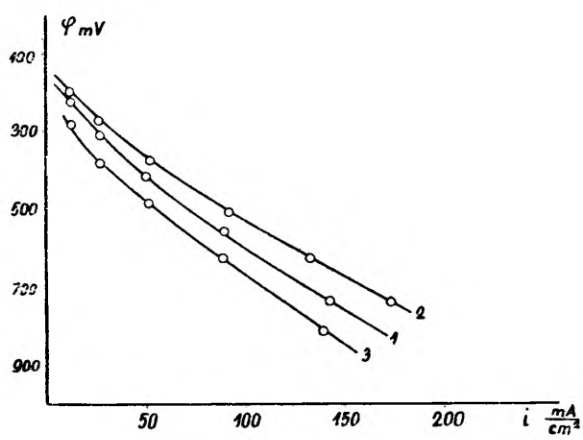


Рис. 3. Поляризационные кривые кислородного электрода при 40°С на серебряном носителе, содержащем Ag_2O (1 — 0%, 2 — 20%) или прокаленном в кислороде при 350°С (3).

ризацию электрода. В отличие от Ag_2O , увеличение содержания MnO_2 в носителе от 5 до 10% сильно повышает поляризацию (рис. 4, кривые 3 и 4). Последнее обстоятельство связано, по-видимому, с изменением пористости электрода и с увеличением электрического сопротивления между зернами никеля в носителе при относительно большом содержании MnO_2 в нем. Возможно, что механизм ионизации кислорода на никеле, содержащем различные окислы, различен.

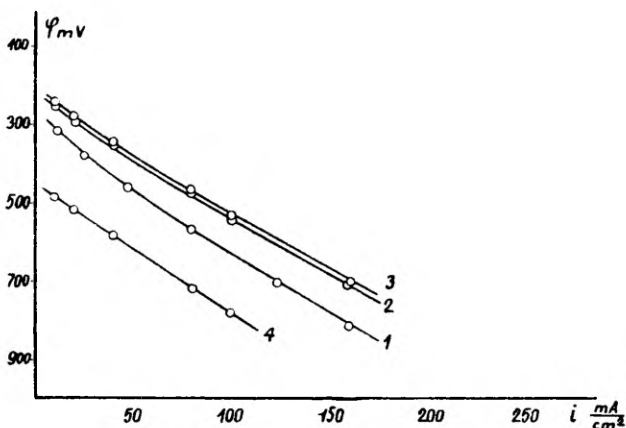


Рис. 4. Поляризационные кривые кислородного электрода при 40° С на никелевом носителе, содержащем различные количества MnO_2 (1 — 0%, 2 — 1,5%, 3 — 5%, 4 — 10%).

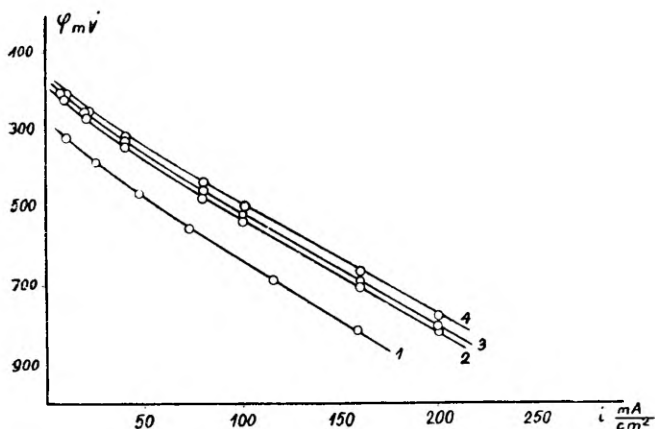


Рис. 5. Поляризационные кривые кислородного электрода при 40° С на никелевом носителе, содержащем различные количества Ag_2O (1 — 0%, 2 — 1,5%, 3 — 5%, 4 — 10%).

Выводы

1. При изучении процесса ионизации кислорода на пористых металлических носителях было обнаружено, что кислородный электрод на пористом серебре меньше поляризуем, чем кислородный электрод на пористом никеле, и его равновесный потенциал ближе к термодинамическому потенциалу системы $\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$.

2. Было установлено, что прокаливание серебряных носителей повышает поляризацию кислородного электрода.

3. При повышении температуры электролита поляризация кислородного электрода уменьшается.

4. Измерения показали, что окислы Ag_2O и MnO_2 оказывают каталитическое воздействие на процесс ионизации в рассматриваемых условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурштейн Р., Фрумкин А., ДАН СССР 32, 321 (1941).
2. Красильщиков А. И. ЖФХ 23, 332 (1949).
3. Vielstich, W., Z. phys. Chem. (BPD), 15, 409 (1959).
4. Berl, W. G., Trans. Elektrochem. Soc., 83, 253 (1943).
5. Ноар, Т., Proc. Roy. Soc. A. 142, 628 (1933).
6. Павленко, И. Г. Доповіді АН УССР, № 3, 353 (1961).
7. Bacon, F. T., Forrest, I. S., The Engineer 202, nr. 5243, 93 (1956).

Поступило 23 IV 1963

POORSEST METALLIST KANDJAGA HAPNIKELEKTROODIST

R. Pullerits, V. Past, J. Raudsepp

Resümee

Käesolevas töös uuriti hapniku ionisatsiooni poorsest metallist kandjal (hõbe, nikkel) polarisatsioonikõverate meetodil erinevatel temperatuuridel KOH-lahuses.

Selgitati lisandite (Ag_2O , MnO_2) mõju hapniku ionisatsiooni-protsessile.

ÜBER SAUERSTOFFELEKTRODEN AUF PORÖSEM METALLISCHEM TRÄGER

R. Pullerits, V. Past, J. Raudsepp

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird mit Hilfe von Polarisationskurven der Ionisationsprozeß des Sauerstoffes auf porösem metallischem Träger (Silber, Nickel) bei verschiedenen Temperaturen einer KOH Lösung untersucht.

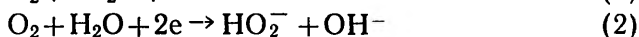
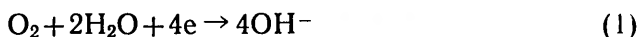
Es wird der Einfluß zweier Beimengungen (Ag_2O , MnO_2) auf den Ionisationsprozeß des Sauerstoffes erläutert.

О КИСЛОРОДНОМ ДИФфуЗИОННОМ ЭЛЕКТРОДЕ НА УГЛЕ

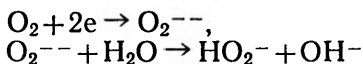
Ю. Тамм, И. Раудсепп, Ю. Нийнеметс

Кафедра неорганической химии

Ионизации кислорода на угле посвящено немало работ [1—9]. Основное внимание исследователей обращено на ионизацию кислорода в щелочной среде, где возможны две потенциалоопределяющие реакции:



В работе Берля [1] предложен следующий механизм ионизации кислорода в щелочной среде:



Экспериментальные данные подтверждают эти предположения, хотя совпадение с рассчитанными не очень хорошее. Методом меченых атомов было подтверждено предположение [2], что молекулярно адсорбированный кислород ионизируется только до перекиси водорода [3]. Если появление перекиси нежелательно, то ее разлагают при помощи катализаторов [4—6].

По мнению некоторых авторов, катализаторы не влияют на механизм ионизации кислорода до перекиси [4, 5]. Другие исследователи считают изменение механизма очень вероятным [7]. При этом возможно одновременное протекание нескольких параллельных реакций, которые в разной степени влияют на потенциал электрода.

В настоящей работе исследуется ионизация кислорода на пористых угольных электродах в 27% растворе КОН. Исходным материалом для электродов служил кровяной уголь (КАУ) и березовый уголь (БАУ) и в качестве связывающего вещества каменноугольный пек. Электроды получались с удовлетворительными механическими свойствами, когда весовые соотношения

пека и угля были 1,7 : 1 для КАУ и 0,5 : 1 для БАУ. С повышением содержания пека (до определенного предела) прочность электродов увеличивалась, но их способность ионизировать кислород уменьшалась.

Исходный уголь и связывающее вещество измельчались в шаровой мельнице, смешивались и просеивались сквозь сито с отверстиями 0,25 мм. Дискообразные электроды диаметром 3,7 см и весом 0,8 г изготовлялись путем прессования порошка

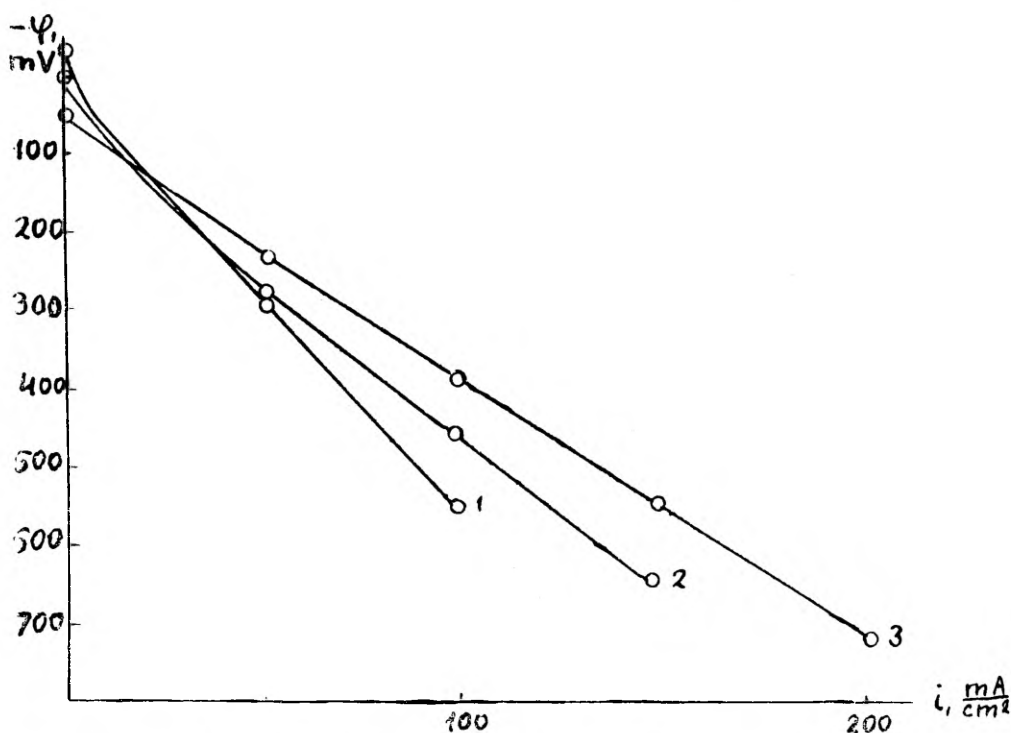


Рис. 1. Поляризационные кривые ионизации кислорода на электроде из КАУ при температурах 20°С (кривая 1), 50°С (кривая 2) и 100°С (кривая 3).

под давлением 3000—5000 атм. Сырые электроды прокаливались в атмосфере углекислого газа при температуре 800—1000°С. Цикл термической обработки продолжался 8 или 30 часов. Некоторые образцы обрабатывались после прокаливания разными растворами солей катализаторов. Затем пропитанные электроды прогревались при температуре выше температуры разложения соответствующих солей. Некоторые катализаторы смешивались с исходным материалом в порошкообразном виде.

Ионизация кислорода исследовалась методом поляризационных кривых. Потенциалы измерялись при помощи лампового

вольтметра. В работе приведены данные, полученные при снятии кривых с больших плотностей тока к меньшим.

Равновесный потенциал* зависит от состава и изготовления электрода и лежит в пределах 0,04—0,1 в. После снятия поляризации равновесный потенциал принимает величину около 0,04 в. Катализаторы смещают равновесный потенциал в поло-

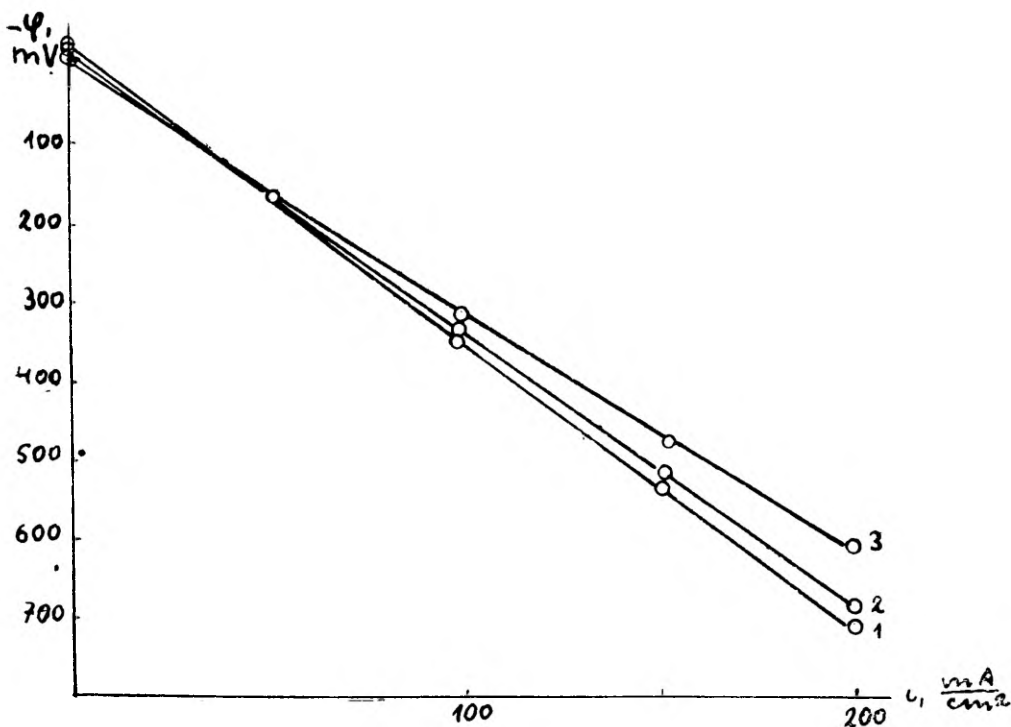


Рис. 2. Влияние добавок на поляризацию электрода из КАУ при температуре 100°С.

1) 5% Ag₂O; 2) 5% Pd; 3) — Ag, осажденный в порах электрода.

жительную сторону. При повышении температуры равновесный потенциал становится более отрицательным, однако поляризация, особенно при больших плотностях тока, уменьшается (рис. 1).

Катализатор Pt добавляли к исходному материалу (КАУ) в виде металлического порошка, а Ag — в виде окиси. Эффективнее действует серебро, осажденное в порах готового электрода (рис. 2). В отличие от металлических электродов [9], соединения

* В данном случае равновесный потенциал представляет собой смешанный потенциал, состоящий по крайней мере из двух равновесных систем O₂—H₂O₂ и O₂—H₂O.

марганца не улучшают ионизирующих свойств угольного электрода. На электродах из БАУ было исследовано влияние Pt и UO_2 (рис. 3). Окись урана снижает поляризацию только при ма-

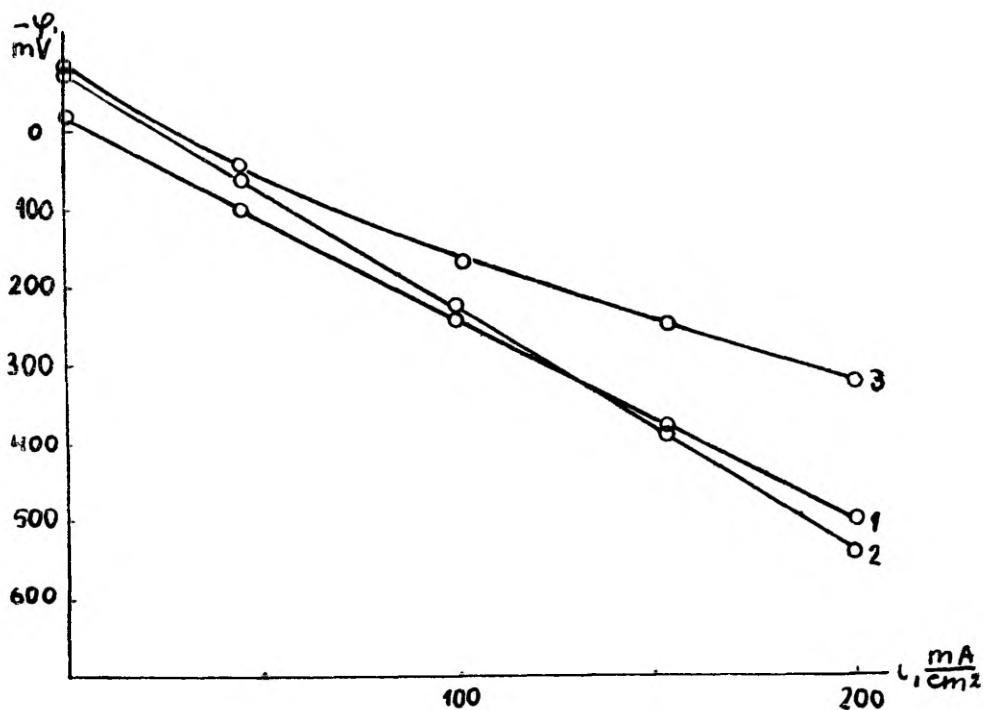


Рис. 3. Влияние добавок на поляризацию электрода из БАУ при температуре $100^{\circ}C$.

лых плотностях тока, а платина — при всех плотностях тока. Активность Pt катализатора можно значительно повысить при помощи анодной поляризации.

Если перед ионизацией кислород пропустить через озонатор, то поляризация электрода уменьшится (рис. 4).

Это отличается от данных Кордеша и Мартинолы [5], но хорошо согласуется с представлением, что молекулярный кислород ионизируется на угле до перекиси водорода. Добавление озона, вероятно, изменяет механизм ионизации в направлении образования воды, что влияет как на равновесный потенциал, так и на поляризацию.

Авторы выражают благодарность доценту В. Пасту за ценные советы.

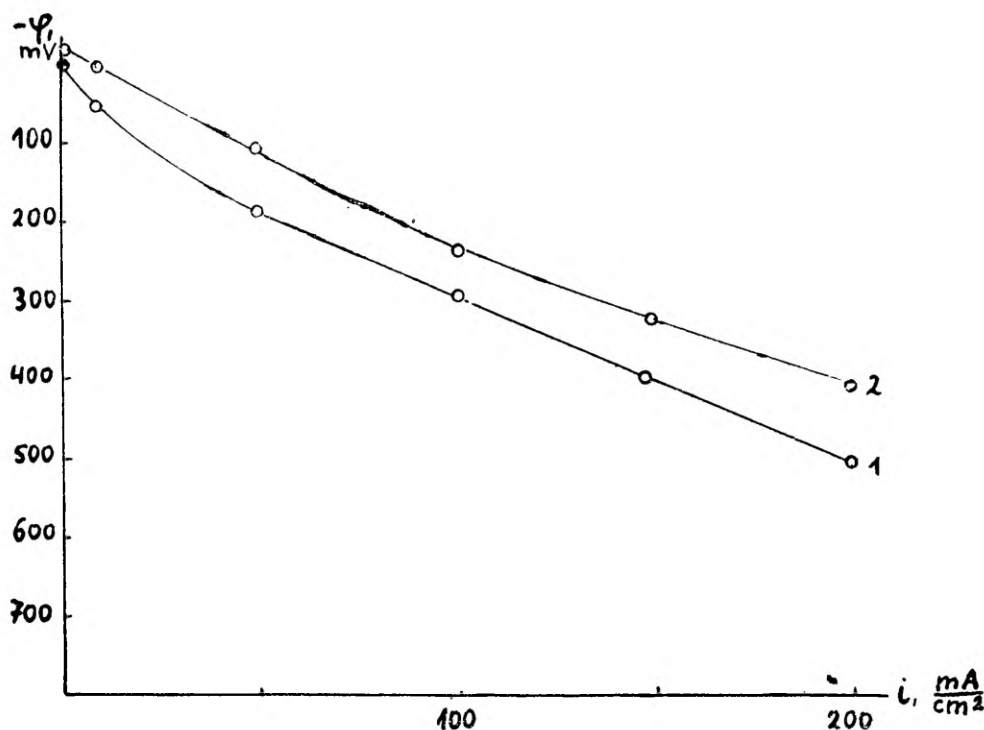


Рис. 4. Поляризационные кривые ионизации чистого кислорода (1) и озонированного кислорода (2) на электроде из БАУ.

Выводы

1. Изготовлены угольные пористые электроды с удовлетворительными химико-механическими свойствами.
2. Хорошими катализаторами ионизации кислорода на угольных электродах являются серебро и платина.
3. Частичное озонирование ионизируемого кислорода снижает поляризацию угольного электрода.
4. С повышением температуры поляризация электродов из БАУ и КАУ уменьшается, хотя равновесный потенциал тоже снижается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Berl, N. G., Trans. Electrochem. Soc., 83, 252 (1943).
2. Бурштейн Р. Х., Фрумкин А. Н., ДАН СССР, 32, 327 (1941).
3. Davies, M. O., Clark, M., Novak, Fr., J. Electrochem. Soc., 106, 65 (1959).

4. Kordesch, K., Marko, A., Öst. Chem. Ztg, **52**, 125 (1951).
5. Kordesch, K., Martinola, F., Monatsh. **84**, 39 (1953).
6. Kordesch, K., В сб.: Fuel Cells, NY, 1960, стр. 11.
7. Иофа Э. А., Моисеева Н. В., Мирлина С. Я., Кримианова Е. Е., ЖПХ, **21**, 329 (1947).
8. Воронин Н. Н., Избекова О. В., Укр. хим. ж., **22**, 446 (1956).
9. Пуллеритс Р., Паст В., Раудсепп И. (в данном выпуске)

Поступило 28 VI 1963

HAPNIKUDIFUSIOONIELEKTROODIST SÖEL

J. Tamm, J. Raudsepp, Ü. Niinemets

Resümee

Käesolevas töös uuriti hapniku ionisatsiooni veresöest ning puusöest valmistatud elektroodidel 27%-lises KOH-lahuses 20, 50 ja 100°C juures. Leiti, et antud tingimustes mõjuvad katalüüseerivalt Ag, Pt, UO₂ lisandid. Ioniseeritava hapniku osaline osoneerimine vähendab süsielektroodi polarisatsiooni.

ÜBER DIE SAUERSTOFFDIFFUSIONELEKTRODE AUS KOHLE

J. Tamm, J. Raudsepp, Ü. Niinemets

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Ionisationsprozeß von Sauerstoff auf Elektroden aus Blutkohle und Holzkohle in 27% KOH Lösung bei Temperaturen von 20—100°C an Hand der Polarisationskurven untersucht.

Es ließ sich feststellen, daß ein Zusatz von Ag, Pt, UO₂ die Geschwindigkeit der Ionisation von Sauerstoff steigert.

Ozon, als Beimengung zum Sauerstoff, vermindert die Polarisation der Elektroden.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ ШАРИКОВ МАЛОГО РАЗМЕРА

Р. Марвет, К. Пуннинг, И. Раудсепп

Кафедра неорганической химии

От металлокерамических мембран, диффузионных электродов, фильтров и т. д. часто требуется строго определенная гомопористость. Создание таких мембран связано с двумя важными проблемами: изготовлением металлических порошков с частицами одинаковых размеров и по возможности правильной сферической формой и разработкой технологии, при которой поры во время термической обработки мембраны оставались бы открытыми.

Шлехт и Трагессер [1] изготовили металлокерамический фильтр из порошка карбонильного никеля, который был пригоден для изготовления тонкопористых фильтров, благодаря почти идеальной сферической форме его частиц.

Но почти всегда полученные обычным путем порошковые металлы, несмотря на тщательное гранулометрическое разделение, позволяют решать задачу гомопористости лишь частично, так как частицы металла имеют разные формы. Поэтому нельзя получить истинную картину о форме и размерах пор. Все расчеты таких мембран имеют очень приблизительный характер.

В работе Агте и Оцетека [1] приведены следующие возможные методы для получения металлических порошков со сферическими частицами: из газообразной фазы путем конденсации и путем испарения в пламени дуги, карбонильным методом. Возможны также способы гранулирования, распыления и механического дробления исходного материала.

Легче всего получить совершенно гомопористые тела, пользуясь материалом в форме шариков. По данным литературы металлические шарики можно изготавливать из порошкового металла термическим путём [2]. Для этого порошок металла смешивается с каким-либо инертным порошкообразным материалом, например MgO, и нагревается до температуры плавления. После охлаждения металлические шарики отделяют от инертного ве-

щества. Лучше всего такой обработке подвергаются металлы с более низкими температурами плавления. Трудности возникают с металлами, имеющими более высокую температуру плавления, в частности, с никелем (температура плавления 1453°C). В работе Гута, Телешова и Плушта [3] замечено, что им удалось получить шарики также из никеля, но более подробные сведения об этом отсутствуют.

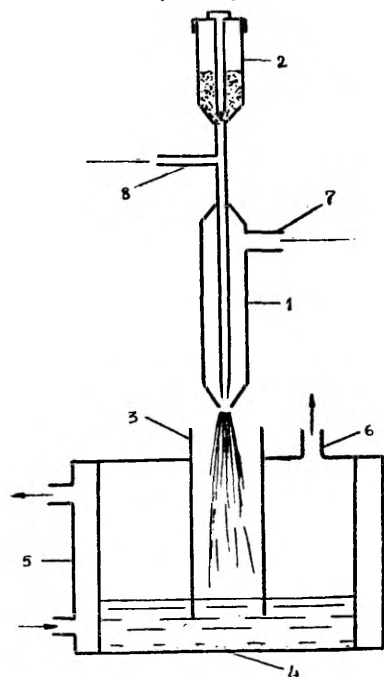


Рис. 1. Схема установки для изготовления никелевых шариков малого размера.

С этой целью на кафедре неорганической химии Тартуского государственного университета была сконструирована лабораторная установка для изготовления никелевых шариков из порошкового никеля при помощи пламени.

Установка состоит из следующих частей:

- 1) специальная газовая горелка с подающим устройством;
- 2) приёмник;
- 3) вытяжное устройство.

Принцип работы установки следующий (рис. 1). Никелевый порошок попадает в газовую горелку 1 с подавателя 2 вместе со смесью кислорода и воздуха. Для нагревания используется высококалорийный горючий газ. Газ подводится в горелку через трубку 7, смесь воздуха и кислорода — через трубку 8. Попадая в пламя, никелевый порошок расплавляется, принимает форму шариков и вместе с продуктами горения вытягивается через кварцевую трубку 3 в приёмник 4, заполненный водой на 2—3 см выше нижнего конца кварцевой трубки.

Приёмник вмонтирован в охлаждающую рубашку 5. Газовые продукты удаляются с помощью вытяжной системы через трубку 6. Вытяжная система состоит из ловушки и эксгаустера. Никелевые шарики остаются в воде приёмника и частично в ловушке, откуда они удаляются вместе с водой и фильтруются. В ходе процесса поверхности шариков окисляются. В связи с этим они подвергаются дополнительному восстановлению в атмосфере водорода.

В настоящей работе шарики были получены из электролитического порошкового никеля размером от 5 до 60 μm (рис. 2). Гранулометрический состав получаемой продукции зависит от

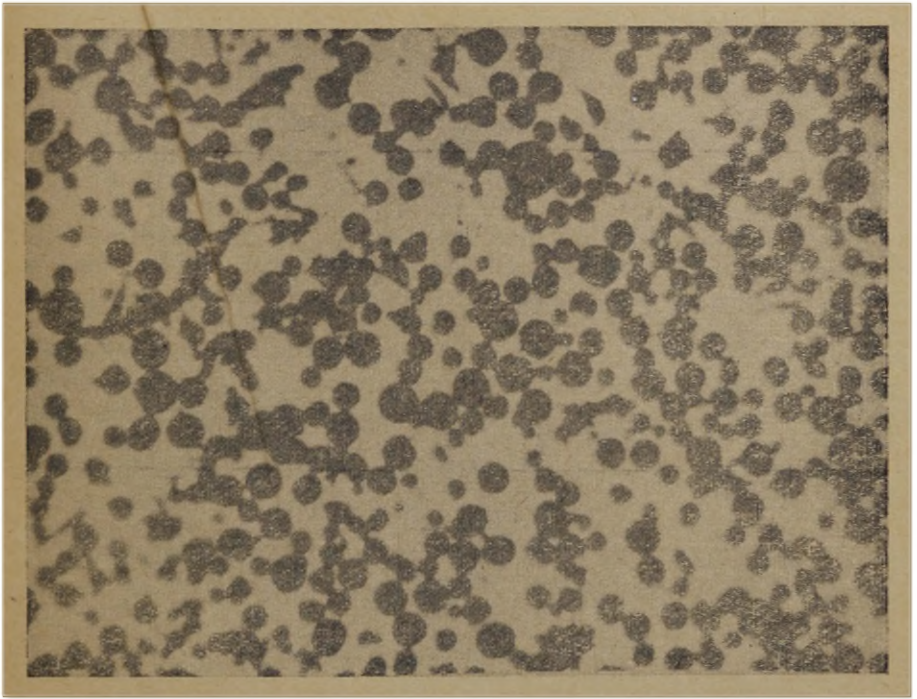


Рис. 2. Никелевые шарики, изготовленные методом Марвета, Пуннинга и Раудсеппа (увеличение 200×).

размеров исходного материала. Изготовленный материал легко фракционируется.

Настоящий метод применим также для других металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агте К., Оцетек К., Металлокерамические фильтры, их изготовление, свойства и применение, Судпромгиз, 1959.
2. Cathro, K. J., Walkley, A. J., Sci. Instr., 39, 6, 312—313 (1962).
3. Guth, E., Teleschow, C. G., Plust, H. G., Brown Boveri Mitteilungen, 49, 1/2, 20—30 (1962).

Поступило 06 XI 1964

VÄIKESEMÖÖTMELISTE NIKKELKUULIKESTE VALMISTAMINE

R. Marvet, K. Punning, J. Raudsepp

Resümee

Metallkeraamilistelt membraanidelt, difusioonelektroodilelt jne. nõutakse sageli homoporsust. Selleks tuleb nende valmistamiseks kasutada kindla suuruse ja sfäärilise kujuga lähtematerjali.

TRÜ anorgaanilise keemia kateedris töötati selleks otstarbeks välja laboratoorne meetod kuulikeste saamiseks elektrolüütiliselt sadestatud nikkelpulbrist. Kuulikeste läbimõõdud olid 5 μm kuni 60 μm .

Antud meetod on sobiv rakendamiseks ka teiste metallide puhul.

DIE HERSTELLUNG VON NICKELKÜGELCHEN KLEINER DURCHMESSER

R. Marvet, K. Punning, J. Raudsepp

Zusammenfassung

Es wird eine Labormethode zur Herstellung von Nickelkügelchen mit einem Durchmesser von 5—60 μm für homoporöse metallkeramische Membranen, Diffusionselektroden usw. beschrieben.

Diese Methode ist auch für einige andere Metalle anwendbar.

ИОНИЗАЦИЯ ВОДОРОДА НА ПОРИСТОМ НИКЕЛЕ.

II

К. Пуннинг, Р. Марвет, И. Раудсепп

Кафедра неорганической химии

Введение

Настоящая работа является продолжением исследования водородного диффузионного электрода, первые результаты которого были опубликованы в статье Р. Марвета, И. Раудсеппа и В. Паста [1].

Было показано, что большое влияние на поляризацию водородного электрода оказывают факторы структуры пористого носителя.

Поэтому большое внимание обращено на способы улучшения структуры электрода.

В последнее время появился целый ряд исследований, рассматривающих теоретические вопросы структуры носителя и её влияние на поляризацию электрода [2—7]. Ксенжек нашел, что эффективность пористого электрода возрастает с уменьшением скорости электродного процесса и с увеличением удельной поверхности носителя. Максимальная скорость реакции, при которой еще существует заметный эффект пористого электрода, должна быть меньше скорости диффузии реагирующего вещества в приэлектродном слое раствора. Как показала практика [8], хорошим носителем водородного диффузионного электрода является пористый никель с добавками разных катализаторов. Катализатор выполняет две функции в электродных процессах [9]: 1) он может увеличивать скорость реакции, если лимитирующей стадией является электрохимический акт; 2) он может повлиять на потенциал электрода, уменьшая потери свободной энергии при хемосорбции. Самыми активными катализаторами процесса ионизации водорода являются металлы восьмой группы периодической системы элементов, особенно Pd и Pt [1]. Хорошим катализатором является также сплав Рене, который нечувствителен к ядам катализатора.

Экспериментальная часть

В настоящей работе кинетика процесса ионизации водорода исследовалась с помощью метода поляризационных кривых. Методика измерений подробно описана в статье Марвета, Раудсеппа и Паста [1]. Водородный электрод поляризовался гальваностатически при помощи внешнего источника тока. При измерении поляризации электродов избегали высоких нагрузок, чтобы предотвратить пассивацию электродов.

Исследования проводились в двух направлениях: 1) изменение структуры носителя с целью уменьшения поляризации процесса ионизации водорода; 2) введение катализатора в электрод разными методами и влияние этого на поляризацию электродов.

Создание гомопористости является одной из важных проблем при получении эффективных носителей электрода. Легче всего получить практически гомопористые электроды, пользуясь материалом в виде шариков [10, 11]. С этой целью нами был выработан лабораторный метод изготовления никелевых шариков определенного размера [12]. Чтобы из таких шариков получить электроды, необходимо особенно следить за давлением прессования и за температурой термической обработки электрода. Из рис. 1 видно, что поляризация таких электродов зависит существ-

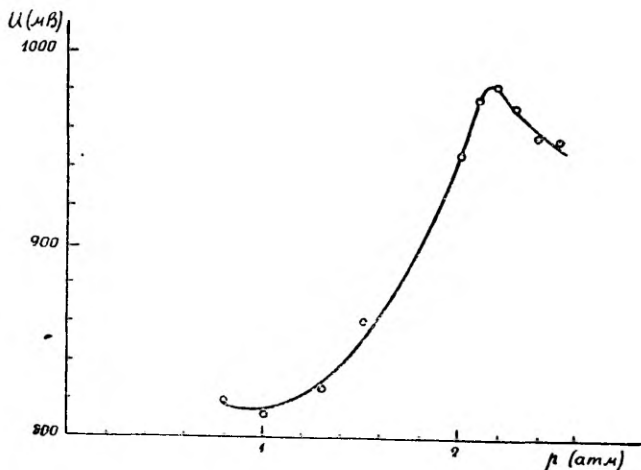


Рис. 1. Влияние рабочего давления водорода на поляризацию гомопористого электрода, $i = 100 \text{ мА/см}^2$.

венно от рабочего давления водорода, причем существует оптимальное давление газа, которому соответствует минимальная поляризация. С уничтожением равновесия между капиллярным давлением в порах и давлением газа изменяется граница трех фаз — газа, электролита и электрода, следовательно изменяет-

ся и поляризация электродов, в силу чего граница трех фаз является геометрическим местом появления тока.

Опыт показывает, что электроды, изготовленные из шариков, сильно поляризуются и пассивируются уже при малых плотностях тока. Высокая поляризация обусловлена, по-видимому, плохой сцепляемостью шариков при низких давлениях прессования, нарушением структуры электрода во время спекания и малой величиной удельной поверхности носителя (по сравнению с электродами из порошкообразного никеля)

Для выяснения других возможностей увеличения трехфазной границы изменили давление прессования и фракционировали материал носителя, т. е. электрически полученный никель. Материал крупнопористого слоя электрода смешивался в течение трех часов в шаровой мельнице. Для мелкопористого слоя пользовались никелевым порошком с размерами частиц меньше 40 мкм. Выяснилось, что прессование электродов при разных давлениях значительно влияет на их электрохимические свойства. Меньше поляризуется электрод, прессованный под давлением 2000 кг/см². Уменьшение давления при прочих равных технологических параметрах приводит к уменьшению прочности электрода. С другой стороны, прессование электродов под высокими давлениями нарушает их однородность, создавая на поверхности электрода уплотнения. Использование мелких фракций, т. е. частиц размером меньше 40 мкм, уменьшает поляризацию электрода, особенно при высоких нагрузках (рис. 2). Чем меньше размеры частиц материала, тем больше граница трех фаз и тем меньше поляризуются электроды.

В результате изучения влияния условий изготовления носителей на электрохимические свойства электродов, пришли к выводу относительно оптимального технологического режима.

1. Величина частиц материала носителя ≤ 40 мкм.
2. Прессование электрода под давлением 2000 кг/см².
3. Спекание электрода при 500°С в течение 30 мин.

Чтобы создать крупнопористую структуру рабочего слоя носителя, в никелевый порошок добавляли или бикарбонат аммония, или формиат никеля. Оптимальное количество их, как показали результаты измерений, 20 вес. %-ов. Из поляризационных кривых видно (рис. 3), что добавка формиата никеля обеспечивает более значительное уменьшение поляризации электрода, особенно при высоких плотностях тока. Во время спекания формиат никеля создает определенную структуру носителя и повышает его активность. В случае формиата никеля особенно выразительным было явление «привыкания» [1] (при 100 мА/см² поляризация электрода уменьшалась на 60 мВ).

Хорошие результаты дало активирование электродов путем окисления их при высоких температурах и последовательного восстановления в атмосфере водорода (рис. 4) При 300 мА/см²

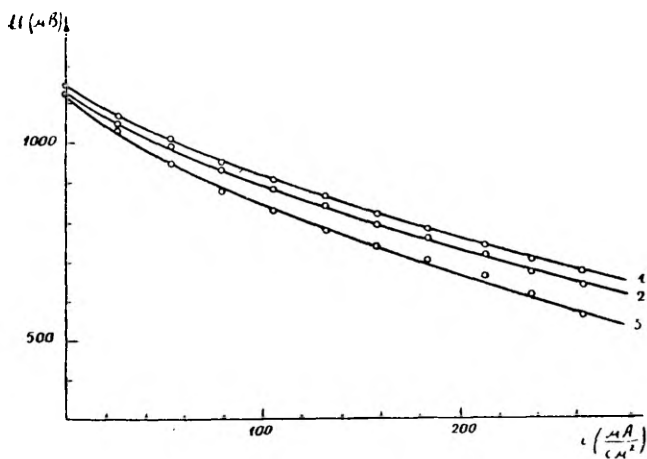


Рис. 2. Поляризационные кривые электродов, изготовленных из разных фракций исходного материала. Размеры частиц: 1) ≤ 40 $\mu\text{м}$; 2) 63—71 $\mu\text{м}$; 3) ≥ 75 $\mu\text{м}$.

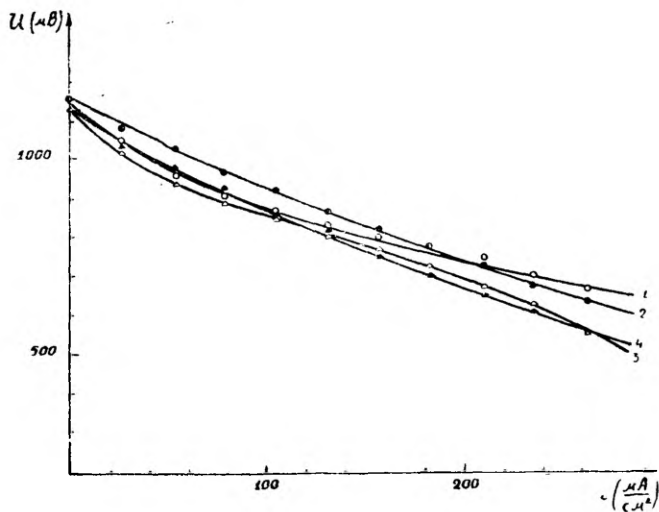


Рис. 3. Поляризационные кривые водородного электрода на никелевом носителе с добавками разных порообразующих веществ: 1, 2 — $\text{Ni}(\text{CHO}_2)_2$, 20 вес. %; 3, 4 — NH_4HCO_3 , 20 вес. %. Кривые 2, 4 взяты после «привыкания» электрода.

активированный таким образом электрод поляризовывался на 80 mV меньше, чем неактивированный электрод. Заметным стало явление «привыкания». При этом надо особенно подчеркнуть,

что восстановление окисла никеля при относительно высоких температурах (больше 450°C) вызывало значительное уменьшение активности электрода.

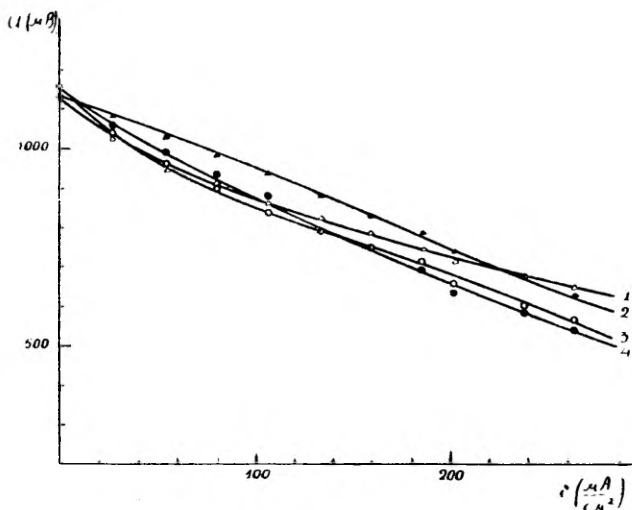


Рис. 4. Активирование электродов окислением при высоких температурах и путем последовательного восстановления в атмосфере водорода; 1, 2 — электрод окисляли в течение 2 часов при 400°C и восстанавливали в течение 0,5 часа при 500°C ; 3, 4 — электрод без активирования. Кривые 2 и 4 взяты после «привыкания» электрода.

В предыдущей статье [1] указывалось на значительное уменьшение поляризации водородного электрода при добавлении платиновых металлов Pd и Pt. Сравнивая в ходе данной работы каталитические свойства этих металлов (рис. 5), было отмечено, что Pd является для водородного электрода лучшим катализатором, чем Pt. Для улучшения каталитических свойств Pt ввели в электрод в виде сплава Pt-Zn. После спекания Zn растворяли в серной кислоте. Использование смешанных катализаторов Pd-Pt (1 : 1) оправдывалось при низких температурах.

Для введения катализатора Pd в электрод пользовались следующими способами: механическим смешением, катодным распылением на материал крупнопористого слоя и пропиткой изготовленного без катализатора электрода раствором $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (со стороны рабочего слоя). Из рис. 6 видно, что наилучшим методом введения Pd в электрод является его механическое смешение с материалом рабочего слоя. При малых плотностях тока меньше поляризуется электрод, пропитанный раствором $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, но недостатком является его пассивация при высоких плотностях тока. Причиной сильной пассивации может быть

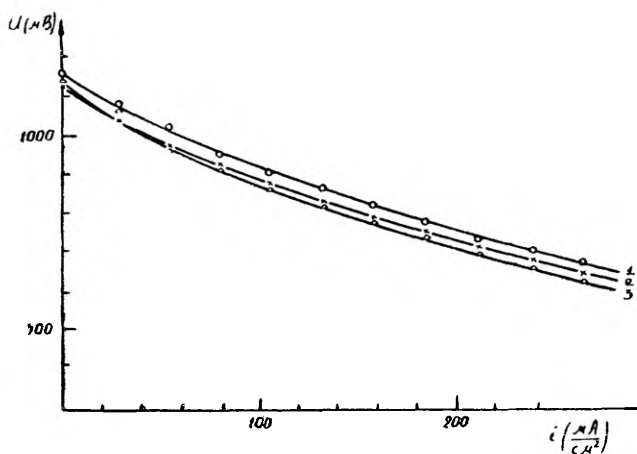


Рис. 5. Поляризационные кривые водородного электрода с добавками разных катализаторов: 1) — Pd 1 вес.%; 2) — Pt 1 вес.% (в виде сплава Pt-Zn); 3) — Pt 1 вес.%.

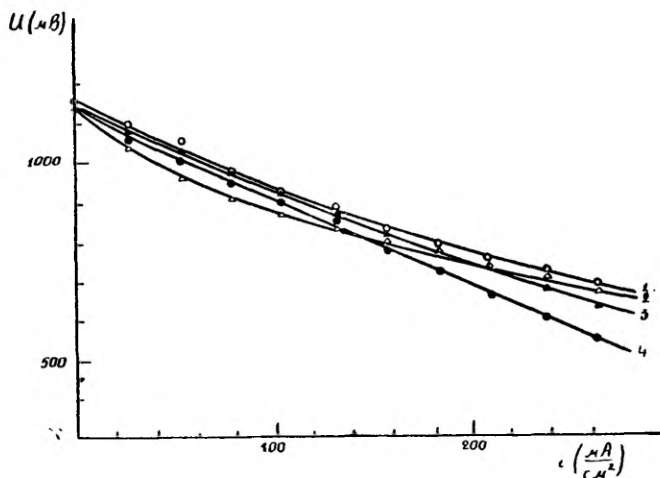


Рис. 6. Влияние метода введения в катализацию водородного электрода: 1, 4 — электрод пропитан раствором $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, 2, 3 — Pd введен в электрод путем его механического смешения с материалом рабочего слоя. Кривые 3, 4 взяты после «привыкания» электрода.

нарушение структуры электрода во время пропитки. Введение Pd в электрод путем катодного распыления дало незначительное уменьшение поляризации.

Выводы

1. Получение малополяризуемых электродов на гомопористом носителе, изготовленном из никелевых шариков почти одинакового размера, затруднено по ряду технических причин (прессование электродов и т. д.)

2. Добавка формиата никеля в материал рабочего слоя для получения крупнопористой структуры сильно уменьшает поляризацию электродов.

3. Применение мелких фракций исходных материалов и прессование электрода под низким давлением повышают величину границы трех фаз и, вместе с тем, уменьшают поляризацию электродов.

4. Сильно активируются электроды путем их оксидации и последовательного восстановления в атмосфере водорода.

5. Из платиновых металлов лучшим катализатором водородного электрода является Pd.

6. Наилучшим методом введения катализатора в электрод является механическое смешение его с материалом рабочего слоя. Осаждение катализатора в поры электрода нарушает его структуру, что обуславливает пассивацию электродов при высоких плотностях тока.

Авторы выражают глубокую благодарность заведующему кафедрой В. Э. Пасту за ценные советы при обсуждении результатов данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марвет Р., Раудсепп И., Паст В., Труды по химии II, уч. зап. ТГУ, 127, 9, Тарту (1962).
2. Ксенжек О. С., ЖФХ, 36, 2, 243 (1962).
3. Ксенжек О. С., ЖФХ, 36, 3, 633 (1962).
4. Ксенжек О. С., ЖФХ, 37, 1298 (1963).
5. Winsel, A., Z. Elektrochem., 66, 287 (1962).
6. Euler, J., Nonnenmacher, W. Electrochem. Acta, 2, 268—286 (1960).
7. Даниель-Бек В. С., ЖФХ, 22, 697—710. (1948).
8. Юсти Э., Пилькун М., Шайбе В., Винзель А., Высокоактивный водородный диффузионный электрод, М., 1962.
9. Young, G. J., Rozelle, R. B., Fuel Cells. A Symposium held by the Gas and Fuel Division of the American Chemical Society at the 136-th National Meeting in Atlantic City, G. J. Young, 1960.
10. Guth, E., Telshow, C. G., Plust, H. G., Brown Boveri Mitteilungen, 49, 1/2, 20—33 (1962).
11. Cathro, K. J., Walkley, A., J. Sci. Instr., 39, 6, 312 (1962).
12. Марвет Р., Пуннинг К., Раудсепп И. (в данном выпуске).

Поступило 06 XI 1964

VESINIKU IONISATSIOON POORSEL NIKLIL. II

K. Punning, R. Marvet, J. Raudsepp

Resümee

Käesolevas töös uuriti poorse nikkelelektroodi struktuuri mõju vesiniku ionisatsiooniprotsessi kineetikale 27%-lises KOH-lahuses.

Selgitati, et elektroodi polarisatsioon sõltub kasutatava pulbri osakeste suurusest ja kujust ning elektroodi valmistamisel pulbri kokkusurumise rõhust (Optimaalsed väärtused — osakeste suurus $\leq 40 \mu\text{m}$, rõhk 2000 kg/cm^2).

Nikkelkuulikestest valmistatud homoporsel elektroodil on vesiniku ionisatsiooni kiirus väike.

Elektroodide aktiivsus suureneb nikkelformiaadi ja Pd-musta lisamisel lähtematerjalile. Aktiivsust suurendab ka elektroodi oksüdeerimine hapnikus ja sellele järgnev taandamine vesiniku atmosfääris.

DIE IONISATION DES WASSERSTOFFES AUF PORÖSEM NICKEL. II.

K. Punning, R. Marvet, J. Raudsepp

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Wirkung der Struktur von porösen Elektroden auf die Kinetik der Ionisation von Wasserstoff in 27% KOH Lösung untersucht.

Es wurde festgestellt, daß die Polarisation der Elektroden von der Dispersion des Werkstoffes und von dem Druck bei der Herstellung der Elektroden (Optimale Werte: Teilchensgröße $\leq 40 \mu\text{m}$ bei einem Druck von 2000 kg/cm^2) abhängt.

Die Geschwindigkeit der Ionisation von Wasserstoff auf homoporösen aus kugelförmigen Teilchen hergestellten Elektroden ist klein.

Die Aktivität der Elektroden steigt bei Zusatz von Nickel-formiat und von Palladiumschwarz.

Die Aktivität der Elektroden kann mittels Oxydation und nachfolgender Reduktion im Wasserstoffstrom vergrößert werden.

ОБ ИОНИЗАЦИИ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА НА НЕКОТОРЫХ ДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Ю. Нийнеметс, И. Раудсепп, Ю. Тамм

Лаборатория электрохимии

В последнее время опубликовано несколько работ, посвященных ионизации водорода и кислорода на частично погруженных электродах [1—6]. Было обнаружено, что при частичном погружении электрода общий ток ионизации во много раз превышает предельный диффузионный ток полностью погруженного электрода. Экспериментально было установлено, что при ионизации водорода на платине примыкающая к раствору часть электрода дает 94—97% от общего тока ионизации [1]. В. Г. Левич, Ю. А. Чизмаджев и Ю. Г. Чирков [5] теоретически доказали, что форма вольтамперной кривой зависит не только от свойств мениска и пленки, но и от электрохимической активности электрода, на котором происходит генерация тока. Так при ионизации водорода на никеле поляризационная кривая имеет кинетическую область, которая отсутствует на кривых, снятых на платине.

Экспериментальная часть

В настоящей работе изучалась ионизация водорода и кислорода на активных катализаторах в несколько иных условиях по сравнению с частично погруженными электродами.

Исследуемыми электродами служили сетки из нержавеющей стали, на которые электрохимическим способом были нанесены дисперсные осадки платины, палладия, серебра или сплава палладий-серебро. Осаждение проводилось из обычных растворов. Сплав серебра с палладием осаждался из раствора нитратов. Анализы полученных осадков показали, что состав сплава хорошо соответствует соотношению концентрации ионов металлов в исходном растворе.

Поляризационные измерения проводились в специальной ячейке, где исследуемый электрод и раствор были отделены ионообменной мембраной (рис. 1). В качестве электролитов приме-

нялись 1, 5 и 10 N растворы H_2SO_4 и 10 N KOH. Катионитные мембраны были изготовлены на базе КУ-2 и анионитные на базе ЭДЭ-10-п. Ионообменные мембраны выдерживались предварительно в растворе такой же концентрации, что и при измерениях. Потенциалы электродов измерялись по отношению к насыщенному Hg/Hg_2SO_4 -электроду. Омическая составляющая поляризации измерялась по кривым включения и выключения поляризующего тока при помощи осциллографа С 1—19.

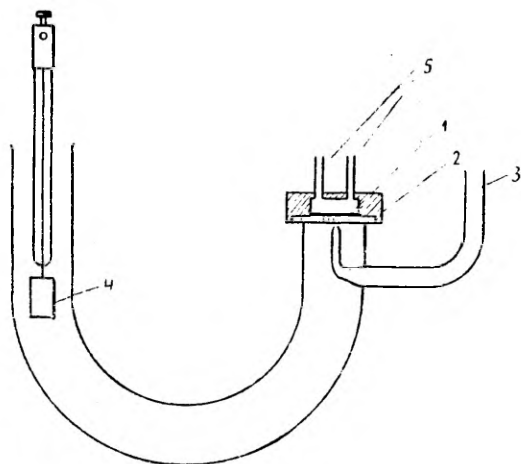


Рис. 1. Измерительная ячейка.

1. Исследуемый электрод.
2. Ионитовая мембрана.
3. К электроду сравнения.
4. Вспомогательный электрод.
5. Трубки для пропускания газа.

Ионизация водорода

Экспериментальные исследования показали, что поляризация водородного электрода зависит не только от количества платиновой черни, но и от плотности тока*, при которой происходило осаждение катализатора (рис. 2). При этом важную роль играет структура осадка и толщина электролитной пленки на нем. Есть основания предполагать, что ионизация водорода идет не только в точках соприкосновения электрода с ионитовой мембраной, но и на других участках электрода.

Для выяснения влияния толщины электрода на его поляризационные свойства были изготовлены электроды, на которых такое же количество платиновой черни, как и при обычных элек-

* Все плотности тока даны на $см^2$ видимой поверхности сетки.

тродях, было нанесено на два электрода, которые во время измерений находились один на другом (рис. 2, кривая 7). Оказалось, что такие электроды имели заметно меньшую поляризацию. Этот результат может казаться неожиданным, потому что в этих опытах часть катализатора находилась на расстоянии 1—2 мм

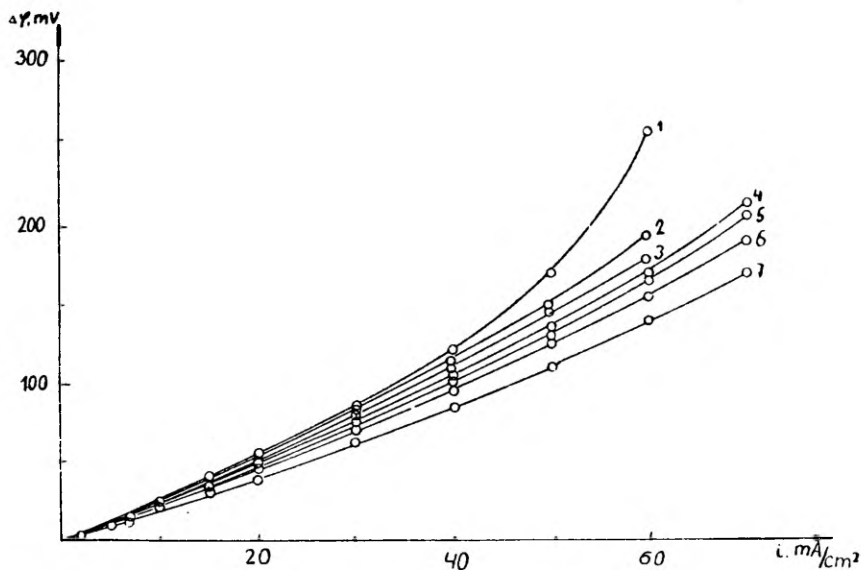


Рис. 2. Поляризационные кривые ионизации водорода на электродах с разным количеством платиновой черни, осажденной при разных плотностях тока.

1. 30 mA/cm^2 , 0,029 г.;
2. 300 mA/cm^2 , 0,032 г.;
3. 200 mA/cm^2 , 0,032 г.;
4. 100 mA/cm^2 , 0,024 г.;
5. 100 mA/cm^2 , 0,031 г.;
6. 100 mA/cm^2 , 0,051 г.;
7. 100 mA/cm^2 , 0,050 г.; (утолщенный электрод).

от поверхности ионитовой мембраны. Однако такое явление становится вполне понятным, если учесть, что при изучении ионизации водорода на частично погруженном платиновом электроде было установлено, что рабочая зона электрода простирается на 2—3 мм от поверхности раствора [1]. Интересные результаты дали измерения при разных концентрациях раствора (рис. 3). Такую форму поляризационной кривой можно объяснить при помощи теории частично погруженного электрода. Как показано в работе [5], при конечных размерах рабочей зоны на частично погруженных электродах при больших поляризациях реализуется предельный диффузионный режим. С увеличением концентрации раствора уменьшается омическая составляющая поляризации. Но одновременно уменьшается растворимость газа и коэффициент диффузии. В результате этого уменьшается предельный диффузионный ток и увеличивается диффузионная по-

ляризация. Поэтому с увеличением концентрации раствора поляризационные кривые идут круто вверх. Измерения омического падения потенциала показали, что значительная часть поляризации водородного электрода на платиновой черни омическая.

В заключение можно сказать, что в изучаемой системе ионизация водорода на платиновой черни происходит в диффузионном режиме.

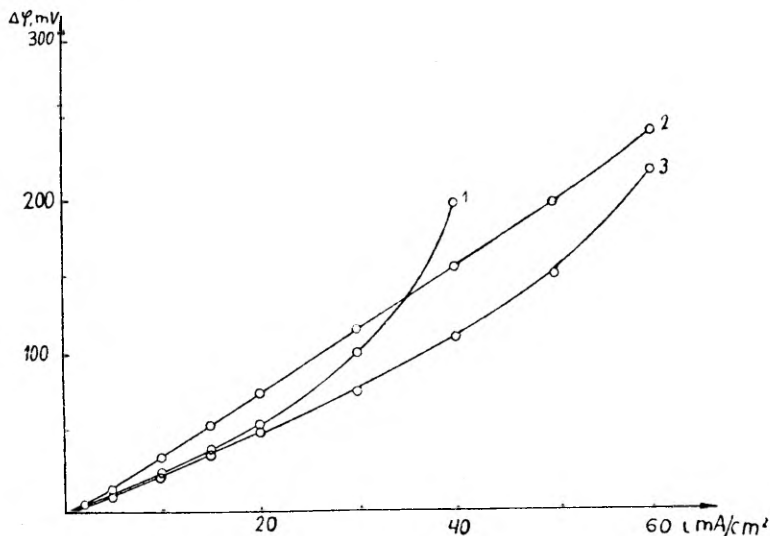


Рис. 3. Поляризационные кривые платинированных электродов при разных концентрациях кислоты.
1) — 10 N H₂SO₄; 2) — 1 N H₂SO₄; 3) — 5 N H₂SO₄.

Ионизация кислорода

Ионизация кислорода изучалась в кислой среде на платиновой черни и в щелочной среде на дисперсных осадках палладия, серебра и сплава палладий-серебро разных составов (рис. 4). По сравнению с ионизацией водорода, ионизация кислорода идет с большим перенапряжением, и на поляризационных кривых заметна кинетическая область, особенно, если катализаторы не очень активны. При увеличении активности электрода, особенно на сплавах серебро-палладий, кинетическая область подавляется — угол наклона начальной части поляризационной кривой уменьшается. В настоящих опытах рабочая зона электрода не превышала 2 мм, однако при ионизации кислорода она может достигать 12—14 мм [3]. Поэтому на форму поляризационной кривой ионизации кислорода влияют как кинетические, так и диффузионные затруднения. Кроме этих факторов, нужно учитывать меньшую проводимость раствора щелочи и особенно

анионообменной мембраны по сравнению соответственно с кислотой и катионитной мембраной.

Авторы выражают глубокую благодарность доценту В. Пасту за ценные советы.

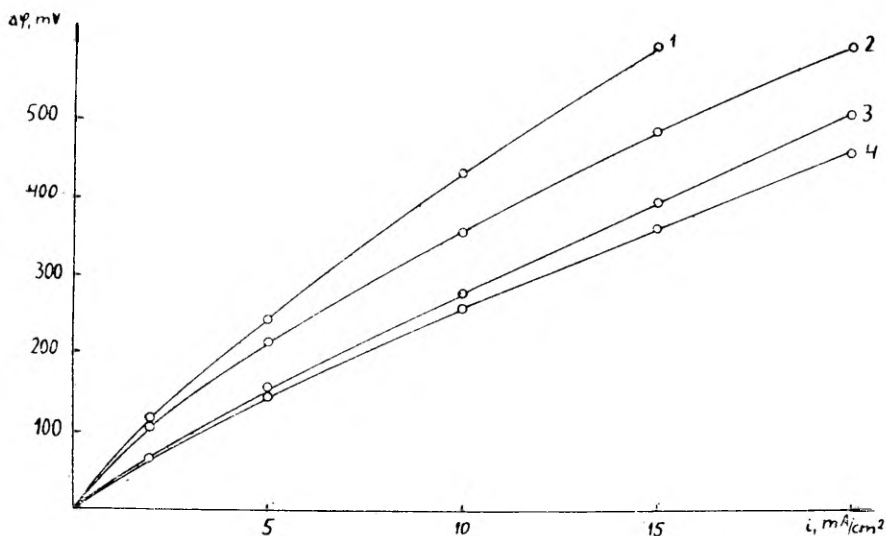


Рис. 4. Поляризационные кривые ионизации кислорода на разных катализаторах.

1) — Pd; 2) — Ag; 3) 37% Ag + 60% Pd; 4) 76% Ag + 24% Pd.

Выводы

1. Изучалась ионизация водорода и кислорода на дисперсных катализаторах Pt, Pd, Ag и сплава Ag-Pd разных составов.

2. Показано, что для объяснения формы поляризационной кривой в системе металлический катализатор — ионообменная мембрана-раствор применима теория частично погруженного электрода.

3. Выяснено, что ионизация водорода на платиновой черни происходит в диффузионном режиме.

4. Показано, что на форму поляризационных кривых ионизации кислорода заметное влияние оказывает медленность электрохимической стадии процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Will, F. G., J. Electrochem. Soc., **110**, 145, 152 (1963).
2. Кнастер М. Б., Тёмкин М. И., ДАН СССР, **152**, 658 (1963).
3. Мазитов Ю. А., Веселовский В. И., Розенталь К. И., ЖФХ, **38**, 449 (1964).

4. Мазитов Ю. А., Розенталь К. И., Веселовский В. И., ЖФХ, 38, 697 (1964).
5. Левич В. Г., Гизмаджев Ю. А., Чирков Ю. Г., ДАН СССР, 157, 404 (1964).
6. Iczkowski, R. P., J. Electrochem. Soc., 111, 1078 (1964).

Поступило 08 III 1965

VESINIKU JA HAPNIKU IONISATSIOONIST MÖNEDEL DISPERSSETEL KATALÜSAATORITEL

Ü. Niinemets, J. Raudsepp, J. Tamm

Resümee

Käesolevas töös uuriti vesiniku ionisatsiooni disperssetel Pt ja hapniku ionisatsiooni Pd, Ag ja Ag-Pd katalüsaatoritel süsteemis, kus lahuse ja elektroodi vahel asus ioniitmembraan. Selgus, et niisugusele süsteemile on võimalik rakendada osaliselt sukeldatud elektroodi teooriat. Polariseerimiskõverate analüüs näitas, et vesiniku ionisatsioon Pt elektroodil toimub pamiselt difusioonilise limitatsiooniga ja hapniku ionisatsioon kineetilise pidurdusega, millele lisandub ka difusiooniline takistus.

ÜBER WASSERSTOFF- UND SAUERSTOFFIONISATION AUF EINIGEN PULVERFÖRMIGEN KATALYSATOREN

Ü. Niinemets, J. Raudsepp, J. Tamm

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Ionisation des Sauerstoffes auf pulverförmigen Katalysatoren (Pd, Ag und Ag-Pd) und des Wasserstoffes aus pulverförmigen Pt-Katalysatoren, die in Berührung mit Ionitmembranen sind, untersucht.

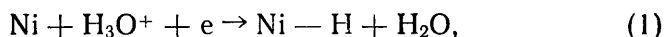
Es wird gezeigt, daß in diesen Fall die Theorie der teilweise eingetauchten Elektroden anwendbar ist.

Die Untersuchung der Polarisationskurven zeigt, daß die Ionisation des Wasserstoffes an Pt-Elektroden durch den Diffusionsvorgang beschränkt wird, die Ionisation des Sauerstoffes dagegen — durch den kinetischen Faktor und die Diffusion bestimmt wird.

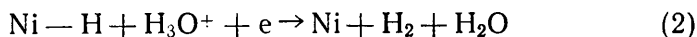
ОБ АДСОРБЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНОГО ВОДОРОДА НА РАЗНЫХ НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Г. Весман, К. Кабин, В. Паст
Кафедра неорганической химии

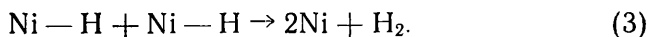
Анализ экспериментального материала о катодном выделении водорода на никелевом электроде показал [1—5], что удовлетворительное объяснение всех опытных данных, полученных для широкого интервала плотностей тока и состава раствора, не представляется возможным в рамках какой-либо одной теории перенапряжения водорода. В связи с этим А. Н. Фрумкин [1] указал на значительную роль состояния поверхности электрода, предложив следующий механизм процесса. На поверхности никеля существуют участки с разными адсорбционными свойствами. На одних участках реакция выделения водорода протекает при лимитирующей стадии разряда



а на других доминирует медленность стадий удаления атомарного водорода



или



При этом переход адсорбированного водорода между участками путем поверхностной диффузии тоже заторможен. Если предположить, что относительное количество тех или других участков зависит от условий опыта, то имеются основания для истолкования всех экспериментальных фактов.

При исследовании состояния поверхности никеля применялся метод измерения спада перенапряжения после выключения поляризирующего тока. В работе П. Д. Луковцева и С. Д. Левиной [1] на основе визуально зарегистрированных кривых спада было показано, что при низких перенапряжениях на никелевом элект-

троде в щелочных растворах накапливается адсорбированный водород. Л. И. Антропов [6] нашел в экспериментальных данных доказательство для причисления никеля к группе металлов, при которых перенапряжение обусловливается медленностью реакции удаления водорода (3).

Однако определение емкости по осциллографическим кривым спада потенциала [7] свидетельствовало о том, что при высоких катодных потенциалах лишь малая часть поверхности никелевого электрода покрыта электрохимически активным адсорбированным водородом. На основе результатов измерения следовало бы ожидать, что перенапряжение водорода η на исследованном никелевом катоде состоит в основном из η_1 , вызванного отсутствием равновесия в стадии (1), а часть перенапряжения η_2 , связанная с накоплением сверхравновесного атомарного водорода в силу замедленности реакций (2) и (3), незначительна. Эти данные не согласуются с выводами каталитического механизма перенапряжения водорода, предложенного японскими электрохимиками. Матсуда и Охмори [8] нашли причину расхождения в том, что в работе [7] применялись значения емкости, определенные по начальным относительно коротким участкам кривых спада, что по мнению японских исследователей не дало возможности надежно судить об истинном накоплении сверхравновесного адсорбированного водорода на поверхности катода. После учета влияния реакции разряда ионов двойного слоя на скорость спада потенциала Матсуда и Охмори получили для фильмового никелевого электрода в щелочном растворе емкости, доходившие до 1000—1500 $\mu F/cm^2$. Экспериментальные данные работы [8], к сожалению, недостаточно подробны, чтобы судить о расхождениях в двух методах расчета [7 8].

В настоящей работе поставлена цель исследовать состояние поверхности разных сортов никелевых электродов в кислых растворах по закономерностям спада катодного потенциала, включая и более длительные спады.

Экспериментальная часть

Исследования проводились на никелевых электродах, изготовленных из следующих материалов.

1. Никелевый электрод, электролитически покрыт слоем гальванического никеля (никель I) Электролитом при покрытии служил раствор $NiSO_4$ с добавкой K_2SO_4 и H_3BO_3 . pH раствора равнялось 5,0—5,5. Электролиз проводился в течение 40 минут при плотности тока 1 mA/cm^2 .

2. Чистейший никель фирмы Кальбаум (никель II)

3. Электролитический никель института «Гипроникель», содержащий по паспорту 0,00076% примесей (никель III) Для удаления с поверхности никеля окислов часть электродов про-

каливалась перед опытом в атмосфере водорода при температуре 600°C . После охлаждения электрод (никель IV) переносился по возможности быстрее в ячейку, предварительно насыщенную водородом.

Перенапряжение водорода измерялось по обычной методике в 1 *N* растворах H_2SO_4 или HClO_4 (кислоты были дважды перегнаны). Предварительная катодная очистка раствора на никеле продолжалась от 20 до 22 часов, увеличение продолжительности очистки не оказало влияния на результаты измерения.

Результаты измерения перенапряжения приведены в таблице 1.

Таблица 1

Материал электрода	Раствор	Значения констант уравнения Тафеля		Воспроизводимость значений перенапряжения, <i>v</i>
		<i>a</i>	<i>b</i>	
Никель I	H_2SO_4	0,68	0,14	0,060
Никель II	HClO_4	0,650	0,123	0,010
Никель III	H_2SO_4	0,670	0,150	0,015
Никель III	HClO_4	0,640	0,125	0,020
Никель IV	H_2SO_4	0,725	0,115	0,020

При измерениях с отравленным никелем применялись электроды, изготовленные из никеля II и отравленные ртутью при катодной поляризации в растворе H_2SO_4 , содержащем малое количество HgSO_4 . В результате отравления электрода перенапряжение водорода возросло в среднем на 0,15 *v*.

Кривые спада перенапряжения снимались при разных плотностях поляризующего тока с помощью осциллографической установки, описанной ранее [9].

1. Определение емкости электродов

Емкость электрода *C* была определена по отдельным участкам кривой спада. Значения коэффициента *b'* входящего в уравнение для вычисления *C*, были найдены из полулогарифмических кривых спада [10].

На рис. 1 представлены результаты определения емкости никеля I. Если емкость двойного слоя электрода принять равной 20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [7], то при низких перенапряжениях η опытные данные обнаруживают появление небольшой псевдоемкости. Рост *C* по кривой спада в первом приближении соответствует повышению начальной емкости при понижении η [7]. Только при $\eta = 0,1$ *v* наблюдается более значительный рост емкости.

По существу аналогичный характер зависимости *C* от η со-

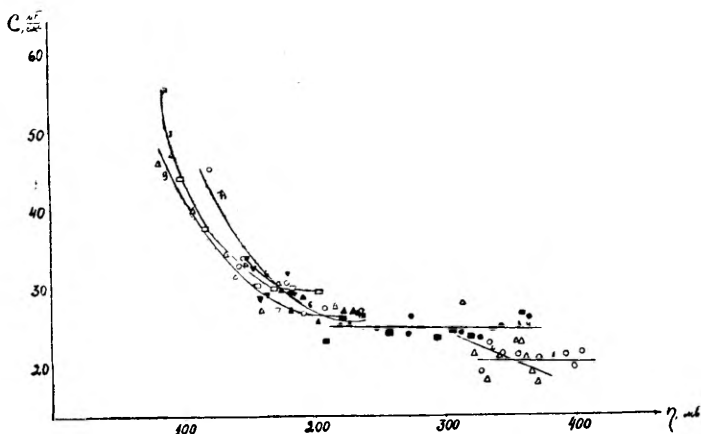


Рис. 1. Зависимость емкости никелевого электрода I от перенапряжения для разных плотностей поляризующего тока ($1,3 - i_0 = 1,81 \cdot 10^{-2}$; $2,47 - i_0 = 5,4 \cdot 10^{-3}$; $5,8 - i_0 = 5,4 \cdot 10^{-4}$; $6,9 - i_0 = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$).

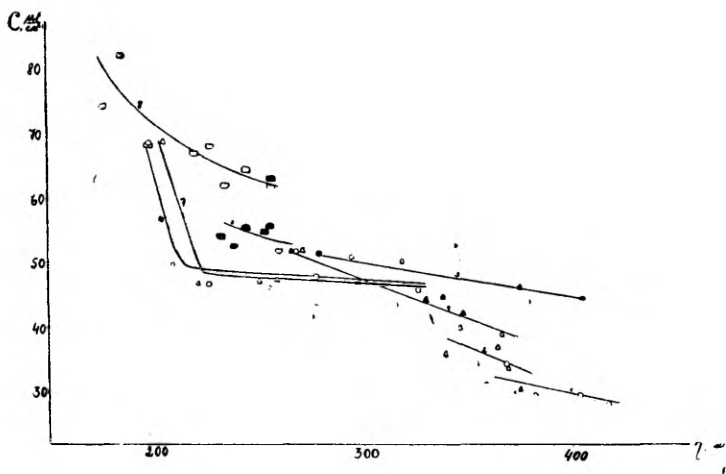


Рис. 2. Зависимость емкости никелевого электрода II от перенапряжения для разных плотностей поляризующего тока ($1,3,6 - i_0 = 2,28 \cdot 10^{-2}$; $2,4,7 - i_0 = 6,81 \cdot 10^{-3}$; $5,8 - i_0 = 6,81 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$).

храняется и при других электродах. На рис. 2 приведены данные емкости никеля II, свидетельствующие о том, что у этого электрода значения C более высокие и заметнее зависят от η . На никеле III тоже были получены более высокие емкости: при $\eta = 0,4$ в $C = 50-55 \mu\text{F/cm}^2$, а при $\eta = 0,2$ в $C = 60-70 \mu\text{F/cm}^2$.

Анион кислоты не оказывает заметного влияния на емкость электрода. Прокаливание никеля в атмосфере водорода вызывает понижение емкости электрода (никель IV) до 25—35 $\mu F/cm^2$ и уменьшение зависимости C от η .

Полученные результаты не согласуются с выводами некоторых электрохимиков [6, 8] о первостепенном значении замедленности стадии рекомбинации [3] в возникновении перенапряжения на никеле. Кривые спада водородного перенапряжения не позволяют обнаружить значительной электрохимической активности адсорбированного на исследуемых электродах водорода. Активность водорода очень низка в случае никеля I и IV, при высоких катодных потенциалах емкость этих электродов равняется 20—25 $\mu F/cm^2$, что соответствует одному процессу разряда ионов двойного электрического слоя после выключения тока. На электродах из никеля II и III найдены более заметные псевдоемкости, но даже в этом случае поверхностная концентрация электрохимически активного водорода не превышает 2—3% от предельно возможной концентрации.

Если на электроде находится атомарный водород, сохраняющий при поляризации равновесие с ионами водорода в двойном слое, то он должен бы вступать в реакцию ионизации по мере смещения потенциала в анодную сторону и вызывать рост емкости по кривой спада. Опыт показывает, что изменение емкости по кривым спада тоже не выявляет значительной электрохимической активности водорода на никеле. Этот вывод остается в силе и при самых длительных спадах (время t , прошедшее с момента выключения тока, достигало в данной работе 0,02—0,05 сек.). Например, в одном измерении в течение времени $t = 0,025$ сек. перенапряжение на никеле II падало с 0,45 до 0,19 в, а емкость электрода возрастала, соответственно, с 45 до 68 $\mu F/cm^2$.

Только при очень низких перенапряжениях ($\eta < 0,15$ в) емкость всех исследованных электродов резко повышалась. Большое влияние на поведение катодов при приближении к стационарному потенциалу оказывает реакция ионизации металла, что затрудняет исследование состояния поверхности никеля в этом случае.

2. Характер кривых спада потенциала

На рис. 3 приведены кривые спада потенциала никелевого электрода III в координатах η , $\lg t$. Область прямолинейной зависимости η от $\lg t$ при достаточно больших t имеется в случае всех исследованных катодов. Интересно отметить, что наклоны η , $\lg t$ — прямых в общем меньше наклонов поляризационных η , $\lg i$ — прямых, т. е. $b' < b$. При изменении плотности поляри-

зующего тока i_0 , при которой снималась кривая спада, η , $\lg t$ — прямые смещаются так, что b' остается постоянной.

На рис. 4 и 5 изображены некоторые кривые спада в виде

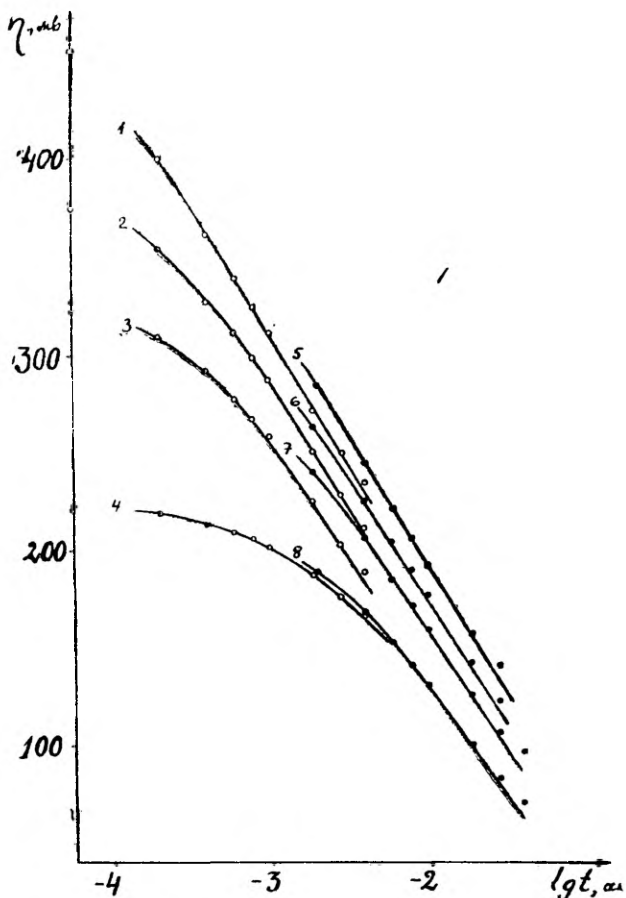


Рис. 3. Кривые спада потенциала никелевого электрода III для разных плотностей поляризующего тока ($1,5 - i_0 = 4,38 \cdot 10^{-2}$; $2,6 - i_0 = 1,31 \cdot 10^{-2}$; $3,7 - i_0 = 6,54 \cdot 10^{-3}$; $4,8 - i_0 = 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$).

зависимости η от $\lg(t + Cb'/2,3i_0)$. При выполнении условия $C = \text{const}$ и $b' = \text{const}$ вся кривая спада передается прямой линией, которую нетрудно сопоставить с прямой $\eta, \lg i$ [11].

Рис. 4 и 5 говорят о строгом выполнении уравнения спада

$$\eta = a' + b' \lg \frac{Cb'}{2,3} - b' \lg \left(t + \frac{Cb'}{2,3i_0} \right) \quad (4)$$

при постоянных a' , b' и C для всей кривой (до $\eta = 0,15 \text{ в}$) Это

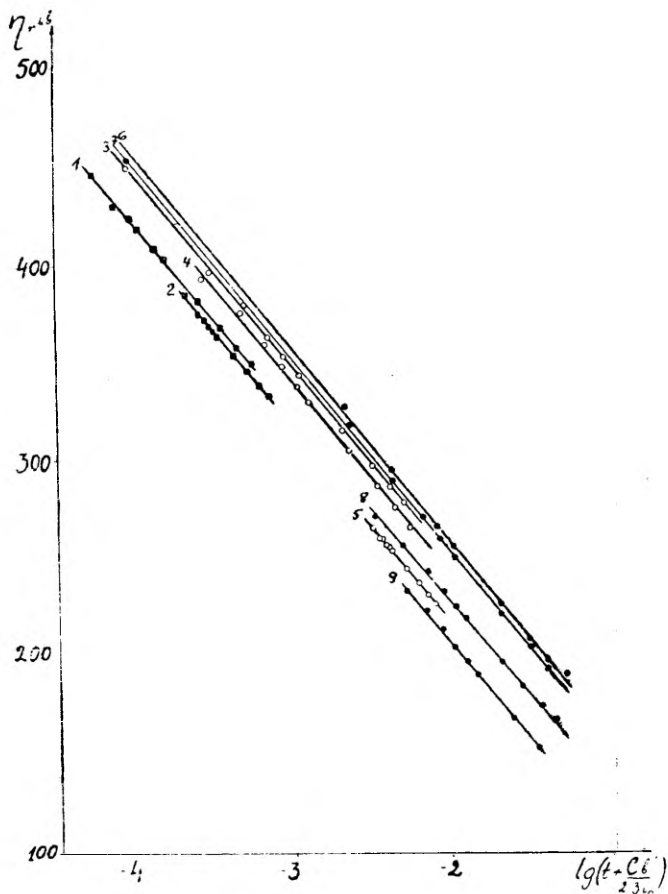


Рис. 4. Выпрямленные кривые спада потенциала никелевого электрода II для разных плотностей поляризующего тока (1,3,6 — $i_0 = 2,28 \cdot 10^{-2}$; 2,4,7 — $i_0 = 6,81 \cdot 10^{-3}$; 5,8 — $i_0 = 6,81 \cdot 10^{-4}$; 9 — $i_0 = 3,41 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$).

доказывает, что ток саморазряда электрода i_t определяется соотношением

$$i_t = \exp \left[\frac{2,3}{b'} (\eta - a') \right], \quad (5)$$

которое описывает реакцию разряда ионов двойного слоя (1) после прерывания внешнего тока. Следовательно, в пределах точности данного способа изображения не наблюдается участия адсорбированного водорода в процессе спада во всем рассматриваемом интервале перенапряжений от 0,6 до 0,15 в. Малые количества электрохимически активного водорода, найденные из

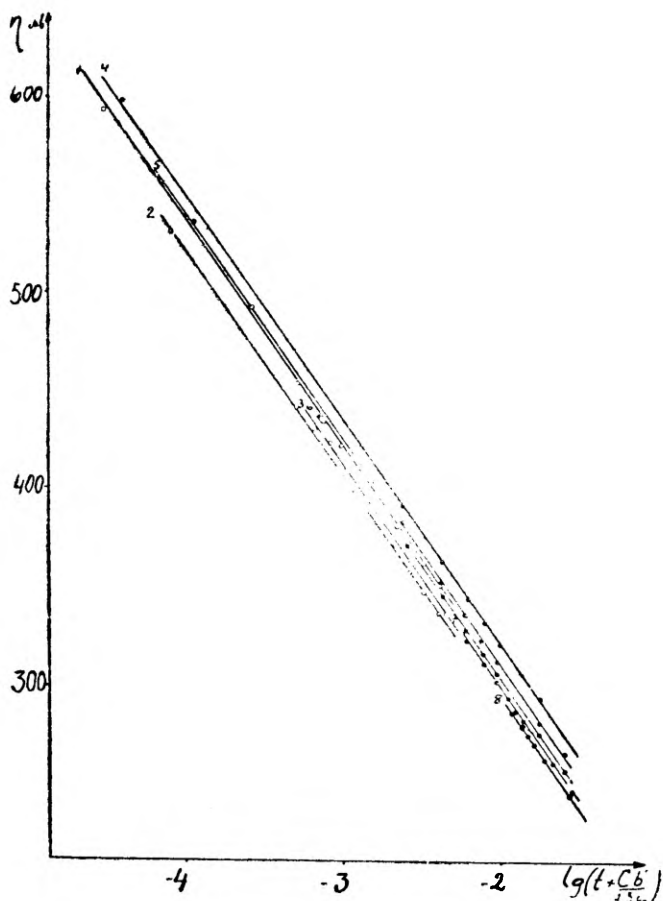


Рис. 5. Выпрямленные кривые спада потенциала никелевого электрода IV для разных плотностей поляризующего тока (1,4 — $i_0 = 7,78 \cdot 10^{-2}$; 2,5 — $i_0 = 2,34 \cdot 10^{-2}$; 3,6 — $i_0 = 2,34 \cdot 10^{-3}$; 7 — $i_0 = 2,34 \cdot 10^{-4}$; 8 — $i_0 = 1,17 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$).

значений емкостей, практически не оказывают влияния на ход кривых рис. 4 и 5.

Некоторые характеристические данные кривых спада разных электродов приведены в таблице 2, где C_1 обозначает максимальное значение емкости данного электрода ($\mu\text{F/cm}^2$); $\Delta\eta_i$ определяет величину максимального смещения η ; $\lg(t + Cb'/2,3i_0)$ — прямых при данном значении t . В таблице даны также соответствующие величины для процесса спада перенапряжения на никелевом электроде с отравленной поверхностью.

Детальное сравнение закономерностей спада выясняет некоторые дополнительные черты процесса разряда ионов водорода на никеле. Из таблицы 2 видно, что смещение прямых спада $\Delta\eta_i$,

Электрод	Раствор	b, e	$b' e$	C_1	$\Delta\eta_r, мв$
Никель I	H ₂ SO ₄	0,14	0,125	40—50	15
Никель II	HClO ₄	0,123	0,100	60—70	30—40
Никель III	H ₂ SO ₄	0,150	0,127	70—80	50
Никель III	HClO ₄	0,125	0,105	70	30
Никель IV	H ₂ SO ₄	0,115	0,110	30—40	10—15
Никель — отравлен- ный	H ₂ SO ₄	0,19	0,19	20	0

а также различие между b и b' для электродов, имеющих более заметные псевдоёмкости (никель II и III), больше. При отравленном никелевом электроде на кривых спада проявляются только ёмкости двойного слоя, а эффекты смещения прямых спада и различия коэффициентов b и b' полностью исчезают.

Можно предположить, что основную роль в вышеописанных явлениях играет постепенная дезактивация электрода при высоких катодных потенциалах. Процессы активации при понижении катодного потенциала протекают относительно медленно и не изменяют хода данной кривой спада. Ввиду различной активности начальных состояний электрода, кривые спада, снятые при разных плотностях поляризующего тока или после длительной поляризации, смещены одна относительно другой. Процессы дезактивации больше изменяют состояние поверхности более активных электродов, поэтому $\Delta\eta_t$ выше в случае никеля II и III. В ходе снятия поляризационной кривой изменяется состояние поверхности, что обуславливает более высокие значения коэффициента b по сравнению с истинным кинетическим коэффициентом реакции разряда иона водорода b'

Закономерности спада потенциала доказывают, что дезактивация поверхности никеля вызывает в первую очередь значительное повышение энергии активации реакции разряда (1). Стадии удаления (2) и (3) замедляются при этом в малой степени, так как $\eta, \lg(t + Cb'/2,3 i_0)$ — прямые остаются параллельными и выполняются уравнения (4) и (5). В первом приближении величину изменения η_2 можно оценить по соотношению

$$\Delta\eta_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H]_1}{[H]_2}, \quad (6)$$

где $[H]$ — поверхностная концентрация адсорбированного водорода. Если максимальное заполнение поверхности электрода электрохимически активным водородом, найденное в данной работе, равняется 0,03 (см. таблицу 2), то по уравнению (6) этому соответствует $\Delta\eta_2$ меньше 1 мв, а общее изменение η при этом

около 0,4 в и изменение η вследствие дезактивации $\Delta\eta \sim 0,05$ в.

Процессы дезактивации никелевого, платинового и других электродов при катодной поляризации отмечены и в других работах [3, 12—14]. Интересно отметить, что на некоторых металлах с высоким перенапряжением выделения водорода (свинец; кадмий) отмечено обратное явление — активация поверхности электрода при высоких катодных поляризациях, которая тоже сказывается на протекании кривых спада потенциала катода [11].

ВЫВОДЫ

1. Исследованы закономерности спада водородного перенапряжения на разных никелевых электродах в $I N$ растворах H_2SO_4 и $HClO_4$ в широком интервале плотностей поляризующего тока и длительностей спада потенциала.

2. Значения емкости электродов и другие параметры кривых спада свидетельствуют о том, что несмотря на некоторые индивидуальные свойства разных сортов никеля, концентрация электрохимически активного адсорбированного водорода на поверхности исследованных катодов нигде не превышает 2—3% от предельно возможной концентрации.

3. Из исследования характера спада потенциала вытекает, что изменение состояния и активности поверхности никеля в ходе поляризации электрода при разных плотностях поляризующего тока оказывает значительное влияние на кинетику разряда ионов водорода после выключения поляризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Луковцев П., Левина С., Фрумкин А., ЖФХ, **13**, 916, (1939); Левина С., Легран А., ЖФХ, **14**, 211 (1940); Луковцев П., Левина С., ЖФХ, **21**, 599, (1947).
2. Луковцев П. Д., Левина С. Д., ЖФХ, **29**, 1508, (1955); Луковцев П. Д., ЖФХ, **27**, 1245, (1953).
3. Колотыркин Я. М., Фрумкин А. Н., Докл. АН СССР, **33**, 446, (1941).
4. Voskris, J. O'M., Potter, E. C., J. Chem. Physics, **20**, 614, (1952).
5. Attar, I. A., Awad, S. A., J. Phys. Chem., **60**, 837, (1956).
6. Антропов Л. И., ЖФХ, **26**, 1688, 1952; **28**, 1336, (1954).
7. Паст В. Э., Иофа З. А., Докл. АН СССР, **106**, 1050, (1956); ЖФХ, **33**, 1230, (1959).
8. Matsuda, A., Ohmori, T., J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido, **10**, 203, 215, (1962).
9. Лоог П., Пальм У., Паст В., Реэбен В., Передовой научно-технический и производственный опыт, 18—64—1039/33, 1964.
10. Пальм У., Паст В., Докл. АН СССР, **146**, 1374, (1962); Кукк Ю., Пальм У., Паст В., изв. вузов. Химия и химическая технология, **7**, 583, (1964).
11. Пальм У., Паст В., (в данном выпуске).
12. Кпогг, С. А., Z. Elektrochem, **59**, 647, (1955).

13. Makrides, A. C., J. Electrochem. Soc. **109**, 977, (1962)
14. Паст В., Тоомсоо Т., Уч. зап. ТГУ, **95**, **98**, Тарту, (1960).

Поступило 08 III 1965

ELEKTROKEEMILISELT AKTIIVSE VESINIKU ADSORPTSIOONIST ERINEVATEL NIKKEL-ELEKTROODIDEL HAPPELISTES LAHUSTES

G. Vesman, K. Kabin, V. Past

Resümee

Uuriti vesiniku ülepinge languse seaduspärasusi erinevatel nikkel-elektroodidel 1 n H₂SO₄- ja HClO₄-lahustes. Näidati, et vaadatamata mõningatele individuaalsetele erinevustele potentsiaali-languse seaduspärasustes on kõikidele uuritud elektroodidele ühine madal elektrokeemiliselt aktiivse vesiniku adsorptsioon. Elektroodi pinna kattumine aktiivse adsorbeerunud vesinikuga ei ületanud 2—3%. Elektroodi pinna oleku muutumine polariseerimisel erinevatel voolutihedustel avaldas tunduvat mõju vesinikioonide neutraliseerumise kineetikale pärast polarisatsiooni katkestamist.

THE ADSORPTION OF ELECTROCHEMICALLY ACTIVE HYDROGEN AT DIFFERENT NICKEL ELECTRODES IN ACID SOLUTIONS

G. Vesman, K. Kabin, V. Past

Summary

The decay of hydrogen overvoltage at different kinds of nickel electrodes in a wide range of polarizing current densities and durations of potential decay in 1 N H₂SO₄ and 1 N HClO₄ has been studied. The values of the capacity and of other parameters of decay curves depend slightly on the individual properties of the electrode material. The concentration of the electrochemically active hydrogen is small in all cases and it is not found to surpass 2—3% of the concentration of hydrogen atoms on the completely covered surface. The state and activity of the nickel surface changes upon polarization of the electrode at different current densities. The kinetics of the discharge of hydrogen ions after the interruption of polarization depends considerably on this change.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА СПАДА КАТОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА НА МЕТАЛЛАХ С ВЫСОКИМ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕМ ВОДОРОДА

У. Пальм, В. Паст

Кафедра неорганической химии

В предыдущих работах [1—3] метод измерения спада потенциала электрода после выключения поляризующего тока применялся в целях исследования состояния поверхности некоторых металлов при катодном выделении водорода. Было установлено, что емкость свинцового, кадмиевого и висмутowego катодов, вычисленная по кривым спада, оставалась практически постоянной для широкого интервала потенциалов, а значения емкости были близки к вероятным значениям емкости двойного слоя электродов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что падение водородного перенапряжения на указанных металлах после прерывания внешнего тока обусловлено только разрядом ионов неравновесного двойного электрического слоя, подобно тому, что раньше обнаружено в случае ртутного катода [4, 5].

Целью настоящей работы является более детальный анализ кривых спада потенциала свинцового, кадмиевого и висмутowego катодов в кислых растворах. При этом мы исходим из общей теории спада потенциала [6—8], развитой, главным образом, на примере ртутного катода. Согласно теории, зависимость перенапряжения η_t от времени t , прошедшего с момента выключения поляризующего тока i_0 , определяется уравнением

$$\eta_t = a' - b' \ln \frac{i_0 t + C b'}{i_0 C b'} \quad (1)$$

Вывод уравнения (1) учитывает постоянство емкости электрода C и предполагает, что ток разряда после прекращения поляризации i_t зависит от η_t согласно уравнению Тафеля

$$i_t = \exp \left(\frac{\eta_t - a'}{b'} \right), \quad (2)$$

где a' и b' постоянные.

Экспериментальная часть

Применяемые в данной работе аппаратура и методика проведения опытов описаны ранее [1, 2, 16].

Результаты измерения спада потенциала удобно представить на графиках η_t , $\ln t$ и η_t , $\ln(t + C b' / i_0)$. Последний способ изображения [9, 10] имеет то преимущество, что в этом случае кривая спада, характеризующая постоянством C и b' , представляется прямой, которую нетрудно сопоставить с прямой зависимости перенапряжения η от логарифма плотности поляризующего тока i .

На рис. 1 приведены выпрямленные кривые спада водород-

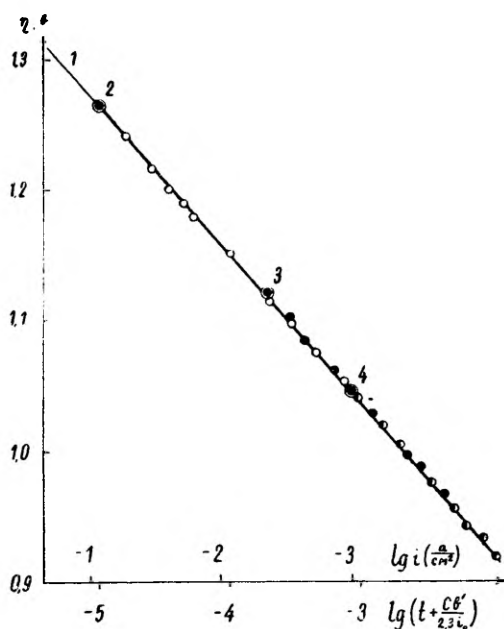


Рис. 1. Сопоставление поляризационной кривой (1) и кривых спада потенциала (2,3,4) ртутного катода в 1 N H₂SO₄.

ного перенапряжения на ртутном электроде в 1 N растворе H₂SO₄, а также поляризационная кривая ртутного катода в том же растворе. Рис. 1 свидетельствует о полном совпадении скоростей разряда ионов водорода на ртути в условиях прохождения внешнего тока и после размыкания внешней цепи, т. е. при постоянном потенциале выполняется условие

$$\ln i = \ln i_t = -\ln(t + C b' / i_0) + \ln C b' \quad (3)$$

Исследования показали, что свинцовому, кадмиевому и висмутовому катодам характерны пересекающиеся кривые спада перенапряжения. Пересечение кривых спада означает, что в течение определенного промежутка времени t после выключения высокого тока потенциал электрода падает до более низких значений η_t , чем после выключения менее высоких токов за это же время t . Явление пересечения было впервые описано в случае ряда катодов Хиклингем и Солтом [11] и объяснено ими же изменением механизма электродного процесса с потенциалом. Колотыркин [12] детально изучил пересечение кривых спада перенапряжения губчатого свинцового электрода в области потенциалов нулевого заряда и предположил, что это явление обусловлено изменением состояния поверхности. В настоящей работе пересечение кривых спада потенциала гладкого свинцового катода наблюдалось также при высоких перенапряжениях.

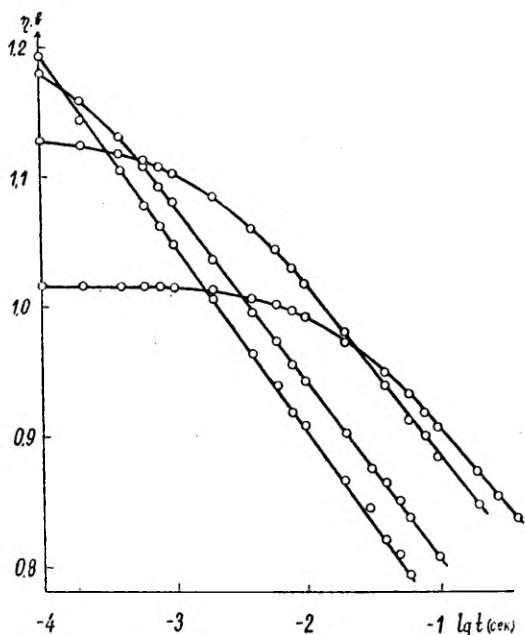


Рис. 2. Полулогарифмические кривые спада потенциала: а — свинцового катода в $0,13 N HClO_4$, б — висмутового катода в $1 N HCl$ при разных плотностях поляризующего тока.

При сравнении экспериментальных $\eta_t, \ln t$ — кривых гладких свинцового и висмутового катодов, полученных в данной работе (см. рис. 2), бросается в глаза различное взаимное расположение полулогарифмических кривых спада названных металлов. У свинцового (а также у кадмиевого) катода $\eta_t, \ln t$ — кри-

вая, отвечающая низкому значению i_0 , пересекает кривые спада, снятые при более высоких i_0 , не доходя области линейной зависимости η_t от $\ln t$. Пересечение кривых спада висмутового катода имеет место именно на тех участках кривых, где выполнено условие $t \gg C b' / i_0$. Если первый тип пересекающихся кривых известен из литературы [11, 12], то второй тип отмечен, по-видимому, впервые.

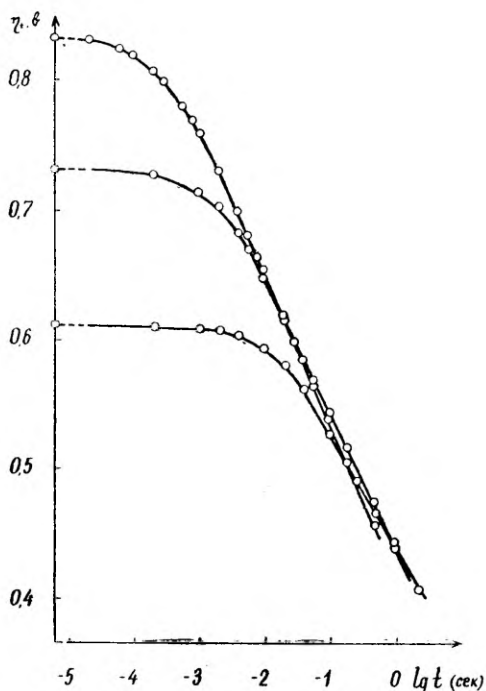


Рис. 2а.

Различия в закономерностях спада потенциала свинцового и кадмиевого катодов, с одной стороны, и висмутового катода, с другой, еще больше выявляются при сравнении графиков η_t , $\ln(t + C b' / i_0)$ и η , $\ln i$ на рис. 3.

Сравнительные данные для коэффициентов b и b' различных катодов в растворах HClO_4 приведены в таблице 1.

Кривые спада свинцового катода на рис. 3а практически совпадают с поляризационной кривой выглаженного электрода в области низких плотностей тока. Следовательно, поведение свинца, обладающего выглаженной поверхностью, аналогично поведению ртути в том отношении, что выполняется условие (3), а постоянные a и b уравнения Тафеля для поляризационной кривой равны соответствующим постоянным a' и b' в уравнении (2).

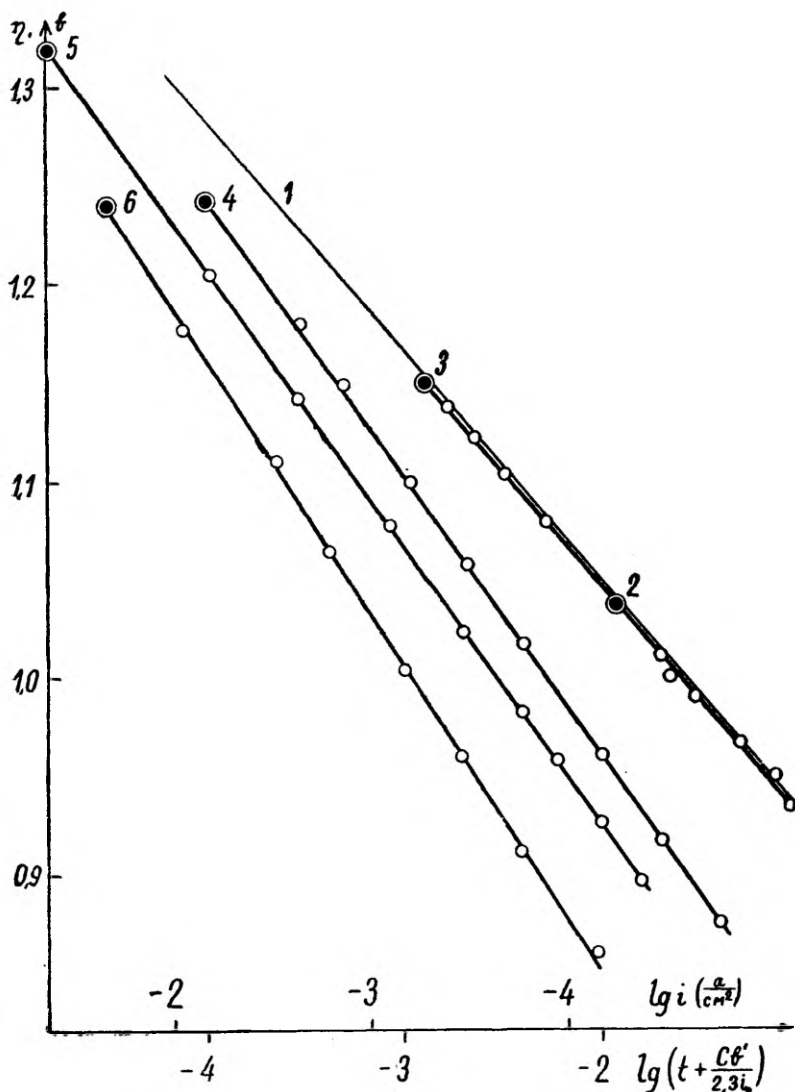


Рис. 3. Сопоставление поляризационной кривой (1) и кривых спада потенциала: а — Pb в 0,13 N HClO₄ (2, 3, 4, 5, 6), б — Bi в 1 N HCl (2, 3, 4).

Известно, что выглаженное состояние электрода не сохраняется при более высоких плотностях тока [13, 1, 3]. Кривые спада потенциала оказались весьма чувствительными к процессам изменения состояния поверхности, протекающим при перенесении выглаженного электрода в область высоких поляризацій. Наблюдения показали, что в начальной стадии процесса установления стационарного состояния поверхности наклон пря-

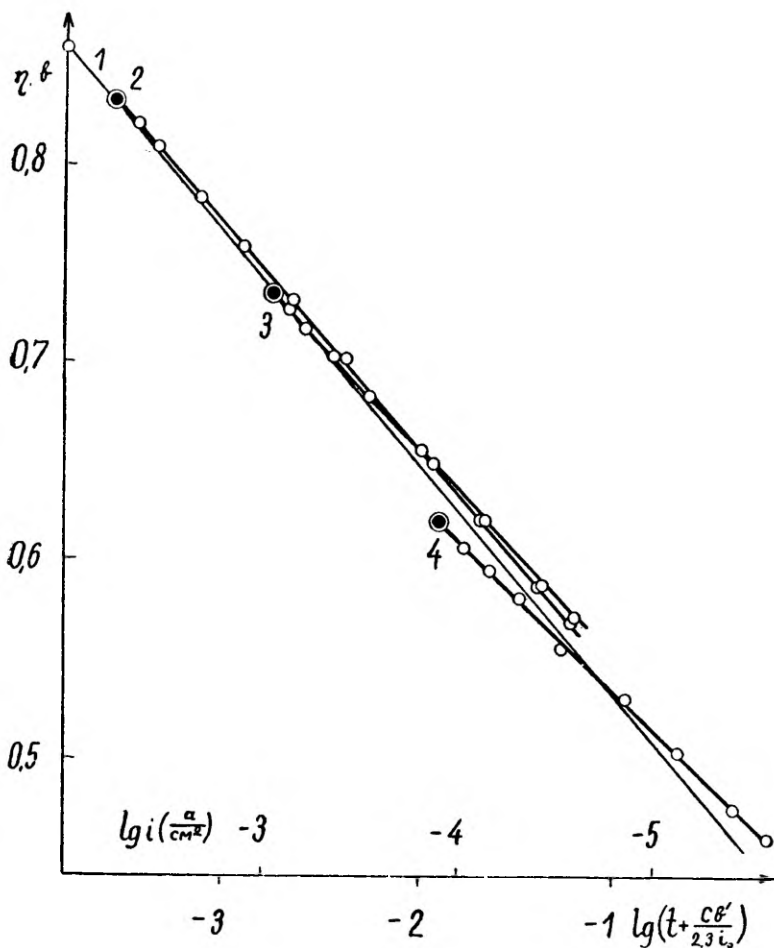


Рис. 3а.

мой спада потенциала b' быстро повышается, а последующее смещение $\eta_t, \ln(t + Cb'/i_0)$ (или $\eta_t, \ln t$) — прямой происходит значительно медленнее и не вызывает существенного изменения b' . По техническим причинам невозможно получить кривую спада моментально после установления нового значения i_0 . Поэтому мы могли надежно следить лишь за параллельным смещением кривых спада (см. рис. 3а).

Сравнение кривых спада свинцового катода с полной поляризационной характеристикой данного электрода на рис. 4 подтверждает, что сдвиг кривой спада связан с процессом медленного изменения начального перенапряжения η_0 в ходе установления стационарного состояния поляризованного электрода [3]. В процессе преобразования структуры поверхности электрода

Таблица I

Катод	Раствор	2,3 $b, в$	$\eta_0, в$	2,3 $b', в$
Pb	0,13 N HClO ₄	0,116	1,390	0,146
			1,238	0,132
			1,049	0,122
			0,945	0,118
Cd	0,11 N HClO ₄	0,119	1,215	0,148
			1,136	0,134
			1,010	0,122
			0,870	0,118
Bi	0,09 N HClO ₄	0,101	0,875	0,096
			0,775	0,085
			0,660	0,077

ток разряда ионов водорода i_t при постоянном потенциале значительно повышается. Постоянство C , вычисленное по кривым спада, при этом практически не нарушается.

Опыт показал, что анион кислоты не оказывает существенного влияния на характер спада потенциала свинцового катода. На рис. 5а приведена зависимость b' от η_0 для разных кислот. Понижение температуры опыта уменьшает рост b' при переходе к высоким значениям η_0 . По существу явления, аналогичные вышеописанным, наблюдались и на опытах с кадмиевым электродом.

Кривые спада потенциала висмутового катода, снятые при разных i_0 , имеют разные наклоны b' (см. рис. 2б и 3б). В области высоких перенапряжений значения i_t на кривых спада практически совпадают со значениями i на поляризационной кривой при данном потенциале. При более низких η_0 кривая спада пересекает поляризационную кривую вследствие того, что $b' < b$. На зависимость b' от η_0 оказывает влияние анион кислоты (см. рис. 5б)

Обсуждение результатов

Измерение перенапряжения и спада потенциала свинцового, кадмиевого и висмутового электродов проводилось в наиболее чистых условиях [1, 2]. Приведенные выше результаты отличаются хорошей воспроизводимостью. Это дает нам основание искать причину пересечения кривых спада потенциала, различия скоростей разряда иона водорода в условиях внешней поляризации и при отсутствии ее и других описанных явлений в зако-

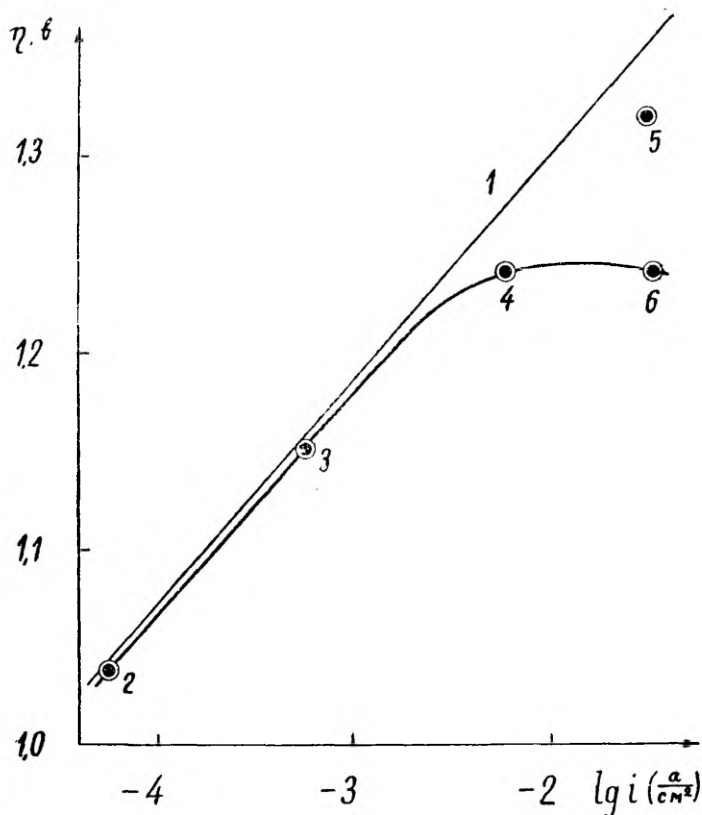


Рис. 4. Исходные состояния поляризованного свинцового электрода, при которых снимались кривые спада на рис. 2а (2, 3 — выглаженный электрод, 4, 6 — стационарные и 5 — нестационарное состояния разрыхленного электрода).

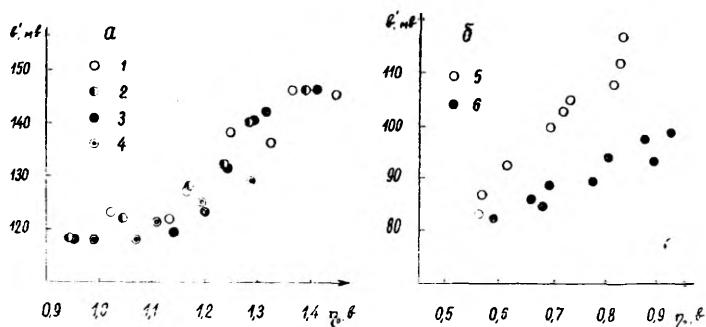


Рис. 5. Зависимость наклонов кривых спада потенциала b' : а — свинцового, б — висмутового катодов от начального перенапряжения в растворах кислот (1 — 1 N HCl; 2 — 0,13 N HClO₄; 3 — 1 N H₂SO₄ 18°С; 4 — 1 N H₂SO₄, 0°С; 5 — 0,9 N HCl; 7 — 0,9 N H₂SO₄).

номерностях спада потенциала и изменениях состояния поверхности электродов. При обсуждении полученных результатов мы остановимся на двух факторах, влияющих на характер спада потенциала: изменение кристаллической структуры и активности поверхности электрода, и изменение структуры двойного слоя и ψ_1 потенциала электрода.

1. О процессах преобразования кристаллической структуры поверхности при поляризации некоторых металлов.

Результаты измерения спада перенапряжения позволяют уточнить ранее высказанное [3] предположение об изменении кристаллического строения поверхности свинца и кадмия при катодной поляризации.

В области низких катодных потенциалов рассматриваемые металлы имеют высокое поверхностное натяжение на границе фаз металл-электролит. Под действием градиента силы поверхностного натяжения, возникающего за счет неравномерности распределения поверхностных зарядов или же вследствие различия свободной поверхностной энергии на разных гранях кристалла, ионы металла могут перемещаться по поверхности. В случае относительно мягких металлов (Pb и Cd) эффект поверхностной миграции значителен, у более твердых металлов (V) энергия связи иона в кристаллической решетке выше и соответствующий эффект проявляется слабее. Процесс миграции дает в условиях высокого поверхностного натяжения металла возможность получить зеркальную поверхность электрода при выглаживании ее длительной поляризацией [13, 1].

При переходе к большим перенапряжениям сильно пониженное поверхностное натяжение уже не может удерживать поверхность гладкой, из нее вырастают отдельные кристаллики и, в конце концов, вся поверхность становится разрыхленной. Разрыхлению поверхности содействует кулоновское отталкивание между одноименными зарядами и механическое действие выделяющегося водорода.

Можно предполагать, что изменение кристаллической структуры поверхности при изменении плотности поляризующего тока начинается с переориентации поверхностных кристалликов [14]. В условиях различной плотности заряда и поверхностного натяжения реализуются, по-видимому, различные выгоднейшие расположения кристаллов на поверхности. Процесс переориентации кристаллов вызывает изменение коэффициента b' , что, по всей вероятности, обусловлено изменением строения барьера потенциальной энергии иона водорода в реакции разряда. Переориентация происходит не очень быстро и поэтому она не вызывает изменения b' вдоль кривой спада ($\Delta t < 0,1$ сек), но по сравнению с последующей миграцией поверхностных атомов или ионов она протекает значительно быстрее и вызывает различия в значениях b' и b .

Медленные процессы, приводящие к разрыхлению, охватывают уже более глубокие слои поверхности металла. В результате этих процессов на поверхности возникают новые активные центры с низким значением энергии активации разряда иона водорода. Это создает более благоприятные условия для разряда иона водорода на разрыхленной поверхности электрода и вызывает постепенное возрастание скорости разряда i_t при переходе в стационарное состояние электрода (см. рис. 3а). Следует подчеркнуть, что разрыхление поверхности в кислых растворах сопровождается лишь незначительным (в среднем $1-2 \mu F/cm^2$) увеличением емкости электрода. Возможно, что увеличение истинной поверхности в силу специфики строения двойного слоя на твердой поверхности неполностью отражается в увеличении емкости, хотя геометрия поверхности играет в вышеописанных явлениях, безусловно, второстепенную роль.

2. О влиянии строения двойного электрического слоя на характер спада потенциала.

Для высоких катодных потенциалов скорость разряда ионов водорода i в кислых растворах выражается кинетическим уравнением [7]

$$i = k_1 a_{H_3O^+} \exp\left(-\frac{F\psi_1}{RT}\right) \exp\left[-\frac{\alpha F(\varphi - \psi_1)}{RT}\right], \quad (4)$$

где $\varphi - \psi_1$ и ψ_1 определяют скачки потенциала в пределах плотной части двойного слоя и вне ее, $a_{H_3O^+}$ — активность ионов водорода в растворе, α — фактор симметричности потенциального барьера, k_1 — константа скорости.

После дифференцирования и преобразования из (4) можно получить выражение для коэффициента

$$b = \frac{d\eta}{d \ln i} = \frac{RT}{F[\alpha - (1 - \alpha)\delta\psi_1/\delta\eta]}. \quad (5)$$

Реакция разряда ионов двойного слоя после выключения тока подчиняется общему кинетическому уравнению электродного процесса, если учесть, что в реакции принимают участие только те ионы, для которых нет энергетического фактора $F\psi_1$ и что во время спада приток разряжающихся ионов из глубины раствора отсутствует. Иными словами, реакция разряда представляет собой разряд конденсатора с напряжением $\varphi - \psi_1$ и зарядом $F[H_3O^+]_s$. Следовательно, ток саморазряда ионов двойного слоя определяется уравнением

$$i_t = k_1 [H_3O^+]_s \exp\left[-\frac{\alpha F(\varphi - \psi_1)}{RT}\right] \quad (6)$$

Для высоких катодных потенциалов скорость изменения заряда двойного слоя в ходе падения потенциала — $Fd[H_3O^+]_s/d\varphi = C$

гораздо меньше скорости изменения экспоненциального члена в уравнении (6). Ввиду этого, в первом приближении можно написать:

$$b' = \frac{d\eta}{d \ln i_t} = \frac{RT}{F(\alpha + \alpha \delta\psi_1/\delta\eta)}. \quad (7)$$

Полученные формулы (5) и (7) показывают, что коэффициенты b и b' разнятся во всех случаях, если $\delta\psi_1/\delta\eta$ не равняется нулю.

Рассмотрим два частных случая.

а) ψ_1 — потенциал связан с диффузностью двойного слоя. Тогда $\delta\psi_1/\delta\eta < 0$ и следовательно $b' > b$. Если, например, $\delta\psi_1/\delta\eta = -0,05$, то (при $\alpha = 0,5$) $2,3 b' = 0,122 a$, а $2,3 b = 0,110 a$.

б) ψ_1 — потенциал связан с адсорбцией анионов. Поскольку специфическая адсорбция анионов усиливается при уменьшении η , то $\delta\psi_1/\delta\eta > 0$. В этом случае $b' < b$.

Влияние $\delta\psi_1/\delta\eta$ на b' и b может быть несимметричным, если считать, что α не обязательно равна 0,5.

Приведенные рассуждения дают, как нам кажется, возможность объяснить пересечение кривых спада потенциала висмутового катода. Низкие значения b' в области $\eta_0 = 0,5 - 0,7 a$ могут быть обусловлены начинающейся адсорбцией анионов на висмуте при приближении к потенциалу нулевого заряда металла (потенциал нулевого заряда висмута в шкале перенапряжений равен, вероятно, $0,3 - 0,4 a$). Имеются основания [15] утверждать, что для реакции разряда иона водорода в присутствии специфически адсорбированных анионов на поверхности электрода $\alpha > 0,5$. В этом случае коэффициент b меньше зависит от η , чем b' что и отмечалось на опыте.

Если сильное разрыхление поверхности свинца или кадмия при высоких плотностях тока сопровождается увеличением диффузности двойного слоя электрода, то это может быть дополнительным обстоятельством, объясняющим высокие значения коэффициента b' для этих электродов.

Выводы

1. Методом измерения спада потенциала изучены закономерности разряда ионов водорода на свинце, кадмии и висмуте в кислых растворах после выключения катодной поляризации.

2. Найдено, что закономерности изменения потенциала исследованных катодов после прекращения поляризации более сложные, чем при ртутном катоде, хотя механизм процесса, обуславливающего спад потенциала, одинаков.

3. Показано, что результаты измерения спада потенциала свинцового и кадмиевого катодов подтверждают предположение об изменении кристаллической структуры поверхности этих электродов в зависимости от плотности поляризующего тока.

4. В связи с обнаружением своеобразного пересечения кривых спада потенциала висмутового катода, сделана попытка учесть влияние строения двойного слоя электрода на характер спада.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пальм У. В., Паст В. Э., Докл. АН СССР, **146**, 1374, (1962).
2. Пальм У. В., Паст В. Э., ЖФХ, **38**, 773, (1964).
3. Кукк Ю. А., Пальм У. В., Паст В. Э., изв. вузов. Химия и химическая технология, **7**, 583, (1964).
4. Федотов Н. А., ЖФХ, **25**, 3, (1951).
5. Паст В. Э., Иофа З. А., ЖФХ, **33**, 913, (1959).
6. Armstrong, G., Butler, I., Trans. Faraday Soc., **29**, 1261, (1933)
7. Фрумкин А. Н., Acta Physicochim. URSS, **18**, 23, (1943).
Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н., Кинетика электродных процессов, изд. МГУ, М., 1952.
8. Grahame, D. C., J. Phys. Chem., **57**, 257, (1953).
9. Busing, W., Kauzmann, W., J. Chem. Phys., **20**, 1129, (1952).
10. Morley, H., Wetmore, F. E. W., Canad. J. Chem. **34**, 359, (1956).
11. Hickling, A., Salt, F. W., Trans. Faraday Soc., **37**, 450, (1941); **38**, 474, (1942)
12. Колотыркин Я. М., ЖФХ, **20**, 667, (1946).
13. Кабанов Б., Филиппов С., Ванюкова Л., Иофа З., Прокофьева А., ЖФХ, **13**, 341, (1939).
14. Gerischer, H., Tischer, B. P., Z. Elektrochem., **58**, 819, (1954).
15. Rüetschi, P., J. Electrochem. Soc., **110**, 835, (1963).
16. Пальм У. В., Паст В. Э., Резбен В. А., Уч. зап. ТГУ **127**, 3, Тарту, (1962).

Поступило 30 I 1965

KATOODI POTENTIAALI LANGUSE UURIMINE KÕRGE VESINIKUÜLEPINGEGA METALLIDEL

U. Palm, V. Past

Resümee

Potentsiaalilanguse meetodi abil uuriti vesinikioonide neutraliseerumist plii-, kadmiumi- ja vismutelektroodidel pärast välise voolu katkestamist. Potentsiaalilanguse iseloom leiti uuritud elektroodide korral olevat erinev sellest elavhõbeelektroodi korral, kuigi reaktsiooni mehhanism, mis tingib potentsiaali languse, on ühesugune. Näidati, et katsete tulemused kinnitavad oletust uuritud metallide pinna kristallstruktuuri muutumisest polariseerimisel. Seoses vismutelektroodi potentsiaalilanguse kõverate omapärase lõikumisega tehti katse arvestada elektroodi kaksikkihi ehitust potentsiaalilanguse seaduspärasustes.

A STUDY OF THE NATURE OF CATHODIC POTENTIAL DECAY ON METALS WITH HIGH HYDROGEN OVERVOLTAGE

U. Palm, V. Past

Summary

The discharge of hydrogen ions on lead, cadmium and bismuth electrodes after the interruption of a circuit was studied by means of the potential decay method. The character of the decay of the potential on lead, cadmium and bismuth electrodes was found to be rather different from that of the mercury cathode. However, the mechanism of the discharge process in both cases is the same.

The phenomena observed on lead and cadmium cathodes after the interruption of current can be explained by the dependence of the crystal structure of the surface on the density of polarizing current. In the case of bismuth cathode an attempt was made to take into account the influence of the structure of electrical double layer in the discharge process.

О ПОВЕДЕНИИ СВИНЦА, КАДМИЯ И ВИСМУТА ПРИ ВЫСОКИХ КАТОДНЫХ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯХ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

У. Пальм, В. Паст

Кафедра неорганической химии

Исследование процесса катодного выделения водорода на некоторых металлах в растворах щелочей осложняется разрядом катиона щелочи, происходящим одновременно с разрядом иона водорода из молекулы воды. Б. Н. Кабановым и сотрудниками изучена зависимость закономерностей выделения катионов щелочных металлов от природы материала катода и щелочи в области средних и низких поляризаций [3, 10, 11]. Показано, что в водных растворах катодное выделение щелочных металлов при потенциалах, почти на 1 в положительнее равновесного потенциала этих металлов, возможно только с образованием интерметаллического соединения щелочного металла с материалом катода [1—3].

В данной работе для исследования явлений, наблюдающихся на свинце, кадмии и висмуте в растворах КОН и $N(C_2H_5)_4OH$ в области высоких катодных поляризаций ($\varphi \leq -2$ в) был использован метод снятия кривых спада. Особое внимание было уделено начальным участкам кривой спада (10^{-3} — 10^{-5} сек), на основе которых была вычислена емкость катода C по уравнению

$$C = \frac{2,3 i_0 (t_2 - t_1)}{b'} \left(10^{\frac{\Delta\varphi_2}{b'}} - 10^{\frac{\Delta\varphi_1}{b'}} \right)^{-1},$$

где $\Delta\varphi_1$ и $\Delta\varphi_2$ — значения спада потенциала по истечении небольших промежутков времени t_1 и t_2 после прерывания поляризующего тока $i_0 \left(\frac{A}{cm^2} \right)$, b' определяется графически из полулогарифмических кривых спада $\varphi_t - \lg t$ [4, 9].

Экспериментальная часть

Из-за большой чувствительности перенапряжения водорода к примесям в растворе и в металле особое внимание было обращено к чистоте применяемых реактивов. Растворы КОН были получены путем разложения амальгамы калия дважды дистиллированной водой. Электроды для исследований были изготовлены из наиболее чистых образцов металлов. Свинец и кадмий были спектрально чистые, висмут — марки В-000. Перед измерениями свежеприготовленные растворы КОН и $N(C_2H_5)_4OH$ очищались путем длительного электролиза (до 50 часов) при токе $10^{-2} \frac{A}{cm^2}$ в атмосфере водорода в отдельной части ячейки. Методика приготовления растворов $0,35 N N(C_2H_5)_4OH$, подготовки электродов для исследований и проведения измерений описана подробнее в предыдущих работах [4, 6, 9, 12]. Данные об осциллографической установке для снятия кривых спада содержатся в работе [5].

Измерение перенапряжения и снятие кривых спада проводились на Pb и Bi в $0,5 N$ растворе КОН и $0,35 N N(C_2H_5)_4OH$, а на Cd только в $0,5 N$ КОН. На рис. 1 представлены нестационарные поляризационные кривые выделения водорода на висмуте в различных растворах. Рисунок показывает, что $\eta, \lg i$ — кривая в $0,5 N$ КОН не может быть описана уравнением Тафеля, так как при перенапряжениях $\eta \geq 1$ в рост η с логарифмом плотности тока сильно замедляется и потенциал приближается к предельному значению. По сравнению с кислой средой, поляризационная кривая лежит в щелочной среде на $0,1—0,15$ в выше. Качественно сходная картина в аналогичных условиях наблюдалась на свинцовом катоде. Здесь замедление роста η с $\lg i$ встречалось в области $\eta \geq 1,35$ в.

В то же время на кадмиевом катоде в $0,5 N$ растворе КОН в интервале $i \sim 10^{-1} — 4 \cdot 10^{-4} \frac{A}{cm^2}$ зависимость η от $\lg i$ передавалась прямой со значениями постоянных уравнения Тафеля $a = 1,47$ в и $b = 0,15$ в [6, 7]. Прямолинейная зависимость получалась также на свинце и висмуте в $0,35 N$ растворе $N(C_2H_5)_4OH$ для интервала токов $3 \cdot 10^{-2} — 4 \cdot 10^{-4} A/cm^2$, постоянные уравнения Тафеля равнялись для Pb $a = 1,72$ в и $b = 0,14$ в, для Bi $a = 1,41$ в и $b = 0,12$ в. Для ртутного катода в растворах органических оснований другими исследователями были получены сходные результаты [8].

Поляризационное исследование области более высоких плотностей тока, чем $0,1 A/cm^2$, в растворах щелочей становится невозможным в силу катодного распыления Pb и Bi [9, 13], кадмий при этом значении i остается устойчивым.

С целью выяснить состояние поверхности исследуемых метал-

лов в области высоких катодных поляризаций в растворах 0,5 N KOH и 0,35 N $N(C_2H_5)_4OH$ были сняты кривые спада перенапряжения и по коротким участкам их (несколько милливольт) вычислены емкости. Результаты определения емкости C представ-

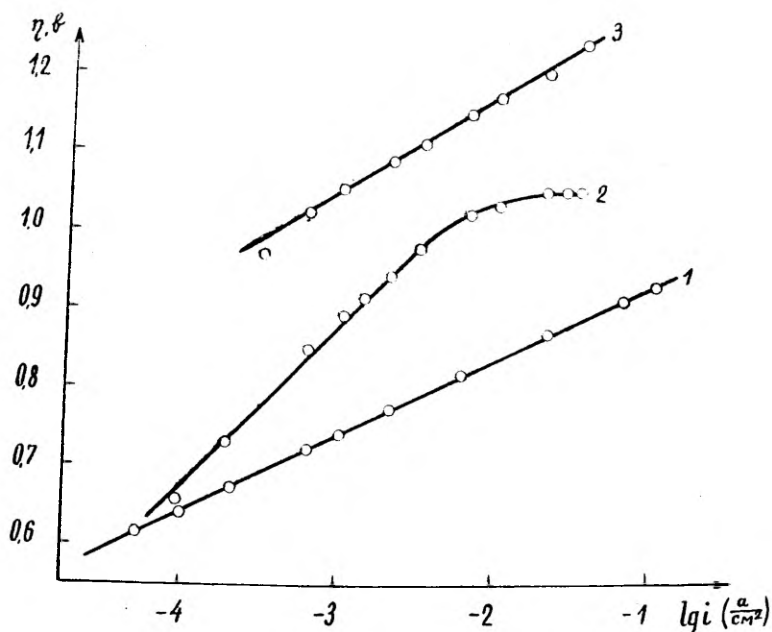


Рис. 1. Поляризационные кривые выделения водорода на висмутовом катоде в растворах 0,9 N H_2SO_4 (1), 0,5 N KOH (2) и 0,35 N $N(C_2H_5)_4OH$ (3).

лены для разных металлов в 0,5 N растворе KOH в таблице 1. В таблице η_0 обозначает исходное перенапряжение, при котором прерывался внешний поляризующий ток, а C_0 — значение емкости, полученное для начального участка кривой спада.

Таблица 1

Bi		Pb		Cd	
η_0 , в	$C_0, \frac{\mu F}{см^2}$	η_0 , в	$C_0, \frac{\mu F}{см^2}$	η_0 , в	$C_0, \frac{\mu F}{см^2}$
1,060	520	1,373	1100	1,337	22,2
1,040	315	1,363	800	1,207	22,0
0,942	85	1,347	380	1,119	21,8
0,808	63	1,166	52	1,062	19,1
0,712	54	1,090	32	1,027	21,0
0,602	52	—	—	1,011	19,4

Судя по табличным данным, на поверхности свинца и висмута при достаточно высоких перенапряжениях присутствует в заметных количествах электрохимически активное вещество, способное ионизироваться после прекращения поляризующего тока, обуславливая тем самым появление значительных псевдоемкостей. При этом, на свинце наблюдается резкое увеличение C_0 при $\eta_0 \geq 1,35$ в, а у висмута при $\eta_0 \geq 1,02$ в. Эти значения η совпадают в пределах точности опыта со значениями перенапряжений, при которых поляризационные кривые отклоняются от прямых.

Зависимость емкости от перенапряжения по отдельным кривым спада, характерная присутствию электрохимически активного материала на электроде, имеет место на свинце и висмуте в 0,5 *N* растворе КОН. Для висмутового катода на рис. 2 представлена зависимость емкости от η_0 и η_t (значения η по кривой спада). Рисунок показывает, что по кривой спада емкость уменьшается. Аналогичное изменение емкости наблюдалось и у свинцового катода. Отсюда вытекает, что состояние вещества, обуславливающего псевдоемкость на Pb и Bi, крайне неустойчивое и по мере спада перенапряжения его концентрация быстро уменьшается.

Одновременно емкости кадмиевого катода в растворах КОН, свинцового и висмутового катодов в 0,35 *N* растворе $N(C_2H_5)_4OH$ в широком интервале перенапряжений остались абсолютно постоянными и близкими двойнослойным значениям. Постоянство емкости на Cd, а также на Bi и Pb в растворе $N(C_2H_5)_4OH$ сохранялось и по отдельным кривым спада. В таблице 2 приведены значения емкости свинцового катода, полученные из кривых спада, снятых при разных η_0 в 0,35 *N* растворе $N(C_2H_5)_4OH$.

Таблица 2

η_0 в	$C, \frac{\mu F}{cm^2}$
1,465	18,6
1,413	17,4
1,386	20,6
1,349	18,7
1,300	15,3
1,250	14,0

Средние значения C , полученные в растворах органического основания, составляют для Pb 18 и для Bi 31 $\mu F/cm^2$ [6].

Источником псевдоемкости в процессе спада перенапряжения катодного выделения водорода в растворах КОН могут быть либо неравновесность стадий удаления адсорбированного на по-

верхности Вi и Рb атомарного водорода, либо выделенный щелочной металл. Предположение о накоплении значительных количеств сверхравновесного адсорбированного водорода на свинце и висмуте в 0,5 N растворе КОН является маловероятной, поскольку при отсутствии катионов щелочного металла в растворе $N(C_2H_5)_4OH$ емкость этих катодов является низкой и практи-

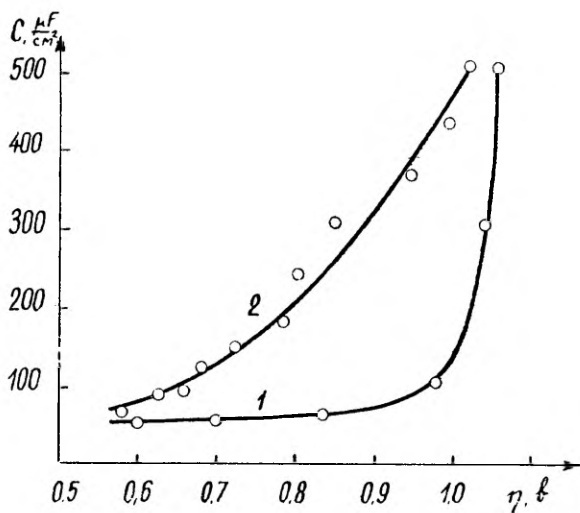


Рис. 2. Зависимость емкости висмутового катода от начального перенапряжения (1) и от перенапряжения по отдельной кривой спада (2).

чески не зависит от перенапряжения. К аналогичным выводам приводят результаты поляризационных измерений. В известной мере против накопления заметных количеств сверхравновесного водорода на Рb и Вi в растворах КОН говорят высокие значения перенапряжений этих металлов, что отчасти может быть следствием низкой энергии адсорбции водорода. Нужно отметить, что в кислых растворах на Рb и Вi стадия удаления адсорбированного водорода остается равновесной до самых высоких исследованных перенапряжений [4, 12].

В связи с этим имеются основания предположить, что на Рb и Вi при высоких катодных поляризациях выделяется щелочной металл, дающий малоустойчивое соединение с материалом катода. Сходные результаты для Рb получены другими авторами [3, 10, 11]. Выделение щелочного металла накладывается на процесс разряда иона водорода из молекул воды и вызывает отклонение от уравнения Тафеля.

Определение концентрации выделенного щелочного металла на Рb и Вi данным методом затруднено в силу малой устойчиво-

сти образующегося соединения. Например, на Вi уже через $2 \cdot 10^{-5}$ сек после прекращения внешнего тока C_0 достигает нескольких сотен $\mu F/cm^2$.

На кадмии в свете полученных результатов ионы K^+ не разряжаются до перенапряжений 1,35 в.

Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что при исследованных перенапряжениях (на Рb до 1,55в, на Вi до 1,3в) не происходит внедрения катиона $N(C_2H_5)_4OH$ в кристаллическую решетку Рb и Вi. Этот вывод подтверждается данными [8], относящимися к ртутному катоду, где образование сплава должно быть облегчено.

Выводы

1. Измерены перенапряжение выделения водорода и спад перенапряжения после выключения поляризующего тока на Рb, Вi и Cd в 0,5 N KOH и на Рb и Вi в 0,35 N $N(C_2H_5)_4OH$.

2. Показано, что на Рb и Вi в растворах KOH при высоких отрицательных потенциалах происходит выделение щелочного металла, что является источником значительных псевдоемкостей, полученных из кривых спада.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов Б. Н., Зак А. И., Докл. АН СССР, 72, 531, (1950).
2. Angerstein, Bull. Acad. polon. sci., 33, 447, (1955).
3. Кабанов Б. Н., Лейкис Д. И., Киселева И. Г., Астахов И. И., Александрова Д. П., Докл. АН СССР, 144, 1085, (1962).
4. Пальм У. В., Паст В. Э., Докл. АН СССР, 146, 1374, (1962).
5. Пальм У. В., Паст В. Э., Резбен В. А., ЖФХ, 35, 436, (1961); Уч. зап. ТГУ, 127, 3, Тарту (1962).
6. Куик Ю. А., Пальм У. В., Паст В. Э., изв. вузов. Химия и химическая технология, 7, 583, (1964).
7. Иофа З. А., Браун З. П., Научн. докл. высшей школы. Химия и химическая технология, вып. 2, 273, (1959).
8. Иофа З. А., Фрумкин А. Н., Мазниченко Э. А., ЖФХ, 31, 2042, (1957).
9. Пальм У. В., Исследование состояния поверхности свинца, кадмия и висмута в процессе катодного выделения водорода. Афтореферат, Тарту, 1964.
10. Киселева И. Г., Томашева Н. Н., Кабанов Б. Н., ЖФХ, 38, 1188, (1964).
11. Александрова П. Д., Киселева И. Г., Кабанов Б. Н., ЖФХ, 38, 1493, (1964).
12. Пальм У. В., Паст В. Э., ЖФХ, 38, 773, (1964).
13. Voskris, J. O'M., Srinivasan, S., Electrochimica Acta, 9, 31, (1964).

Поступило 08 III 1965

PLII, KADMIUMI JA VISMUTI KÄITUMISEST KÕRGETEL KATOOD-ÜLEPINGETEL LEELISELISTES LAHUSTES

U. Palm, V. Past

Resüme e

Mõõdeti vesiniku ülepinget ja ülepinge langust pärast polariiseriva voolu katkestamist pliil, kadmiumil ja vismutil 0,5 *N* KOH-ning pliil ja vismutil 0,35 *N* $N(C_2H_5)_4$ OH-lahuses. Potentsiaallanguse kõverad näitasid suurte pseudomahtuvuste olemasolu plii- ja vismutelektroodidel kõrgel ülepingel KOH-lahuses. Oletatakse, et need pseudomahtuvused on seotud leelismetalli tungimisega katoodi kristallvõresse väga negatiivsetel potentsiaalidel.

THE BEHAVIOUR OF LEAD, CADMIUM AND BISMUTH AT HIGH CATHODIC OVERVOLTAGE IN ALKALINE SOLUTIONS

U. Palm, V. Past

S u m m a r y

The hydrogen overvoltage and the decay of overvoltage after the interruption of the polarizing current are measured on Pb, Cd, Bi in 0,5 *N* KOH and on Pb, Bi in 0,35 *N* $N(C_2H_5)_4$ OH. The potential decay curves indicate the existence of the significant pseudocapacities of lead and bismuth cathodes at high overvoltage in KOH solution. It is assumed that these pseudocapacities are due to the penetration of alkaline metal into the crystal lattice of the cathode by polarization.

О КАТОДНОМ ВЫДЕЛЕНИИ ВОДОРОДА НА МЕДИ В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

М. Мяги, У. Пальм, В. Паст

Кафедра неорганической химии

Несмотря на широкое применение медных электродов в практике, процесс катодного выделения водорода на меди исследован относительно мало [1—3, 12]. Бокрис и сотрудники высказали мнение [3], что ввиду малой концентрации атомарного водорода на поверхности меди в кислом растворе, реакция выделения водорода протекает в этом случае, предпочтительно, согласно механизму замедленного разряда ионов водорода. Теоретический анализ, проведенный Геришером [4], свидетельствовал о том, что исключительно высокая энергия адсорбции водорода создает предпосылки для реализации механизма замедленной электрохимической десорбции водорода на медном катоде. Сравнительное исследование закономерностей процессов потенциостатического включения потенциала разных катодов действительно показало [2] накопление значительных количеств адсорбированного водорода при катодном выделении водорода на меди.

С целью исследования состояния поверхности меди в процессе выделения водорода в настоящей работе применяется метод измерения спада перенапряжения после выключения поляризирующего тока [5, 6].

Экспериментальная часть

Измерения перенапряжения проводились в 1 *N* растворе H_2SO_4 по широко известной в электрохимии методике при соблюдении всех мер, необходимых для обеспечения нужной воспроизводимости результатов (применение дважды перегнанных кислоты и воды, предварительная длительная катодная очистка раствора в отдельной части ячейки в течение 50 часов, основательная очистка продуваемого через раствор водорода). Материалом исследуемого электрода служила электролитическая медь «особой чистоты» (содержание примесей меньше 0,002%). По-

верхность электродов подвергалась механической очистке при помощи тонкой фракции стеклянного порошка. Некоторые электроды полировались электрохимически в растворе фосфорной кислоты [7].

Методика измерения спада перенапряжения после выключения тока, а также приемы расчета емкости электрода по осциллограммам спада подробно описаны ранее [6, 8].

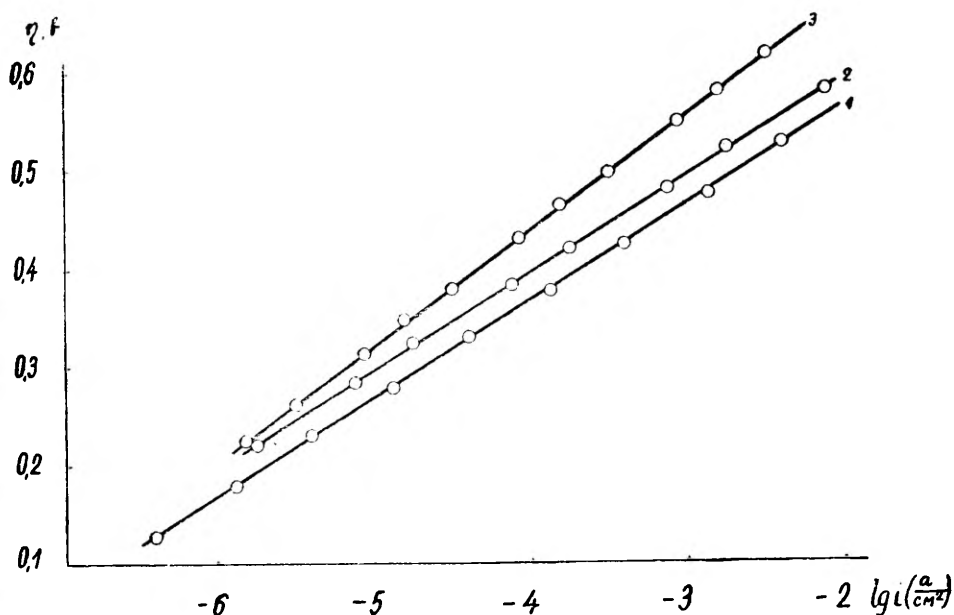


Рис. 1.

Поляризационная кривая медного катода в 1 *N* растворе H_2SO_4 подчиняется в широком интервале плотностей тока, от 10^{-1} до 10^{-7} A/cm^2 , уравнению Тафеля, содержащему постоянные $a = 0,780$ в и $b = 0,100$ в (см. рис. 1). Следует подчеркнуть хорошую воспроизводимость ($\pm 2-3$ мв) и высокую стабильность значений перенапряжения, полученных в данной работе. На электрополированной поверхности меди перенапряжение водорода оказывается несколько завышенным (в среднем на 30 мв), причем коэффициент наклона прямых перенапряжения b сохраняет первоначальную величину. В результате отравления поверхности катода незначительным количеством свинца зависимость перенапряжения η от плотности тока i существенно изменяется и значения η повышаются более, чем на 0,2 в (см. кривая 3).

На рис. 2 представлена зависимость емкости механически обработанного медного катода от начального перенапряжения η_0 .

при котором внешний ток i_0 прерывался. Бросается в глаза возрастание емкости C по мере уменьшения перенапряжения в области более низких η_0 : при $\eta_0 = 0,6$ в, $C = 45$, при $\eta_0 = 0,42$ в, $C = 50$, а при $\eta_0 = 0,25$ в $C = 120$ $\mu F/cm^2$

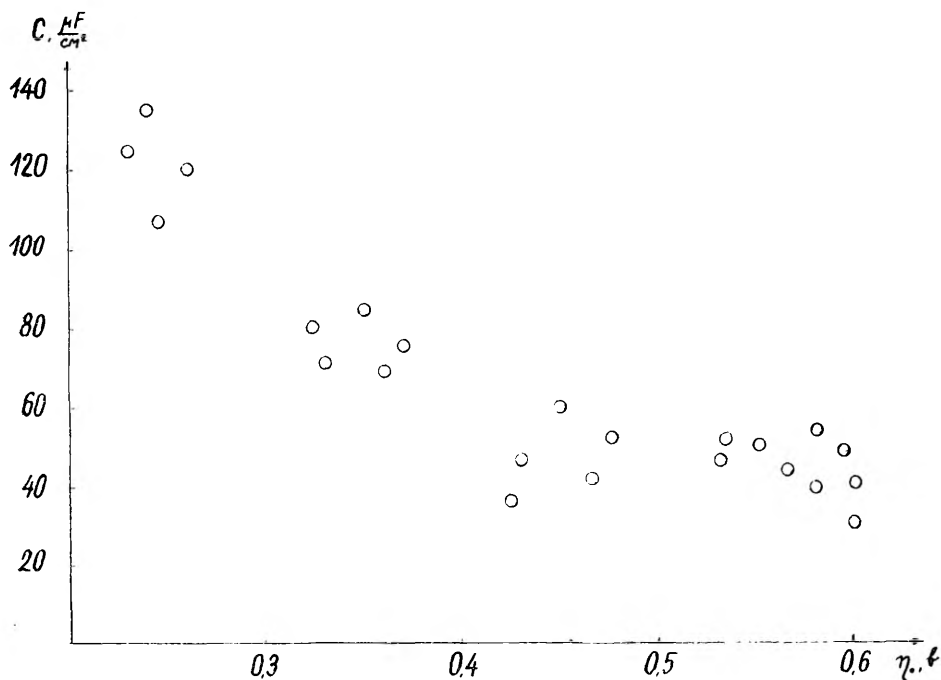


Рис. 2.

Уточнение характера изменения потенциала со временем t , прошедшим с момента выключения внешнего тока, возможно с помощью полулогарифмических кривых спада η , $\lg t$ [6, 9]. При достаточно больших t зависимость η от $\lg t$ оказывается прямой. Значения коэффициента b' равняются тафелевскому коэффициенту ($b = 0,100$ в) в области высоких η_0 , а кривые спада, снятые с более низких i_0 , проходят с меньшим наклоном ($b' = 0,080 - 0,090$ в). Зависимость b' от i_0 вызывает пересечение кривых спада в координатах η , $\lg t$, которое по существу аналогично кривым спада висмутового катода [9].

В отличие от висмута у медного электрода наблюдается зависимость емкости катода от перенапряжения η_0 (см. рис. 2). Вычисление емкости по отдельным участкам данной кривой спада (для t от $2 \cdot 10^{-5}$ до 2—4 сек.) свидетельствует о росте C вдоль по кривой спада; этот рост, однако, оказывается менее значительным, чем повышение C с понижением η_0 на рис. 2.

Специфической чертой метода спада потенциала является некоторая зависимость емкости электрода, имеющего шероховатую поверхность, от плотности поляризующего тока. Такая зависимость вызвана тем обстоятельством, что при разных i_0 скорости изменения η с t существенно различны (см. таблицу 1).

Таблица 1

$\eta_0, \text{в}$	$t, \text{сек}$	$\eta_0 - \eta_t, \text{в}$	$\eta_0 - \eta_t/t$
0,223	0,2	0,007	0,035
0,323	0,02	0,010	0,50
0,425	0,002	0,0107	5,35
0,532	0,0002	0,0148	74
0,580	0,00002	0,0045	225
0,615	0,00002	0,031	1550

Если сравнить данный метод с переменноточным методом измерения емкости, то разным скоростям спада потенциала, при которых вычисляется C , соответствуют разные частоты переменного тока.

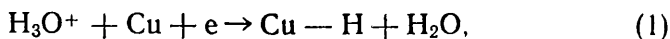
С целью проверить влияние изменения шероховатости поверхности на изменение C с η_0 , нами были проведены дополнительные исследования спада на тщательно полированной поверхности меди, а также на отравленном электроде, поверхность которого осталась шероховатой. Соответствующие результаты (см. таблица 2) показывают, что на полированной поверхности значения емкости меньше, чем на неполированной, а зависимость C от η_0 , по существу, сохраняется. Емкости отравленной меди тоже низкие, но в этом случае уже не наблюдается заметного роста C при низких i_0 .

Таблица 2

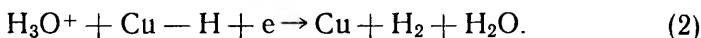
Полированный электрод			Отравленный электрод		
η_0	i_0	C	η_0	i_0	C
0,315	$1,03 \cdot 10^{-5}$	36	0,440	$5,13 \cdot 10^{-5}$	31
0,410	$1,03 \cdot 10^{-4}$	30	0,565	$5,13 \cdot 10^{-4}$	32
0,505	$1,03 \cdot 10^{-3}$	25	0,750	$5,13 \cdot 10^{-3}$	24
0,605	$1,03 \cdot 10^{-2}$	25	0,800	$1,54 \cdot 10^{-2}$	22
0,655	$3,09 \cdot 10^{-2}$	23			

Полученные данные свидетельствуют о том, что возможное изменение емкости меди из-за шероховатости поверхности небольшое (см. значения C отравленного электрода в таблице 2.) Этот вывод согласуется с результатами исследования ряда других электродов, как например Pb, Cd, Bi [6, 9].

Результаты исследования можно объяснить, если наряду с медленностью стадии разряда,



учесть и медленность удаления адсорбированного водорода путем электрохимической десорбции,



Возможность медленного протекания последней реакции доказывается высокой энергией адсорбции H на Cu [4].

Медленность стадии (2) означает, что на поверхности электрода при поляризации накапливается адсорбированный водород, который может ионизироваться после прекращения поляризации и вызывать тем самым некоторую псевдоемкость электрода. Если стадия (1) протекает быстрее по сравнению с (2), то из-за положительной величины общей скорости посадки водорода на электроде емкость должна возрасти при увеличении η . Поскольку скорость (1) стадии растет в дальнейшем медленнее скорости (2) стадии, то общая скорость посадки водорода начинает падать с некоторого значения η . Этому соответствует падение C с повышением η_0 (см. рис. 2). При достаточно больших η скорости реакций (1) и (2) делаются равными, на электроде уже не появляется электрохимически активный водород, а емкость электрода остается постоянной и равной емкости двойного слоя электрода. Приведенные рассуждения хорошо согласуются с общими положениями теории процесса выделения водорода при учете электрохимической десорбции адсорбированного водорода и с представлениями об адсорбционном состоянии поверхности электрода в этом процессе [10, 11].

Имеется некоторое несоответствие между значениями C , вычисленными для данного потенциала по начальной скорости спада η или по изменению η со временем t в середине кривой спада. Здесь, по-видимому, наблюдается влияние большой энергии связи Cu-H на характер спада потенциала.

Отравление электрода обуславливает значительное понижение энергии адсорбции водорода на поверхности меди. Вследствие этого реакция разряда (1) сильно замедляется, и емкость электрода оказывается двойнослойной при всех перенапряжениях.

Выводы

1. Изучены зависимость перенапряжения от плотности поляризующего тока и закономерности изменения перенапряжения после выключения внешней поляризации на медном электроде в 1 N H₂SO₄.

2. Показано, что перенапряжение водорода на меди объясняется, если наряду с медленностью разряда иона водорода учитывать и медленность стадии удаления адсорбированного водорода, путем электрохимической десорбции. Согласно такому механизму, емкость медного катода, вычисленная по кривым спада потенциала, понижается с повышением перенапряжения (при $\eta > 0,2$ в), а при $\eta = 0,45$ в емкость приближается к постоянной величине, близкой к емкости двойного слоя электрода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wiebe, A. K., Gauvin, W., Winkler, C. A., *Canad. J. Chem.*, **29**, 301, (1951). **31**, 1118, (1953).
2. Gerischer, H., Mehl, W., *Z. Elektrochem.*, **50**, 1049, (1955).
3. Pentland, N., Buckris, J. O'M., Sheldon, E., *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 182, (1957).
4. Gerischer, H., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **67**, 506, (1958).
5. Паст В. Э., Иофа З. А., Докл. АН СССР, **106**, 1050, (1956); ЖФХ, **33**, 913, 1230, (1959).
6. Пальм У. В., Паст В. Э., Докл. АН СССР, **146**, 1374, (1962); ЖФХ, **38**, 773, (1964); изв. вузов. Химия и хим. технология, **7**, 583, (1964).
7. Тегарт В., Электролитическое и химическое полирование металлов, М., 1957.
8. Пальм У. В., Паст В. Э., Реэбен В. А., ЖФХ, **35**, 436, (1961); Уч. зап. ТГУ, **127**, 3, Тарту, (1962).
9. Пальм У. В., Паст В. Э. (в данном выпуске).
10. Фрумкин А. Н., ЖФХ, **10**, 568, (1937); **31**, 1875, (1957).
11. Gilardi, E., Conway, B. E., *J. Chem. Phys.*, **39**, 3420, (1963)
12. Иофа З. А., Макарова В. А., Электрохимия, **1**, 230, (1965).

Поступило 22 III 1965

VESINIKU KATOODESEST ERAHDUMISEST VASEL VÄÄVELHAPPELAHUSES

M. Mägi, U. Palm, V. Past

Resümee

Mõõdeti vesiniku ülepinget ja ülepinge langust pärast polariseeriva voolu katkestamist vasel 1 N H₂SO₄-lahuses. Näidati, et uuritud reaktsiooni kirjeldab Tafeli võrrand küllalt laias voolutiheduste vahemikus. Potentsiaalilanguse kõveratest arvutatud vask-elektroodi mahtuvused vähenesid katoodi potentsiaali kasvamisel ja lähenesid kõrgel polarisatsioonil kaksikkihi mahtuvustele. Katsetulemused seletuvad ülepinge mehhanismi abil, mis arvestab

kiirust limiteeriva neutralisatsioonistaadiumi kõrval veel adsorbeerunud vesiniku aeglast eemaldumist elektrokeemilise desorptsiooni teel.

CATHODIC HYDROGEN EVOLUTION ON COPPER IN SULPHURIC ACID SOLUTION

M. Mägi, U. Palm, V. Past

S u m m a r y

The hydrogen overvoltage and the potential decay after the interruption of the external circuit are investigated at the copper electrode in 1 N H₂SO₄. The rate of the hydrogen evolution reaction on copper shows the well-known exponential dependence on the potential in a wide range of polarizing current densities. The capacity of the electrodes calculated on the basis of the potential decay curves decreases with the increase of the cathode potential and approaches that of the double layer at high polarizations. The explanation of these results are found in the mechanism of the overvoltage that takes into consideration the rate-determining discharge step as well as the slowness of the removal of adsorbed hydrogen by means of an electrochemical desorbing reaction.

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ АМИНОВ И ТИОМОЧЕВИНЫ НА ПОЛЯРИЗАЦИЮ ЖЕЛЕЗНОГО ЭЛЕКТРОДА

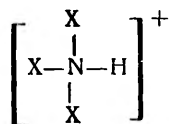
А. Кооритс, Я. Пуннинг

Кафедра неорганической химии

В настоящее время борьба с коррозией имеет огромное значение во всех отраслях хозяйства. Для защиты металла применяются ингибиторы, и довольно часто в качестве ингибиторов пользуются органическими соединениями, содержащими азот или двухвалентную серу.

Цель настоящей работы заключается в изучении влияния некоторых аминов и тиомочевины на коррозию технически чистого железа — армко в серной кислоте электрохимическими методами, ибо этот вопрос недостаточно изучен.

Изучая влияния азотсодержащих органических соединений на кислотную коррозию стали, Манн с сотрудниками [1] высказал мнение, что эти соединения образуют в кислых средах ониевые ионы типа



Из-за положительного заряда эти ионы адсорбируются на катоде и образуют защитную пленку. Эффективность покрытия определяется структурой иона и его положением на поверхности металла. При повышении концентрации ингибитора адсорбция достигает предельной величины. Дальнейшее повышение концентрации ингибитора уже не увеличивает эффекта торможения. Аналогичные опыты провели Гатос [2], Шрам и Бурнс [3], но явной зависимости между эффективностью торможения и адсорбцией ингибитора они не получили. Это свидетельствует о том, что торможение коррозии гораздо сложнее, чем простое блокирование поверхности.

Хакерман и Макридес [4] приводят хемосорбционную схему для адсорбции аминов. При этом, основой оценивания эффектив-

ности, является электроотрицательность азота, так как от нее зависит прочность связи амин-металл. По Фишеру [5] влияние азотосодержащих органических соединений двухстороннее. В начале происходит физическая адсорбция и восстановление на катоде. Образующийся при этом вторичный ингибитор хемосорбируется.

Островский [6] показал, что амины адсорбируются в виде молекул, так как адсорбция происходит примерно при нулевом заряде металла. Что касается механизма ингибирования при использовании тиомочевины, то мнения всех авторов не совпадают.

Кузнецов и Иофа [7, 8] показали, что тиомочевина понижает перенапряжение выделения водорода и растворения железа и является, таким образом, стимулятором. Причиной стимулирования является образующийся при разложении тиомочевины сероводород. При малых концентрациях тиомочевина является ингибитором, так как образуется HS^- , который сдвигает стационарный потенциал в отрицательную сторону и способствует адсорбции азотосодержащих продуктов разложения. Продукты разложения тиомочевины считают ингибиторами также Филько [9], Титова и Чуфаров [10].

Некоторые авторы [4, 11] считают соединения, содержащие двухвалентную серу, более эффективными ингибиторами, чем азотосодержащие, ибо первые лучше хемосорбируются. По мнению Филько [9] тиомочевина тормозит главным образом анодный процесс. Зато Фишер и сотрудники [12] считают, что тиомочевина не является ингибитором.

Смеси ингибиторов еще мало изучены, особенно с теоретической точки зрения [13].

Методика проведения опытов

Методика, примененная при поляризационных измерениях в атмосфере воздуха, описана ранее [14].

В атмосфере водорода измерения проводились в обычной электролитической ячейке [15]. Исследуемый электрод, имеющий вид пластинки, очищался наждачной бумагой и обезжиривался бензолом, ацетоном, этанолом и этиловым эфиром. Электродом сравнения служил водородный электрод в 0,1 *N* растворе серной кислоты. Потенциал исследуемого электрода измерялся через 2 минуты после установления соответствующего поляризующего тока. Измерения начинали с высокого катодного тока. Через 30 минут после прекращения катодной поляризации измерялся стационарный потенциал (φ_c), а затем проводились аналогичные измерения в анодном направлении.

Опыты проводились в растворе серной кислоты при $\text{pH} = 1,30 - 1,35$. В качестве ингибиторов изучались тиомоче-

вина *** и амины — анилин *, н-пропиловый амин ** циклогексильный амин ** о-толуидин * п-толуидин *** п-ксилидин * и м-фенилендиамин ***

На основе опытных данных были составлены поляризационные кривые $\varphi = f(\log i)$ и $\varphi = f(i)$, где φ — потенциал исследуемого электрода, i — плотность поляризующего тока. Из поляризационных кривых была определена плотность тока саморастворения (i_c) [14] и наклоны кривых в полулогарифмических координатах (b_a и b_k)

Для изучения физической адсорбции были сняты электрокапиллярные кривые по методу Гуи-Липпманна [16].

Результаты опытов и их обсуждение

Результаты измерения приведены в таблице 1. Как видно из таблицы, почти все амины сдвигают φ_c в отрицательную сторону на 5—15 мв и повышают катодную поляризацию. Потенциал максимума электрокапиллярной кривой ($-\varphi_{\text{макс}}^{\text{Hg}}$) сдвигается в положительную сторону (рис. 1).

Этот результат согласуется с теоретическими представлениями, согласно которым амины образуют в растворе ониевые ионы, адсорбирующиеся преимущественно на катоде [1, 18].

В процессе адсорбции ингибитора существенную роль играет структура молекулы. Сравнивая данные, полученные при использовании п-толуидина и о-толуидина в качестве ингибитора, мы видим, что п-толуидин оказывает более эффективное влияние. Метильная группа в о-толуидине препятствует образованию плотного адсорбционного слоя.

Известно, что адсорбируемость органических соединений одного класса повышается с увеличением молекулярного веса. Из рис. 2 видно, что адсорбцию можно охарактеризовать величиной b_k . Так как физическую адсорбцию характеризует потенциал максимума электрокапиллярной кривой, то, следовательно, между b_k и $-\varphi_{\text{макс}}^{\text{Hg}}$ должна быть определенная зависимость. Как следует из рис. 3, такая зависимость имеет место, но характер адсорбции на железе, по-видимому, более сложный, чем простая физическая адсорбция. В какой-то мере происходит и хемосорбция. Довольно существенную роль при этом играет структура адсорбируемой молекулы.

Если адсорбцию ингибитора сравнить со скоростью растворения металла, то мы увидим, что увеличение физической адсорбции и катодной поляризации не вызывает торможения растворения металла.

* — ч, свежеперегнанный.

** — чда, импортный.

*** — чда.

Таблица 1

	Молекулярный вес амина	$-\varphi_c$ (мВ)	$i_c \left(\frac{A}{\text{см}^2} \right)$	Коэффициент торможения $K = \frac{i_c(\text{H}_2\text{SO}_4)}{i_c(\text{ингибитор})}$	b_k (мВ)	b_a (мВ)	$-\varphi_{\text{макс}}^{\text{Hg}}$ (мВ)
H_2SO_4 pH = 1,3 — 1,35	—	193	$9,35 \cdot 10^{-5}$	—	92	21	260
H_2SO_4 + 0,1 М п-толуидин pH = 1,3 — 1,35	107,16	202	$4,17 \cdot 10^{-5}$	2,25	132	22	80
H_2SO_4 + 0,1 М о-толуидин pH = 1,3 — 1,35	107,16	209	$5,9 \cdot 10^{-5}$	1,58	121	28	160
H_2SO_4 + 0,1 М п-ксилидин pH = 1,3 — 1,35	121,18	185	$4,9 \cdot 10^{-5}$	1,9	120	19	85
H_2SO_4 + 0,1 М м-фенилендиамин pH = 1,3 — 1,35	108,15	190	$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,55	141	36	155
H_2SO_4 + 0,1 М н-пропиламин pH = 1,3 — 1,35	59,11	202	$2,5 \cdot 10^{-5}$	3,74	80	29	265
H_2SO_4 + 0,1 М циклогексиламин pH = 1,3 — 1,35	99,17	199	$3,16 \cdot 10^{-5}$	2,96	106	29	165
H_2SO_4 + 0,1 М анилин pH = 1,3 — 1,35	93,13	205	$2,75 \cdot 10^{-5}$	3,4	97	34	120

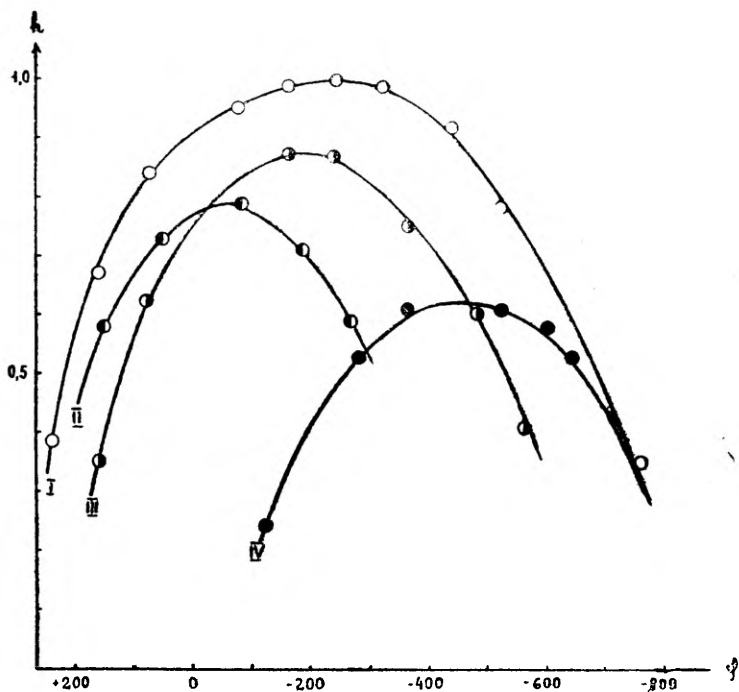


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые:
 φ — потенциал в милливольтгах;
 h — относительная высота ртутного столба;
 I — H_2SO_4 ;
 II — $H_2SO_4 + 0,1$ М п-ксилидин;
 III — $H_2SO_4 + 0,1$ М циклогексиламин;
 IV — $H_2SO_4 + 0,1$ М тиомочевина.

Таблица 2

Концентрация п-толуидина, мол/л	$-\varphi_c$, мв	b_k , мв	b_a , мв	$i_c \frac{A}{cm^2}$	\dot{K}
0,1	202	132	28	$4,17 \cdot 10^{-5}$	2,25
0,05	202	135	32	$7,25 \cdot 10^{-5}$	1,29
0,01	203	135	32	$9,35 \cdot 10^{-5}$	1,00
0,005	204	134	34	$9,55 \cdot 10^{-5}$	0,98

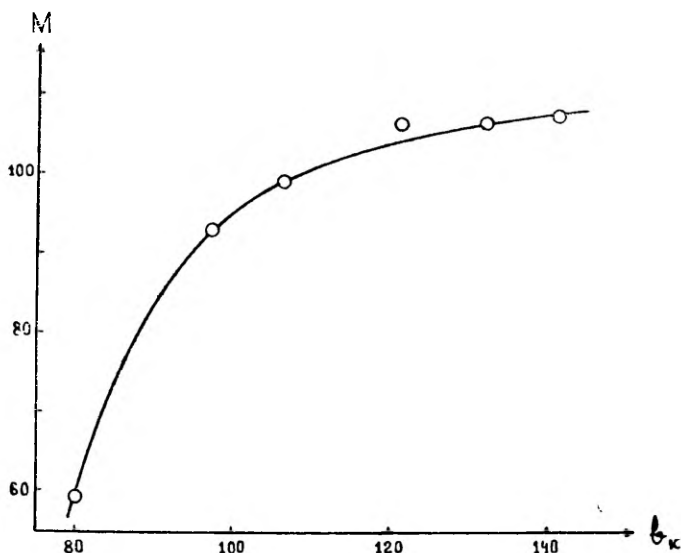


Рис. 2. Зависимость наклона катодной поляризационной кривой (b_k) от молекулярного веса амина.

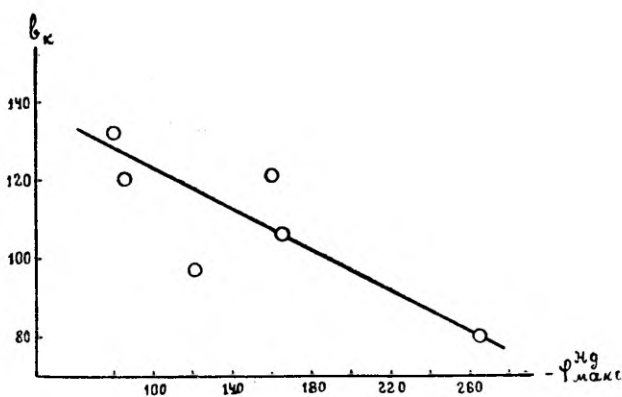


Рис. 3. Зависимость наклона катодной поляризационной кривой (b_k) от потенциала максимума электрокапиллярной кривой ($-\varphi_{\text{макс}}^{\text{Hg}}$).

Как видно из таблицы 2 и рис. 4, с уменьшением концентрации п-толуидина катодная поляризация, φ_c и $-\varphi_{\text{макс}}^{\text{Hg}}$ остаются практически неизменными, но уменьшается заметно коэффициент торможения.

Из вышесказанного следует, что даже небольшие количества ингибитора, блокируя активные центры на поверхности металла, увеличивают перенапряжение водорода. Но этого еще недоста-

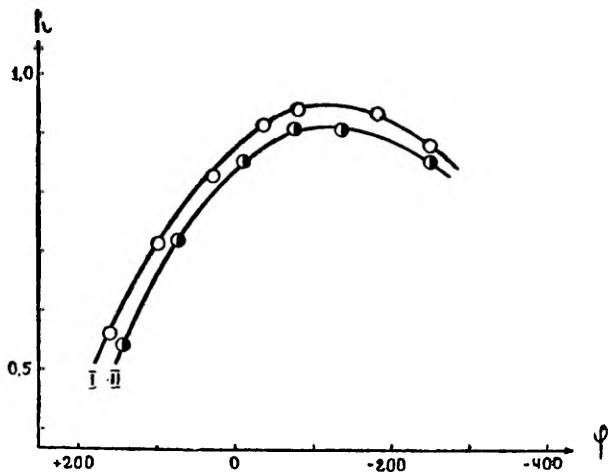


Рис. 4. Электрокапиллярные кривые:
 I — $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M}$ п-толуидин;
 II — $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M}$ п-толуидин.

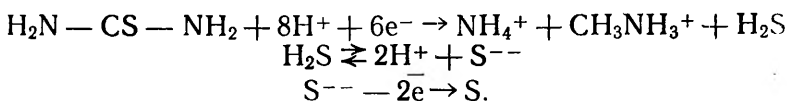
точно для торможения растворения металла. Для торможения требуется образование пленки. Условием образования пленки является достаточно плотный адсорбционный слой, возникновение которого зависит, в свою очередь, от структуры молекулы амина.

Влияние тиомочевины исследовалось в атмосфере воздуха и водорода. Данные приведены в таблице 3, 5 и на рис. 1.

Таблица 3

	$-\varphi_c, \text{ мВ}$	$i_c \frac{\text{А}}{\text{см}^2}$	K	$b_k, \text{ мВ}$	$b_a, \text{ мВ}$	$-\varphi_{\text{макс}}^{\text{Hg}}, \text{ мВ}$
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M}$ тиомочевина $\text{pH} \approx 1,3-1,35$	233	$6,45 \cdot 10^{-5}$	1,45	108	95	410

Тиомочевина ведет себя в кислотных растворах как анион, оказывая влияние на анодную поляризацию. Это подтверждается относительно высокими значениями b_a и $-\varphi_{\text{макс}}^{\text{Hg}}$. Во всех опытах в атмосфере воздуха и при низких катодных токах в атмосфере водорода раствор помутнел, причиной чего является образование серы, по-видимому, по следующей схеме:



Образованием H_2S можно объяснить и стимулирующее действие тиомочевины, особенно при повышенных концентрациях, когда весь сероводород не окисляется.

Исследовалось также влияние смесей ингибиторов на скорость растворения железа. Результаты приведены в таблице 4 и на рис. 5.

Таблица 4

Ингибиторная смесь	$-\varphi_c, мВ$	$i_s \frac{A}{cm^2}$	K	$b_k, мВ$	$b_a, мВ$	$-\varphi_{max}^{Hg}, мВ$
0,05 М тиомочевина + 0,05 М п-толуидин	229	$8,13 \cdot 10^{-5}$	1,15	132	87	320
0,05 М тиомочевина + 0,05 М анилин	271	$5,25 \cdot 10^{-5}$	1,78	127	98	330
0,05 М тиомочевина + 0,05 М н-пропиламин	234	$7,6 \cdot 10^{-5}$	1,23	141	104	360
0,05 М п-толуидин + 0,05 М н-пропиламин	198	$3,57 \cdot 10^{-5}$	2,63	127	40	120

В смеси аминов, как видно, поляризующее действие, коэффициент торможения, $-\varphi_c$ и $-\varphi_{max}^{Hg}$ примерно такие же, как и в чистом амине. Так как в смеси концентрация одного компонента вдвое меньше, чем в чистом амине, то, следовательно, действие отдельных аминов в смеси суммируется.

В смесях тиомочевины с аминами увеличивается, видимо, в основном анодная поляризация, но катодная поляризация тоже больше, чем у аминов. Электрокапиллярные кривые имеют промежуточное положение по сравнению с аминами и тиомочевинной. Суммарный сдвиг $-\varphi_{max}^{Hg}$ показывает предпочтительно анионную адсорбцию. Можно предположить, что тиомочевина образует с аминами комплексные соединения (соединения включения [17]), которые ведут себя как индивидуальные соединения. Образующееся комплексное соединение адсорбируется на анодных и катодных участках, поляризуя оба участка. Если молекула органического вещества имеет разветвленную цепь, то образование комплекса затруднено, и в случае смеси тиомочевина-п-толуидин коэффициент торможения самый низкий.

В таблице 5 даны результаты исследования смесей тиомочевина-анилин в атмосфере воздуха.

Следовательно, самой эффективной является смесь 1% анилина и 1% тиомочевина. φ_c в этой смеси близок к точке нулевого заряда железа, способствуя процессам адсорбции и, вместе с тем, образованию более плотного защитного слоя.

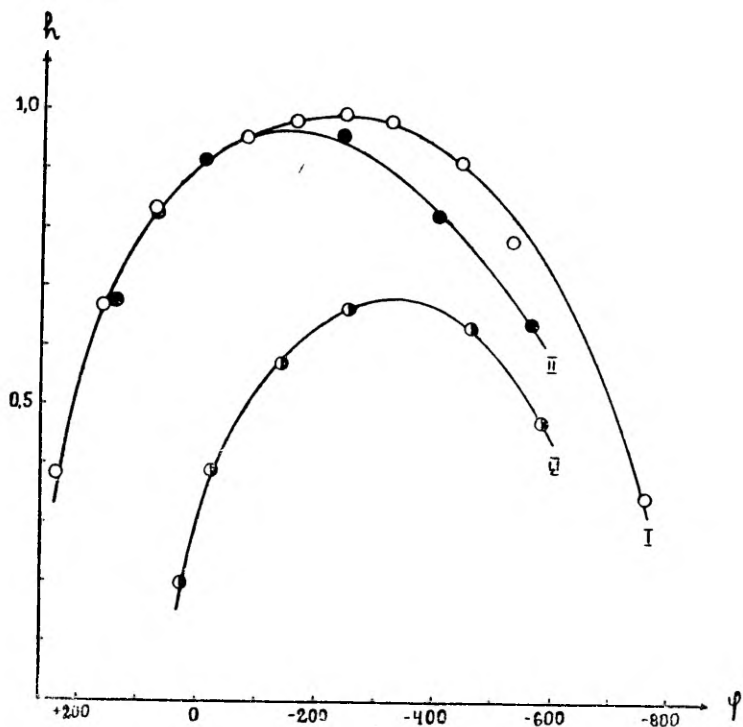


Рис. 5. Электрокапиллярные кривые:
I — H_2SO_4 ;
II — H_2SO_4 + 0,05 М н-пропиламин + 0,05 М п-толуидин;
III — H_2SO_4 + 0,05 М анилин + 0,05 М тиомочевина.

Выводы

1. При помощи поляризационных и электрокапиллярных кривых и в присутствии ингибиторов (амины, тиомочевина и их смеси) изучено поведение железного электрода в растворе серной кислоты ($pH = 1,3 - 1,35$).
2. Амины влияют на катодную поляризацию и сдвигают потенциал максимума электрокапиллярной кривой в положительную сторону. В кислых растворах амины ведут себя как катионы.
3. Ингибирующее действие и физическая адсорбция амина не

Таблица 5

Концентрация анилина — тиомочевины, %	$-\varphi_c, \text{ мВ}$	$i_c \frac{A}{\text{см}^2}$	K
0 + 0	272	$4,67 \cdot 10^{-5}$	—
1,0 + 0	401	$4,09 \cdot 10^{-5}$	1,14
0 + 1,0	294	$5,19 \cdot 10^{-5}$	0,90
0,5 + 0,5	306	$4,28 \cdot 10^{-5}$	1,09
0,75 + 0,75	319	$3,48 \cdot 10^{-5}$	1,34
1,0 + 1,0	372	$9,94 \cdot 10^{-6}$	4,70
1,5 + 1,5	328	$2,6 \cdot 10^{-5}$	1,80
0,5 + 1,0	308	$3,8 \cdot 10^{-5}$	1,23

зависят друг от друга. Для торможения растворения необходимо, чтобы на поверхности электрода возникла адсорбционная пленка, плотность которой определяется структурой молекулы. Увеличение перенапряжения недостаточно для торможения растворения металла.

4. В кислых растворах тиомочевина влияет на анодную поляризацию и сдвигает потенциал максимума электрокапиллярной кривой в отрицательную сторону. Тиомочевина разлагается в этих условиях, образуя сероводород, и тем самым ускоряет процесс растворения.
5. В ингибиторных смесях — амин-амин — влияние аминов суммируется. В случае смеси амин-тиомочевина образовывается, по-видимому, комплексное соединение.
6. В смеси анилин-тиомочевина наиболее эффективной является смесь, содержащая 1% анилина и 1% тиомочевины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mann, C., Lauer, B., Hulbin, C., *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 159 (1936); **28**, 1015 (1936);
Mann, C., *Trans. Electrochem. Soc.*, **69**, 115 (1936).
2. Catos, H. G., *Corrosion*, **12**, 1 (1956).
3. Schram, F. A., Burns, L. R., *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 5, (1958).
4. Hackerman, N., Makrides, A., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 3 (1954).
5. Fischer, H., *Werkstoffe und Korrosion*, **7**, 12 (1956);
Fischer, H., Yamaoka, H., *Ber.*, **94**, 6 (1961).
6. Ostrowski, Z., *Ann. Univ. Ferrara*, **5**, 3 (1961).
7. Кузнецов В. А., Иофа З. А., *ЖФХ*, **21**, 2 (1947).
8. Иофа З. А., *Вестник ЛГУ, серия мат., мех., астр., физ., хим.*, **2** (1956).
9. Филько А. И., *Уч. зап. Моск. гос. пед. ин-та им. В. И. Ленина*, **146** (1960).
10. Титова И. Е., Чуфаров Г. И., *ЖФХ*, **29**, 3 (1955).
11. Заворохин Н. Д., Сокольский Д. В., *Труды ин-та хим. наук АН Каз. ССР*, **2** (1958).
12. Fischer, H., Thoresen, G., Volk, O., *Internat. Committee Electrochem., Thermodyn. and Kinetics, London Butterworks Scient. Publ.*, 1959.
13. Путилова И. Н., Бalezин С. А., Баранник В. П., *Ингибиторы коррозии металлов*, Госхимиздат, 1958.
14. Кооритс А., Нау Х., Райдма Э., *Уч. зап. ТГУ* **127**, 38 Тарту, (1962).
15. Фрумкин А. Н., Багодский В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н., *Кинетика электродных процессов*, Изд. МГУ, 1952.
16. Николаева С. А., Пальм У. В., *ЖФХ* **33**, 91 (1959).
17. Крамер Ф., *Соединения включения*, Изд. ИЛ, 1958.
18. Bockris, J. O., Conway, B. E., *J. Phys. Colloid. Chem.*, **53**, 527 (1949).

Поступило 18 XI 1964

MÖNINGATE AMIINIDE JA TIOKARBAMIIDI MÖJUST RAUDELEKTROODI POLARISATSIOONILE

A. Koorits, J.-M. Punning

Resümee

Polarisatsioonikõverate meetodil uuriti amiinide (aniliin, n-propüülamiin, tsükloheksüülamiin, o-toluidiin, p-toluidiin, p-ksüüliin, m-fenüleendiamiin), tiokarbamiidi ja nende segude mõju raud-elektroodi polarisatsioonile väävelhappes (PH-1,3—1,35). Amiinid esinevad happelises keskkonnas katioonidena, mõjutades katoodset polarisatsiooni. Füüsikaline adsorptsioon, mida uuriti elektrokapillaarsete kõverate abil, ei ole küllaldane korrosiooni pidurdamiseks. Raua lahustumise pidurdamiseks on vajalik kile teke metalli pinnal. Kile tekkimist mõjutab suurel määral amiini molekuli struktuur.

Tiokarbamiid mõjutab anoodset polarisatsiooni, seejuures inhibeerimisprotsessis on määrava tähtsusega tiokarbamiidi lagunemisel tekkivad ühendid.

Amiinide segus üksikute komponentide mõju summeerub. Amiini ja tiokarbamiidi segus oletatakse kompleksühendi teket, mis toimib individuaalse ühendina. Tiokarbamiidi ja aniliini korral osutub kõige efektiivsemaks segu koostisega 1% aniliini ja 1% tiokarbamiidi.

ÜBER DEN EINFLUß VON EINIGEN AMINEN UND DES THIOKARBAMIDS AUF DIE POLARISATION DER EISENELEKTRODE

A. Koorits, J.-M. Punning

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit ist der Einfluß von Aminen (Anilin, o- u. p-Toluidin, p-Xylidin, M-Phenylendiamin, n-Propylamin, Zyklohexylamin), des Thiokarbamids und dessen Mischungen auf die Polarisation der Eisenelektrode durch Ermittlung der Polarisationskurven untersucht worden.

Es wurde bestätigt, daß die Amine sich in sauren Lösungen den Kationen ähnlich verhalten und hiermit die kathodische Polarisation beeinflussen. Physikalische Adsorption, die mittels Elektrokapilarkurven untersucht wurde, genügt nicht zum Anhalten von Korrosionsvorgängen.

Thiokarbamid beeinflusst die anodische Polarisation, hierbei sind im Inhibierungsprozeß die Zerfallsprodukte des Thiokarbamids maßgebend.

Beim Kombinieren von Aminen addiert sich der Einfluß der einzelnen Komponenten. Im Gemisch Amin — Thiokarbamid wird eine Bildung vom Komplex angenommen, welche sich als selbständige Verbindung benimmt.

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОКОЛИЧЕСТВ МЫШЬЯКА

Н. Вихм, Э. Педак

Кафедра аналитической химии и кафедры стоматологии

При определении крайне малых количеств мышьяка широкое применение нашли колориметрические методы. Важнейшими из них являются: 1) методы определения мышьяка, в основе которых лежит реакция образования мышьяковистого водорода с последующим улавливанием его с помощью реактивных бумажек, 2) методы образования молибденовой сини. Определению мышьяка в виде молибденовой сини мешают соединения, содержащие ионы PO_4^{3-} , Si_3^{2-} и GeO_3^{2-} образующие также окрашенные молибденовые гетерополикислоты. Для разделения этих комплексов применяется избирательное извлечение посредством органических жидкостей. При этом по данным Алексева [1] сумма анионов мышьяковой, фосфорной и кремниевой кислот не должна превышать 10 мг. Лиск [2] отмечал при искусственных смесях, содержащих до 30 μg As, 5000 μg P и 50—450 μg Si, некоторое увеличение результатов для мышьяка (на 1—8 μg). Поэтому мышьяк обычно предварительно отгоняется в виде хлорида мышьяка из солянокислого раствора. Механический унос фосфора составляет около 1 μg на 0,1 г присутствующего количества [3]. Учитывая эти обстоятельства, был отвергнут метод образования молибденовой сини при определении мышьяка в материале, бедном по содержанию мышьяка и особо богатым фосфатами. В связи с этим в фосфатной среде следует предпочитать методы определения мышьяка по мышьяковистому водороду. Для количественного улавливания мышьяковистого водорода применяются реактивные бумажки, пропитанные растворами солей серебра, ртути или золота. Мышьяковистый водород получают путем восстановления мышьяковистых и мышьяковых соединений водородом в момент его выделения.

Большинство авторов пользуются водородом, получаемым путем действия гранулированного цинка на серную кислоту. На степень образования мышьяковистого водорода оказывает влия-

ние скорость выделения водорода. Восстанавливая соединения мышьяка металлическим цинком, даже при соблюдении ряда особых условий не удается обеспечить необходимую равномерность выделения водорода в единицу времени [3] [4]. Для устранения этого недостатка было предложено получать водород электролитически [4], [5], [6], [7], [8]. Электролитический способ восстановления соединений мышьяка, по сравнению с восстановлением при помощи металлического цинка, имеет большое преимущество, заключающееся: во-первых, в том, что при электролитическом восстановлении скорость и объем выделяющегося водорода, при соблюдении одинаковых условий, в параллельных опытах почти одинаков; во-вторых, в том, что этот метод гарантирует большую чистоту исходных реактивов, чем при употреблении металлического цинка, который почти всегда содержит в себе следы мышьяка.

Многими авторами отмечено мешающее влияние сопутствующих элементов на образование мышьяковистого водорода. Большие количества восстанавливающихся соединений тяжелых металлов препятствуют образованию мышьяковистого водорода. Определению мешают также фосфаты и ряд других анионов [3], [9], [10].

В данной работе исследуется содержание мышьяка в зубах, волосах и ногтях в норме. Для восстановления соединений мышьяка до мышьяковистого водорода мы пользовались водородом, полученным электролитическим путем, с последующим улавливанием его бромтутными бумажками.

Образование мышьяковистого водорода затруднялось фосфатной средой. По данным Крыловой [11] при дробном обнаружении мышьяка в минерализате трупного материала комплекс жидкости среды уменьшает выход мышьяковистого водорода до 24—34%. В данной работе изучалось влияние состава минерализата, полученного после минерализации биоматериала, на образование мышьяковистого водорода при электролитическом восстановлении. Полученные данные показывают, что при электролитическом восстановлении соединений мышьяка в минерализате зубной ткани выход мышьяковистого водорода получается в среднем на 32% меньше. Для того, чтобы устранить влияние состава минерализата, применялось предварительное извлечение мышьяка. С этой целью мышьяк был экстрагирован при помощи диэтилдитиокарбомата натрия. По литературным данным вместе с мышьяком заметно экстрагируются медь, ртуть и висмут [12]. Из них медь оказывает заметное мешающее действие, понижая чувствительность реакции. Добавление хлористого олова парализует действие меди и повышает чувствительность определения мышьяка [13].

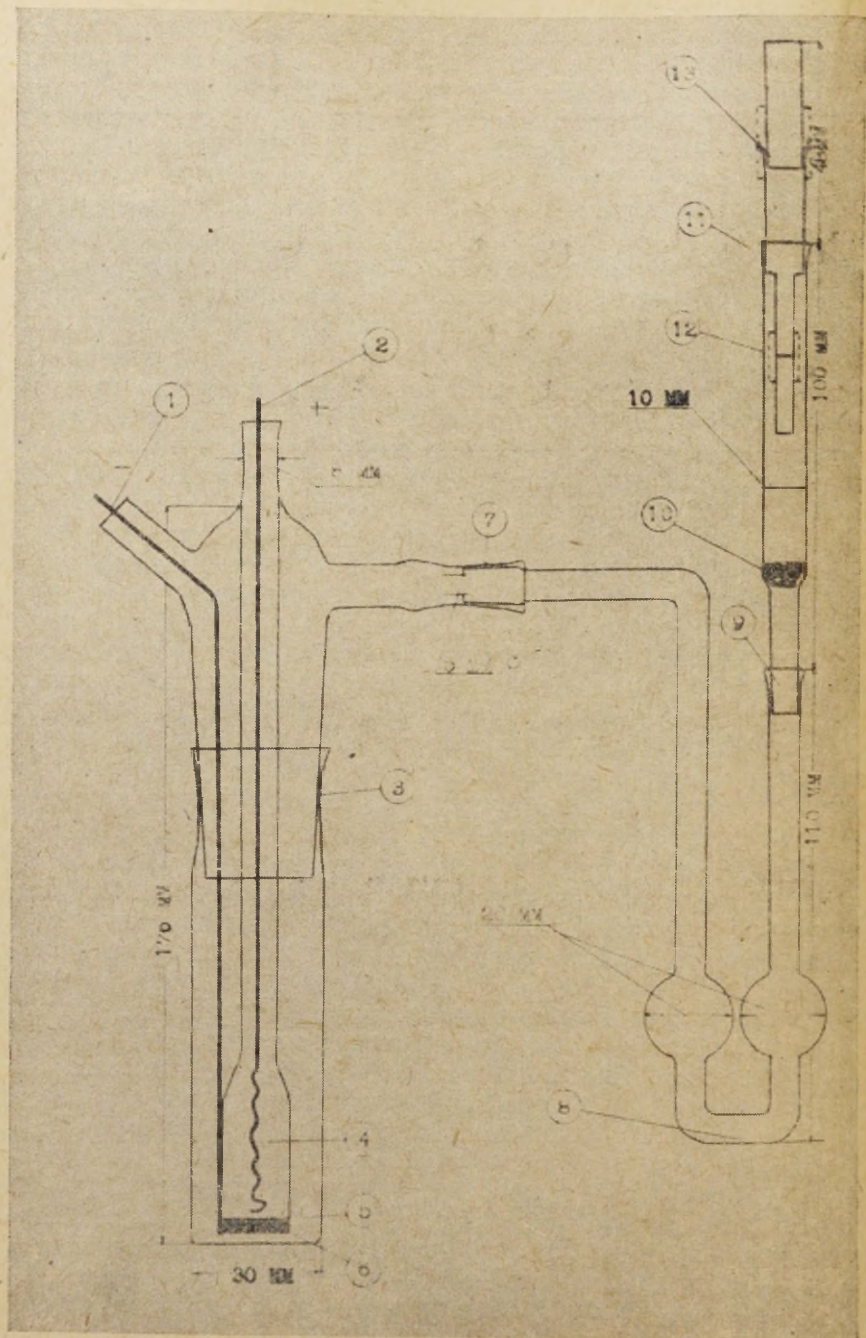
В начале при определении мышьяка пользовались аппаратом конструкции Штенберга [4]. После ряда опытов со стандарт-

ными растворами выяснилось, что при количествах мышьяка больше 1 $\mu\text{г}$ результаты определения были удовлетворительными. При количествах же мышьяка в пределах ниже одного, и особенно 0,5 $\mu\text{г}$, результаты во многих случаях были отрицательными или в параллельных определениях получались разные. Это, по-видимому, объясняется неполной герметичностью аппарата, вследствие повышенного давления газов, образующихся при электролизе. В связи с этим при крайне малых количествах содержания мышьяка, потери мышьяковистого водорода сказываются на результатах определения. В дальнейших опытах пользовались аппаратом собственной конструкции (рис. 1), изготовленным на основе аппарата Штенберга.

Аппарат состоит из электролизера, изготовленного из кварцевого стекла. Этим устраняется возможность растворения мышьяка из обычного стекла электролитом во время электролиза. Электролизер состоит из двух частей — верхней и нижней, которые соединяются между собой при помощи глубокого шлифа (3), обеспечивающего полную герметичность. В верхней средней части электролизера впаяна кварцевая трубка, служащая анодным пространством (4). В анодное пространство введен анод из свинцовой полоски (2). С боковых поверхностей верхней части электролизера выходят впаянные с обеих сторон трубки, одна из которых служит для введения катода (1) и приставки для улавливания газообразных продуктов реакции. Катод — свинцовая полоска крепится в этой трубке с помощью полистирола, что создает также полную герметичность. Анодное пространство отделяется от катодного пространства (5) мембраной, приготовленной из коллоидной пленки (6)

К газоотводной трубке присоединяется на шлифе (7) приставка для улавливания газообразных продуктов реакции. Эта приставка состоит из трех частей. Первая часть представляет собой U-образную трубку, в которой находится раствор однохлористой меди (8), выполняющий две задачи: а) в случае нормальной работы системы при прохождении газов в жидкости равномерно образуются пузырьки, что позволяет постоянно контролировать герметичность во время электролиза; б) очистку мышьяковистого водорода от прочих газообразных продуктов (SO_2 , H_2S , PH_3). Отмечено, что тампоны из марли и ваты, смоченные в растворе ацетата свинца, применяемые многими авторами для поглощения посторонних газов, значительно снижают чувствительность реакций определения микроколичеств мышьяка. Для предохранения реактивной бумаги от возможных механических загрязнений раствором однохлористой меди во вторую часть газоотводной трубки был положен тонкий высушенный слой ваты (10), пропитанный раствором ацетата свинца.

Третья часть приставки представляет собой толстостенную трубку, в которую помещаются реактивные бумажки (12, 13)..



Предусмотрена также возможность изменения диаметра реактивной бумажки при помощи диафрагмы. Уменьшение диаметра реактивной бумажки значительно повышает чувствительность реакции. Электролитом служила 7 н серная кислота.

Определения мышьяка проводились при напряжении 9 в и силе тока 1,5 а. Этот режим обеспечил равномерное и в то же время обильное выделение пузырьков водорода. Электролиз продолжался 1 час 45 минут и проводился при температуре 10° С.

Была изготовлена стандартная шкала при таких же условиях, как и при определении мышьяка в исследуемом объекте.

С помощью данного аппарата и соответствующего рабочего режима удалось определять микроколичества мышьяка до 0,05 мкг в объеме 15 мл как в стандартных растворах, так и в биологическом материале. Ошибка определения не превышала $\pm 25\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев Р. И., Заводская лаборатория, **11**, 2—3, 122, (1945).
2. Lisk, D. J., J. of Agricultural a. Food Chemistry, **8**, 2, 121 (1960).
3. Сендел Е. Б., Колориметрические методы определения следов металлов, М. (1964).
4. Штенберг А. И., Вопросы питания, **9**, 3, 64 (1940).
5. Болотов М. П., Лабораторная практика, **3**, 24 (1935).
6. Lawson, W. E., Scott, W. O., J. of Biological Chemistry, **64**, 23 (1925).
7. Fink, D. E., J. Biol. Chem., **72**, 737 (1927).
8. Osterberg, A., Green, W. S., J. Biol. Chem., **155**, 2, 513 (1944).
9. Книпович Ю. Н., Морачевский Ю. В., Анализ минерального сырья. Изд. 2-ое, Л., (1956).
10. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И., Практическое руководство по неорганическому анализу. Перевод с англ. Гос. научн.-техн. изд. хим., М. (1957).
11. Крылов А. Н., Вопросы судебной медицины, **119**, М. (1959).
12. Моррисон Г. Г., Фрайзер Г., Химия и химическая технология. Неорг. химия, **6**, 30 (1959).
13. Болотов М. П., Вопросы питания, **3**, 4, 1 (1934).

Поступило 16 I 1965

ARSEENI MIKROHULKADE MÄÄRAMISEST

N. Vihm, E. Pedak

Resümee

Käesolevas töös uuriti arseeni mikrohulkade määramise võimalusi bioloogilises materjalis (hambad). Arseeni määramine teostati kolorimeetrilise meetodiga, mille aluseks on arseeniühendite taandamine arseenvesinikuks ja viimase reaktsioon elavhõbebro-miidpaberiga. Atomaarse vesiniku saamiseks kasutati elektrolüütilist meetodit.

Arseeni määramine hammastes on raskendatud fosfaatkeskkonna tõttu. Uuriti hambakoe mineralisaadi koostise mõju arseenvesiniku moodustumisele ja leiti, et see vähendab 32% võrra tekkiva arseenvesiniku hulka. Nimetatud kadude vältimiseks teostati arseeni eelnev ekstraheerimine naatriumdietüülditiokarbamaadiga.

Teiseks uuriti arseeniühendite elektrolüütiliseks taandamiseks ja järgneva määramiseks kasutatava aparadi täiustamise võimalusi. Aparaat on koostatud Štenbergi poolt antud aparadi skeemi põhjal ja tal on viimasega võrreldes rida erinevusi, mis on olulised arseeni mikrohulkade määramisel. Töös määrati kuni 0,05 μg arseeni 15 ml lahuses, kusjuures suhteline viga ei ületanud $\pm 25\%$.

ON THE DETERMINATION OF MICROQUANTITIES OF ARSENIC

N. Vihm, E. Pedak

Summary

Microquantities of arsenic were determined colorimetrically in biological matter (teeth) by using electrolytically obtained hydrogen for the reduction of arsenic compounds. The object was to study the effect of the liquid environment resulting from the mineralization of biological matter on the formation of arsenic hydrogen. It was established that a liquid environment reduces by 32 per cent the quantity of AsH_3 formed. With the aim of avoiding such a reduction in the determination of microquantities of arsenic a preliminary extraction of arsenic by means of sodium diethyldithiocarbamate was carried out. The design of the apparatus used in electrolytic reduction of arsenic compounds to arsenic hydrogen is given in the Figure. Microquantities of arsenic were determined up to 0.05 p. p. m. in the volume of a solution of 15 ml.

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ МОЛИБДЕНА В ГОРЮЧЕМ СЛАНЦЕ ЭССР

Х. Вахеметс

Кафедра аналитической химии

Целью настоящей работы является определение общего содержания молибдена, распределение его между минеральной и органической частями сланца и в некоторой мере определение форм нахождения молибдена в горючем сланце ЭССР.

Были проанализированы пробы двух слоев сланца, состав которых в значительной мере отличался друг от друга. Содержание силиката было определено весовым методом [1], содержание магния, кальция, алюминия и общее содержание железа — комплексометрическим методом [2] в пробах обоих слоев.

1. Подготовка проб к озолению и метод определения

1) Устранение влияния силиката и железа

Определяемые пробы горючего сланца содержали до 35% двуокиси кремния, которая в ходе сплавления в значительной мере растворялась. Установлено, что наименьшая адсорбция молибдена при отделении силиката в виде кремниевой кислоты наблюдалась без осуществления полной дегидратации. Предварительное фильтрование выделившегося осадка вызывало дополнительные потери молибдена. Определение молибдена в присутствии кремниевой кислоты в настоящей работе было связано с ошибкой 2—4%.

Для отделения молибдена от железа (III) были исследованы возможности применения гидроокисей [3], [4] и выяснено, что названный метод не разрешает в конкретных условиях отделить их. Отделение молибдена от железа на водородной форме катионита КУ-2 [5] можно было провести в данных условиях с ошибкой 5—10%. Хорошо удалось разделить железо и молибден и на органических соосадителях [6], [7] в данных условиях после отделения кальция сульфатом.

2) Влияние озоления на улетучивание молибдена

Растворы, полученные после разложения кислотами без предварительного озоления, были сильно окрашены, что мешало определению. Освободиться от окраски не удалось ни окислением, ни восстановлением. Экстрагирование ослабляло окраску, но при этом наблюдались потери молибдена до 30% при однократном извлечении. Серная [3] и фосфорная кислоты [8] тоже ослабляли окраску, но полностью ее не устраняли. Предварительное озоление сланца предотвращало образование окраски, но многие авторы не рекомендуют это, так как отмечается сублимация трехокси молибдена или реакция с глазурью чашки [9].

Для того, чтобы исследовать влияние температуры на улетучивание молибдена из сланца, пробы подвергали озолению при разных условиях. Содержание молибдена определяли в золе после щелочного сплавления. Потери молибдена при озолении были установлены путем сопоставления полученных содержаний молибдена с содержаниями установленных после щелочного сплавления неозоленного сланца и концентрирования молибдена таннином и метилфиолетом. Так определили, что среднее содержание молибдена в первом слое было 8,1 *мкг*, а во втором — 11,8 *мкг*. Все количества молибдена вычислены в настоящей работе на одну и ту же навеску горючего сланца. Результаты озоления приведены в таблице 1. Условия озоления указаны так, что первая цифра в сумме обозначает время в часах для повышения температуры до 200° С. Вторая цифра в сумме показывает время в часах для повышения температуры от 200° С до 450° С. Последняя цифра обозначает время прокаливания при данной температуре в часах.

Таблица 1

Влияние температуры на потери молибдена

№	Температура озоления	Условия озоления	Число определ.	Процент потери и сред. квадр. отклонен. определ.	
				В I слое	Во II слое
1.	450	2+4+4 до 8	4	0,9±1,0	1,2+1,8
2.	450	1+1+2 до 8	4	39,6±2,4	43,2±6,7
3.	550	2+4+2 до 8	4	4,1±2,4	2,4±1,2
4.	550	1+1+4	2	44,0±2,4	47,3±2,5
5.	700	2+4+4	2	7,0±2,5	3,3±2,4
6.	700	1+1+4	2	51,3±2,5	48,2±2,1
7.	800	2+4+4	2	6,5±2,4	5,7±2,4
8.	800	1+1+4	2	55,2±1,3	56,3±1,2
9.	900	2+4+4 до 8	3	3,1±2,4	4,6±1,8
10.	900	1+1+4 до 8	3	50,8±2,5	53,3±3,0

Медленное озоление сланца даже при 900° С не вызывало существенных потерь молибдена. Это связано, вероятно, с образованием молибдата кальция. Заметные потери при более быстром озолении обусловлены механическим захватом молибдена частицами сажи.

Так как медленное озоление при низких температурах не вызывало сублимации молибдена, а освобождало от окраски, то все пробы сланца при определении общего содержания молибдена подвергали такому озолению.

3) Выбор метода определения молибдена

Для определения молибдена был выбран тиоцианатный метод в силу его несложности и достаточной точности, который основывается на образовании окрашенного комплекса тиоцианата молибдена (V) в присутствии восстановителя [10]. При выборе метода во внимание принималось и то, что малые количества железа (III) в ходе определения выступают в качестве окислительно-восстановительных буферов, препятствующих дальнейшему восстановлению молибдена (V). Кроме того, малые количества железа (III) увеличивают интенсивность окраски комплекса приблизительно на 60% [10], [11].

Анализируемый сланец содержал максимально до 6,3% трехоксида железа. Поскольку после щелочного сплавления некоторое количество железа тоже переходило в раствор, то названный метод имел важное преимущество по сравнению с остальными.

На основе данных литературы известно, что кроме хлорида олова (II) [13] в качестве восстановителя в присутствии малых количеств железа (III) [12] можно пользоваться и тиомочевинной. Были исследованы возможности использования хлорида олова (II) и тиомочевины в качестве восстановителя. Тиомочевина оказалась негодной даже в растворе, полученном после щелочного сплавления, в то время как хлорид олова (II) дал воспроизводимые результаты. В ходе экспериментов выяснилось, что соли железа в количестве больше 100—120 мг на 50 мл раствора мешают определению молибдена. Изменение общей концентрации солей влияния на результаты не оказало.

Окраска тиоцианата молибдена (V) достигала максимума через 20 минут и в течение 60 минут практически не изменялась. До 20 мкг наблюдалось выполнение закона Бера. Чувствительность метода 0,2 мкг молибдена на 10 мл экстракта. На основе опытов выбрали следующий ход определения.

К 50 мл анализируемого раствора прибавляли 11,3—11,5 мл раствора 1:1 разбавленной серной кислоты, одну каплю раствора 5% сульфата железа (III) (если содержание железа в растворе было слишком мало), 2,5 мл раствора 50% тиоцианата

аммония, 7,5 мл свежеприготовленного раствора 5% хлорида олова (II), 4 мл раствора фосфорной кислоты и дополняли до 75 мл. Экстрагировали один раз по 10 мл сольвента в течение одной минуты. После полного расслоения сольвент отделяли и профильтровывали сквозь сухой лист фильтровальной бумаги в кювету 10 мм. Оптическую плотность раствора измеряли на ФЭК-Н-57 при помощи синего светофильтра через 30 минут после прибавления реактивов.

Для обнаружения ионов тяжелых металлов (особенно титана) в растворе, приготовленном для определения молибдена, был осуществлен спектральный анализ золы обогащенного продукта [2].

II. Определение общего содержания молибдена в горючем сланце

Для выбора способа разложения горючего сланца были сопоставлены данные, полученные при сплавлении с щелочами, с перекисью натрия, спеканием со смесью окиси цинка и карбоната натрия, при разложении проб с царской водкой и со смесью серной кислоты и фтористоводородной кислоты [3], [9], [14]. Сплавление проб с карбонатом щелочных металлов не рекомендуется, так как растворяющаяся при этом платина будет мешать определению [15]. Перед разложением было проведено озоление сланца при 400—450° С. Все результаты приведены в таблице 2. Самые лучшие результаты были получены при сплавлении с гидроксидом калия. Разложение с царской водкой было связано с большей затратой времени. Низкие результаты спекания обусловлены, вероятно, неполным окислением.

III. Определение содержания окисленных форм молибдена в сланце

Как известно, кроме молибденита, молибден может встречаться в природе в виде продуктов его окисления. Последние, в отличие от молибденита, растворяются в водных растворах щелочей, гидроокисей, неокисляющих кислот, ацетата аммония и в оксалатной смеси [1], [3], [8], [9], [14]. На основе описанных методов было определено содержание окисленных форм молибдена в горючем сланце, данные которых приведены в таблице 3. В пробах без предварительного озоления заметных расходов не наблюдалось. Из таблицы видно, что содержание окисленных форм в сланце составляет в среднем не больше 5% от общего содержания молибдена в нем.

IV. Определение содержания молибдена, связанного с сульфидом

В составе сланца самый тяжелый компонент — марказит ($d = 5,0$). Мы пытались определить содержание молибдена в нем. Была отделена самая тяжелая фракция из навески сланца,

Таблица 2

Определение общего содержания молибдена в горячем сланце

Слой	Способ разложения																
	Сплавление с КОН			Сплавление с КОН+10%Na ₂ O ₂			Спекание с ZnO+N ₂ CO ₃ (2:3)			H ₂ SO ₄ +HF			Царская водка				
	1	3	4	1	3	4	1	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
I	—	8,5±0,2	6				—	2,6±0,1	II	—	КУ-2	1,5±0,2	5	—	соосажд.	8,4±0,6	8
	10,0	18,6±0,1	2				10,0	12,7±0,2	2	10,0	„	10,8±0,2	2	10,0	„	18,1±0,4	2
										10,0	соосажд.	0,5±0,3	3				
											„	11,0±0,6	3				
II	—	12,0±0,2	5	—	12,1±0,4	3	—	2,2±0,4	10	—	КУ-2	1,5±0,8	4				
	10,0	22,3±0,4	2	10,0	21,5	1	10,0	12,1±0,4	6	10,0	„	10,9±0,7	2				
										10,0	соосажд.	12,1±0,6	2				

Примечание. 1 — количество прибавленного молибдена в мкг (контроль метода); 2 — способ отделения молибдена, 3 — количество найденного молибдена в мкг и среднее квадратное отклонение; 4 — число определений.

Таблица 3

Определение содержания окисленных форм молибдена в горючем сланце

Слой	Способ разложения													
	HCl 1:3				Оксалатная смесь (pH=3,1)			KOH, 2н			K ₂ CO ₃ , 5%			
	1	2	3	4	1	3	4	1	3	4	1	3	4	
I	—	КУ-2	0,6±0,2	7	—	0,6±0,2	10	—	0,5±0,2	5	—	0,2±0,1	10	
	10,0	„	10,3±0,2	2	9,0	9,5±0,2	3	5,0	5,4	1	10,0	10,3±0,3	5	
	—	соосажд.	0,7±0,2	3	10,0	10,6±0,2	2	10,0	10,3±0,2	3				
	10,0	„	10,7	1										
II	—	КУ-2	0,5±0,2	3	—	0,4±0,1	7	—	0,4±0,1	6	—	0,4±0,2	9	
	—	соосажд.	0,5±0,1	2	5,0	5,5±0,1	2	5,0	5,4±0,1	3	5,0	5,4±0,1	2	
	10,0	„	10,4±0,1	3	10,0	10,4±0,1	3	10,0	10,5±0,1	3				

Примечание. 1 — количество прибавленного молибдена в мкг (контроль метода); 2 — способ отделения молибдена, 3 — количество найденного молибдена в мкг и среднее квадратное отклонение; 4 — число определений.

которая была подвергнута разложению с царской водкой. Содержание молибдена было определено после соосаждения таннином и метилфиолетом. В первом слое было найдено 3,7; 3,8; 3,9; 3,5; 3,9 *мкг* и во втором слое — 5,6; 6,0; 6,1; 5,4; 5,9; 5,7; 5,3 *мкг* молибдена.

После 30 минутной обработки в растворе свежеприготовленного полисульфида аммония растворились только окисленные формы молибдена (6 параллельных определений в обоих слоях)

V. Распределение молибдена между составными частями горючего сланца

Определенную навеску сланца держали в течение суток в эфире, после чего последний удалялся дистилляцией. Кероген отделяли при помощи раствора хлорида кальция, плотность которого была 1,22—1,23, и захваченный им карбонат вымыли раствором 5-процентной уксусной кислоты. Вес минеральной и органической части сланца определили после высушивания в термостате в интервале 95—105° С. После разложения карбонатов из минеральной части узнали вес силикатной части сланца. Для определения соотношения карбонатной, силикатной и керогенной частей в обоих слоях сланца были проанализированы 6 проб.

Кероген сплавляли с пятикратным, а терриген с шестикратным количеством гидроокиси калия. Молибден был концентрирован путем соосаждения и содержание его было определено колориметрическим методом. Данные приведены в таблице 4. Вид-

Таблица 4

Распределение молибдена в сланце

Содержание молибдена, <i>мкг</i>				
Слой сланца	Число определений	Кероген	Силикат	Карбонат
I	5	3,6±0,3	4,1±0,4	0,6±0,2
II	6	5,7±0,4	5,6±0,3	0,6±0,1

но, что сумма содержаний молибдена в органической и минеральной частях равнялась среднему содержанию молибдена в слое в целом. В уксусной кислоте растворялись только окисленные формы молибдена. Сравнивая распределение молибдена между органической и минеральной частями сланца, можно увидеть, что в первом слое в керогене содержится приблизительно 43% молибдена, а во втором слое соответственно 48% молибдена от общего содержания его в сланце. Принимая во внимание

соотношения составных компонентов в пробах анализируемых слоев, вычислено, что содержание молибдена в органической части первого слоя в три раза, а содержание его в органической части второго слоя в два раза больше, чем в минеральной части. Количество молибдена, связанное с марказитом, практически равно количеству всего молибдена в минеральной части горючего сланца.

Возможно, что молибден содержится в керогене в составе молибденоорганических соединений. Но в то же время не менее вероятно, что и в керогене молибден связан с сульфидным железом, который в тонкодиспергированном виде задержан в аморфной массе керогена.

Выводы

1. В настоящей работе определено общее содержание молибдена и распределение его между минеральной и органической частями двух слоев горючего сланца ЭССР

2. Выяснено, что в керогене молибдена содержится в 2—3 раза больше, чем в минеральной части горючего сланца.

3. Утверждено, что содержащийся в горючем сланце молибден связан с сульфидным железом и концентрация окисленных форм молибдена не превышает 5% от общего содержания молибдена в сланце.

Для определения общего содержания молибдена в горючем сланце рекомендуется предварительное медленное озоление проб при 400—450° С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И., Практическое руководство по неорганическому анализу, Гос. н.-мех. изд. хим. лит., 1960.
2. Современные методы анализа природных вод, изд. АН СССР М., 1962.
3. Книпович Ю. Н., Морачевский Ю. В., Анализ минерального сырья, 1959.
4. Морачевский Ю. В., Шипунова Л. Г., Уч. зап. ЛГУ, 279, 63—70, (1960).
5. Алимарин И. П., Медвеева А. М., Зав. лаб., 21, 1416—1418, (1955).
6. Кузнецов В. И., Логинова А. Г., Мясоедова Г. В., ЖАХ, 13, 453—456 (1958).
7. Кузнецов В. И., Мясоедова Г. В., Тр. ком. по аналит. химии, 9(12), 89—97, (1958).
8. Ринькис Г. Я., Методы ускоренного колориметрического определения микроэлементов в биологических объектах, 1963.
9. Файнберг С. Ю., Филиппова Н. А., Анализ руд цветных металлов, 1963.
10. Johnson, C. M., Arkley, T. H., Anal. Chem., 26, 3, 572—574, (1954).

11. Dick, A. T., Bingley, J. B., *Nature*, **158**, 516—517, (1946).
12. Мещеряков А. М., *изв. отдел. естеств. наук Тадж. ССР*, **17**, 3—16, (1956).
13. Давыдова А. М., Мальцев В. Ф., *Зав. лаб.*, **8**, 264—269, (1939).
14. Методы химического анализа минералов и горных пород, **1**, 40—46, (1955).
15. Добрицкая Ю. И., *Почвоведение*, **3**, 91—100, (1957).

Поступило 22 I 1965

MOLÜBDEENI MÄÄRAMISEST EESTI NSV PÕLEVKIVIS

H. Vahemets

Resümee

Käesolevas töös määrati molübdeeni üldsisaldus Eesti NSV põlevkivi kahes erinevas kihis ja selle jaotumine põlevkivi mineraalse ja orgaanilise osa vahel. Molübdeenisaldus on kerogeenses osas 2—3 korda suurem kui mineraalses osas. Mineraalses osas leiduv molübdeen on seotud sulfiidse rauaga ja molübdeeni oksüdeeritud vormide kontsentratsioon ei ületa 5% kogu põlevkivis leiduvast molübdeenisaldusest. Molübdeeni üldsisalduse määramisel on soovitatav kasutada põlevkivi proovide aeglast kuivpõletamist 400—450 °C juures.

ON THE DETERMINATION OF MOLYBDENUM IN ESTONIAN SHALE

H. Vahemets

Summary

The general molybdenum content and its distribution in the organic and mineral parts of two layers of shale in the Estonian S.S.R. has been determined. It has been established that the content of molybdenum in the organic part of both layers is about 2—3 times greater as compared with the mineral part. It is concluded that the main part of molybdenum in shale is connected with sulphide iron. The oxidized form of molybdenum did not make up more than 5 per cent of the general molybdenum content. The most convenient method of the decomposition of shale before the determination of the general molybdenum content was fusion with alkali after slow burning at 400—450 °C.

О РЕАКЦИИ ЭТИЛЕНА С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ЛИТИЕМ

Х. Куус

Кафедра аналитической химии

Присоединение лития к кратной связи находит довольно редкое применение в синтезе литийорганических соединений. Причиной этого является обстоятельство, что до сих пор эту реакцию удавалось проводить только с такими непредельными соединениями, у которых кратная связь активирована фенильными группами, расположенными рядом [1, 2], или сопряженными кратными связями [3]. Даже при выполнении этого условия реакция присоединения лития к кратной связи идет с трудом.

Наши наблюдения показали, что в некоторых определенных условиях этилен тоже способен вступать в реакцию присоединения с металлическим литием. Взаимодействие этилена с литием протекает при комнатной температуре в присутствии диоксана. В таких растворителях, как диэтиловый эфир или бензол, этилен с литием не реагирует. Даже в присутствии диоксана реакция этилена с литием протекает весьма медленно и еще значительно замедляется по мере накопления нерастворимого продукта реакции на поверхности лития.

Реакция начинается лишь спустя 3—10 часов после установления контакта между реагирующими веществами, и в течение первых 24 часа поглощается только около 30% расчетного количества этилена. Дальше реакция замедляется и на четвертый день поглощение этилена практически прекращается. Поглощение этилена на некоторое время возобновится, если поверхность лития освободить от большей части продукта реакции, но до конца реакция не доходит.

Изменение температуры в пределах от $+12^{\circ}\text{C}$ до $+60^{\circ}\text{C}$ не влияет заметно на скорость реакции. На скорость реакции заметно не влияет также изменение количества диоксана.

Перемешивание реакционной смеси в некоторой степени ускоряет реакцию в ее начальной стадии, но зато уже на следующий день она полностью прекращается. Продукт реакции в этом случае имеет черную или черно-бурую окраску вместо обычной бе-

лой или серой. По-видимому, перемешивание ускоряет в большей степени какую-то параллельную или вторичную реакцию.

Этилен взаимодействует с литием очень медленно также в отсутствие растворителя, но только при температуре выше 150—160°С и при наличии совершенно чистой поверхности лития.

Натрий в вышеописанных условиях с этиленом не реагирует. Продукт реакции этилена с литием, представляющий собой серое или белое нерастворимое в инертных растворителях твердое вещество, бурно реагирует с водой, образуя гидроксид лития и этан. Последний был идентифицирован по температуре кипения, а также при помощи газовой хроматографии. Таким образом было установлено, что продуктом реакции является 1,2-дилитийэтан.

1,2-дилитийэтан при соприкосновении с влажным воздухом мгновенно воспламеняется. При отсутствии влаги в сухом виде или в виде суспензии в инертных растворителях 1,2-дилитийэтан весьма стоек по отношению к кислороду воздуха и не окисляется даже в течение нескольких дней.

1,2-дилитийэтан не взаимодействует также в обычных условиях с двуокисью углерода и треххлористым фосфором.

Причиной такой, удивительной на первый взгляд, инертности 1,2-дилитийэтана является по-видимому малая растворимость его в инертных растворителях. Вследствие этого в суспензиях реакции возможны только на свободной поверхности взвешенных частичек 1,2-дилитийэтана, которая легко блокируется от дальнейшего воздействия слоем нерастворимых продуктов реакции.

Экспериментальная часть

1. Реакция этилена с литием в присутствии диоксана

100-миллилитровая коническая колба была снабжена герметической пробкой, через которую почти до дна колбы проходила трубка для ввода этилена. Трубка для ввода этилена была соединена с источником этилена (газомер) через газопровывальку, наполненную конц. H_2SO_4 .

В колбу поместили 1,4 г лития в виде мелких стружек и 30—60 мл сухого очищенного диоксана. После этого в колбу ввели трубку для ввода этилена, и, не закрывая колбу пробкой, из нее током этилена вытеснили воздух.

После этого колбу герметично закрыли пробкой, путем взбалтывания насытили диоксан этиленом и оставили стоять с открытым краном газометра под небольшим избыточным давлением этилена. Поглощение этилена начиналось через 3—10 часов. Максимальная скорость поглощения этилена отмечена через 2—3

часа после начала реакции (5—8 пузырьков в минуту). После этого, по мере увеличения толщины слоя продукта реакции на поверхности лития, поглощение этилена постепенно замедлялось. В конце первых суток скорость поглощения этилена была в среднем 1—2 пузырька в минуту и объем поглощенного этилена около 700 мл. В конце четвертых суток, когда объем поглощенного этилена составлял 1000—1200 мл, дальнейшее поглощение этилена практически прекращалось.

Поглощение этилена на некоторое время возобновилось после того, как нажимами приплюснутого кончика стеклянной палочки под током этилена поверхность непрореагировавшего лития освободили от большей части накопленного на ней продукта реакции.

2. Действие двуокиси углерода на продукт реакции

Реакционную колбу, содержащую серую или белую суспензию продукта реакции в диоксиде и полученную как описано в п. 1, отключили от источника этилена и подключили к источнику двуокиси углерода. Сначала, в течение нескольких минут, через суспензию пропускали быстрый ток углекислого газа. Затем колбу герметически закрыли, и газ проводился по мере его поглощения в суспензии при взбалтывании колбы. Вначале поглощение двуокиси углерода шло быстро и колба от выделяющегося тепла нагревалась примерно до 40—60° С. После того, как быстрая реакция утихла, реакционную смесь ставили на несколько дней при комнатной температуре стоять под небольшим избыточным давлением двуокиси углерода.

После этого колбу соединили с холодильником и под током азота отогнали диоксид. Оставшийся твердый остаток осторожно обработали дист. водой. Произошла бурная реакция с выделением большого количества газа и тепла. В полученном растворе были обнаружены только гидроокись и карбонат лития.

3. Гидролиз продукта реакции

А. Небольшую часть полученного, как описано в п. 1, реакционного продукта в диоксиде перевели под атмосферой инертного газа в 50-миллитровую колбу Вюрца. К отводной трубке колбы был присоединен резиновый шланг. Колбу закрыли пробкой, через которую провели трубку капельной воронки. Затем колбу погрузили в водяную баню с холодной водой и через капельную воронку в колбу медленно, по каплям, добавляли дистиллированную воду. Выделяющийся при гидролизе реакционного продукта газ собирали через отводную трубку и резиновый шланг в наполненную водой двухтубусную склянку. В полученной таким образом газовой смеси этан был иден-

тифицирован при помощи газовой хроматографии методом добавки* (хроматограф с пламенно-ионизационным детектором; колонка 2 м × 4 мм; твердый носитель ИНЗ-600, неподвижная жидкая фаза — сквалан 5% от веса носителя; температура 18°С; газ — носитель — водород 20 мл/мин).

В качестве эталона был использован этан, полученный гидролизом реактива Гриньяра из бромистого этила и магния.

Б. Ход реакции описан в п. 1. На четвертый день, когда поглощение этилена практически прекратилось, реакционную колбу отключили от источника этилена и закрыли пробкой, через которую провели трубку для вывода газа и трубку капельной воронки.

Трубку для вывода газа соединили последовательно с U-образной трубкой и ловушкой.

U-образную трубку погрузили в твердую углекислоту. Она предназначалась для улавливания паров воды и диоксана.

Ловушка представляла собой стеклянную пробирку диаметром 3 см и высотой 12 см, которая закрывалась пробкой. Через пробку провели трубку для ввода газа, заканчивающуюся на высоте около 3 см от дна, трубку для вывода газа, заканчивающуюся под пробкой, и термометр, шарик которого находился на высоте около 3 см от дна ловушки. Ловушку погрузили в жидкий азот.

Реакционную колбу погрузили после этого в водяную баню с холодной водой, и через капельную воронку по каплям приливали дист. воду. Выделяющийся газ пропускали последовательно через U-образную трубку и ловушку. После окончания гидролиза ловушку вынимали из жидкого азота.

На дне ловушки был слой бесцветного твердого вещества, которое тотчас же сплавилось и кипело в интервале температур от —90° до —80°С (*t* кип. этана — 88,63°С [4]).

Выкипающий из ловушки этан был собран в мерный цилиндр, где он занял объем 600 мл.

Несовершенство аппаратуры не позволило уловить в ловушке весь выделяющийся при гидролизе этан, и произвести затем его точное фракционированное испарение. В силу этих причин нельзя было определить также по объему этана точный выход 1,2-дилитийэтана.

Но на основе полученных данных можно сказать, что выход 1,2-дилитийэтана в описанных условиях не ниже 27—30%.

* Хроматографическая идентификация этана была проведена в лаборатории химической кинетики и катализа кафедры органической химии ТГУ ст. научным сотрудником тов. А. Туулметс и ст. инженером тов. В. Пихль, которым выражаю свою искреннюю признательность.

Выводы

На примере этилена показано, что неактивированная двойная связь в определенных условиях тоже способна присоединять литий. В случае этилена при этом образовывается нерастворимый в инертных растворителях 1,2-дилитийэтан.

Изучены некоторые химические свойства 1,2-дилитийэтана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wright, F. J., Am. chem. Soc., 61, 2106 (1939).
2. Schlenk, W., Bergmann, E., Ann. 463, 114, 119 (1928).
3. Schlenk, W., Bergmann, E., Ann. 463, 98 (1928).
4. Справочник химика, 2, 1122 (1964).

Поступило 15 I 1965

ETÜLEENI REAGEERIMISEST METALSE LIITIUMIGA

H. Kuus

Resümee

Tehti kindlaks, et teatud tingimustel on etüleen võimeline reageerima metalse liitiumiga, kusjuures reaktsiooni tulemusena tekib 1,2-diliitiummetaan. Seega tõestati, et ka mitteaktiveeritud kaksikside on võimeline reageerima liitiumiga. Uuriti mõningaid 1,2-diliitiummetaani keemilisi omadusi.

ON THE REACTION OF ETHYLENE WITH METALLIC LITHIUM

H. Kuus

Summary

It has been shown that in determined conditions ethylene can react with metallic lithium. As a result of the reaction 1,2-dilithiummethane was obtained. Some of the chemical properties of 1,2-dilithiummethane have been investigated.

ПОЛУЧЕНИЕ 1,2-ДИЙОДЭТАНА

Х. Куус

Кафедра аналитической химии

Получение 1,2-дийодэтана, который является важным исходным веществом для проведения ряда органических синтезов, впервые описано сравнительно давно [1]. После этого методы получения этого соединения были изучены многими авторами [2, 3, 4, 5]. Описанные методы получения 1,2-дийодэтана делятся по существу на три группы:

1) методы, основанные на реакции элементарного йода с этиленом в присутствии растворителя [1, 4];

2) методы, основанные на реакции ацетиленов с йодистым водородом в присутствии катализаторов [2, 5];

3) метод, основанный на применении реакции йодистого хлора с этиленом [3].

При использовании реакции йода с этиленом последний пропускали через суспензию йода в этиловом спирте. Выход 1,2-дийодэтана достигает по данным авторов 50—60% от теоретического, но наши наблюдения показали, что продукт в значительной мере загрязнен и требует тщательной очистки.

При использовании реакции между ацетиленом и йодистым водородом выходы 1,2-дийодэтана достигали 60—70%. В качестве катализаторов применялись окислители [2] или соли ртути [5]. Но проведение этой реакции технически довольно неудобно.

При использовании реакции между йодистым хлором и ацетиленом главная трудность заключается в том, что в результате реакции образуется не одно вещество, а смесь 1,2-дийодэтана, 1-йод-2-хлорэтана и 1,2-дихлорэтана. Таким образом, ни один из предложенных способов получения 1,2-дийодэтана нельзя признать удовлетворительным.

Нами была более детально изучена реакция между йодом и этиленом с целью найти оптимальные условия проведения этой реакции, позволяющие получить 1,2-дийодэтан с более высоким выходом и в наиболее чистом виде.

Было установлено, что реакция между йодом и этиленом яв-

ляется обратимой и положение равновесия реакции в большой степени зависит от характера реакционной среды. Обратимость реакции выражена в настолько сильной степени, что сухой кристаллический 1,2-дйодэтан медленно распадается обратно на йод и этилен. Скорость такого разложения зависит от чистоты 1,2-дйодэтана. По-видимому, некоторые примеси являются катализаторами разложения.

Нами изучено влияние характера реакционной среды на скорость и положение равновесия реакции образования 1,2-дйодэтана из йода и этилена.

Чтобы следить за скоростью и положением равновесия реакции, ее проводили в герметически закрытой системе. При этой методике скорость поглощения этилена указывает скорость реакции, а объем поглощенного этилена — глубину протекания реакции.

Реакцию проводили как без растворителя, так и в присутствии этилового спирта, бензола, ацетона и 1,2-дихлорэтана.

Наиболее быстро реакция протекает в присутствии этилового спирта, но после израсходования примерно 70% взятого йода реакция достигает равновесия и прекращается. Продукт реакции при этом значительно загрязнен побочными продуктами.

В ацетоновой среде равновесие реакции также значительно сдвинуто в сторону распада 1,2-дйодэтана.

Притом реакция разложения протекает в среде ацетона настолько быстро, что при растворении чистого 1,2-дйодэтана в ацетоне можно наблюдать выделение пузырьков этилена и раствор быстро бурет.

Из примененных растворителей наилучшие результаты дал 1,2-дихлорэтан, в среде которого реакция образования 1,2-дйодэтана протекает практически до конца и без побочных реакций. Благодаря последнему обстоятельству, полученный сырой 1,2-дйодэтан достаточно чистый, чтобы применять его в большинстве случаев без дальнейшей очистки.

В среде бензола реакция образования 1,2-дйодэтана протекает также практически до конца, но скорость реакции при этом значительно ниже

На основе полученных данных нами была разработана новая методика получения 1,2-дйодэтана, которая по выходу, простоте проведения, а также по чистоте продукта значительно превосходит ранее описанные.

Экспериментальная часть

1. Проведение реакции между этиленом и йодом без растворителя

В 250-миллилитровую широкодонную коническую колбу поместили 30 г тонкоизмельченного йода. Колбу герметически

закрыли пробкой, через которую провели трубку для ввода этилена, доходящую примерно до середины колбы, и трубку, снабженную краном для вывода воздуха.

Трубку для ввода этилена соединили с источником этилена (газомер). Между колбой и газометром включили газопромывальную склянку с конц. H_2SO_4 . После этого открыли краны у выводной трубки и у газометра и током этилена вытеснили воздух из реакционной колбы.

Затем кран для вывода воздуха был закрыт и для ускорения реакции колбу нагрели на водяной бане до $40\text{--}50^\circ\text{C}$. В течение реакции колбу периодически вынимали из воды и энергично встряхивали. По мере протекания реакции смесь в колбе сначала постепенно расплавилась, но после израсходования примерно $60\text{--}70\%$ взятого йода, снова затвердела. Это сопровождалось резким уменьшением скорости поглощения этилена. После этого нагревание реакционной смеси прекратили и оставили до следующего дня с открытым краном газометра. Затем приток этилена закрыли и содержимое колбы промыли несколько раз сначала водным раствором Na_2SO_3 , затем водой и в конце 50% -ным раствором этилового спирта и высушили на воздухе при комнатной температуре. Выход сырого 1,2-дйодэтана составил 24 г ($72,1\%$). Температура плавления после перекристаллизации в этиловом спирте равна $80,5^\circ\text{C}$.

2. Проведение реакции в среде этилового спирта

Методика и аппаратура аналогичны описанным в п. 1.

В реакционный сосуд ввели 30 г измельченного йода и $10\text{--}15\text{ мл}$ этилового спирта. Реакцию проводили при энергичном встряхивании реакционной смеси. Так как реакция протекала быстро и выделение тепла было значительное, то вместо внешнего нагревания колба нуждалась временами в охлаждении холодной водой, чтобы поддержать температуру реакционной смеси в пределах $40\text{--}50^\circ\text{C}$. После израсходования примерно 50% йода скорость реакции начала быстро снижаться, и после израсходования примерно 70% взятого йода реакция полностью остановилась.

Полученную массу перенесли в круглодонную колбу и растворитель упаривали при комнатной температуре под вакуумом. Дальнейшая обработка аналогична вышеописанной.

Выход сырого 1,2-дйодэтана $23,3\text{ г}$ (70%) Сырой продукт был загрязнен и имел серо-зеленую окраску.

3. Проведение реакции в среде 1,2 дихлорэтана

Методика и аппаратура аналогичны вышеописанным.

В реакционный сосуд ввели 30 г йода и $10\text{--}15\text{ мл}$ 1,2-дихлор-

этана: Реакцию проводили при энергичном встряхивании на механическом встряхивателе без внешнего нагрева. Через 1—1,5 часа, когда было израсходовано примерно 70—80% взятого йода, реакция замедлялась. После этого механический встряхиватель выключали и реакционную смесь оставляли с открытым краном газометра до следующего дня. Дальнейшая обработка аналогична описанной в п. 2 и 1. Выход сырого 1,2-дийодэтана равнялся 31,6 г (95%).

На основе дальнейших уточнений условий проведения реакции была разработана следующая методика получения 1,2-дийодэтана [6].

В толстостенную коническую колбу с дном возможно большего диаметра помещают рассчитанное количество измельченного йода так, чтобы толщина слоя на дне не превышала 2—3 см. Туда же вливают 0,2—0,25 весовых частей 1,2-дихлорэтана на каждую весовую часть йода. После этого колбу герметически закрывают пробкой. Пробка снабжена трубкой для ввода этилена, которая доходит примерно до середины колбы и трубкой для вывода воздуха. Последняя снабжена краном и заканчивается сразу под пробкой. Трубку для ввода этилена соединяют с источником этилена (баллон с редуктором или газометр) Между источником этилена и колбой включены газопромыватель с конц. H_4SO_4 и газовый счетчик. После сборки аппаратуры открывают кран для вывода воздуха и кран у источника этилена, и током этилена вытесняют воздух из колбы. После этого кран для вывода воздуха закрывают и колбу энергично встряхивают при помощи механического встряхивателя до тех пор, пока основная масса йода (70—80%) прореагирует и реакция сильно замедлится. С этого момента непрерывное встряхивание можно заменить периодическим. Реакцию можно считать законченной, когда поглощение этилена полностью прекратится.

После этого прекращают приток этилена, колбу открывают и коричневую массу переносят в круглодонную колбу, где растворитель удаляют упариванием при комнатной температуре под вакуумом.

Сухой остаток измельчают, несколько раз промывают сначала водным раствором сульфита натрия, затем дист. водой и после этого дважды 50%-ным раствором этилового спирта и высушивают на воздухе при комнатной температуре. Выход 1,2-дийодэтана, рассчитанный на количество взятого йода, равнялся 95—98%. Хранить следует 1,2-дийодэтан в герметически закрытых склянках под этиленом или смесью этилена с воздухом.

Выводы

Изучено влияние различных растворителей на скорость и равновесие реакции образования 1,2-дидодэтана из йода и этилена. Разработана методика лабораторного получения 1,2-дидодэтана, позволяющая получать его с выходом до 95—98%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов, А., Jahresb., über die Fortschr. der Chemie, 483 (1864).
2. Bauer, W., D. R. P., 368467, Kl. 120., 24/7., 1919 (Chem. Zb. 1923, II 1218).
3. Vcorhus, V., Skinner, G. S., J. Am. chem. Soc., 47, 1124 (1925).
4. Spencer, J., J. Am. chem. Soc., 53, 1290 (1933).
5. Флид Р. М., ЖФХ, 33, 119 (1958).
6. Авторское свидетельство СССР № 165431 от 18 VIII 1964.

Поступило 15 I 1965

1,2-DIJOODETAANI SAAMINE

H. Kuus

Resümee

Uuritit mitmesuguste solventide mõju etüleeni ja joodi vahelise reaktsiooni tasakaalule ja 1,2-dijoodetaani moodustamise kiirusele. Töötati välja 1,2-dijoodetaani laboratoorse saamise meetodika, millel on rida olulisi eeliseid seni kirjeldatudega võrreldes.

THE SYNTHESIS OF 1,2-DIIODOETHANE

H. Kuus

Summary

The action of various solvents on the equilibrium and rate of the reaction of the formation of 1,2-diiodoethane from ethane and iodine has been investigated. A new method of laboratory synthesis of 1,2-diiodoethane is recommended.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ОСНОВНОСТИ 4,6-ДИБРОМ-2-НИТРОАНИЛИНА

Ю. Халдна

Лаборатория химической кинетики и катализа

Согласно литературным данным 4,6-дибром-2-нитроанилин еще не использовался в качестве гамметовского индикатора, хотя 4,6-дихлор-2-нитроанилин является общеизвестным индикатором с $pK_{a_b} = -3,2 \div -3,6$ [1, 2]. Следует отметить, что для исследования протолитического равновесия в интервале значений функции кислотности $-1 \geq H_0 \geq -3$ имеется лишь весьма ограниченное количество индикаторов [1, 2]. Можно предполагать, что рабочий диапазон 4,6-дибром-2-нитроанилина охватывает только часть этой относительно труднодоступной области. Проверка этой предпосылки является целью настоящей работы. При измерениях использовалась спектрофотометрическая методика [1, 2, 3]. Это позволило проводить измерения при разных конкретных длинах волн. Последнее обстоятельство дает возможность проверить, зависят ли полученные значения pK_{a_b} от длины волны λ . При этом необходимо иметь ввиду, что у единственного общеизвестного индикатора с $-2 \geq pK_{a_b} \geq -3$, у *n*-нитродифениламина, обнаружена значительная зависимость значений pK_{a_b} от длины волны λ [2]. Это практически исключает возможность использования *n*-нитродифениламина в качестве индикатора [2].

Все спектральные измерения с 4,6-дибром-2-нитроанилином выполнены при трех температурах: 20, 40 и 60° С. Использованная аппаратура и методика работы подробно описаны в работах [4, 5, 6]. В экспериментах применялись серная кислота марки х. ч., бидистиллят и 4,6-дибром-2-нитроанилин с темп. пл. 126° С, любезно предоставленный нам А. И. Тальвиком. На рис. 1 представлены спектры поглощения непротонизованной и протонизованной форм 4,6-дибром-2-нитроанилина при 20° С. Определение константы основности проводилось на участке спектра 405 ÷ 440 мμ. Частично протонизованные формы 4,6-

дибром-2-нитроанилина снимались в 38,8%, 43,5% и 46,4% серной кислоте, где функция кислотности имеет соответственно следующие численные значения —2,24, —2,62, —2,86 [7].

Полученные согласно уравнению значения

$$pK_{a_B} = H_0 - \lg \frac{[B]}{[BH^+]} \quad (1)$$

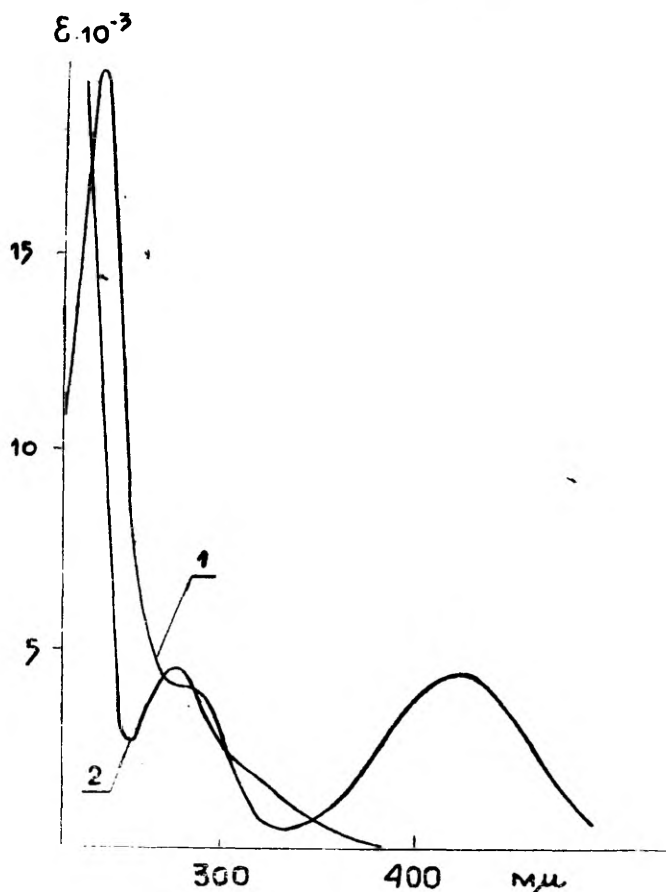


Рис. 1.

приведены в таблице 1. Исходя из приведенных в таблице 1 значений, pK_{a_B} вычислялись методом наименьших квадратов значения ΔH° и ΔS° . При этом пользовались уравнением

$$pK_{a_B} = \frac{\Delta H^\circ}{4,575 T} - \frac{\Delta S^\circ}{4,575} \quad (2)$$

Полученные значения ΔH° , ΔS° и соответствующие квадратичные ошибки приведены тоже в таблице 1.

Таблица 1

Значения pK_{aB} , ΔH° и ΔS° 4,6-дибром-2-нитроанилина

λ мц	Значения pK_{aB} при			ΔH°	ΔS°
	20° С	40° С	60° С		
405	-2,91	-2,94	-2,98	812 ± 44	$16,07 \pm 0,14$
410	-2,92	-2,96	-3,00	928 ± 84	$16,52 \pm 0,27$
415	-2,93	-2,97	-3,01	881 ± 99	$16,42 \pm 0,31$
420	-2,95	-2,98	-3,04	910 ± 189	$16,60 \pm 0,60$
425	-2,98	-3,03	-3,08	1053 ± 16	$17,23 \pm 0,05$
430	-3,01	-3,04	-3,10	1065 ± 214	$17,36 \pm 0,69$
435	-3,03	-3,07	-3,12	1040 ± 167	$17,39 \pm 0,54$
440	-3,06	-3,09	-3,17	1208 ± 382	$18,08 \pm 1,22$

ВЫВОДЫ

1. Измерены значения константы основности 4,6-дибром-2-нитроанилина при трех температурах в зависимости от длины волны.

2. Значения pK_{aB} 4,6-дибром-2-нитроанилина, полученные на участке спектра $405 \leq \lambda \leq 440$, обнаруживают некоторую зависимость от λ (до 0,19 единиц pK_{aB}).

3. Из полученных значений pK_{aB} вычислены наиболее вероятные значения ΔH° и ΔS° при соответствующих длинах волн.

4. Хотя рабочий диапазон 4,6-дибром-2-нитроанилина как кислотного индикатора и охватывает часть интервала $-3 \leq H_0 \leq -1$, но его практическое применение в качестве индикатора затруднено из-за вышеотмеченной зависимости значений pK_{aB} от длины волны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Paul, M. A., Long, F. A., Chem. Rev., 57, 1 (1957).
2. Vascombe, K. N., Bell, R. P., J. Chem. Soc., 1959, 1096 (1959).
3. Винник М. И., Круглов Р. Н., Чирков Н. М., ЖФХ, 30, 827 (1956).

4. Халдна Ю. Л., Исследование основности ацетона. Диссертация, Тарту, 1962.
5. Маймвере В., Халдна Ю., Уч. зап. ТГУ, 95, 79, Тарту (1960).
6. Халдна Ю. Л., Изв. вузов. Химия и хим. технология. (1963).
7. Гельбштейн А. И., Щеглова Г. Г., Темкин М. И., ДАН, 107, 108 (1956).

4,6-DIBROOM-2-NITROANILIINI ALUSELISUSE KONSTANDI MÄÄRAMINE

U. Haldna

Resümee

Kasutades spektrofotomeetrist metoodikat määrati 4,6-dibroom-2-nitroaniliin aluselise konstandi väärtused 20°, 40° ja 60° C juures. Saadud pK_a väärtused sõltuvad mõõtmisel kasutatud lainepikkusest.

THE DETERMINATION OF THE BASICITY CONSTANT OF 4.6-DIBROMO-2-NITROANILINE

U. Haldna

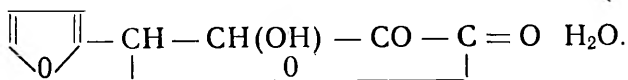
Summary

The basicity constant of 4.6-dibromo-2-nitroaniline has been determined by the spectrophotometric method at 20°, 40° and 60° C. The obtained pK_a values vary with the wavelength.

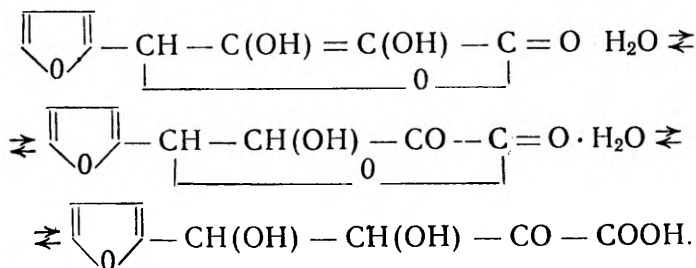
эфира желтое мелкокристаллическое вещество со своеобразным приятным запахом (напоминающим запах амбры). Свежий продукт хорошо растворяется в воде, хуже — в этаноле, эфире и ацетоне, очень мало — в бензоле, хлороформе и диоксане. При стоянии растворимость меняется: в воде — трудно (только в щелочном растворе очень хорошо), в этаноле — легко. Кислый водный раствор желтого цвета, щелочной (pH > 8) — коричнево-желтого цвета. С α -нафтолом в концентрированной серной кислоте дает пурпурное кольцо.

Вещество обладает сильными восстанавливающими свойствами: восстанавливает растворы $K_3[Fe(CN)_6]$ и J_2 в кислой среде; но Ag^+ в растворе уксусной кислоты не восстанавливает. При действии 2,4-динитрофенилгидразином получается соответствующий 2,4-динитрофенилгидразон с темп. плавл. $228^\circ C$ с едким натрием титруется как одноосновная кислота (эквивал. вес 200), при омылении ($60^\circ C$) расход щелочи оказался равным двум эквивалентам, что указывает на существование лактонной формы. Молекулярный вес по микрометоду Жуньо-Раста, модифицированному Пиршем [1], оказался 200. Такие же результаты получены при определении эквивал. веса по 2,4-динитрофенилгидразону. Это доказывает, что с лактонной формой связана одна молекула воды.

Активный водород определяли по методу Церевитинова, модифицированному Ротом [2], и нашли $H_{\text{вкт}} = 1,82$. Это число на один атом водорода меньше, чем в 4-[α -фурил]-окситетроновой кислоте с одной молекулой воды. Это может быть обусловлено тем, что при условиях определения не все атомы активного водорода реагируют с реагентом Гриньяра, как это можно заметить, например, при миндальной кислоте [3], или в условиях реакции существует α -фурилокситетроновая кислота в таутомерной кето-форме:



Вероятно, в зависимости от условий среды 4-[α -фурил]-окситетроновая кислота (IV) и 4-[α -фурил]-4,3-диокси-2-кетомасляная кислота (III) являются переходящими одна в другую:



Экспериментальная часть

1. Синтез фуралпировиноградной кислоты проводили по методу Гинца, Мейера, Шюкинга [4] [5]. После перекристаллизации из воды получился кристаллический продукт светло-желтого цвета.

Темп. пл. 110—111° (литерат. 110°)

эквивал. вес 167 (теорет. 166).

2. Синтез 4-[α -фурил]-4[3]-окси-3[4]-хлор-2-кето-масляной кислоты.

В трехгорловую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой и термометром и установленную в холодильную смесь, внесли 0,04 мг фуралпировиноградной кислоты в виде 15% водной суспензии. После включения мешалки прибавляли свежеприготовленную и охлажденную [6] в виде 2% водного раствора 0,036 мг HOCI.

Температура реакции: 1°—4° С — 30 мин. в дальнейшем 15°—18° С — 60 мин.

Непрореагировавшую часть фуралпировиноградной кислоты (0,5 г) отфильтровали, и фильтрат выпарили в вакууме на водяной бане (30° С) досуха. Остаток экстрахировали абсолютным этанолом. Этанольный экстракт выпаривали в вакууме досуха и коричневый маслообразный остаток экстрахировали абсолютным депероксидированным эфиром. После отгонки эфира в вакууме осталось 5,1 г 4-[α -фурил]-4[3]-окси-3[4]-хлор-2-кетомасляной кислоты в виде желтых игольчатых кристаллов. Полученные очень гигроскопические желтые кристаллы при стоянии скоро темнеют до темно-коричневого цвета, причем медленно выделяется HCl.

Эквив. вес 223 (теорет. 218,6).

Темп. пл. 45° С (в запаянном капилляре при 20 мм Hg).

Хлор — найдено 15,5% (теорет. 16,2%).

Уф — спектр макс. поглощение $\lambda = 280 - 285$ (спектрофотом. СФ-4).

3. Прогидролиз галогена 4-[α -фурил]-4[3]-окси-3[4]-хлор-2-кето-масляная кислота.

Растворили 0,5 г хлоргидрина в 120 мл 0,5 н Na₂CO₃, затем нагревали на водяной бане при 70° С в течение 2 часов, после чего оставили в закрытой колбе при комнатной температуре на ночь. Подкислили соляной кислотой (инд. конго-красный) и выпарили в вакууме (37° С) досуха. Из полученного остатка желтого цвета, после перекристаллизации этилового эфира, получили 0,35 г тонко-кристаллического продукта желтого цвета.

Темп. пл. — 92—93° С.

Эквив. вес 1) по титрам растворов 0,1 н NaOH — 200

2) по омыл. лактонного цикла — 198.

Хроматограф. в атмосфере водорода Rf = 0,69,

бумага: ТУ 757—57; раств. смесь: $\text{CuOA} : \text{EtOH} : \text{H}_2\text{O}$ в отношении 40 : 11 : 19; темп. 18° С, время: 18 часов.

4. Присоединение гидроксильных групп к этиленовой связи фуралпировиноградной кислоты.

Реакцию проводили в толстостенном стакане емкостью 200 мл. 0,01 мг фуралпировиноградной кислоты растворили в 95 миллилитрах 0,1055 *n* раствора Na_2CO_3 (0,01 г/экв.) Стакан с раствором поместили в охлаждающую смесь и охлаждали до появления в растворе ледяных кристаллов. Затем, все время энергично мешая раствор, маленькими порциями приливали 0,01 мг 2%-ный раствор KMnO_4 . Температура не должна превышать 0° С (наличие ледяных кристаллов в растворе). Отфильтровали MnO_2 и к раствору, освобожденному полностью от MnO_2 , прилили эквивалентное количество 0,4 *n* раствора соляной кислоты. Смесь выпарили в вакууме при 40° С досуха, и сухой остаток экстрахировали смесью абсолютного эфира и этанола [1 : 1]. Экстракт оставили на ночь, отфильтровали выделившуюся соль, фильтрат упарили в вакууме досуха и остаток сушили в вакууме на P_2O_5 . Продукт перекристаллизовали из абсолютного эфира, причем получили мелкокристаллическое вещество желтого цвета. Температура плавления 92—93° С; при очень медленном повышении температуры вещество темнеет при 82° С. При температуре 103—104° С — разлагается.

Эквивалентный вес титруя 0,1 *n* NaOH — 201,6.

Эквивалентный вес — на лактон — 198.

Молекулярный вес (в камфене) — 206.

Эквивал. вес по 2,4-динитрофенилгидразону — 199.

Число атомов активного водорода — 1,8.

Число ацилирующихся — OH групп — 0,67.

При хроматографировании в атмосфере водорода получили $R_f = 0,69$. Растворитель: $\text{CuOH} : \text{EtOH} : \text{H}_2\text{O}$ в отношении 40 : 11 : 19; время 18 часов, бумага: ТУ 757-57

Выводы

Синтезированы 4-[α -фурил]-окситетроновая кислота и 4-[α -фурил]-4-окси-3-хлор-2-кето-масляная кислота и определены некоторые их свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pirsch, I., Ber. 65, 862, (1932).
 2. Roth, H., Mikrochemie, 11, 40 (1932).
 3. Mac Alpine, I. M., Ongley, P. A., Anal. Chem., 27, 55 (1955).
 4. Hinz, A., Meyer, G., Schücking, G., Ber., 76, 676 (1943).
 5. Бобранский Б., Количественный анализ органических соединений, ГХИ (1961).
 6. Valdmann, E., Frey, V., Monatsh., 84, 545 (1953).
- Поступило 06 XI 1964

4-(α -FURÜÜL)-OKSÜTETROONHAPPE SÜNTEES

M. Soots, U. Kirso, E. Loodmaa

Resümee

Sünteesiti 4-(α -furüül)-okstetronhape ja 4-(α -furüül)-4(3)oksu-3(4)kloor-2-ketovõihape ning määrati mõningad nende omadused.

ÜBER DIE SYNTHESE DER 4-(α -FURYL)-OXYTETRONSÄURE

M. Soots, U. Kirso, E. Loodmaa

Zusammenfassung

Es wurde die Synthese von 4-(α -Furyl)-Oxytetronsäure und 4-(α -Furyl)-4(3)Oxy-3(4)Chlor-2-Keto-Buttersäure beschrieben. Man hat einige physikalische Konstanten und chemische Eigenschaften dieser Säure festgestellt.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАРВСКОГО ДИАТОМИТА КАК ИСХОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ГАЗО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ ТИПА ЦЕЛИТ

А. Туулметс, Ю. Асенбуш, С. Каск

Лаборатория химической кинетики и катализа

Хорошо известна особая эффективность метода газожидкостной хроматографии при решении различных аналитических и препаративных проблем в органической химии. Разделение углеводородов методом газожидкостной хроматографии является сравнительно легкой задачей. Трудности возникают при разделении смесей полярных органических соединений. На хроматограммах пики размываются, что обусловлено адсорбцией молекул компонентов на поверхности минерального носителя, а также его микропорами. Поэтому для анализа методом газожидкостной хроматографии смесей полярных (напр. кислородсодержащих) органических соединений требуются носители, обладающие умеренной микропористостью и малоактивной поверхностью [1, 2].

Наиболее подходящими твердыми носителями являются в таком случае материалы типа целит, выпускаемые некоторыми американскими фирмами («Celite 545», «Gas-Chrom», «Chromosorb W» и др.) [2, 4]. Наши отечественные носители трепел ТЗК и Инзенский кирпич ИНЗ-600 мало пригодны для разделения полярных соединений.

Материалы типа целит изготавливаются путем обжига диатомита месторождения Ломпок (штат Калифорния) с примесью соды (несколько процентов) при температуре выше 870° С [3].

Нами предпринято исследование возможности изготовления твердых носителей для газожидкостной хроматографии типа целит, исходя из отечественных диатомитов. В настоящей работе в качестве сырья нами применялся Нарвский диатомит (карьера Тырвала, вблизи г. Нарвы, Эст. ССР) как наиболее доступный.

Прямое применение методов фирмы США для изготовления целита из Нарвского диатомита оказалось невозможным вследствие неточных данных о технологии и различиях исходного

сырья. Диатомит месторождения Ломпок, отложившийся в морском бассейне отличается особой чистотой, нарвский же диатомит имеет континентальное происхождение и в связи с этим содержит заметные количества глины, окисей металлов и органических веществ [5].

Экспериментальная часть

Для изготовления целита соответствующие навески воздушно-сухого Нарвского диатомита (средняя проба) и технической соды (1—8%) измельчали и перемешивали в шаровой мельнице в течение 2 часов. Полученную смесь подвергали обжигу в лабораторной муфельной печи при температурах 700—1000° С. Пробы загружались в печь в фарфоровых чашках. Температура печи регулировалась изменением напряжения тока, контроль за температурой осуществлялся термопарой. Длительность обжига варьировалась при заданной температуре от 4 до 10 часов.

После обжига пробы осторожно измельчили в фарфоровой ступке и на лабораторных ситах отсеяли фракцию с размерами частиц от 0,25 до 0,5 мм. Эта же фракция использовалась для исследования свойств полученного носителя.

При характеристике материала как минерального носителя важными являются следующие свойства:

- 1) механическая прочность,
- 2) газо-хроматографические свойства, в том числе удельная поверхность материала.

Для оценки выносливости носителя к обращению и транспортировке необходимо выразить механическую прочность материала хотя бы условным параметром.

Разрушаемость (крошковатость) материала была определена следующим образом.

Взвесили 50 мл носителя с размером частиц 0,25—0,5 мм и поместили на лабораторное сито диаметром 20 см, с диаметром отверстий 0,25 мм. Туда же поместили 13 железных шариков с диаметром 6 мм, сито закрыли крышкой и встряхивали (сеяли) на аппарате для взбалтывания (около 140 качаний в мин.) в течение 15 минут. Материал, прошедший за это время через сито, взвесили и на основании этого вычислили процент разрушения.

Газо-хроматографические свойства носителей определили в следующих условиях.

Хроматограф — с пламенно-ионизационным детектором, изготовленный Таллинским заводом измерительных приборов по специальному заказу.

Размер колонки, трубки из нержавеющей стали — 2 м × 3,5 мм.

Неподвижная жидкая фаза — трикрезилфосфат, 10% от веса носителя.

Температура — в колонке 60° С, в испарителе — около 100° С, газ-носитель — водород, 25—30 мл/мин.

Разделяемая смесь — *n*-гексан, метиловый спирт, этилацетат.

Для сравнения хроматографических свойств носителей нами применялись условные количественные характеристики.

1. Эффективность колонки (*n*) в теоретических тарелках на один метр определялась на основе пика этилацетата по формуле [1]:

$$n = \frac{5,54}{l} \left(\frac{V}{\mu} \right)^2,$$

где *l* — длина колонки в м,
v — удерживаемый объем,
μ — полуширина пика.

2. Симметричность пика метилового спирта характеризовалась условным числом, определяемым как

$$f_c = \frac{2a}{b},$$

где *a* — расстояние между передней линией пика и высотой пика.

b — полная ширина пика (рис. 1).

Таким образом, фактор симметричности пика определен как отношение ширин симметричного (идеального) и действительного пиков при равных высотах. Оказалось, что фактор, определенный немного выше нулевой линии хроматограммы (на одной десятой пика), является наиболее воспроизводимым. Фактор симметричности пика метилового спирта характеризует в некоторой степени адсорбционные свойства поверхности твердого носителя.

Результаты исследования образцов носителей, полученных из Нарвского диатомита при различных условиях, приведены в таблице 1.

Для сравнения там же приведена характеристика носителя ИНЗ-600, определенная в таких же условиях.

Удельная поверхность была грубо оценена методом БЭТ (газ-носитель — водород, адсорбат — *n*-гептан) [6, 7] для проб №№ 4, 9 и 13. Определения показали, что удельная поверхность упомянутых проб лежит в пределах 2—4 м²/г.

Зависимость процента разрушения носителя и эффективности колонки от содержания соды и температуры обжига приведена на диаграмме (рис. 2). Примеры некоторых хроматограмм изображены на рис. 3.

Обсуждение результатов

Данные, приведенные в таблице 1, показывают (более наглядно это представлено на рис. 2), что имеется определенный

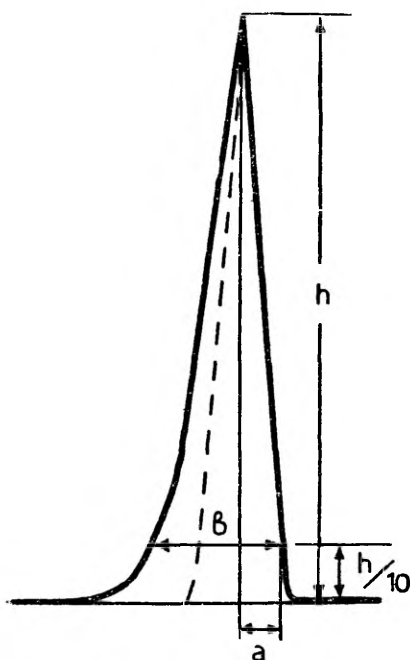


Рис. 1. Определение фактора симметричности пика метанола.

ряд пар значений температуры и прибавки соды, при которых образуются целиты, которые в принципе могут применяться в качестве носителей для газо-жидкостной хроматографии.

Сравнение характеристик проб № 8 и 9, а также проб № 13 и 14 между собой показывает, что в данных условиях процессы, протекающие при обжиге, подходят к концу примерно через 6 часов обжига. При этом в течение обжига механическая прочность образца повышается, а структура материала, по-видимому, претерпевает такие изменения, которые вызывают некоторое снижение эффективности колонки и в то же время снижение адсорбционных свойств поверхности носителя. Последний вывод возможен на основе повышения фактора сим-

метричности пика. Повышение температуры обжига при зафиксированном содержании соды в пробе вызывает повышение твердости материала, однако эффективность колонки при этом постепенно снижается. Дальнейшее повышение температуры обжига приводит к материалам, непригодным для использования в газо-жидкостной хроматографии.

Повышение содержания соды в исходной смеси снижает как верхний, так и нижний пределы температуры обжига, допускающие получение требуемых материалов. Нижним пределом содержания соды является, по-видимому, 2—3%, требующий, однако, более высокой температуры обжига. При 5,5%-ном содержании соды были получены наиболее симметричные пики метанола, что указывает на меньшую полярность поверхности носителя. Дальнейшее повышение содержания соды вызывает снижение оптимальной температуры обжига, однако, одновременно ухудшается и симметрия пиков.

Наиболее оптимальными из примененных пар значений температуры и содержания соды являются, по-видимому, 3% соды при 950° С и 5,5% соды при 890° С (образцы № 4, 5 и 11). При этом в первой из упомянутых точек получают материал, позволяющий готовить колонки с удовлетворительной эффективностью.

стью, а во второй точке образуется менее эффективный, однако более инертный материал.

Заметную адсорбционную активность поверхности рассматриваемых материалов следует объяснить большим содержанием

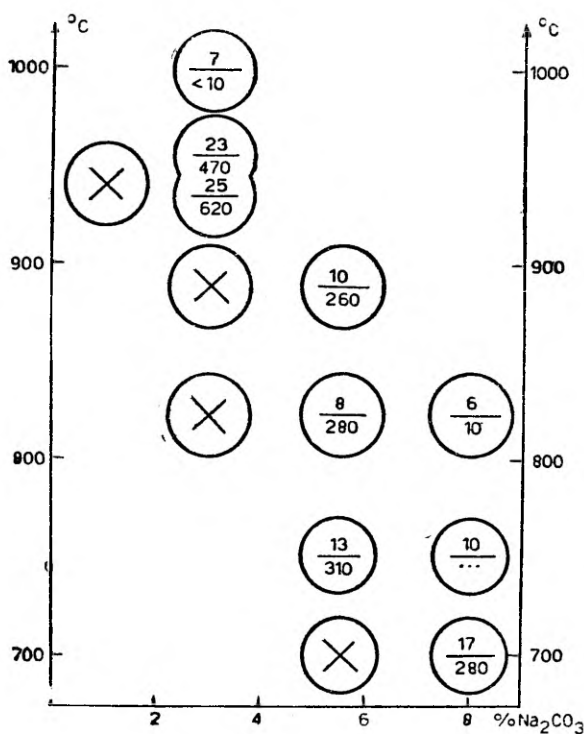


Рис. 2. Диаграмма зависимости процента разрушения (верхнее число) и эффективности колонки (нижнее число) от содержания соды и температуры обжига. Круг с крестиком обозначает малоспекшийся продукт.

железа в Нарвском диатомите, на что указывает также темно-бурая окраска изготовленных образцов.

Несмотря на упомянутые недостатки, материалы типа целит, изготовленные из Нарвского диатомита, являются все же по сравнению с единственным доступным отечественным носителем ИНЗ-600 более подходящими для разделения полярных органических соединений методом газо-жидкостной хроматографии (см. рис. 3).

Путем применения в качестве сырья более чистого диатомита можно, вероятно, получить отечественные целиты более высокого качества. Работы в этом направлении продолжаются.

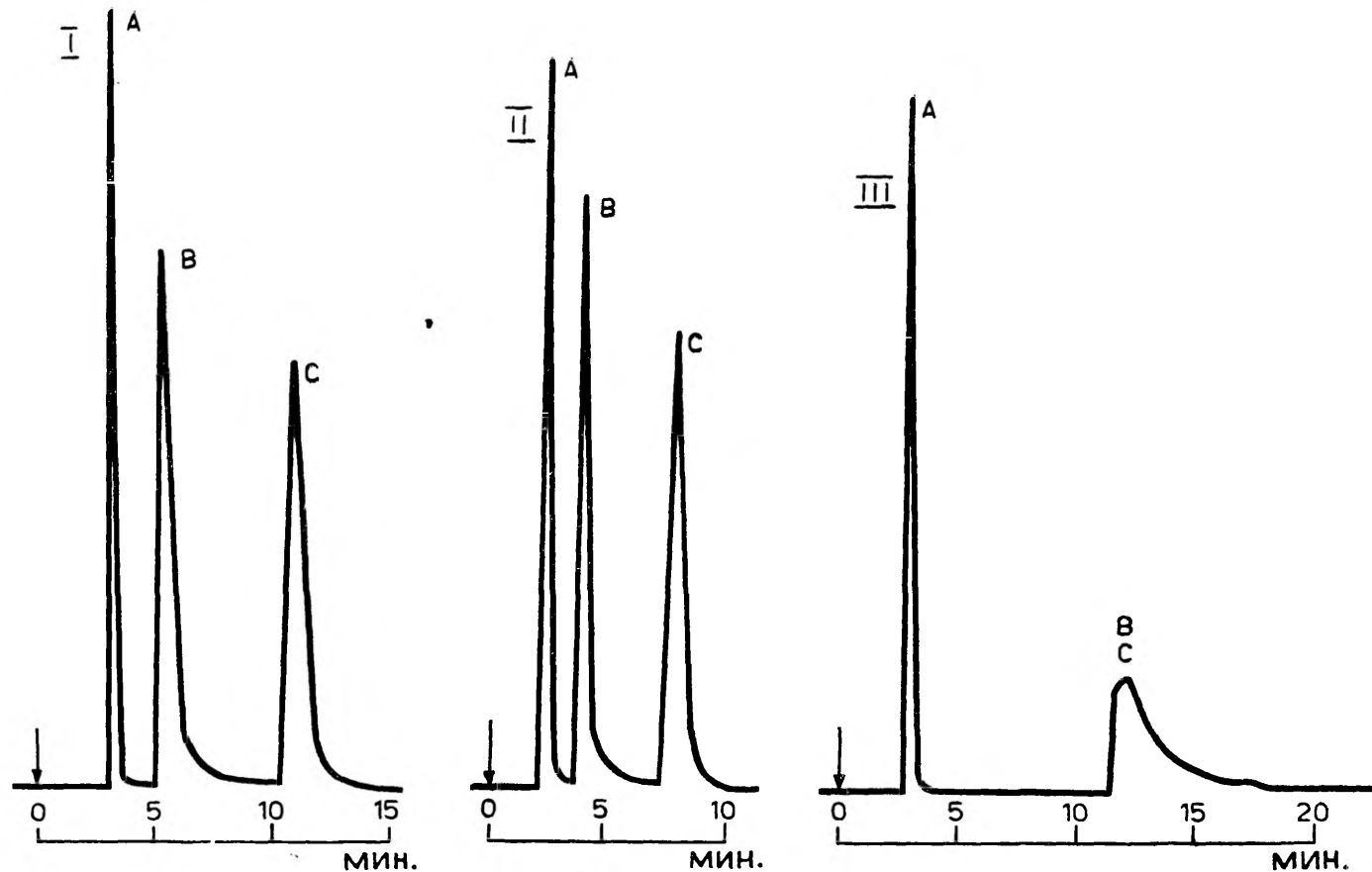


Рис. 3. Примеры хроматограмм: I — проба № 5, II — проба № 11, III — ИНЗ-600; условия хроматографирования в тексте; А — н-гексан, В — метанол, С — этилацетат.

Свойства носителей, полученных из Нарвского диатомита

№ пробы	Прибавка соды, %	Температура обжига, °С	Продолжительность обжига	Процент разрушения	Эффективность колонки	Симметричность пика
1	1	950	10	малоспекшийся продукт		
2	3	825	6			
3	3	890	6			
4	3	940	10	25	620	0,4
5	3	960	10	23	470	0,2
6	3	1000	7	7	<10	—
7	5,5	700	6	малоспекшийся продукт		
8	5,5	750	6	13	310	0,6
9	5,5	825	4	14	420	0,3
10	5,5	825	6	8	280	0,6
11	5,5	890	6	10	260	0,7
12	8	700	6	17
13	8	700	10	17	280	0,3
14	8	750	6	9
15	8	825	6	6	10	—
16	Носитель ИНЗ-600			10	метанол и этилацетат не разделяются	

Выводы

Применением Нарвского диатомита в качестве исходного сырья изготовлены материалы типа целит. Полученные отечественные целиты дали при применении в качестве твердых носителей для разделения смесей полярных органических соединений методом газо-жидкостной хроматографии весьма удовлетворительные результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М., Газовая хроматография, Госгостехиздат, М., 1962.
2. Шингляр М., Газовая хроматография в практике, изд. Химия, М., 1964.
3. Johns Manville Products Corporation, Bulletin FF-102, New York.
4. Johns-Manville Products Corporation, Bulletin FF-121, New York.
5. Тукальская Э. М., Воронков Б. С., Диатомит, трепел, опока. Требования промышленности к качеству минерального сырья. Справочник для геологов, вып. 21, М., 1947.
6. Glueckauf, E., J. Chem. Soc., 1947, 1302.
7. Рогинский С. З., и сотр., Кинетика и катализ, 1, 287 (1960).

Поступило 27 IV 1965

NARVA DIATOMIIDI KUI TSELIIDI TÜÜPI GAAS- KROMATOGRAAFILISE KANDJA LÄHTEAINE UURIMINE

A. Tuulmets, J. Asenbuš, S. Kask

Res ü mee

Kasutades Narva diatomiiti lähteainena, valmistati tseliidi tüüpi materjale. Saadud kodumaiste tseliitide kasutamine tahkete kandjatena polaarsete orgaaniliste ühendite gaaskromatograafilisel lahutamisel andis täiesti rahuldavaid tulemusi.

INVESTIGATION OF NARVA-DIATOMITE AS RAW MATERIAL FOR MAKING CELITE-TYPE SUPPORTS

A. Tuulmets, J. Asenbush, S. Kask

S u m m a r y

Some celite-type materials have been prepared by the use of the Narva-diatomite (from the Tõrvala quarry near Narva, Estonia) as start material. The use of obtained products as solid supports in gas-liquid chromatography of polar organic compounds gave quite satisfactory results.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СЛАНЦЕВЫХ ФЕНОЛОВ ИЗ ПОДСМОЛЬНЫХ ВОД

Т. Илометс, Х. Нурксе *, Э. Райлма *, А. Мунак

Кафедра органической химии

С 1953 года сланцеперерабатывающая промышленность Эстонии стала производить фенолы, извлекаемые путем экстрагирования с бутилацетатом из подсмольных вод термической переработкой горючих сланцев [1].

Рассматриваемые фенолы представляют собой сложную смесь с неустановленным числом индивидуальных компонентов. Технические свойства смеси зафиксированы в технических условиях [2]. Эти фенолы нашли применение для изготовления синтетических дубителей кожи [3], а также смол типаДФК [4].

Кроме указанных областей применения, известны работы по изысканию возможностей получения из фенолов подсмольной воды таких синтетических продуктов, как смолы типа ФР-12 [1] и ДМ-12 [5]; полиэфирные, [6] поликарбоновые [7] и эпоксидные [8, 9] смолы.

Ведутся также исследования способа разделения суммарных фенолов подсмольной воды на фракции более однородного состава и на концентраты некоторых индивидуальных компонентов [1, 10, 11, 12].

В настоящее время остро стоит вопрос о более строгой стандартизации состава и свойств многих исходных продуктов, применяемых для химического синтеза. Эта нашла отражение в требованиях предъявляемых к продуктам сланцевой промышленности [13].

Исходя из вышеизложенного, по-видимому, следует усилить поиски новых методов для более глубокой характеристики свойств сланцевых фенолов, которые уже применяются или намечены к применению в качестве сырья для синтеза. Это относится, прежде всего, к фенолам из подсмольной воды.

* Кохтла-Ярве, Институт сланца.

Во-первых, новые методы анализа должны способствовать контролю над постоянством состава различных партий фенолов.

Во-вторых, для определения оптимального состава сырья из фенольной смеси требуются данные о влиянии каждого компонента или компонентной группы на свойства синтезируемого продукта.

До сих пор получению таких данных препятствовало отсутствие подходящих методик. Немалое число работ по анализу фенолов подсмольной воды, получаемых на сланцеперерабатывающих предприятиях Эстонии [1, 12, 14, 18, 19] или Ленинградской области [15, 16, 17], хоть и дало ценные сведения о некоторых индивидуальных составляющих в них [20], однако авторам этих работ не удалось разработать методики для оперативного определения числа и содержания отдельных компонентов в различных фенольных фракциях. Литература по анализу различных типов фенолов при помощи бумажной хроматографии довольно широка. Литература до 1961 года собрана в монографии Хайса и Мачека [21, 22]. Из литературы после 1961 года следует отметить следующие работы по качественной бумажной хроматографии фенолов [24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31]. Очень много данных для количественного анализа фенолов представлено в монографии Шмита [40]. Данные по количественной хроматографии фенолов на бумаге имеются в работах [32, 33, 34, 35, 37, 38, 39]. Почти во всех этих работах используется метод, по которому фенол превращается диазотированным п-нитроанилином в соответствующий азокраситель, элюируется выкрашенное пятно и определяется концентрация при помощи фотоколориметра.

Ниже освещаются некоторые возможности для качественной и количественной характеристики состава суммарных сланцевых фенолов подсмольных вод и выделенных из них фракций с применением метода хроматографии на бумаге.

Исходным материалом при разработке условий анализа являются суммарные фенолы, соответствующие ЭРТУ 804—60 и выпускаемые на сланцеперерабатывающем комбинате им. В. И. Ленина г. Кохтла-Ярве. Проба отобрана из цеха дефеноляции в июне 1964 г. Образцы, подвергавшиеся анализу, были получены ректификацией в вакууме, часть из которых была перекристаллизована из дихлорэтана.

Ректификацию суммарных сланцевых фенолов проводили в 3,6-метровой колонне ($\varnothing 7,0$ см) из нержавеющей стали с насадкой из спиральной проволочной сетки. Число теоретических тарелок колонны 12 (определено на смеси н-гептан толуол).

Ректификацию фенолов проводили под вакуумом при 15 мм рт. ст. остаточного давления и возвратом дистиллята 1:1. При перекристаллизации фракции фенолов растворяли в горячем дихлорэтане, и сам процесс кристаллизации проводился при 32°С. Пределы кипения ректифицированных фенолов см. в таблице 1.

Качественный анализ фенолов при помощи хроматографии на бумаге

При хроматографировании фенолов использовали бумагу Whatmann № 1 и венгерскую хроматографическую бумагу MN-261. Бумагу размерами 320—440 мм разрезали по Матиасу [21] и хроматографировали в стеклянном сосуде размерами 150×420×400 мм.

Из исследуемых фенолов подготовили пробы в 10%-ом растворе изопропанола (концентрация 10 мг/мл.). Пробы нанесли на бумагу микропипеткой (0,01 мл, 0,001 мл и 0,002 мл). Хроматографировали сверху вниз при температуре 18—20° С, приблизительно в течение 10 часов. Чем медленнее продвигается фронт растворителей, тем лучше компоненты отделяются друг от друга. При выборе хроматографической системы исходили из систем Мраза [23], поскольку из систем, приведенных в литературе [21], она оказалась самой подходящей [CCl₄, н-BuOH 1 : 19 в атмосфере H₂O]. Хорошие результаты дали также системы, использованные нами (см. таблица 1)

Для получения репродуцированных данных нужно всегда проводить хроматографию со свежей смесью растворителей. Чтобы хроматографировать в среде водяного пара, на дно хроматографического сосуда наливали тонкий слой воды, который меняли после каждого хроматографирования. Хроматограммы сушат в струе воздуха при комнатной температуре. Высохшие хроматограммы пульверизируют разбавленным раствором п-нитробензолдиазонийтетрафторбората. Пятна окрашиваются в желтый или красновато-желтый цвет. Используя для окрашивания хроматограмм бис-диазотированный бензидин при $pH \sim 9$, получают ряд пятен, окраска которых изменяется от вишнево-красного до фиолетово-красного, и у каждого пятна свой индивидуальный оттенок. При подходящей концентрации диазокомпонента фон хроматограммы получается почти бесцветным, и хорошо видны слабые пятна. Обработывая хроматограмму аммиачным раствором нитрата серебра, выясняется, что ряд выделенных феноловых компонентов обладает восстановительными свойствами. Растворимые в воде фенолы подсмольных вод удалось разделить на двадцать компонентов. У фракций предварительно перекристаллизованных на хроматограмме, конечно, меньше пятен.

Фракция фенолов с температурой кипения в пределах 277—300° при вышеупомянутых условиях (н-BuOH, CCl₄ 1 : 19 в атмосфере H₂O) разделяется по крайней мере на двенадцать фракций (I—XII). Средние величины R_f и R_m приведены в таблице 2. Результаты хроматографирования даны на хроматограммах I—36. Хроматографированием на бумаге можно разделить также фенолы генераторного масла (см. таблица 1, хромато-

№ хрома- тограммы	Пределы кипения фракций, переве- денные на атмос- ферное давление °С	Пере- кристал- лизация из ди- хлор- этана	Растворители					Бумага	
			н-ВuOH, CCl ₄ (1 : 19) в ат- мосфере H ₂ O	н-ВuOH, CHCl ₃ (1 : 19) в ат- мосфере H ₂ O	iso-PropOH, CHCl ₃ (1 : 19) в ат- мосфере H ₂ O	iso-PropOH, CHCl ₃ (1 : 10) в ат- мосфере H ₂ O	iso-PropOH, CHCl ₃ (1 : 5) в ат- мосфере H ₂ O	What- mann № 1	MN 261
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.	277—300	—	—	+	—	—	—	+	—
2.	277—300	+	—	+	—	—	—	+	—
3.	296—297	—	—	+	—	—	—	+	—
4.	296—297	+	—	+	—	—	—	+	—
5.	280—290	—	—	+	—	—	—	+	—
6.	280—290	+	—	+	—	—	—	+	—
7.	280—290	+	—	+	—	—	—	+	—
8.	280—290	+	—	+	—	—	—	+	—
9.	280—290	+	—	+	—	—	—	+	—
10.	290—293	—	—	+	—	—	—	+	—
11.	290—293	+	—	+	—	—	—	+	—
12.	290—293	+	—	+	—	—	—	+	—
13.	293—296	—	—	+	—	—	—	+	—
14.	293—296	+	—	+	—	—	—	+	—
15.	293—296	+	—	+	—	—	—	+	—
16.	293—296	+	—	+	—	—	—	+	—
17.	293—296	+	—	+	—	—	—	+	—
18.	296—297	—	—	+	—	—	—	+	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
19.	296—297	+	—	+	—	—	—	+	—
20.	277—300	—	+	—	—	—	—	—	+
21.	277—300	—	—	+	—	—	—	—	+
22.	Не ректифициро- ванные суммарные фенолы подсмоль- ных вод	—	—	—	+	—	—	—	+
23.	— „ —	—	—	—	—	+	—	—	+
24.	277—300	—	—	—	—	+	—	—	+
25.	180—320	—	—	+	—	—	—	—	+
26.	180—320	—	—	—	—	+	—	—	+
27.	277—300	—	—	—	—	+	—	—	+
28.	Масляные фенолы	—	—	—	—	—	+	—	+
29.	генераторной тон-	—	—	—	+	—	—	—	+
30.	нельной печи	—	—	—	+	—	—	—	+
31.	174—278	—	—	+	—	—	—	—	+
32.	278—285	—	—	+	—	—	—	—	+
33.	285—291	—	—	+	—	—	—	—	+
34.	291—297	—	—	+	—	—	—	—	+
35.	297—310	—	—	+	—	—	—	—	+
36.	310—312	—	—	+	—	—	—	—	+

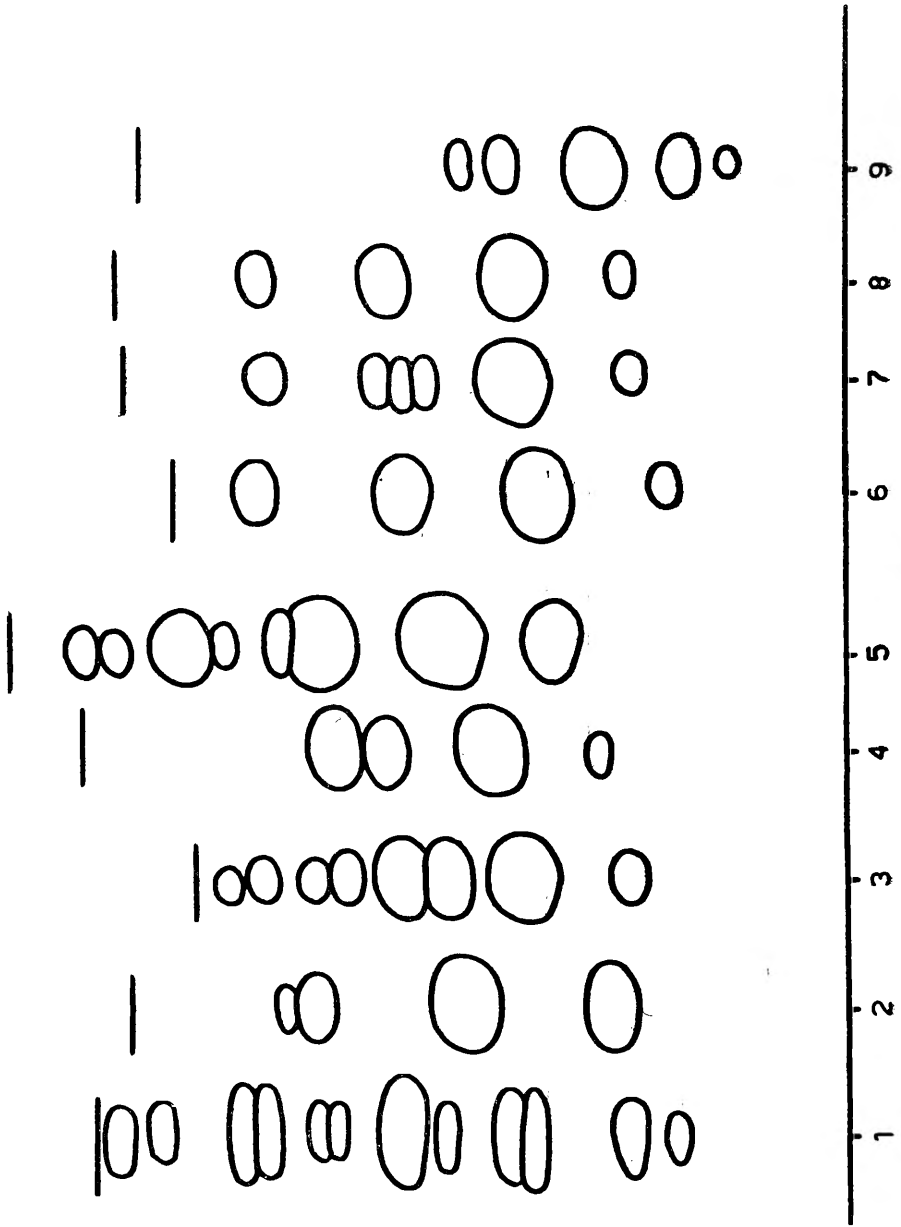


FIG. 1.

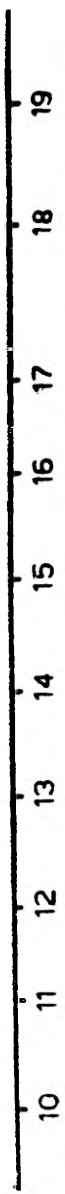
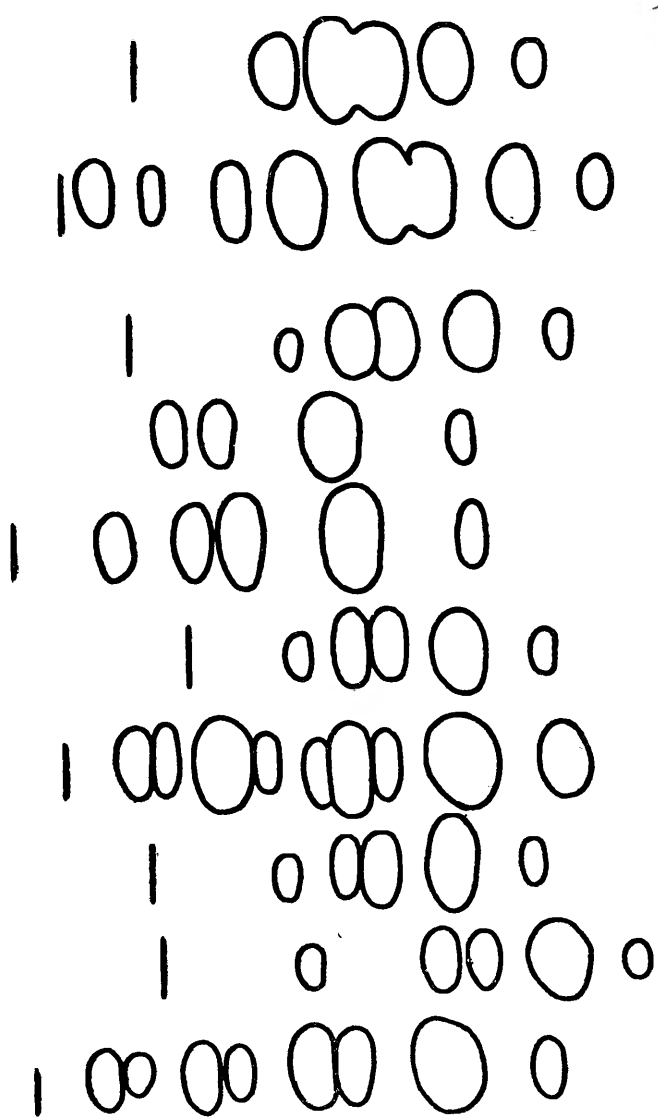
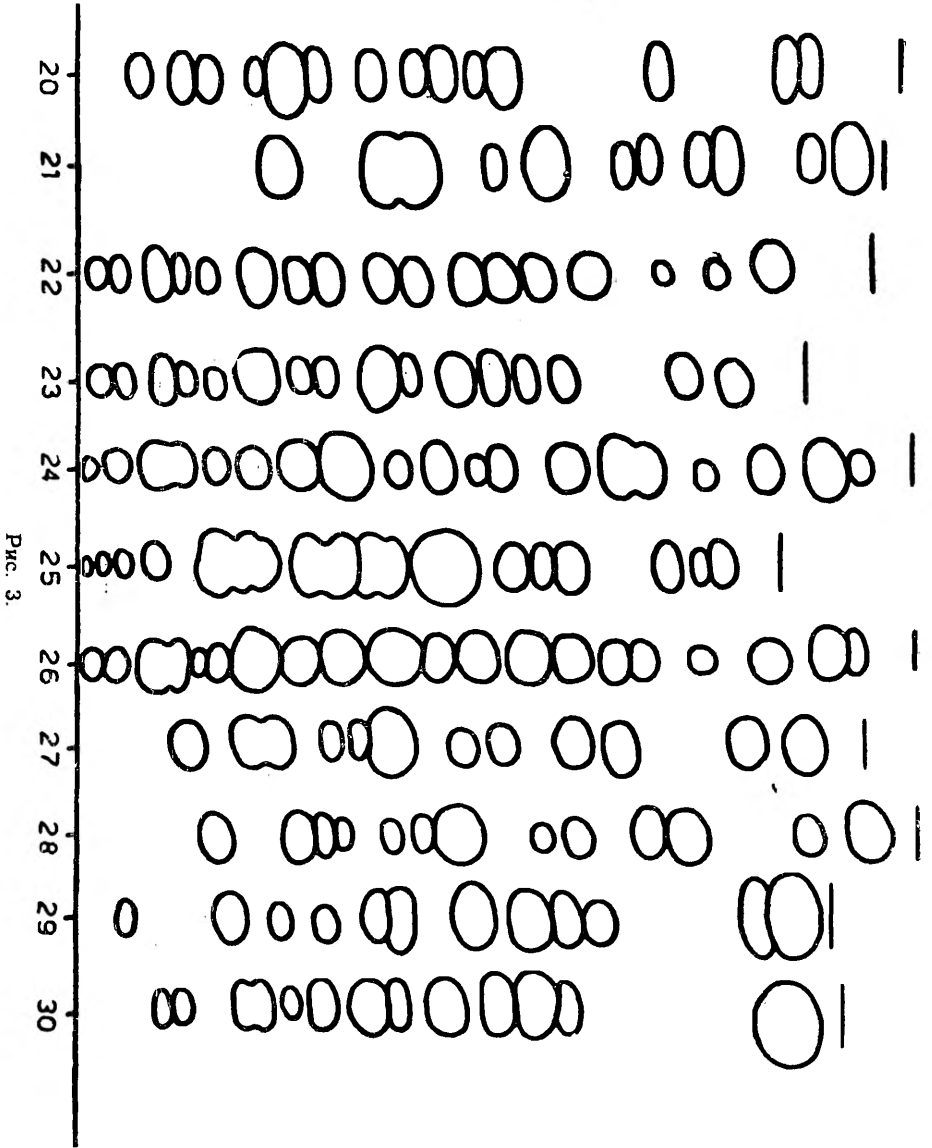


FIG. 2.



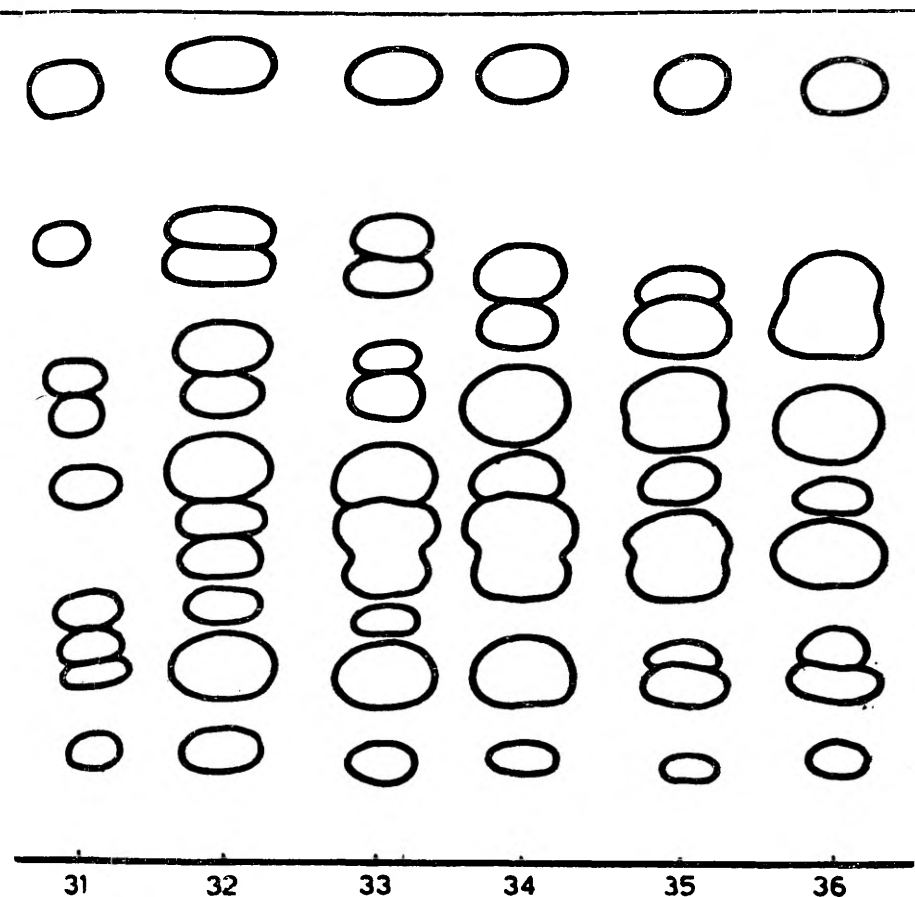


Рис. 4.

граммы 28—30). При помощи хроматографии на бумаге можно осуществлять и препаративное изолирование отдельных фракций.

Количественный анализ фенолов при помощи бумажной хроматографии

Для количественного анализа фенолов подсмольной воды использовали фракцию фенолов с температурой кипения в пределах 277—300°. Определенный навесок этой фракции растворили в 10%-ом водном растворе изопропанола, и пробы нанесли на хроматографическую бумагу калиброванной микропипеткой. Для хроматографирования использовали систему изопропанол — CHCl_3 (1 : 19) в атмосфере воды.

Таблица 2

№	R _f средн.	R _m средн.
I	0,07	+1,123
II	0,15	+0,753
III	0,22	+0,545
IV	0,25	+0,477
V	0,30	+0,368
VI	0,36	+0,250
VII	0,47	+0,052
VIII	0,52	-0,035
IX	0,63	-0,231
X	0,69	-0,347
XI	0,85	-0,753
XII	0,92	-1,061

Таблица 3

Устойчивость азокрасителя

№ опыта	Время (в часах)	D		
		сразу после элюации	за 12 часов	за 24 часа
1		0,195	0,194	0,193
2		0,236	0,233	0,235
3		0,260	0,260	0,260
4		0,235	0,231	0,234
5		0,229	0,233	0,229
6		0,200	0,201	0,200

Таблица 4

№	D	%	D	%	D	%
I	0,408	13,9	0,369	14,3	0,304	14,5
II	0,576	19,7	0,570	22,1	0,520	24,9
III	0,140	4,8	0,122	4,7	0,085	4,1
IV	0,132	4,5	0,113	4,4	0,102	4,9
V	0,220	7,5	0,196	7,6	0,176	8,4
VI	0,865	29,6	0,812	31,5	0,640	30,6
VII	0,026	0,9	0,025	1,0	0,019	0,9
VIII	0,022	0,7	0,005	0,4	0,004	0,4
IX	0,082	2,8	0,013	1,5	0,030	1,4
X	0,178	6,1	0,117	4,5	0,071	3,7
XI	0,072	2,5	0,061	2,4	0,026	1,3
XII	0,203	6,9	0,173	6,7	0,112	5,4

Смесь фенолов разделилась на двенадцать компонентов, их пронумеровали, как указано выше (см. таблица 2). Хроматограммы пульверизировали с обеих сторон разбавленным раствором п-нитробензолдиазонимтетрафторбората. После высыхания цветные пятна вырезали, рядом с пятном вырезали такой же величины кусок бумаги для определения фона. Краску извлекали в пробирке со стеклянной пробкой 3-мя мл этанола.

Растворы фотоколориментировали на ФЭК-М. Использовали синий фильтр и кюветы диаметром 10 см. Определили устойчивость полученной изокраски. Результаты даны в таблице 3. Для иллюстрации результатов количественного анализа смеси фенолов в таблице 4 приводятся параллельные анализы одной пробы. Средняя относительная ошибка находится в пределах $\pm 3,5\%$, при большем числе определений и аккуратной работе относительная ошибка может уменьшиться до $\pm 1,2-2,3\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов Б. И., Шаронова Н. Ф., Козак Ю. А., Труды ВНИИПС. «Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки». Вып. 7, 232—236 (1959).
2. Эстонские республиканские технические условия ЭРТУ 804—60, группа Б 48 «Фенолы сланцевые суммарные из смоляных вод».
3. Филиппова Н. Б., «Синтез искусственных дубителей на базе подсмольных вод, получаемых при газификации сланцев». Автореферат диссертации. Соск. техн. ин-т легкой пром., М., 1961.
4. Аарна А. Я., Киислар К. Р., СмолаДФК и ее применение, Таллин, 1961.
5. Берновская Н. А., «Технический прогресс в сланцеперерабатывающей промышленности». Сб. материалов межзаводской конференции 14—15 марта 1961 г. в г. Кохтла-Ярве, ЭССР, Таллин, 76—78, 1962.
6. Рaudсепп Х. Т., Пийроя Э. К., Труды Таллинского политехнического ин-та, серия А, 6, № 165, 95—102 (1959).
7. Рaudсепп Х. Т., Ярв Э. К., Труды Таллинского политехнического института, серия А, 10, № 210, 25—36 (1964).
8. Кругликов А. А., Вестник технической и экономической информации, № 1, 12—13 (1960).
9. Рaudсепп Х. Т., Ряямет Э. Б., Труды Таллинского политехнического института, серия А, 7, № 185, 132—144 (1960).
10. Аарна А. Я., Уров К. Э., Труды Таллинского политехнического института, серия А, 10, № 210, 109—119 (1964).
11. Аарна А. Я., Рятсеп А. Я., Труды Таллинского политехнического института, серия А, 10, № 210, 93—104 (1964).
12. Иванов Б. И., Шаронова Н. Ф., Шаманова В. В., Труды ВНИИТа, вып. 9, 190—194 (1960).
13. Аарна А. Я., Киислар К. Р., Фрейдин А. С., Шолохова А. Б., Пластические массы, № 6, 44—45 (1954).
14. Иванов Б. И., Шаронова Н. Ф., Труды ВНИИПС, вып. 2, 164—188 (1954).
15. Худоминская Л. С., Труды ВНИИТ, вып. 9, 173—179 (1960).
16. Шаронова Н. Ф., Шаманова В. В., Труды ВНИИТ, вып. 10, 196—202 (1961).
17. Макейкина В. В., Иванов Б. И., Труды ВНИИТ, 74—78 (1964).
18. Клесмент И., Лагеда Э., Изв. АН ЭССР, 13, № 4, 290—296 (1964).

19. Клесмент И., Изв. АН ЭССР, 13, № 4, 305—311 (1964).
20. Коренев К. Д., Димитриев С. А., Караваев Н. М., Цветков О. Н., Хим. промышленность № 6, 401—407 (1961), № 7, 484—491 (1964).
21. Hais, J. M., Masek, K., Handbuch der Papierchromatographie Bd. I. zweite Auflage. VEB G. Fischer Jena 1963.
22. Hais, J. M., Masek, K., Handbuch der Papierchromatographie Bd. II—III. Bibliographien und Anwendungen. VEB G. Fischer Jena 1960—1963.
23. Mráz, V., Chem. listy 44, 259 (1950).
24. Gasparič, J., Petránek, J., Borecky, J., Journ. of Chromatography 5. № 5, 408—416 (1961).
25. Epsztein, A., Żakowski, J., Chemia analityczna, 7, № 3, 635—644 (1962).
26. Epsztein, A., Żakowski, J., Chemia analityczna, 7, № 3, 683—686 (1962).
27. Crump, G. B., Journ. of Chromatography. 10, 21—28 (1963).
28. Soczewinski, E., Journ. of Chromatography. 11, 275—277 (1963).
29. Smith, B., Persmark, U., Acta Chem. Scand. 17, 651—656 (1963).
30. Smith, B., Persmark, U., Erdman, E., Acta Chem. Scand. 17, 709—722 (1963).
31. Barber, E. D., Sawicki, S. P., McPherson., Anal. Chem. 36, 2442—2445 (1964).
32. Hudeček, S., Beranova, D., Chem. listy. 50. 1456—1458 (1956).
33. Hudeček, S., Beranova, D., Plaste u. Kautschuk 4. № 3. 88—90 (1957).
34. Gabert, A., Striegler, E., Wasserwirtschaft Wassertechnik 8. № 10 475 (1958).
35. Strachota, J., Kolar, J., Koza u obuca, 8, № 10, 367—370 (1959).
36. Gasparič, J., Beranova, D. Coll. of czechoslovak chem. comm. 26, № 12, 3173—3177 (1961).
37. Mlodecka, J., Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae 27. 279—284 (1961).
38. Seeboth, H., Görsch, H., Chemische Technik 15. № 5. 294—296 (1963).
39. Leibnitz, E., Behrens, M., Riedel, L., Gabert, A., J. pr. Chem. 11. № 3 125—132 (1960).
40. Smith, B., Investigation of the reagents for the qualitative analysis of phenols. Kalmers Tekniska Högskolar. Handlingar № 263 1963. Scandinavian University Books. Akademiförlaget — Cumperts — Göteborg.

Поступило 27 IV 1965.

UURIMUSED FENOOLSETE ÜHENDITE VALDKONNAS. VEES LAHUSTUVATE PÕLEVKIVIFENOOLIDE ANALÜÜSIVÕIMALUSEST

T. Ilomets, E. Nurkse, E. Raidma, A. Munak

Resümee

Käesolevas töös uuriti põlevkivi uttevete fenoolide kvalitatiivset ja kvantitatiivset paberchromatograafilist määramist. Paberchromatograafiliselt õnnestus uttevete fenoolide segu eraldada kuni kahekümneks komponendiks; samasugustes tingimustes on võimalik lahutada ka tunnelahju õlifenoole reaks fraktsioonideks. Põlevkivi uttevete fenoolide kvantitatiivne paberchromatograafiline analüüs on teostatav rahuldava täpsusega. Suhteline viga ei ületa $\pm 3,5\%$.

**UNTERSUCHUNGEN IN DER REIHE
DER PHENOLVERBINDUNGEN.
ÜBER DIE PAPIERCHROMATOGRAPHISCHE ANALYSE
DER WASSERLÖSLICHEN BRENNSCHIEFERPHENOLE**

T. Ilomets, E. Nurkse, E. Raidma, A. Munak

Z u s a m m e n f a s s u n g

In der vorliegenden Arbeit wird die qualitative und quantitative Papierchromatographie der wasserlöslichen Brennschieferphenole erforscht. An Hand der Papierchromatographie gelang es, die Mischung der Phenole in etwa zwanzig Komponenten aufzulösen; unter denselben Bedingungen ist es möglich, auch die Ölphenole in eine Reihe von Fraktionen zu zerlegen. Die quantitative papierchromatographische Analyse der wasserlöslichen Brennschieferphenole läßt sich mit erforderlicher Genauigkeit ausführen. Der relative Fehler übersteigt nicht $\pm 3,5\%$.

НЕКОТОРЫЕ МОМЕНТЫ РАЗВИТИЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ХИМИИ В ЛАТВИИ

Я. Страдынь

Институт органического синтеза АН Лат. ССР

Интенсификация сельского хозяйства путем применения новых приемов агротехники и внедрения достижений химии — одна из наиболее актуальных проблем современности, но проблема эта далеко не новая. В каком-то виде она стояла перед обществом уже испокон веков. Каждой эпохе были свойственны свои методы решения задач по получению устойчивого и высокого урожая, по повышению продуктивности скота, которые в конечном счете определялись уровнем производительных сил, познаниями и потребностями данного поколения.

Древние агротехнические приемы вырастали из эмпирического опыта земледельца. С развитием же капиталистических отношений в Европе, с увеличением численности городского населения, с освоением всех свободных земель и частичным истощением их плодородия в начале XIX века прежние решения оказались неудовлетворительными и проблема интенсификации сельского хозяйства встала впервые перед обществом во всей своей остроте, как вопрос дальнейшего развития общества. Если в 40-ые годы прошлого столетия химия не показала бы выхода из создавшегося тупика, если общественная потребность как раз в эту эпоху не привела бы к созданию искусственных удобрительных туков, то последствия для цивилизации могли бы быть пагубными. С тех пор химия все более властно вторгается и в земледелие, и в скотоводство, и поднятие сельского хозяйства, разрешение проблемы питания населения уже немыслимо сегодня без ее помощи.

Длинный и сложный путь поисков, ведущий от древней эмпирики к современной науке — таков путь развития рационального сельского хозяйства. Не претендуя ни в коей мере на полноту охвата и строго научное освещение фактов и проблем, автор настоящего доклада задался целью привлечь внимание к богатым традициям Прибалтики в области агрохимии и сельско-

хозяйственной науки. Путем показа отдельных характерных моментов прошлого и настоящего этой науки в Латвии мы пытались осветить некоторые тенденции развития агрохимии в наших краях.

Древнейшие письменные свидетельства о плодородии почв в Лифляндии, дошедшие до нас, относятся к середине XVII века. О способах, применяемых для поднятия плодородия почв и ухода за сельскохозяйственными животными в Латвии, хорошее представление дают практические энциклопедии XVII и XVIII в. Самое старое пособие такого рода под названием «Liefländische Oeconomië» было написано, по-видимому, в период с 1560 по 90 гг. рижским врачом и астрологом Захарием Стопием [1], но оно до нас не дошло. О рукописи Стопия упоминается в труде сунтажского пастора Соломона Губерта «Stratagema oeconomicum oder der Akker-Student», изданном впервые в Риге в 1645 году [2], а затем в течение столетия неоднократно переиздававшемся в 1649, 1668 и 1757 гг. Это замечательное сочинение получило широкую известность далеко за пределами Прибалтики. Между прочим, в 1760 году по предложению И. Черкасова М. В. Ломоносов перевел книгу Губерта на русский язык, озаглавив ее «Лифляндская экономия» [3]; рукопись ломоносовского перевода сохранилась в Государственной библиотеке им. Ленина.

Глава об удобрениях в книге Губерта начинается библейской цитатой: «Что из земли вышло, землею должно стать». Затем автор переходит к практическим вещам, обсуждая пользу, получаемую от применения навоза различных домашних животных, и отдавая предпочтение коровьему, так как лошадиный помет слишком богат селитрой. Губерт глубокомысленно рассуждает: «Alchymisterey oft fehlet, aber Kùhemisterey bringt gewiss Gold» — «Алхимия часто подводит, а коровий навоз наверняка делает золото». Тут же приводится запрет вывозить навоз на поля во время новолуния, отчего, якобы, получается много сорняков.

Более подробные описания типов почв и способов улучшения их плодородия содержатся в более поздних трудах — в книгах И. Германа (1662 г.) [4], в руководстве известного латвийского врача лейб-медика императрицы Анны Иоановны И. Б. Фишера (1753 г.) [5], в сочинениях просветителя А. В. Гупеля [6] и др., но все они дают скорее практические указания.

Между прочим, авторы большинства названных сочинений считают более реальным путем улучшения плодородия почв применение удобрений — навоза или пепла, а не совершенствование орудий земледельческого труда или агротехнических приемов. Гупель, в частности, написал обширную статью об использовании пепла для удобрения полей, представленную в 1783 г. в Вольное экономическое общество («О делании пашенной земли

плодородною посредством огня»). Перечисленные труды представляют значительный интерес для истории сельского хозяйства Прибалтики [7].

С точки же зрения истории агрохимии внимание привлекает труд Иогана Гейнриха Денфера «Рассуждения об истинных причинах плодородия и мнимых причинах неплодородия почв» [8], изданный в Елгаве в 1740 г.

И. Г. Денфер, по прозвищу Янсен (1700—1770), в пору молодости разорил свое состояние в алхимических экспериментах и лишь затем, став пастором в Латвийском городке Салдусе, обратился к более реальным делам, к сельскому хозяйству. В его книге не только изложен имеющийся курляндский опыт, но и высказаны оригинальные идеи о причинах плодородия почв. По мнению Денфера, причину неплодородия почв следует искать в отсутствии определенных элементов плодородия, или же в блокировании их посторонними частицами. Плодородная почва содержит селитру, жидкую серу и перегной — Salz (Salpeter), Schwefel, Moder. Эти элементы подводятся водой и теплом к семенам растений и вызывают брожение последних; брожение же постепенно увеличивает семя до размеров растения. Денфер пытался также конкретно обосновать, какие почвы нуждаются в каких элементах и как подвести их наиболее доступным путем, стремился давать рациональные объяснения. Недаром его книга переиздавалась в 1755 г. в Германии, причем издатель, профессор Д. Г. Шреберн из Галле, в своем предисловии к книге отметил более высокий уровень этого труда по сравнению с английскими и французскими руководствами того времени. Поэтому исследователям истории этой отрасли следовало бы обратить внимание на труд Денфера, проанализировать его положения и сопоставить с другими сочинениями данной тематики того времени.

Денфер-Янсен был одним из предвестников попыток научного обоснования элементов плодородия. Основоположником научной агрохимии является великий немецкий ученый Юстус Либих, выпустивший в 1840 году знаменитую книгу: «Химия в приложении к земледелию и физиологии растений» [9]. Либих показал определяющее значение солей калия, кальция и фосфора для урожайности почв, выяснил, что растения получают из почвы воду и необходимые минеральные соли, углерод же поступает из воздуха. «Недалеко время, когда каждое поле в зависимости от растений, которые мы намерены там выращивать, будут удобряться необходимыми им веществами, изготовленными на химическом заводе», предсказывал Либих. Его рекомендации были впервые осуществлены в Англии, где недостаток земли ощущался особенно остро; там в 1843 г. был выстроен первый завод фосфорного удобрения (костяной муки), а в 1846 г. вступил в строй первый суперфосфатный завод. Вслед за Либихом фран-

цузский ученый Буссенго установил пути круговорота азота в природе. Так были заложены основы научной агрохимии и возникли предпосылки производства искусственного химического удобрения.

Химическое удобрение нашло своих энтузиастов и в Прибалтике. Надо сказать, что Прибалтийские губернии в этом отношении занимали передовые позиции в царской России, на что неоднократно указывалось Д. И. Менделеевым: ведь этот край являлся своего рода «экспериментальной площадкой» российского капитализма. Прежде всего отметим уроженца Елгавы (Митава), многолетнего профессора Тартуского университета Карла Шмидта (1822—1894), который учился в Гиссене у Ю. Либиха и защитил там свою диссертацию. Шмидт был не только выдающимся исследователем в области физиологической химии, но и прекрасным химиком-аналитиком и агрохимиком. Достаточно напомнить, что именно он провел большинство анализов для замечательных исследований В. В. Докучаева по русскому чернозему, тщательно изучив присылаемые им образцы почв и вод. Шмидт изучил образцы почв и многих других районов центральной России и Прибалтики, изучил залежи фосфоритов и селитры в России, в 50-е и 60-е годы прошлого столетия активно пропагандировал необходимость применения химии в земледелии. К. Шмидт, тесно сотрудничавший с Д. И. Менделеевым в Вольном экономическом обществе, должен быть по праву назван одним из пионеров агрохимии в России. Подробная библиография его многочисленных трудов в этой области приведена в словаре Левицкого [10].

В 1892 году Гефлингером на окраине Риги — в Яунмилгрависе — был открыт первый в царской России крупный суперфосфатный завод, работавший на привозном фосфорите и пирите. Большую помощь и покровительство новому заводу оказал Д. И. Менделеев, в архиве которого сохранилась переписка с организатором завода по поводу введения покровительственного тарифа для поддержания конкурентоспособности завода [11].

Организация суперфосфатного завода в Риге сыграла большую роль в деле снабжения царской России искусственными удобрительными туками; она же повлияла и на развитие научных исследований в этой области. Завод был тесно связан с учеными Рижского политехнического института, где в те годы стал читаться первый в России учебный курс по технологии минеральных удобрений. Не случайно из этой среды вышли два исследователя минеральных удобрений с мировым именем. Студентом Рижского политехникума в 1887—1892 гг. был польский ученый Игнац Мосьцицкий (1867—1946), автор оригинальных способов фиксации атмосферного азота и создатель азотнотуковой промышленности в Польше (между прочим, он стал также государственным президентом Польши) [12]. Воспитанником

РПИ был также будущий академик и вице-президент АН СССР Эргард Викторович Брицке (1877—1953) [13], который еще в бытность свою адъюнкт-профессором Рижского политехнического института (1906—1918 гг.) занимался технологией минеральных удобрений и написал известный учебник «Производство суперфосфата» (Рига, 1910 г.) [14]. Оказавшийся в 1918 г. в Москве вместе с эвакуированным рижским институтом, Э. Брицке после неудачных переговоров о возвращении в Ригу на должность профессора Латвийского университета остался в Москве на постоянной работе и стал наряду с Д. Н. Прянишниковым одним из наиболее активных проводников идеи химизации сельского хозяйства Советской России. Э. В. Брицке организовал Научный институт по удобрениям ВСНХ, создал ряд оригинальных методов переработки минерального сырья (фосфатов), занимался комплексной разработкой проблемы подъема производительных сил и химизации народного хозяйства СССР в 20-е и 30-е годы. За выдающиеся работы в этой области Э. В. Брицке был удостоен в 1929 г. Ленинской премии. Его учеником, в частности, является академик С. И. Вольфович.

Интересно отметить, что и непосредственный учитель Э. В. Брицке по Рижскому политехническому институту профессор Максимилиан Глазенапп (1845—1923), видный исследователь в области технологии силикатов и пионер выращивания сахарной свеклы в Латвии, был одновременно страстным пропагандистом искусственного удобрения в царской России. В 1906 г. во время созыва I Государственной Думы, Глазенапп выступил с брошюрой [15], в которой изложил свои взгляды на основную, по его мнению, причину «мнимого малоземелия» в России: это — полное истощение крестьянской земли вследствие ее дурной обработки и недостатка или полного отсутствия удобрения. Автор брошюры возражал против проектов социальной аграрной реформы, ликвидации крупных землевладений. С социальными выводами Глазенаппа никак нельзя согласиться, но его указания на огромные залежи в России сырья для выработки искусственных туков, на способы его добывания и переработки, на пути создания отечественной туковой промышленности заслуживают внимания. Правда, особого резонанса они не имели, так как Дума вскоре была распущена, а появление брошюры Глазенаппа задержалось до 1907 г. Тем не менее, выступление Глазенаппа является для нас свидетельством постановки задач по химизации сельского хозяйства, осуществленной в другую историческую эпоху при соответствующих социально-экономических предпосылках.

Успешное применение минерального удобрения требует точного знания минерального состава почв. Уже в 80-ые годы прошлого столетия профессор Рижского политехникума Г. Томс (1843—1902), воспитанник Тартуского университета, системати-

чески стал определять содержание фосфора в почвах Лифляндии и Курляндии [16, 17]. Анализы почв были более широко развиты, начиная с 20-ых годов настоящего столетия латвийскими почвоведом и агрохимиками — преподавателями Сельскохозяйственного факультета Латвийского университета Я. Витинем, К. Бамбергом, П. Кулитаном, К. Круминем. Ими были составлены картограммы почв Латвии, изучена кислотность (рН) почвы в различных районах, установлен недостаток извести, фосфора, азота в отдельных почвах. В трудах названных ученых, особенно нынешнего академика АН Латв. ССР К. Бамберга, была научно обоснована потребность почвы Латвии в местных и минеральных удобрениях, раскрыты наиболее рациональные способы применения, изучен химический состав злаков в зависимости от состава почвы, вскормившей их [18—20]. Одновременно научные интересы латвийских агрохимиков обратились к проблеме микроэлементов.

Если XIX век и начало XX века можно назвать эпохой макроудобрений, то середина XX столетия все более начинает походить также на эпоху микроудобрений. Агрохимики интересуются уже не только макроэлементами (азот, фосфор, сера, кальций, калий), которые по-прежнему являются основными носителями плодородия почвы, но обращаются и к элементам, которые до последнего времени находились вне поля зрения. Это такие элементы, как бор, медь, цинк, кобальт, молибден, марганец и др., содержание которых в почвах и растениях в сотни и тысячи раз меньше содержания макроэлементов, но которые тем не менее играют существенную роль в процессах жизнедеятельности. Микроэлементы являются активаторами ферментов и, следовательно, их отсутствие нарушает процессы обмена в организмах; тем самым снижается урожай растений и продуктивность животных, а в худших случаях наступает заболевание и гибель организма [21—22].

Основоположником учения о микроэлементах в СССР является наш великий геохимик акад. В. И. Вернадский, создатель бисгеохимии. Учение о биогеохимических провинциях, т. е. об обширных географических районах с различными распределениями микроэлементов, было разработано другим видным советским ученым акад. А. П. Виноградовым. Влияние геохимической среды на живые организмы, общие закономерности их концентрации и обмена в организмах, потребность организма в микроэлементах изучаются представителем школы Вернадского-Виноградова В. В. Ковальским.

Но проблема микроэлементов была поставлена не только развитием теоретической науки — биогеохимии, она выросла и из запросов практического сельского хозяйства и животноводства. В 30-ые годы в городе Тържке Калининской области старшим научным сотрудником Всесоюзного научно-исследователь-

ского института льна работал молодой тогда ученый Я. В. Пейве (сын переселенца-крестьянина из Валгаского уезда) [23], который занялся здесь изучением действия борных и медесодержащих микроудобрений на урожай и качество льна [24]. В 1944 г. Я. В. Пейве переехал на работу в Латвию, где вскоре возглавил работу по систематическому изучению почв республики в отношении содержания в них микроэлементов — меди, кобальта, цинка, молибдена, бора и др. Для быстрого осуществления серийных анализов Я. В. Пейве были разработаны упрощенные методы определения и налажен выпуск соответствующей аппаратуры [25, 26]. Анализы показали, что почвам Латвии недостает микроэлементов, особенно меди, бора, молибдена, цинка. При этом в разнообразных почвах содержание микроэлементов сильно колеблется, а в некоторых почвах они содержатся в малодоступном для растений виде [27]. Профессор К. К. Бамберг, тоже обратившийся к микроэлементам, определил их содержание в растениях (сахарной свекле, зернобобовых, кукурузе и др. кормах) при различных условиях их выращивания, разработал методику применения микроэлементов в целях повышения урожая и качества растений.

Вывод о необходимости микроудобрений для повышения урожайности был обоснован многочисленными опытами в различных районах республики, где от применения микроудобрений получено увеличение урожая на 15—25% и улучшен качественный состав растений (содержание белков, сахаров, витаминов, минеральных веществ) [28]. Однако, эффект дает только дифференциальное применение микроудобрений, следовательно, встает проблема уточнения необходимого количества данного микроэлемента в конкретной почве. Этому способствовали и картографирование республики, и пропаганда микроудобрений среди работников сельского хозяйства, в результате чего использование микроудобрений в республике резко возросло: если в 1960 г. они использовались на общей площади 60 000 га, то в последующие годы (1961 г., 1962 г., 1963 г.) — соответственно на 165, 180, 190 тысячах га.

Микроэлементы привлекли внимание и животноводов республики, в частности, академика АН Латв. ССР Я. М. Берзиня [29]. В приморских районах Латвии, а также в местностях с песчаной, торфяной или подзолистой почвами часто отмечались заболевания скота сухоткой. Оказалось, что почвы в этих местах характеризуются отсутствием кобальта, чем вызывается недостаток кобальта и в кормах. Кобальт же входит в состав витамина В₁₂, следовательно, сухотка — это акогоальтоз, авитаминоз В₁₂. Значение кобальта для подкормки овец было доказано В. Ковальским; Я. М. Берзинь также показал это в условиях Латвии на овцах, телятах, коровах, уточнил необходимые дозы кормовых добавок кобальта и организовал производство кобальтовых таб-

леток [30]. Таблетки, выпускаемые Экспериментальным витаминным заводом АН Латв. ССР, устраняют болезнь за 30—45 дней, что позволило вскоре полностью ликвидировать заболевание скота сухоткой в республике. Мало того, был установлен также эффект микроэлементов кобальта, марганца, цинка, меди на прирост веса домашних животных и птиц [31].

Кроме этих важных для сельскохозяйственной практики результатов микроэлементы привлекли внимание и в теоретическом аспекте. В частности, школа акад. Я. В. Пейве в последнее время обратилась к выявлению взаимосвязи микроэлементов и ферментов, к выяснению характера образовавшихся комплексов и т. д. Эти проблемы, относящиеся уже к биохимии, намечены в последних работах Я. В. Пейве «Микроэлементы и ферменты» [22] и «Биохимия почв и микроэлементы» [21].

Таким образом, новое направление в изучении микроэлементов успело за 10—15 лет стать традиционным для Советской Латвии. О высокой оценке этих работ говорит присужденная латвийским академиком Я. В. Пейве и Я. М. Берзиню (вместе с В. В. Ковальским) Ленинская премия за 1964 г. Еще в 1955 г. по инициативе члена-корреспондента АН СССР Я. В. Пейве в Риге состоялось первое всесоюзное совещание по микроэлементам [32]. Координация всех исследовательских работ в СССР в этой области была тогда возложена на Академию наук Латвийской ССР. В 1961 г. координационная комиссия была преобразована в Всесоюзный Ученый совет по проблеме: «Биологическая роль микроэлементов в жизни растений, животных и человека», который работает при Академии наук Латв. ССР и регулярно созывает конференции по этим вопросам [33, 34]. Изучение микроэлементов вышло также за пределы Союза ССР; например, лаборатория Я. Пейве провела соответствующие анализы почв африканской республики Мали.

Другим направлением в работах, связанных с химизацией сельского хозяйства, является создание сельскохозяйственных препаратов путем органического синтеза: новых родентицидов, гербицидов, дефолиантов, дессикантов, стимуляторов роста и т. д. Это направление также успешно развивается в Латвийской ССР на протяжении последних 10 лет в Институте органического синтеза АН Латв. ССР под руководством академика АН Латв. ССР С. А. Гиллера.

Отдельные моменты создания химикатов для сельского хозяйства привлекли С. А. Гиллера уже в самом начале его научной деятельности в области органического синтеза. Держа в руках химические вещества, которые легко могут быть превращены в ценные препараты для сельского хозяйства, ученый не мог пройти мимо этой возможности, хотя, быть может, это и не всегда входило в его первоначальные планы. Именно так из малеинового ангидрида был получен путем синтеза гербицид МГ Т

[35], из малеинового ангидрида и фурфурола создан дефолиант эндоталь [36]. Было организовано испытание новых препаратов в лабораторных условиях и, наконец, организовано массовое производство нового средства. В результате труда химиков наше сельское хозяйство получило новые средства защиты растений и препараты для повышения продуктивности животноводства.

Гидразид малеиновой кислоты оказался гербицидом, причем он задерживает также прорастание клубней при их длительном хранении, если перед уборкой урожая растения опылить препаратом. Под влиянием препарата эндоталья происходит осыпание листьев хлопка, что открывает широкие возможности для механизации уборки хлопка. Предложения латвийских ученых по созданию этого препарата реализованы в Узбекистане, где недавно построен большой цех производства эндоталья (в Фергане).

В 1964 г. под руководством С. А. Гиллера путем сложных превращений фурфурола синтезирован высокоэффективный гербицид — феназон, который успешно прошел испытания в Межотненской селекционной станции для химической прополки сахарной свеклы. Следует отметить, что препарат был создан работниками института вне всяких плановых заданий на общественных началах, при активном участии энтузиастов — комсомольцев института; поэтому он был назван в республике «комсомольским гербицидом».

Некоторые из многочисленных соединений нитрофуранового ряда, синтезированные академиком С. А. Гиллером и его сотр., в частности фуразолидон [37], нашли тоже применение в животноводстве и ветеринарной практике, в качестве средств дезинфекции, профилактики и лечения инфекционных заболеваний (тифа, паратифа и др.) у молодняка и птиц, а также в качестве биостимуляторов. Министерство сельского хозяйства СССР установило объем потребности фуразолидона для страны в размере 100 т ежегодно.

Создание высокоэффективных средств уничтожения вредных грызунов, крыс и сусликов, поедающих огромное количество сельскохозяйственной продукции, связано с трудом академика АН Латв. ССР Г Ванага и его учеников. Г Ванаг [38] в течение ряда десятилетий занимался химией индандиона-1,3 и установил ряд теоретических закономерностей в этой области. Впоследствии эти, казалось бы далекие от практической жизни соединения, неожиданно обрели новое значение — они оказались высококачественными антикоагулянтами крови и весьма хорошими средствами дератизации. Имевшийся опыт по синтезу индандионсв позволил быстро разработать технологию производства активного родентицида—ратиндана и наладить в Риге выпуск этого важнейшего препарата, при помощи которого проведена массовая дератизация степных районов Союза ССР

Напомним яркое выступление академика К. Скрябина

бывшего воспитанника Гартуского ветеринарного института по борьбе с гельминтами на мартовском Пленуме ЦК КПСС (1962 г.). «Советский строй ликвидировал паразитизм социальный, советская наука обязана истребить паразитизм биологический», так закончил свою речь старейший советский ученый. Он отметил, что в стране выпускаются совершенно в недостаточном объеме эффективные средства борьбы с гельминтами, наносящими большой ущерб животноводству. В частности, ценное антигельминтное средство пиперазин производится лишь фармацевтической промышленностью в незначительном количестве и до ферм не доходит. На призыв акад. Скрыбина откликнулись ученые, сразу же поставившие в Институте органического синтеза АН Латв. ССР под руководством С. А. Гиллера работы по созданию метода каталитического производства пиперазина. Уже первые опыты показали, что контактный метод даже при сравнительно невысоких выходах конечного продукта обеспечивает более высокую рентабельность по сравнению с имеющимся методом термического разложения солей. По предложению С. А. Гиллера при Управлении силикатно-керамической промышленности Совнархоза Латв. ССР было организовано специальное конструкторское бюро по созданию промышленно приемлемого способа производства пиперазина, которому удалось решить задачу в короткие сроки: разработана технология процесса и получены необходимые данные на проектное задание для промышленной установки.

Успешная работа латвийских химиков сделала реальным предложение об организации в Латв. ССР специального завода средств химизации сельского хозяйства, в котором производились бы как препараты для защиты растений, так и для животноводства.

Результатом широкого применения достижений химии является то, что продукция сельского хозяйства и животноводства уже сегодня включает в себя значительную долю труда химика по созданию новых удобрений, инсектицидов, гербицидов, биостимуляторов. А задача создания незаменимых аминокислот для животноводства, например, лизина, в которую, в частности, включились коллективы Института микробиологии им. А. Кирхенштейна и Института органического синтеза АН Латв. ССР является уже подступом к созданию искусственных кормов вообще. Наша пища постепенно становится уже не той, которую ели наши предки, а это вызывает новые проблемы, новые опасения, связанные с приспособлением нашего организма к изменившимся условиям существования. Пока еще не совсем ясно, какие последствия будет иметь вторжение органического синтеза в сельское хозяйство; тут могут вступить в игру совершенно неожиданные факторы и их компенсация потребует новых совместных поисков физиологов, химиков, агрономов и других ученых.

Наиболее актуальной практической задачей на современном этапе является полное использование уже имеющегося научного задела, доведение лабораторных открытий до полей, а также создание новых средств. Далее на повестке дня стоит целенаправленная регуляция биохимических процессов в организмах растений и животных при помощи ферментов или искусственно создаваемых органических соединений. Опыт истории и имеющийся задел позволяют думать, что эти направления найдут развитие и в трудах Прибалтийских ученых.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рабинович И. М., Рижский врач-астролог Захарий Стопий из Вроцлава. В сб. Из истории медицины, т. V, 147, Рига, 1963.
2. Gubert, S., *Stratagema oeconomicum oder Akker.*-Student, Riga, 1645; II изд. 1649; III изд. 1668; IV изд. 1757.
3. Берков П. Н., Ломоносов и «Лифляндская экономия». — Ломоносов, Сборник статей и материалов, II, М.—Л., стр. 274, 1946.
4. Негманн, J., *Liefländischer Landmann*, Riga, 1662; II изд. 1695. (польское издание, 1674).
5. Fischer, J. B., *Liefländisches Landwirtschaftsbuch, auf die Erdgegend von Lief-, Esth- und Curland eingerichtet*, Halle, 1753; II изд. Riga, 1772; русский перевод В. Левшина, 1772 г.
6. Нурел, А. W., *Topographische Nachrichten von Lief- und Estland*, I—III. Riga, 1774, 1777, 1782.
7. Leinasare, I., *Zemkopība un zemkopības darba rīki Latvijā kļaušu saimniecības sairuma laikā*, Rīgā, 1962.
8. Denfer, J. H. v. (Jansen), *Vernunft- und Erfahrungsmässiger Discours, darin überhaupt die wahren Ursachen der Fruchtbarkeit. wie auch Scheinursachen der Unfruchtbarkeit der Erden abgehandelt sind, umb die gute Sache des göttlichen Seegens wieder die einfältigen Ankläger derselben zu vertheidigen*, Mitau, 1740, II изд., Halle, 1755.
9. Liebig, J., *Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie*, Braunschweig, 1840.
10. Левицкий Г. В., Биографический словарь профессоров и преподавателей Императорского Юрьевского (бывш. Дерптского) университета за 100 лет его существования (1802—1902), Том I, 246, Юрьев, 1903.
11. Макареня, А. А., Научные контакты Д. И. Менделеева с учеными Прибалтики. В сб. Из истории техники Латвийской ССР, т. V, 213, Рига, 1964.
12. Lampe, W., *Zarys historii chemii w Polsce*, Krakow, 1948.
13. Материалы и библиографии ученых СССР, Э. В. Брицке, М., 1957.
14. Брицке Э. В., Производство суперфосфата, Рига, 1910.
15. Глазенапп М. О., необходимости распространения в России искусственных удобрительных туков, Рига, 1907.
16. Thomas, G., *Die landwirtschaftlich-chemische Versuchs- und Samen-Controll-Station and Polytechnicum zu Riga*, I—X, Riga 1875—1901.
17. Thomas, G., *Zur Wertschätzung der Ackererden auf naturwissenschaftlich-statistischer Grundlage*, I—III, Dorpat-Riga, 1888, 1892, 1900.
18. Академик К. К. Бамберг. Библиография, Рига, 1964.
19. Vamberts, K., *Augsnes reakcija un kalķošana*. Riga, 1954; Riga, 1959.
20. Vamberts, K., *Organiskie mēslošanas līdzekļi*, Riga, 1956., Riga, 1961.
21. Пейве Я. В., Биохимия почв, М., 1961.

22. Пейве Я. В., Микроэлементы и ферменты, Рига, 1960.
23. Материалы к библиографии ученых СССР. Я. В. Пейве, М., 1954.
24. Пейве Я. В., Роль бора в симбиотрофизме льна и практические вопросы применения борных удобрений. Химизация социалистического земледелия, № 4, 55—66, 1938.
25. Пейве Я. В., Комплексный прибор для исследования почв в условиях колхозных лабораторий, Рига, 1953.
26. Пейве Я. В., Передвижная лаборатория для исследования почв, Рига, 1954.
27. Пейве Я. В., Микроэлементы в сельском хозяйстве нечерноземной полосы СССР, М., 1954.
28. Пейве Я. В., Руководство по применению микроудобрений, М., 1963.
29. Академик Я. М. Берзинь. Биобиблиография, Рига, 1963.
30. Берзинь Я. М., Значение солей кобальта и меди в кормлении сельскохозяйственных животных, Рига, 1952.
31. Берзинь Я. М., Микроэлементы в животноводстве, Рига, 1961.
32. Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине. Труды I Всесоюзного совещания по микроэлементам, Рига, 1956.
33. Применение микроэлементов в сельском хозяйстве и медицине. Труды Всесоюзного совещания по микроэлементам, Рига, 1959.
34. Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине. Материалы IV Всесоюзного совещания по вопросам применения микроэлементов, Киев, 1963.
35. Препарат МГ-Т. В сб.: Наука-производству, 91. Рига, 1956.
36. Препарат эндоталь. В сб.: Медицинская наука — практике, 78. Рига, 1957.
37. Фуразолидон. Сб. статей, Рига, 1962.
38. Академик Г. Я. Ванэг. Библиография, Рига, 1961.

Поступило 03 II 1965.

MÕNINGAID JOONI AGROKEEMIA ARENGUST LÄTIS

J. Strādinš

Resümee

Artiklis antakse ülevaade agrokeemia arengust Lätis alates XVII sajandist kuni viimase ajani. Suurt tähelepanu pööratakse läti keemikute sellealastele saavutustele viimastel aastatel.

SOME ASPECTS OF THE DEVELOPMENT OF AGRICULTURAL CHEMISTRY IN LATVIA

J. Strādinš

Summary

The development of agricultural chemistry in Latvia from the 17th century up to our days is reviewed. Considerable attention is paid to the achievements of Latvian chemists in recent years.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В ТАРТУСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ В КОНЦЕ ПРОШЛОГО СТОЛЕТИЯ

У. Пальм

Кафедра неорганической химии

Химическая лаборатория Тартуского (бывшего Дерптского или Юрьевского) университета имеет долгую историю, наполненную замечательными научными достижениями, обогатившими самые разные отрасли химической науки. В научной литературе по истории науки только в работе Н. Я. Ряго [1] изложены подробнее в хронологической последовательности наиболее важные этапы развития химического отделения Тартуского университета¹ Однако, мы должны признать, что в рамках лишь одной статьи трудно проследить рост химической мысли в старом Тартуском университете во всей ее многогранности. В данной статье делается попытка проанализировать несколько подробнее достижения тартуской физико-химической школы, возникшей в последней четверти прошлого века.

Кафедра химии в Тартуском университете фактически начала свою деятельность как «кафедра теоретической и опытной (или прикладной) химии» весной 1803 года, когда в должность профессор вступил А. Шерер (Alexander Nicolaus Scherer, 1771—1824), избранный позднее академиком Петербургской Академии наук [2]. Исходя из уровня научной и педагогической деятельности, а также из некоторых других моментов, в истории химического отделения Тартуского университета можно наметить четыре более-менее самостоятельных периода:

- 1) с 1802 г до 50—60-х годов,
- 2) вторая половина прошлого и начало этого столетия,
- 3) годы буржуазного университета,
- 4) послевоенный советский период.

В первые десятилетия своего существования кафедра знала многих профессоров, большинство из которых были питомцами

¹ Известно, что в последние годы своей жизни (1892—1894) проф. К. Шмидт написал историю химической кафедры Тартуского университета, но, к сожалению, оконченная рукопись бесследно исчезла [5].

Иенского университета в Германии [3]. Наиболее длительный период, с 1828 по 1851 г., кафедре занимал Ф Гэбель (Carl Christoph Traugott Friedemann Goebel, 1794—1851), учитель К. Клауса и создатель первого в России фармацевтического института.

В течение первого периода на кафедре главное внимание было уделено подготовке молодых кадров медиков и фармацевтов². Был выполнен целый ряд практически важных исследований, например, разработан метод получения нитрохлопчатки [4], но все-таки крупные научные проблемы тогда еще тартускими химиками не ставились. Можно даже сказать, что не сформировалось единое направление в научных исследованиях. Однако, этот период завершился основанием самостоятельной кафедры химии в 1850 г., что послужило значительным стимулом к научной работе. За этот период была создана относительно богато оборудованная лаборатория, отзыв о которой мы можем найти в письме Гэбеля своей жене в 1828 г. «... где в Германии правительство дает своим химикам такую сумму для покупки приборов Кабинет оборудован гораздо лучше, чем любая лаборатория в Германии». [5].

Нельзя также недооценивать значения научных связей с другими русскими и западноевропейскими вузами, заключенных тартускими химиками в первые десятилетия существования кафедры. Тесными были контакты с Петербургом, Харьковом, Иеной, Стокгольмом и др. [1].

Вторая половина столетия была периодом процветания научной и педагогической деятельности кафедры химии Тартуского университета. С 1852 по 1892 г. кафедрой возглавлял академик Петербургской АН, выдающийся исследователь в области аналитической и физиологической химии, проф. К. Шмидт (Carl Schmidt, 1822—1894). Его сменил проф. Г. Тамман (Gustav Heinrich Johann Apollon Tammann, 1861—1938), занимавший кафедру до своего ухода в Геттинген в 1903 г. Затем, с 1904 по 1908 г., проф. в должности зав. каф. был Л. В. Писсаржевский, а с 1908 по 1918 г. проф. А. Д. Богоявленский.

Возникновение физико-химического направления в научных исследованиях в Тарту

В учебных программах, выработанных в Тарту в связи с созданием специальности химика, большое внимание уделялось математике и физике, что делало возможным преподавание химии на уровне точных наук. По Г. Тамману «... образование, даваемое студентам здешнего (т. е. Тартуского — У П.) универси-

² Тартуский университет начал выдавать диплом химика после образования физико-математического факультета в 1850 г. [2].

тета, химико-физическое, не естественное, как в других наших университетах, и не чисто химическое, даваемое заграничными университетами» [2]. Относительно новое направление привлекло множество студентов и количество изучающих химию увеличилось с 6 в 1851 г. до 96 в 1891 г. В эти годы в Тарту получили образование известные химики В. Оствальд (профессор в Лейпциге), И. Натансон (профессор в Варшаве), Г. Бунге (профессор в Базеле), Г. Тамман (профессор в Тарту и Геттингене). Тартуский университет подготовлял кадры химиков и для других отечественных научных учреждений, например, питомцами здешней химической лаборатории были рижские профессора В. Книрием, Г. Томс, Г. Трей [6, 7], известные украинские ученые П. Д. Хрущев и В. А. Избеков [8, 9] и др.

Физико-химическое направление обучения наложило свой отпечаток и на характер научных исследований. Хотя К. Шмидт сам, родоначальник плеяды выдающихся тартуских химиков, увлекался в 60—80 годах преимущественно аналитическими проблемами, но в то же время своим ассистентам он предоставил полную свободу в их научной деятельности.

Одним из первых учеников Шмидта, интересующихся актуальными в 60—70-е гг. вопросами физической химии, в частности, проблемами химического равновесия, был доцент И. И. Лемберг (впоследствии профессор минералогии). Под его непосредственным влиянием были начаты первые научные работы В. Оствальда (Wilhelm Friedrich Ostwald, 1853—1932), посвященные изучению закона действующих масс. Проблемам химического сродства Оствальд посвятил свою кандидатскую работу [10], следовали более глубокие исследования в виде магистерской и докторской диссертаций [11]. В этих и следующих работах тартуского периода Оствальд определил относительные сродства (силы) большого числа кислот и открыл так называемый «солевой эффект». Полученные Оствальдом результаты были ценным дополнением к известным работам Ю. Томсена [12] и получили вскоре одобряющее признание, а по важности они сравнивались даже с трудами Гульдберга и Вааге [13]. Лотар Майер обратил в монографии «Die modernen Theorien der Chemie» много внимания названным трудам Оствальда, ставя их на одинаковый уровень с достижениями Ю. Томсена, Гульдберга, Вааге и др. [14].

Возможно, что значение первых работ Оствальда в вышеуказанных трудах несколько переоценивалось, но несомненным остается факт, что с 70-ых годов, физико-химические исследования ставились в Тартуской химической лаборатории дальновидно и касались наиболее актуальных вопросов формировавшейся физической химии.



Профессор Г. Тамман
(1861—1938)

Деятельность проф. Г Таммана и его учеников

После ухода В. Оствальда в конце 1881 г. в Рижский политехнический институт внимание молодых тартуских химиков во главе с Густавом Тамманом обратилось к области свойств разбавленных растворов. С этого времени с именем Г Таммана связаны почти все наиболее важные достижения тартуской школы физико-химиков. Г Тамман, позднейший основатель и директор всемирно известного металлографического института в Геттингене, был, наряду с В. Оствальдом, самым выдающимся и успешным учеником проф. К. Шмидта. Тамман посвятил всю свою научную деятельность изучению равновесия и кинетики в гетерогенных превращениях, где он проявил себя ученым мирового масштаба.

Отметим попутно, что наряду с основным направлением, Тамман время от времени интересовался и проблемами физиологической химии. В самом начале своей научной деятельности он занимался определением фтора и серы в организмах [15], затем изучал применимость уравнения Аррениуса в ферментативных реакциях и выдвинул для объяснения деятельности почек и других органических мембран осмотический механизм [16]. Кроме того, он интересовался некоторыми другими проблемами физиологической химии. Любопытен факт, что Тамман неоднократно выступал с докладами и активно участвовал в обсуждении проблем физиологии на заседаниях Общества естествоиспытателей природы при Тартуском университете, членом которого он состоял с 1890 по 1914 г. [17]. 30. I. 1903 г Тамман был единогласно избран почетным членом Общества [18].

В 80-х годах главным направлением в физической химии стало изучение свойств разбавленных растворов электролитов, а также неэлектролитов. В эти годы в химической лаборатории Тартуского университета, преимущественно Тамманом, были проведены измерения упругости пара над растворами и кристаллогидратами. Уже в 1885 г. Тамман пришел к выводу, что молекулярное понижение упругости пара растворов сходных солей при постоянной температуре одинаковое [19]. Этот вывод приобретает особое значение, если вспомнить, что он был сделан до появления основных работ ван't Гоффа по осмосу [20].

К названному периоду относится серия работ Таммана по осмосу и свойствам полупроницаемых мембран. На основании проведенных исследований Тамман пришел к заключению, что проницаемость мембраны для данного вещества определяется, преимущественно, растворимостью этого вещества в мембране [21]. Этот вывод противоречил распространенному в то время мнению, по которому полупроницаемые мембраны рассматривались в качестве атомных сит [22]. Работы Таммана по мембранам получили вскоре признание со стороны многих химиков, и

уже в Тарту его считали признанным специалистом в этой области. Для подтверждения последнего вывода приведем несколько строчек из письма Аррениуса, написанного 28. окт. 1890 Тамману в Тарту: «Что касается проницаемости, т. е. полупроницаемых мембран, то я хочу спросить у тебя кое-что, как у специалиста в этой области» [23].

В 90-х годах физико-химические исследования достигли в Тартуской химической лаборатории по разносторонности тематики и глубине разработки проблем такого уровня, что одному человеку было не под силу продолжать плодотворное исследование столь разных вопросов. В эти годы исследованиями проф. Г. Таммана увлекается все большее число студентов, приехавших учиться в Тарту из разных областей России. Гиршберг, Зеперник и Рогойски исследовали под его руководством объемные эффекты при образовании растворов; на основе данных Буксэвдена Тамманом была составлена первая диаграмма состояния [24], а работы одного из наиболее способных учеников Таммана — А. Д. Богдавленского — дали много ценного материала для создания теоретических обобщений о природе взаимодействия между растворителем и растворенными веществами [25]. Из его учеников того периода нужно еще отметить Г. Ландезена и Р. Холлмана, плодотворных исследователей в области химической термодинамики.

Только благодаря существованию небольшого, но трудолюбивого научного коллектива оказалось возможным начать, наряду с продолжением работ по вышеуказанным направлениям, интенсивное исследование фазовых превращений и фазового равновесия. А. Д. Богдавленский продолжал изучение влияния давления на кинетику процессов, протекающих в растворах, и на электропроводность растворов электролитов. Г. Ландезен положил в конце 90-х годов начало известным по точности исследованиям теплового расширения воды и водных растворов. Проф. Тамман совместно с учениками Р. Холлманом, Н. Веригиным, И. Левкоевым, И. Фридлэндером и др. полностью посвятил себя проблемам гетерогенного равновесия, успешное изучение которых принесло химической лаборатории Тартуского университета немало славы.

Основные результаты по кинетике и равновесию фазовых превращений были опубликованы в виде серии «Границы твердого состояния» I—V [26, 27], а позднее — в монографии «Кристаллизация и плавление», написанной Тамманом в Тарту [28], а также в других трудах. В трудах тартуских химиков того периода была тщательно разработана кинетическая сторона фазовых превращений и создана оригинальная теория кристаллизации. Широкую научную известность получили труды, посвященные выяснению полной диаграммы состояния воды и приводившие к открытию полиморфных модификаций льда II и III в

конце 1899 г. Эти работы проф. Г Тамман проводил совместно со своим ассистентом Г Рюллем на уникальной установке высоких давлений. Основные результаты работы были впервые опубликованы в «Протоколах общества естествоиспытателей при Юрьевском университете» [29], а позже в «Annalen der Physik» [27]. Эти и другие проблемы нашли углубленное обсуждение на заседаниях Тартуского общества естествоиспытателей.

Приходится подчеркнуть еще одно очень важное направление, дальнейшему развитию которого в Геттингене были заложены основы трудами тартуского периода. Речь идет о физико-химическом анализе. Благодаря обширному материалу, собранному Тамманом и его учениками в Тарту по фазовым превращениям, уже через несколько месяцев после ухода Таммана в Геттинген, оказалось возможным опубликование статьи «Об определении состава химических соединений без помощи анализа», где были изложены основы физико-химического метода анализа [31]. Тем самым, мы можем считать его наряду с Н. Н. Курнаковым, Ле Шателье и др. одним из основателей этого важного метода исследования [32].

Столь обширная научная деятельность, развиваемая в Тарту в конце столетия под руководством проф. Таммана, вызвала интерес у других ведущих химиков того времени. Тесными были научные контакты тартуских химиков с Аррениусом, Нернстом, Оствальдом, Роозебомом и др. Особенно тесным было сотрудничество с Петербургскими химиками во главе с Д. И. Менделеевым. Уже в 1891 г Тамман стал членом Русского физико-химического общества и с того времени постоянно интересовался работой общества. На Заседании Русского физико-химического общества и секции физики и химии XI съезда русских естествоиспытателей и врачей 27 дек. 1901 г. [30] Тамман выступил с большим докладом «Об отношениях между кристаллическим и жидким состоянием», обобщающим результаты научных исследований тартуских химиков за период с 1896 по 1902 г. Заслушав доклад, Д. И. Менделеев выразил мнение о том, что «исследования Г Таммана будут иметь для науки не меньшее, если не большее значение, чем имели в свое время работы над взаимными переходами газообразного и жидкого состояний и обобщение их в теории Ван дер Ваальса» [30]. Это было не единственное высказывание Д. И. Менделеева о трудах Таммана. В более ранние годы он многократно одобряюще отзывался о трудах Таммана и других тартуских химиков.

Все растущий размах научной и педагогической деятельности ставил весьма резкие требования относительно улучшения материального положения лаборатории. В распоряжении кафедры химии в конце столетия было лишь несколько комнат в главном здании университета, что в действительности не удовлетворяло даже требованиям научной работы. Кроме того, оборудование,

бывшее во время Гэбеля отличным, к концу столетия оказалось совершенно недостаточным. Все это создало к началу нашего столетия в Тарту весьма трудное положение, выход из которого проф. Г Тамман увидел в уходе в 1903 г. в Геттингенский институт неорганической химии. В химической лаборатории Тартуского университета продолжались исследования, начатые во время проф. Г Таммана. Плодотворно работали проф. А. Д. Богоявленский по исследованию поведения двухкомпонентных систем и Р Холлман по изучению свойств равновесных конденсированных систем. Р Холлманом были опубликованы важные монографии: «К термодинамике насыщенных растворов» (1917) и «Об образовании и расщеплении смешанных кристаллогидратов изоморфных веществ с точки зрения правила фаз Gibbs'a» (1907). Из них особенно первая имела большое значение и нашла в кругах специалистов широкое распространение [33].

В последующие годы интенсивность научных исследований на кафедре химии Тартуского университета падала. Были выполнены некоторые весьма важные работы (Г Ландезен, А. Д. Богоявленский, Л. В. Писсаржевский, Р Холлман), но они не достигли прежнего размаха. К первой мировой войне сильная школа Тартуских физико-химиков, по существу, распалась, и тем самым начался следующий период в жизни химического отделения университета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ряго Н. Я., Труды ин-та истории естествознания и техники, **12**, 105, 1956.
2. Тамман Г., Очерк развития химической лаборатории Дерптско-Юрьевского университета. В кн.: Ломоносовский сборник, М., 1901.
3. 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.
4. Goebel, Fr., Die explodierende Baumwolle, Dorpat, 1846.
5. Laur, A., Keemia teated, **1**, **1**, 1932/33.
6. Walden, P., Wilhelm Ostwald, Leipzig, 1904.
7. Страдинь Я., LVU zmatn. raksti, kim fak., **6**, 307, 1958.
8. Турченко Я. И., Основные пути развития общей, неорганической и физической химии на Украине, Киев, 1957.
9. Album Academicum der Kaiserlichen Universität. Dorpat. Bearbeitet von A. Hasselblatt und G. Otto, Dorpat, 1889.
10. Ostwald, W., Journ. prakt. Chem., **12**, 264, (1875).
11. Ostwald, W., Journ. prakt. Chem., **18**, 328, (1878).
12. Donnan, F. G., Journ. Chem. Soc., **93**, 316, (1933).
13. Pattison Cuir, M. M., Philosoph. Mag., (5), **8**, 181, (1879).
14. Meyer, L., Die modernen Theorien der Chemie, 1884.
15. Tamman, G., Z. analyt. Chem., **24**, 328, (1885); Z., physiol. Chem., **9**, 416, (1885).
16. Tamman, G., Z. physik. Chem., **20**, 180, (1890).
17. Протоколы общества естествоиспытателей природы при Юрьевском университете, **10**, 1895.

18. Протоколы общества естествоиспытателей природы при Юрьевском университете, 14, 1904.
19. Tammann, G., Mem. de l'Academie de St. Petersburg, 35, № 9, (1887).
20. Biltz, W., Z. anorg. und allgem. Chem., 198, 1, (1931).
21. Tammann, G., Wied. Ann., 34, (1888), Z. phys. Chem., 6, 237, (1890); 10, 255, 264, (1892).
22. Соловьев Ю. И., История учения о растворах, М., 1959.
23. Соловьев Ю. И., Фигуровский Н. А., Сванте Аррениус, М., 1959.
24. Вуххоевден, Н., Tammann, G., Z. anorg. Chem., 15, 319, (1897).
25. Tammann, G., Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen, Hamburg-Leipzig, 1907.
26. Tammann, G., Wied. Ann., 62, 280, (1897); 66, 473, (1898); 68, 629, (1899); Ann. Physik, 3, 161, (1900).
27. Tammann, G., Ann. Physik, 2, 1, (1900).
28. Tammann, G., Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig, 1903.
29. Tammann, G. Проток. общества естествоиспыт. при Юрьевском ун-те, 12, вып. 2, 259, (1899).
30. Тамман Г., ЖРФХО, 34, XVII, 67, (1902).
31. Tammann, G., Z. anorg. und allgem. Chem., 37, 583, (1903).
32. Погодин С. А., Успехи химии, 21, 1034, (1952).
33. Соловьев Ю. И., Очерки по истории физической химии, М., 1964.

Поступило 31 III 1965.

FÜÜSIKALINE KEEMIA TARTU ÜLIKOOLIS MÖÖDUNUD SAJANDI LÖPUS

U. Palm

Resümee

Artiklis antakse ülevaade Tartu ülikoolis möödunud sajandi lõpus tegutsenud füüsiko-keemikute koolkonna töödest. Erilist tähelepanu on pööratud väljapaistva füüsiko-keemiku Gustav Tammanni ja tema õpilaste uurimistöödele füüsikalise-keemilise analüüsiga seotud probleemide valdkonnas.

PHYSICAL CHEMISTRY IN TARTU UNIVERSITY AT THE END OF THE 19TH CENTURY

U. Palm

Summary

The contribution of chemists in Tartu University to the investigation of some important physicochemical problems at the end of the last century is reviewed. The work of the outstanding chemist Gustav Tammann on the thermodynamical properties of some chemical systems is dealt with in greater detail.

ХИМИЧЕСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ ТАРТУСКОГО УНИВЕРСИТЕТА В ГОДЫ БУРЖУАЗНОЙ ЭСТОНИИ

В. Паст

Кафедра неорганической химии

Успехи развития физической химии в России и в Германии во второй половине 19 в. нашли отражение в Тартуском университете. На химическом отделении университета формировалась школа физико-химиков. Виднейшие представители этой школы Г. Тамман и Л. В. Писсаржевский получили широкую известность своими исследованиями в области фазовых равновесий и термохимии, по свойствам растворов и кинетике реакций в растворах. Интенсивная научная деятельность сопровождалась значительным оживлением в учебной работе отделения в конце 19 и в начале 20 вв.

Несмотря на существование хороших традиций, химическое отделение в период с 1918 по 1940 г. не было в состоянии достичь существующего раньше уровня ни в научной, ни в учебной работе. В условиях крошечной буржуазной республики химическое отделение переживало значительные трудности, обусловленные совершенно недостаточными материальными возможностями университета, а также политикой буржуазного правительства. Рассматриваемый период должен тем более интересовать советских химиков, что он непосредственно предшествует этапу развития химического отделения в Тартуском государственном университете. При этом мы должны отметить, что история химического отделения в буржуазном университете не нашла еще должного освещения. Только в работе Н. Я. Ряго [1], посвященной истории химического отделения, дана общая характеристика этого периода развития и приведены небольшие обзоры деятельности отдельных ученых. В настоящей статье мы пытались рассмотреть деятельность химического отделения на основе архивных материалов, журнальных статей и других данных, обратив больше внимания на физико-химические исследования.

Работа химического и химико-технологического отделений в 1918—1924 гг.

После тяжелых мировой и гражданской войн на химическом отделении начинается оживленная работа. На первых порах создается впечатление, что для развития химии в университете созданы теперь просторные перспективы. Число химических кафедр увеличивается до 5, к новым кафедрам организовываются соответствующие лаборатории. Университет выпускает национальные кадры по химии и химической технологии. На повестке дня стоит проблема, выдвинутая еще Г Тамманом — постройка нового здания кафедрам химического отделения.

Первым профессором химии в буржуазном университете был Георгий Ландезен (1867—1935), окончивший химическое отделение Тартуского университета учеником К. Шмидта в 1891 г. и работавший в дальнейшем здесь же при Г Таммане и Л. В. Писсаржевском в области физической химии. С 1918 г. он был профессором неорганической, аналитической и физической химий, а с 1924 по 1932 г. профессором неорганической химии. Г Ландезен проработал при университете всего 43 года. Благодаря его личным качествам — организаторским способностям, требовательности к себе и к другим, большому педагогическому таланту, он был в течение ряда лет виднейшим профессором отделения и директором Института химии. К сожалению, педагогическая деятельность почти не оставляла времени для научной работы. Г Ландезен является автором 10 печатных научных работ [2]. Его главный научный труд — «Исследование теплового расширения водных растворов» [3] принес ему в 1906 г. научную степень магистра химии. В этой работе, предпринятой по предложению Г Таммана, автор определил тепловое расширение ряда водных растворов в интервале от 30 до 80°С и вычислил величину прироста внутреннего давления растворов и ее изменение с температурой. В последнее десятилетие своей жизни Г Ландезен опубликовал несколько работ об образовании модификаций-сульфида марганца.

С 1918 по 1924 г в Тартуском университете работал и читал лекции по физической и коллоидной химии, по истории химии, а также руководил практическими занятиями по физико-химическим методам анализа профессор Иоханнес Нарбут. Он родился в Таллине в 1879 г., окончил химическое отделение Тартуского университета в 1904 г. Ученую степень магистра химии получил в 1917 г. за работу «Теплоемкости и теплоты плавления ряда соединений бензола» [4], где он провел обстоятельное исследование теплоемкостей и теплот плавления ряда дигалоидозамещенных бензола и указал на некоторые эмпирические закономерности. Определение термодинамических характеристик фазовых равновесий является содержанием и ряда других исследо-

ваний И. Нарбута. Он имел связи с многими советскими и иностранными учеными, во время зарубежных командировок работал в лабораториях В. Нернста, Э. Фишера, А. Вернера и других. Не имея в буржуазной Эстонии нужных условий для исследовательской работы, И. Нарбут переехал в 1924 г. в Советский Союз [18, ф. 2100, ед. хр. 713].

До 1924 г. при Тартуском университете работало химико-технологическое отделение, выпускающее национальные кадры химиков-инженеров. В течение нескольких лет кафедру технологии неорганических веществ возглавлял финский профессор Ирью Кауко. Но самым видным представителем технической химии в Тартуском университете был эстонец Михель Витлих (1866—1933). М. Витлих окончил в 1890 г. Рижский политехнический институт, а впоследствии был профессором и заместителем директора этого же института. После переезда М. Витлиха в 1919 г. в Тарту, где он занимал кафедру химической технологии, подготовка химиков больше приблизилась к требованиям жизни [5].

М. Витлих одним из первых химиков исследовал эстонский сланец, посвятив природному богатству Эстонии ряд работ [6]. Он был автором многих технических статей в сборниках и журналах, а также автором первого учебника химической технологии на эстонском языке [7]. Высоко следует ценить его организаторскую деятельность. Он участвовал во многих технических комиссиях и работал в 1920—1925 г. деканом естественно-математического факультета.

Борьба химиков за перспективы химического отделения. Развитие прикладной химии

Г. Ландезен, М. Витлих и другие приложили много усилий, чтобы на химическом отделении создать нормальные условия воспитания молодых кадров. Напряженная общественная деятельность и большая нагрузка педагогической работой почти не оставляли у этих безусловно способных химиков времени для научных исследований. Вопреки всем трудностям на химическом отделении выросли молодые кадры: к середине 20-х годов ведущими учеными отделения стали П. Когерман и А. Парис, молодые эстонские химики пополняли ассистентуру химических кафедр. Но оптимизм химиков оказался преждевременным. Уже в 1924 г. буржуазное правительство закрыло химико-технологическое отделение, несмотря на то, что к этому времени были созданы все предпосылки для успешной работы этого отделения. По словам П. Когермана [5] «... исключение инженерно-химического отделения из естественно-математического факультета является, по-видимому, в первую очередь следствием политических и хозяйственных комбинаций...».

В течение нескольких лет необоснованность такого решения стала очевидной. На повестку дня встал вопрос о высшем техническом образовании в Эстонии, поскольку страна нуждалась в инженерах для промышленности. Химики убедительно показали [8, 9], что инженеры-химики могут быть подготовлены в Тартуском университете. Непродолжительное время (1935/36 учебный год) при университете даже существовал технический факультет. Ряд политических группировок, стоящих близко к правительству, придерживались другой точки зрения. «Социалист» Я. Пийскар, занимавший в начале 30-х годов пост министра образования в правительстве, предложил законопроект о переводе подготовки химиков в Таллин. «Социалисты» неправильно утверждали, что принятие предложенного ими решения «помогает рабочим получить высшее образование», поскольку в Таллине рабочих больше, чем в Тарту [8].

Полемика вокруг рассматриваемого вопроса продолжалась до 1936 г., когда буржуазное правительство приняло решение о закрытии химического отделения при Тартуском университете. Началась подготовка инженеров-химиков в только что созданном Техническом институте в Таллине. Таким образом, правители буржуазной Эстонии пришли в 1936 г. к заключению, противоположному по сравнению с решением 1924 г.: стране не нужны химики, а нужны только инженеры [10].

В буржуазной Эстонии химики вынуждены были постоянно бороться против несправедливого ограничения прав своей специальности, за условия развития химии и химической промышленности. Выступления химиков показали лишней раз экономическую слабость и политическую противоречивость капиталистического строя в Эстонии. Очень много говорилось об условиях работы химиков в производстве. Выпускники университета не всегда были в состоянии найти работу по специальности: потребность в химиках в малоразвитой химической промышленности была значительно меньше выпуска химиков в университете. На основе статистических данных А. Пуксов показал [11], что лишь около 50% специалистов-химиков работало в 1931 г. на должностях, где требуется химическая подготовка. Остальные вынуждены были работать не по специальности или оставаться вообще без постоянной работы. Автор статьи заключал, что выход из положения состоит в уменьшении выпуска химиков до 5 человек в год (вместо 11—29 химиков, выпускаемых Тартуским университетом в годы с 1925 по 1931).

Ряд химиков выступили против такого заключения и показали, что причину такого положения нужно искать не в количестве специалистов, а в неорганизованности работы химиков, в неразвитости современного производства химических продуктов в Эстонии. Можно привести данные центрального бюро статистики Эстонии [12], свидетельствующие о том, что примерно

половину всего импорта промышленных товаров составляла продукция химической промышленности. Большую часть химических продуктов, ввозимых из других стран, можно было изготовлять на месте. Так, например, буржуазное правительство ввозило в довольно больших количествах уксусную кислоту, легко получаемую из этилового спирта. Вместо того, чтобы организовать производство уксусной кислоты, как предлагали химики [13], государство искало внешнего рынка для картофеля.

Следует отметить, что значительная часть научных исследований химиков Тартуского университета была посвящена химическому использованию природных ресурсов Эстонии, а также возможностям развития местной промышленности. На первом месте среди прикладных работ стояло исследование эстонского горючего сланца. Систематическое химическое исследование сланца началось еще в 1921—1922 г. М. Витлихом [6] и П. Когерманом [14]. Большие заслуги в развитии химии и технологии сланца в Тартуском университете и вообще в Эстонии имеет Пауль Когерман (1891—1951). П. Когерман окончил химическое отделение в 1918 г., работал стипендиатом в Лондоне с 1921 по 1922 гг. В 1922 г. стал доцентом, а в 1924 г. профессором кафедры органической химии Тартуского университета. По инициативе М. Витлиха и П. Когермана в 1925 г. при университете была создана лаборатория сланцев, научным руководителем которой стал П. Когерман. Результаты работы по сланцевой химии рассмотрены в других работах [36].

В 1936 г. П. Когерман был назначен первым ректором Таллинского технического института, после чего названное учебное заведение стало центром исследования сланцев. П. Когерман был выдающимся химиком Советской Эстонии, действительным членом Академии Наук Эстонской ССР общим руководителем работ по сланцевой химии. Он написал хорошо известные учебники по органической химии на эстонском языке [15].

Другим объектом прикладных исследований химиков был эстонский фосфорит. Следует отметить интересные работы Я. Кууска [16], который разработал промышленный метод получения из эстонского фосфорита т. н. термофосфатов — перспективных минеральных удобрений. Другой метод обработки фосфорита в используемые фосфорные удобрения — суперфосфатный способ — был успешно применен доцентом (позже профессором) Тартуского университета Я. Копвиллем. Только в Советской Эстонии промышленность обработки фосфорита получила должные условия развития.

Ряд научных трудов было посвящено исследованию процессов и продуктов пищевой промышленности. В качестве примера можно указать на работы Н. Кинга [17] о физико-химических основах производства масла, о структуре масла и др.

Школа эстонских физико-химиков. Деятельность А. Париса

В воспитании научных кадров на химическом отделении значительную роль сыграла деятельность профессора Аугуста Париса (1888—1944). А. Парис родился 10 февраля 1888 г в волости Луке в семье крестьянина. В 1908 г. он окончил Тартускую классическую гимназию и поступил на химическое отделение Тартуского университета. Уже в студенческие годы проявились его способности; но после окончания университета в 1915 г. он отказался от предложения остаться работать при университете.

С 1915 по 1920 г. А. Парис работал в Москве на большом химическом заводе Ферреина, который был самым крупным заводом химических реактивов в России. Начав с должности рядового химика, А. Парис скоро стал помощником заведующего, а затем и заведующим всех отделов химического синтеза и лабораторий этого предприятия. Он успешно разработал целый ряд промышленных синтезов (получение молочной и щавелевой кислот, камфоры, терпинеола, производных салициловой кислоты и др.). А. Парис был руководителем и лектором на химических курсах для заводских работников.

Вернувшись в 1920 г. в Эстонию, А. Парис стал школьным учителем химии и получил также место помощника руководителя лабораторными занятиями у профессора Г Ландезена. Свою докторскую диссертацию он защитил в 1924 г., а в следующем году был избран на место доцента кафедры физической химии. В течение года работал в Берлине с целью повышения своей квалификации по физической химии. В 1927 г. был назначен доцентом кафедры физической химии, а в 1929 г. — ординарным профессором той же кафедры. После ухода Г Ландезена А. Парис стал в 1933 г. заведующим самой большой кафедрой на химическом отделении — кафедрой неорганической и аналитической химии, где он проработал до своей смерти (21 марта 1944 г.) [18, ф. 2100, ед. хр. 796].

Самим А. Парисом и при его участии было опубликовано около 20 научных работ. Кандидатскую работу по температурам плавления органических смесей под давлением он начал в 1915 г под руководством профессора А. Богоявленского, но эта работа осталась незаконченной. После возвращения в Эстонию А. Парис стал заниматься вопросами гидратации органических веществ (пинена, терпенов) при действии минеральных кислот. По этому вопросу он написал свою кандидатскую и докторскую работы [19]. Во время заграничной командировки он исследовал химизм медленного гидролиза комплексных соединений рутения. При исследовании гидролитических реакций малорастворимых в воде веществ А. Парис соприкасался с проблемами реакций в

гетерогенных системах. Позднее он детально изучил кинетику гидролиза терпенов на границе трех фаз и показал, что реакция имеет нулевой порядок. В кинетическом уравнении реакции он учел уравнение изотермы адсорбции и вычислил константу скорости [20]. В отдельной работе А. Парис рассмотрел кинетику и равновесие образования царской водки [21].

В 1925—1926 гг. А. Парис работал в Берлине у Фрейндлиха. Здесь началось второе направление в его научной деятельности. При исследовании некоторых явлений, характерных коллоидным системам, он обратил особое внимание на электрические свойства коллоидных частиц [22]. Вероятно это обстоятельство, а также научные контакты с известными учеными Дебаем, Поляни, Эйкенем и др. вызвали в дальнейшем у А. Париса и его учеников интерес к электрическим свойствам органических молекул.

Третий этап научной деятельности А. Париса посвящен изучению некоторых вопросов аналитической химии [23].

А. Парис принимал участие в составлении ряда учебников. Для студентов он издал известные руководства по практикуму химического анализа, первое из которых, посвященное качественному анализу, вышло еще в 1922 г. До 1948 г. учебник А. Париса по качественному анализу переиздавался четыре раза. Вторая часть руководства (количественный анализ) вышла под его общей редакцией [24]. В последние годы своей жизни А. Парис составил учебник по неорганической химии, который остался ненапечатанным.

Будучи студентом А. Парис интересовался выработкой эстонской химической терминологии и участвовал в работе комиссии по составлению химического словаря. Проф. А. Парис в течение многих лет возглавлял работу комиссии эстонской химической терминологии. Несмотря на проделанный колоссальный труд, А. Парис не успел довести работу над составлением химического словаря до конца.

В 1923 г. при университете было создано Академическое химическое общество, председателем которого в течение ряда лет был А. Парис. Названное общество приложило значительные усилия к организации деятельности химиков Эстонии и защите их прав. В работе общества химики принимали весьма активное участие. В течение первых 10 лет существования общества регулярно организовывало рефератные собрания (всего 75 собраний). В составе общества работали разные комиссии: комиссия по химической терминологии, комиссия истории химического отделения, комиссия профессионального образования и др. Успешно выступило общество в 1932 г. против закона о фармацевтических заводах и лабораториях, несправедливо ограничивающего возможности химиков в промышленности. Руководство общества организовало членам ряд экскурсий на химические заводы Эстонии и других стран. Число членов общества состав-

ляло в 1932 г. больше 120 человек [25]. После 1936 г. работа общества затихла.

В 1932—1937 гг. химическое общество издало два тома (8 выпусков) журнала под названием «Keemia Teated». («Химические известия»). Журнал регулярно публиковал научные работы химиков, обзоры о деятельности отдельных химиков и химического отделения и другие материалы. Главным редактором журнала был А. Парис.

А. Парис положил основу новому физико-химическому направлению научных исследований на химическом отделении. В конце 20-х и в начале 30-х годов в активную научную деятельность включились молодые эстонские физико-химики, среди которых особенно выдвинулись Адольф Партс и Леонхард Тиганик. А. Партс родился в 1904 г. в Пярнуском уезде, окончил в 1925 г. химико-технологическое отделение Тартуского университета. Свою магистерскую работу о синтезе аминов он выполнил под руководством И. Кауко и в 1926 г. получил степень магистра. Докторскую работу о кинетике ионных реакций он защитил в 1929 г. В 1934 г. стал доцентом и заведующим кафедрой физической химии Тартуского университета, а в 1936 г. — профессором Таллинского политехнического института. Во время заграничных командировок работал в Геттингене у проф. А. Эйкена и в Мадриде у проф. Е. Молес [18, ф. 2100, ед. хр. 801]. Л. Тиганик родился в 1900 г. в городе Выру. Получил высшее образование в Тарту. После защиты магистерской работы стал в 1929 г. ассистентом. Докторскую работу о дипольных моментах производных бензола защитил в 1932 г. В 1935 г. получил права приват-доцента, в 1937 г. стал доцентом, а в 1940 г. был избран на место профессора заведующего кафедрой органической химии Тартуского университета [18, ф. 2100, ед. хр. 1220].

Физико-химические исследования на химическом отделении протекали в двух основных направлениях. Кинетика реакций в водных растворах исследовалась в работах А. Париса, а также в докторской работе А. Партса. А. Партс проводил обстоятельное изучение влияния нейтральных солей на кинетику ионных реакций и показал, что известная теория Бренштеда не в состоянии полностью описать кинетику этих реакций [26].

Целью исследования большинства экспериментальных и теоретических работ А. Партса и Л. Тиганика являлись дипольные моменты и структура различных органических соединений. Ведущие специалисты мира считали экспериментальное определение дипольных моментов 133 углеводородов и их галогенозамещенных, проведенное в Тартуском университете, заслуживающим доверия [27, 28]. В ряде теоретических работ исследовались вопросы взаимного влияния дипольных молекул, расчета дипольных моментов и теплоемкостей углеводородов и др. [29—31].

Другие научные направления остались в Тартуском универ-

ситете менее развитыми. Все же следует отметить работы некоторых ученых (А. Парнса, А. Лаура и др.) в области аналитической химии [23, 32]. На кафедре органической химии П. Когерман и его сотрудники исследовали полиомеризацию и автоокисление некоторых ненасыщенных соединений, а также их синтез.

Закрытие химического отделения

Развитие некоторых отраслей химии в университете стало возможным исключительно благодаря самоотверженной работе коллективов химических кафедр и лабораторий. Буржуазное правительтельство не интересовалось деятельностью химического отделения: условия, в которых протекала научная работа преподавателей, были крайне трудными. Химики сами характеризовали тогдашние условия следующим образом: недостаточность материальных средств для обеспечения исследовательской работы необходимой аппаратурой и установками, большая нагрузка текущей педагогической работой, плохие условия работы в нецелесообразно расположенных, узких и отчасти к лабораторной работе непригодных помещениях [33, 34]. Профессор А. Парис выделил [35] три солнцеворота в истории химического отделения Тартуского университета. 26 декабря 1800 г. была создана кафедра химии и фармации и началось преподавание химии при университете. 25 марта 1850 г. считается днем рождения химического отделения — с этого дня началась подготовка химиков в университете. И, наконец, 1 октября 1936 г. химическое отделение было закрыто. Перестало существовать отделение, имевшее славное прошлое и давшее миру много известных химиков: К. Клауса, К. Шмидта, Г. Гесса, Г. Таммана, В. Оствальда и других. Деятельность химических кафедр должна была в дальнейшем ограничиться практически только учебной работой среди нехимических специальностей.

Восстановление советской власти в Эстонии в 1940 г. открыло новые широкие перспективы для научной и педагогической работы в университете. С 1947 г. вновь открывается химическое отделение и начинается новая страница в истории развития химии в Тартуском университете.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ряго Н. Я., Труды Института истории естествознания и техники, **12**, 105 (1956).
2. Paris, A., *Keemia teated*, **2**, Nr. 3, 109 (1935).
3. Ландезен Г., Труды Общества естествоисп. Юрьевского университета, **14** (1904).
4. Нарбут И., Труды Общества естествоисп. Юрьевского университета, **23** (1916).

5. Kogerman, P., Keemia Teated, 1, Nr. 3, 81 (1933).
6. Wittlich, M., Acta et Comment. Univ. Tartuensis A III, Nr. 7 (1922); A VI, Nr. 9 (1924); A VIII, Nr. 6 (1925).
7. Wittlich, M., Valitud peatükid tehnoloogias, Tartu, 1927.
8. Postimees, 8 XII 1932.
9. Kogerman, P., Eesti Keemikute Seltsi album, Tallinn, 1929, lk. 8.
10. Paris, A., Keemia Teated, 2, Nr. 4, 163 (1937).
11. Puksov, A., Tehnika ajakiri, Nr. 11, 167 (1931).
12. Kreela, M., Keemia Teated, 1, Nr. 1, 26 (1932).
13. Hüsse, J., Tehnika ajakiri, Nr. 11, 170 (1931).
14. Kogerman, P. Acta et Comment. Univ. Tartuensis, A III, Nr. 6 (1922).
15. Kogerman, P., Orgaanilise keemia põhijooned, Tartu, 1926; Orgaaniline keemia I, II, Tallinn 1945—1947.
16. Kuusk, J., Eesti Keemikute Seltsi album, Tallinn, 1929, lk. 14.
17. King, N., Kolloid-Zeitschr., 52, 319 (1930); Milchschwirtsch. Forsch., 12, 500 (1932); 15, 103 (1933).
18. Фонды Центрального гос. исторического архива Эстонской ССР.
19. Paris, A., Acta et Comment. Univ. Tartuensis, A XVI, Nr. 1 (1929).
20. Paris, A., Eesti Keemikute Seltsi album, Tallinn, 1929, lk. 23.
21. Paris, A., Keemia Teated, 1, Nr. 2, 56 (1932).
22. Paris, A., Acta et Comment. Univ. Tartuensis, A XVI, Nr. 3 (1929); Sitzungsber. der Naturforscher-Gesellschaft, 35, 3—4 (1929).
23. Paris, A., Keemia teated, 1, Nr. 1, 14 (1932); Acta et Comment. Univ. Tartuensis, A XXXV, Nr. 5 (1940).
24. Paris, A., Loskit, K., Anorgaanilise kvalitatiivse analüüsi praktikum, Tartu, 1922; Keemilise analüüsi praktikum I ja II, Tartu, 1934, 1941, 1945, 1948.
25. Laur, A., Keemia Teated, 1, Nr. 3, 83 (1933).
26. Parts, A., Acta et Comment. Univ. Tartuensis, A XVIII, Nr. 2 (1929).
27. Parts, A., Z. phys. Ch., B. 4, 227 (1929); B. 7, 327 (1930); B. 10, 264 (1930); B. 12, 312, 323 (1931).
28. Tiganik, L., Z. phys. Ch., B. 13, 425 (1931); B. 14, 135 (1931).
29. Parts, A., Tudeberg, A., Anales de la Soc. Esp. Fis. Quimica, 31, 319 (1933).
30. Parts, A., Keemia Teated, 1, Nr. 2, 38 (1932), 2, Nr. 1, 27 (1934); 2, Nr. 4, 184 (1937).
31. Tiganik, L., Keemia Teated, 1, Nr. 3, 114 (1933); 2, Nr. 2, 88 (1935); 2, Nr. 4, 176 (1937).
32. Laur, A., Acta et Comment. Univ. Tartuensis, A XVI, Nr. 2 (1929); A. XX, Nr. 3 (1930).
33. Paris, A., Eesti Loodus, Nr. 1, 14 (1938).
34. Laur, A., Keemia Teated, 1, Nr. 1 (1932).
35. Paris, A., Keemia Teated, 2, Nr. 4, 161 (1937).
36. Kogerman, P., Eesti põlevkivi ja selle rahvamajanduslik tähtsus, Tallinn, 1948.

Поступило 15 II 1965.

CHEMICAL DEPARTMENT OF TARTU UNIVERSITY IN BOURGEOIS ESTONIA

V. Past

Summary

The history of the Chemical Department of Tartu University in the years 1918—1940 is reviewed. The essential role of the chemical department in the development of physical chemistry in Estonia is pointed out.

SISUKORD — ОГЛАВЛЕНИЕ

X. Лаанпере. О регенерации катионита КУ-2 смесью растворов солей, содержащей ионы, способные к комплексообразованию	3
H. Laanpere. Kationiidi KU-2 regeneerimisest kompleksimoodustajat sisaldavate lahustega. <i>Resümee</i>	8
H. Laanpere. Über die Regenerierung des Kationenaustauschers KU-2 mittels komplexbildender Komponenten enthaltender Lösungen. <i>Zusammenfassung</i>	9
X. Лаанпере, Ф. Шемякин. О динамике ионного обмена ионов никеля и кобальта в присутствии цитрата натрия и тартрата натрия	10
H. Laanpere, F. Semjakin. Nikli ja koobaltiioonideioonivahetuse dünaamikast naatriumsitraadi- ja naatriumtartraadilahuste manulusel. <i>Resümee</i>	17
H. Laanpere, F. Schemjakin. Über die Dynamik des Ionenaustausches von Nickel- und Kobaltionen beim Vorhandensein von Natriumzitat und Natriumtartrat. <i>Zusammenfassung</i>	17
X. Лаанпере, Ф. Шемякин. Вымывание ионов меди и цинка из ионитовой колонки растворами цитрата натрия и тартрата натрия	19
H. Laanpere, F. Semjakin. Vase ja tsingiioonide elueerimineioonvahetuskolonnist naatriumsitraadi- ja naatriumtartraadilahustega. <i>Resümee</i>	25
H. Laanpere, F. Schemjakin. Elution von Kupfer- und Zinkionen aus einer Ionenaustauschkolonne mittels Natriumzitat und Natriumtartratlösungen. <i>Zusammenfassung</i>	26
М. Молдау, А.-Х. Суйт, Л. Суйт. О применимости осмоионного эффекта для обессоливания воды и водных растворов глюкозы	27
M. Moldau, A.-H. Suit, L. Suit. Osmoioonilise efekti kasutamisest vee ja glükoosi vesilahuste demineraliseerimisel. <i>Resümee</i>	34
M. Moldau, A.-H. Suit, L. Suit. Über die Entmineralisierungsmöglichkeiten von Wasser und wässrigen Glukoselösungen. <i>Zusammenfassung</i>	34
Р. Пуллеритс, В. Паст, И. Раудсепп. О кислородном электроде на пористых металлических носителях	35
R. Pullerits, V. Past, J. Raudsepp. Poorsest metallist kandjaga hapnikelektroodist. <i>Resümee</i>	40
R. Pullerits, V. Past, J. Raudsepp. Über Sauerstoffelektroden aus porösem metallischem Träger. <i>Zusammenfassung</i>	40
Ю. Тамм, И. Раудсепп, Ю. Нийнеметс. О кислородном диффузионном электроде на угле	41
J. Tamm, J. Raudsepp, Ü. Niinemets. Hapnikudifusioonielektroodist söel. <i>Resümee</i>	46
J. Tamm, J. Raudsepp, Ü. Niinemets, Über die Sauerstoffdiffusionselektrode aus Kohle. <i>Zusammenfassung</i>	46
Р. Марвет, К. Пуннинг, И. Раудсепп. Изготовление никелевых шариков малого размера	47

R. Marvet, K. Punning, J. Raudsepp. Väikesemõõtmeliste nikkelkuulikeste valmistamine. <i>Resümee</i>	50
R. Marvet, K. Punning, J. Raudsepp. Die Herstellung von Nickelkugeln kleiner Durchmesser. <i>Zusammenfassung</i>	50
К. Пуннинг, Р. Марвет, И. Раудсепп. Ионизация водорода на пористом никеле. II	51
K. Punning, R. Marvet, J. Raudsepp. Vesiniku ionisatsioon poorsetel niklil. II. <i>Resümee</i>	58
K. Punning, R. Marvet, J. Raudsepp. Die Ionisation des Wasserstoffes auf porösem Nickel. II. <i>Zusammenfassung</i>	58
Ю. Нийнеметс, И. Раудсепп, Ю. Тамм. Об ионизации водорода и кислорода на некоторых дисперсных катализаторах	59
Ü. Niinemets, J. Raudsepp, J. Tamm. Vesiniku ja hapniku ionisatsioonist mõnedel disperssetel katalüsaatoritel. <i>Resümee</i>	64
Ü. Niinemets, J. Raudsepp, J. Tamm. Über Wasserstoff- und Sauerstoffionisation auf einigen pulverförmigen Katalysatoren. <i>Zusammenfassung</i>	64
Г Весман, К. Кабин, В. Паст. Об адсорбции электрохимически активного водорода на разных никелевых электродах в кислых растворах	65
G. Vesman, K. Kabin, V. Past. Elektrokeemiliselt aktiivse vesiniku adsorptsioonist erinevatel nikkel-elektroodidel happelistes lahustes. <i>Resümee</i>	75
G. Vesman, K. Kabin, V. Past. The Adsorption of Electrochemically Active Hydrogen at Different Nickel Electrodes in Acid Solutions. <i>Summary</i>	75
У. Пальм, В. Паст. Исследование характера спада катодного потенциала на металлах с высоким перенапряжением водорода	76
U. Palm, V. Past. Katoodi potentsiaali languse uurimine kõrges vesinikuülepingega metallidel. <i>Resümee</i>	87
U. Palm, V. Past. A Study of the Nature of Cathodic Potential Decay on Metals with High Hydrogen Overvoltage. <i>Summary</i>	88
У. Пальм, В. Паст. О поведении свинца, кадмия и висмута при высоких катодных перенапряжениях в щелочных растворах	89
U. Palm, V. Past. Plii, kadmiumi ja vismuti käitumisest kõrgetel katood-ülepingetel leeliselistes lahustes. <i>Resümee</i>	95
U. Palm, V. Past. The Behaviour of Lead, Cadmium and Bismuth at High Cathodic Overvoltage in Alkaline Solutions. <i>Summary</i>	95
М. Мяги, У. Пальм, В. Паст. О катодном выделении водорода на меди в растворе серной кислоты	96
M. Mägi, U. Palm, V. Past. Vesiniku katoodsest eraldumisest vaseel väävelhappelahuses. <i>Resümee</i>	101
M. Mägi, U. Palm, V. Past. Cathodic Hydrogen Evolution on Copper in Sulphuric Acid Solution. <i>Summary</i>	102
А. Кооритс, Я. Пуннинг. Влияние некоторых аминов и тиомочевины на поляризацию железного электрода	103
A. Koorits, J.-M. Punning. Mõningate amiinide ja tiokarbamiidi mõjust raudelektroodi polarisatsioonile. <i>Resümee</i>	113
A. Koorits, J.-M. Punning. Über den Einfluß von einigen Aminen und des Thiokarbamids auf die Polarisation der Eisenelektrode. <i>Zusammenfassung</i>	114
Н. Вихм, Э. Педак. К вопросу об определении микроколичеств мышьяка	115
N. Vihm, E. Pedak. Arseeni mikrohulkade määramisest. <i>Resümee</i>	120
N. Vihm, E. Pedak. On the Determination of Microquantities of Arsenic. <i>Summary</i>	120
Х. Вахеметс. Об определении молибдена в горячем сланце ЭССР	121
H. Vahemets. Molübdeeni määramisest Eesti NSV põlevkivis. <i>Resümee</i>	129
H. Vahemets. On the Determination of Molybdenum in Estonian Shale. <i>Summary</i>	129

X. Куус. О реакции этилена с металлическим литием	130
H. Kuus. Etüleeni reageerimisest metalse liitiumiga. <i>Resümee</i>	134
H. Kuus. On the Reaction of Ethylene with Metallic Lithium. <i>Summary</i>	134
X. Куус. Получение 1,2-дийодэтана	135
H. Kuus. 1,2-dijoodetaani saamine. <i>Resümee</i>	139
H. Kuus. The Synthesis of 1-2-diiodoethane. <i>Summary</i>	139
Ю. Халдна. Определение константы основности 4,6-дибром-2-нитроанилина	140
U. Haldna. 4,6-dibroom-2-nitroaniliini aluseliseuse konstandi määramine. <i>Resümee</i>	143
U. Haldna. The Determination of the Basicity Constant of 4,6-dibromo-2-nitroaniline. <i>Summary</i>	143
М. Соотс, У. Кирсо, Э. Лоодмаа. Синтез 4-(α-фурил)-окситетроновой кислоты	144
M. Soots, U. Kirso, E. Loodmaa. 4(α -furüül)-oksütetroonhappe süntees. <i>Resümee</i>	148
M. Soots, U. Kirso, E. Loodmaa. Über die Synthese der 4-(α -Furyl)-Oxytetronsäure. <i>Zusammenfassung</i>	148
А. Туулметс, Ю. Асенбуш, С. Каск. Исследование нарвского диатомита как исходного сырья для газо-хроматографических носителей типа целит	149
A. Tuulmets, J. Asenbuš, S. Kask. Narva diatomiidi kui tseliiditüüpi gaaskromatograafilise kandja lähteaine uurimine. <i>Resümee</i>	156
A. Tuulmets, J. Asenbush, S. Kask. Investigation of Narva diatomite as Raw Material for Making Celite-type Supports. <i>Summary</i>	156
Т. Илометс, Х. Нурксе, Э. Райдма, А. Мунак. Исследования в области фенольных соединений. Определение состава сланцевых фенолов из подсмольных вод	157
T. Ilomets, H. Nurkse, E. Raidma, A. Munak. Uurimused fenoolsete ühendite valdkonnas. Vees lahustuvate põlevkivifenoolide analüüsivõimalusest. <i>Resümee</i>	168
T. Ilomets, H. Nurkse, E. Raidma, A. Munak. Untersuchungen über die Reihe der Phenolverbindungen. Über die Analyse der wasserlöslichen Brennschieferphenole. <i>Zusammenfassung</i>	169
Я. Страдынь. Некоторые моменты развития сельскохозяйственной химии в Латвии	170
J. Strādinš. Mõningaid jooni agrookeemia arengust Lätis. <i>Resümee</i>	181
J. Strādinš. Some Aspects of the Development of Agricultural Chemistry in Latvia. <i>Summary</i>	181
У. Пальм. Физическая химия в Тартуском университете в конце прошлого столетия	182
U. Palm. Füüsikaline keemia Tartu Ülikoolis möödunud sajandi lõpul. <i>Resümee</i>	189
U. Palm. Physical Chemistry in Tartu University at the End of the 19th Century. <i>Summary</i>	189
В. Паст. Химическое отделение Тартуского университета в годы буржуазной Эстонии	190
V. Past. Chemical Department of Tartu University in Bourgeois Estonia. <i>Summary</i>	200

ТРУДЫ ПО ХИМИИ

III

На русском, эстонском, немецком и
английском языках

Тартуский государственный университет
ЭССР, г. Тарту, ул. Юликооли, 18.

Ответственный редактор Т. Илометс

Корректоры Ю. Сарв, Э. Оя, Ф. Кибберманн
и О. Муттъ

Технический корректор Л. Аболдуева

Сдано в набор 27/XII 1965. Подписано к печати
20/XII 1966 г. Печ. листов 13 + 1 вклейка. Учетн.-
издат. листов 11,8. Тираж 500 экз. Типограф.
бумага № 3, формат 60×90.¹/₁₆. Бумажной фаб-
рики «Кохила». МВ 11849. Типограф. заказ
№ 10026.

Типография им. Ханса Хейдеманна, ЭССР, г. Тар-
ту, ул. Юликооли 17/19, I.

Цена 80 коп.