

Per. A-1169

-265



TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ALUSTATUD 1893. a.

VIHİK 265 ВЫПУСК

ОСНОВАНЫ В 1893 г.

KEEMIA-ALASED TÖÖD
ТРУДЫ ПО ХИМИИ

VI



TARTU 1970

Per. A-1169-265

TARTU RIIGLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ

ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

TRANSACTIONS OF THE TARTU STATE UNIVERSITY

ALUSTATUD 1893. a.

VIIK 265 ВЫПУСК

ОСНОВАНЫ В 1893 г.

KEEMIA-ALASED TÖÖD ТРУДЫ ПО ХИМИИ

VI

ТАРТУ 1970

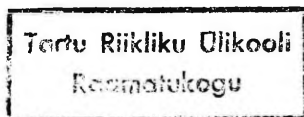
Redaktsioonikolleegium:

M.-L. Allsalu, T. Ilomets, V. Palm, U. Palm (vastutav toimetaja),
V. Past, L. Suiit

Редакционная коллегия:

М.-Л. Аллсалу, Т. Илометс, В. Пальм, У. Пальм (ответственный редактор),
В. Паст, Л. Суйт

P₁



59090

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ИЗМЕНЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ ПОСЛЕ ВКЛЮЧЕНИЯ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Т. Сильк, Л. Тохвер, Ю. Тамм, В. Паст

Кафедра неорганической химии

Изучались закономерности изменения перенапряжения выделения водорода на никелевых электродах в щелочных растворах после включения катодной поляризации. Установлено, что если плотность включаемого катодного тока превышает 2 ма/см^2 , то на кривых зависимости перенапряжения от времени появляется максимум, высота которого зависит от плотности включаемого тока. В качестве основной причины возникновения максимума предположено участие электрохимической десорбции в процессе катодного выделения водорода.

Исследование изменения потенциала электрода после включения катодной поляризации может дать наряду с емкостными данными и некоторые сведения об электрохимических процессах, протекающих на исследуемом катоде. Механизм реакции катодного выделения водорода на никеле в щелочных растворах очень сложен и поэтому получение дополнительных данных об этом процессе весьма желательно.

Целью настоящей работы является изучение закономерностей изменения перенапряжения выделения водорода на никеле в щелочных растворах после включения катодной поляризации.

Экспериментальная часть

Измерения проводились в 0,1—0,5 *N* растворах КОН. Исследуемые электроды изготовлялись из никеля высокой степени чистоты (содержание никеля 99,999%). Методика подготовки электродов и очистки растворов была аналогична описанной ранее [1, 2]. Изменение потенциала исследуемого электрода измерялось

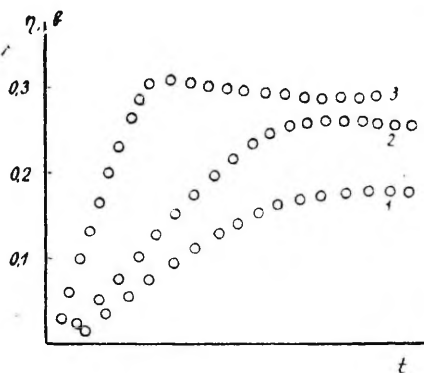


Рис. 1. Кривые включения катодного тока разной величины: 1) $i = -2,5 \text{ ма/см}^2$; 2) $i = -10 \text{ ма/см}^2$; 3) $i = -25 \text{ ма/см}^2$.

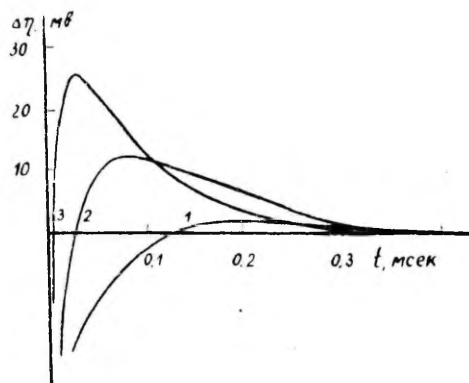


Рис. 2. Максимумы на кривых включения катодного тока: 1) $i = -5 \text{ ма/см}^2$; 2) $i = -10 \text{ ма/см}^2$; 3) $i = -30 \text{ ма/см}^2$.

при помощи осциллографов С1-4 или С1-19Б. Включаемый катодный ток варьировался в пределах 0,1—50 ма, чему соответствовало изменение перенапряжения в 0,1—0,4 в. Некоторые типичные кривые включения катодного тока приведены на рис. 1. Если плотность включаемого катодного тока превышала определенную величину (около 2 ма/см^2), то на кривых включения появлялся максимум (кривая 3; рис. 1). Высота максимума зависела от плотности включаемого тока и имела наибольшее значение 30—35 мв при токе 100 ма/см^2 (рис. 2). При более высоких плотностях тока высота максимума имела тенденцию к уменьшению.

Для более подробного изучения процессов, протекающих во время изменения потенциала φ , кривые включения строились в координатах $\lg R, ti$ (рис. 3), где

$$R = \frac{10^{\frac{\Delta\varphi}{b}} - 10^{\frac{\Delta\varphi_{\infty}}{b}}}{1 - 10^{\frac{\Delta\varphi_{\infty}}{b}}};$$

$\Delta\varphi = \varphi - \varphi_k$; φ_k — исходный потенциал; $\Delta\varphi_{\infty} = \varphi_k - \varphi_{\infty}$; φ_{∞} — потенциал при $t = \infty$; b — коэффициент наклона поляризационной кривой в полулогарифмических координатах.

При наличии максимума на η, t -кривой в качестве φ_{∞} брался потенциал максимума.

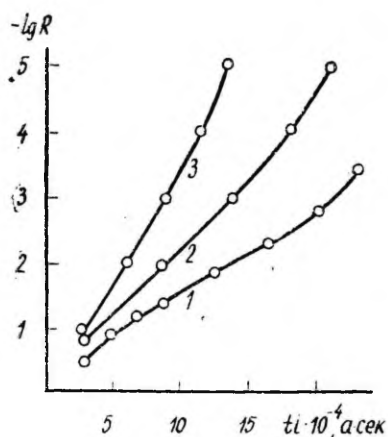


Рис. 3. Кривые включения катодного тока в координатах $\lg R, t$.
1) $i = -2,5 \text{ ма/см}^2$; 2) $i = -10 \text{ ма/см}^2$;
3) $i = -25 \text{ ма/см}^2$.

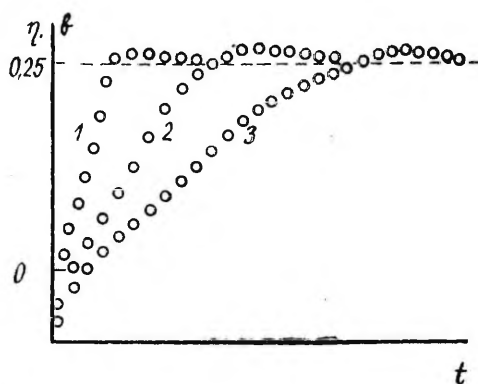


Рис. 4. Кривые включения катодного тока с разных исходных потенциалов: 1) $\varphi_n = 0,0 \text{ в}$; 2) $\varphi_n = 0,1 \text{ в}$;
3) $\varphi_n = 0,15 \text{ в}$.

Наряду с обычными кривыми включения тока, когда исходный потенциал $\varphi_n = 0 \text{ в}^*$, изучались кривые включения с разных исходных потенциалов от $0,2 \text{ в}$ до $-0,15 \text{ в}$. Некоторые η, t -кривые этой серии измерения приведены на рис. 4.

Обсуждение результатов

Согласно теории гальваностатических кривых включения или переключения тока, если во время изменения потенциала на электроде происходит только перезарядка двойного электрического слоя и разряд протонов, то зависимость перенапряжения от времени описывается прямой в координатах $\lg R, t$ [3]. Из наклона этой прямой можно определить емкость двойного электрического слоя $C_{\text{дв}}$:

$$\frac{\partial \lg R}{\partial t} = \frac{i}{b \cdot C_{\text{дв}}}.$$

Если же во время увеличения перенапряжения на поверхности электрода происходит также накопление электрохимически активного водорода, что вызывает появление адсорбционной псевдоемкости, то экспериментальная кривая отклоняется от

* Все потенциалы даны по отношению к обратимому водородному электроду в том же растворе.

прямой в сторону больших $\lg R$, а емкость, определяемая из наклона кривой, является суммой емкости двойного слоя и адсорбционной pseudоемкости $C_{адс}$ [4]:

$$\frac{\partial \lg R}{\partial t} = \frac{i}{b(C_{дс} + C_{адс})}$$

Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что в случае никеля мы имеем дело с еще более сложной системой. Наблюдается отклонение верхней части $\lg R, t$ -кривых от прямой не в сторону больших $\lg R$, а преимущественно в сторону меньших $\lg R$. Согласно теории, кривые в координатах $\lg R, it$ должны совпадать по крайней мере в прямой части, однако экспериментальные кривые имеют разные наклоны и рассчитанные величины емкости имеют разные значения: 800—900 мкф/см² при небольших плотностях включаемого тока и 500—650 мкф/см² при высоких плотностях тока, т. е. определяемая емкость уменьшается с увеличением плотности включаемого тока. Несмотря на понижение емкости, она все же значительно превышает величину, определенную из начальных участков кривых спада перенапряжения после выключения катодной поляризации [2].

Перейдем к рассмотрению возможных причин появления максимума на η, t -кривых. Сразу же можно отбросить возможность, что причиной являются нелинейные искажения усилителя осциллографа, поскольку измерительная система была проверена при помощи генератора прямоугольных импульсов и пропускала без искажений более крутые фронты по сравнению с имеющимися при исследовании никелевых электродов.

Литература содержит две точки зрения на причины образования максимума: одна, основанная на предположении о восстановлении окислов никеля [5], и вторая, считающая основной причиной участие электрохимической десорбции в удалении атомарного водорода с поверхности электрода [6]. Проведенные в настоящей работе исследования влияния исходного потенциала на форму η, t -кривой (рис. 4) показали, что изменение исходного потенциала от 0,2 в до —0,15 в практически не влияет на величину максимума, причем форма самой кривой претерпевает значительные изменения. Это показывает, что восстановление поверхности электрода не может быть основной причиной возникновения максимума на η, t -кривых. Уменьшение перенапряжения водорода после достижения максимального значения может быть обусловлено реакцией, на которую увеличение заполнения поверхности электрода атомарным водородом оказывает ускоряющее действие. При этом имеется некоторая аналогия с подводом атомарного водорода к поверхности катодно поляризуемых электродов [7]. Как было показано Фрумкинским [8], если

заполнение поверхности атомарным водородом не очень велико, $\Theta \leq 0,5$, то подвод добавочного количества атомарного водорода на поверхность электрода уменьшает перенапряжение в том случае, если десорбция атомарного водорода с поверхности электрода протекает электрохимическим путем.

Появление максимума на η, t -кривой при включении катодного тока, превышающего некоторую величину, вероятно, связано с действием нескольких факторов, из которых весьма существенным является нестационарность процессов, протекающих во время быстрого изменения перенапряжения. С другой стороны, не исключена возможность, что при невысоких перенапряжениях основная часть образовавшегося в стадии разряда атомарного водорода удаляется с поверхности электрода путем рекомбинации, и лишь при более высоких перенапряжениях основную роль приобретает электрохимическая десорбция. В этом случае максимум появляется при включении тока, превышающего величину плотности тока, при которой начинает доминировать электрохимическая десорбция [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Тохвер Л., Тамм Ю., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 265, 14 (1970).
2. Паст В., Тамм Ю., Тунгел С., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 37 (1968).
3. Кравцов В. И., Ж. физ. химии, 31, 2627 (1957); Acta Chim. Hung., 18, 321 (1959).
4. Kravtsov, V. I., Simakov, B. V., Electrochim. Acta, 9, 1211 (1964).
5. O'Brien, R. N., Rao, K. V. N., J. Electrochem. Soc., 112, 1245 (1965).
6. Riisøen, O., Acta chem. Skand., 17, 657 (1963).
7. Левина С. Д., Калиш Т. В., Докл. АН СССР, 109, 971 (1957); Ж. физ. химии, 36, 1926 (1962).
8. Фрумкин А. Н., Ж. физ. химии, 31, 1875 (1957).
9. Тамм Ю., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 20 (1969).

Поступила 20/XI 1969 г.

NIKKELELEKTROODI POTENTSIAALI MUUTUMISE SEADUSPÄRASUSTEST LEELISELISTES LAHUSTES PÄRAST KATOODSE POLARISATSIOONI SISSELÜLITAMIST

T. Silk, L. Tohver, J. Tamm, V. Past

Resümee

Uuriti vesiniku ülepinge muutuse seaduspärasusi pärast katoodse polarisatsiooni sisselülitamist nikkelelektroodidel leeliselistes lahustes. Kui sisselülitatav katoodne vool ületas 2 mA/cm^2 , tekkis

ülepinge ajast sõltuvuse kõveratel maksimum, mille kõrgus sõltus sisselülitatava voolu tihedusest. Maksimumi tekkimise peamiseks põhjuseks on elektrokeemilise desorptsiooni osavõtt vesiniku katoodse eraldumise protsessist.

ON CHANGE OF NICKEL ELECTRODE POTENTIAL AFTER SWITCHING ON CATHODIC POLARIZATION IN ALKALINE SOLUTIONS

T. Silk, L. Tohver, J. Tamm, V. Past

S u m m a r y

The change of hydrogen overvoltage on nickel electrodes in alkaline solutions after switching on polarization has been studied. If the switched-on cathodic current density exceeds 2 mA/cm^2 the overvoltage - time curve has a maximum the height of which depends of the switched-on current density. It is assumed that the main cause of the maximum is the participation of an electrochemical desorption reaction in the process of cathodic hydrogen evolution.

К ИЗУЧЕНИЮ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ВЫСОКИХ ПЛОТНОСТЯХ ТОКА НА НИКЕЛЕ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ. I

Т. Сильк, Ю. Тамм, В. Паст

Кафедра неорганической химии

На основе анализа литературных данных по измерению перенапряжения водорода при высоких плотностях тока предложена методика измерения в потоке электролита в сочетании с осциллографическим определением омической составляющей перенапряжения. В специальной ячейке измерено перенапряжение водорода на механически очищенном никелевом электроде в 0,5 *N* растворе LiOH до плотности тока 8 *a/cm²*. В исследованном интервале плотностей тока не обнаружено отклонения от прямолинейной зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока.

Изучение перенапряжения водорода в области больших плотностей поляризующего тока представляет значительный интерес в связи с различной зависимостью перенапряжения от логарифма плотности тока в случае различий в механизме процесса. Если лимитирующей стадией является рекомбинация атомарного водорода, образовавшегося в стадии разряда, то при полном заполнении поверхности электрода атомарным водородом должен наблюдаться предельный ток, величина которого для никеля в щелочных растворах, согласно теоретическим расчетам Хориути и сотрудников, имеет значение $2 \cdot 10^2$ *a/cm²* [1]. В случае замедленного разряда протона возможно явление, аналогичное предельному току, но оно должно наблюдаться при плотностях тока 10^5 — 10^9 *a/cm²* [2]. Учитывая вышесказанное, особый интерес представляет изучение перенапряжения водорода в области очень высоких плотностей тока.

Имеющиеся в литературе экспериментальные данные, полученные на никеле при высоких плотностях катодного тока, показывают отклонение перенапряжения от тафелевской зависимости

как в кислой [3], так и в щелочной среде [4—6], что связывается с появлением предельного тока.

Экспериментальные результаты измерения перенапряжения водорода при высоких плотностях тока могут быть значительно искажены, так как имеется целый ряд источников ошибок, которые очень трудно устранить или учесть. Основными факторами, влияющими на нормальный ход поляризационной кривой, являются омическое падение потенциала между исследуемым электродом и кончиком капилляра Луггина, концентрационная поляризация, локальный нагрев раствора, экранирующее действие капилляра Луггина и т. д. [3, 7, 8]. Для устранения или учета этих мешающих факторов предложены разные пути. Поскольку омическое падение потенциала является одним из главных причин отклонения от тафелевской зависимости, то очень много внимания уделено его учету. Поправку на омическое падение потенциала можно либо вычислить [8], либо определить осциллографически [5, 6, 9] или использованием нескольких капилляров Луггина [3]. Применяя исследуемые электроды с малой рабочей поверхностью, можно пренебречь нагревом раствора [8], а проведение измерений в движущемся растворе уменьшает концентрационную поляризацию и экранирующее действие пузырьков водорода [3, 8].

В настоящей работе была сконструирована специальная ячейка, при помощи которой проводились исследования при высоких плотностях катодного тока в потске электролита. Для уменьшения межэлектродного сопротивления и достижения возможно однородного электрического поля исследуемый никелевый электрод из никеля высокой степени чистоты (99,999%) с площадью $0,03—0,05 \text{ см}^2$ находился в центре вспомогательного никелевого электрода цилиндрической формы. Кроме того, исследуемый электрод был помещен в струю раствора, движение которого осуществлялось при помощи центробежного насоса из фторопласта. Перед каждым опытом поверхность исследуемого электрода очищалась кварцевым порошком, обезжиривалась кипячением в щелочи и ополаскивалась бидистиллятом. Измерения проводились в $0,5 N$ растворе LiOH , который очищался предварительным электролизом в течение двух суток. Потенциал электрода измерялся против водородного электрода в исследуемом растворе. Для учета омического падения потенциала был выбран осциллографический метод, так как он позволяет учесть также возможное изменение электропроводности раствора в приэлектродном слое, обусловленное локальным нагревом раствора и выделяющимися пузырьками водорода. Начальный скачок потенциала $\Delta\phi$ после выключения поляризующего тока различной величины определялся осциллографом С1-19Б, используя метку времени $5 \cdot 10^{-6} \text{ сек.}$

На рисунке 1 изображена типичная полулогарифмическая поляризационная кривая катодного выделения водорода на никеле в щелочных растворах. Из рисунка видно, что экспериментальная поляризационная кривая начинает отклоняться от прямой в сторону больших перенапряжений уже при плотностях тока, превышающих $0,1 \text{ а/см}^2$. Если же учесть омическое падение потенциала между исследуемым электродом и кончиком капил-

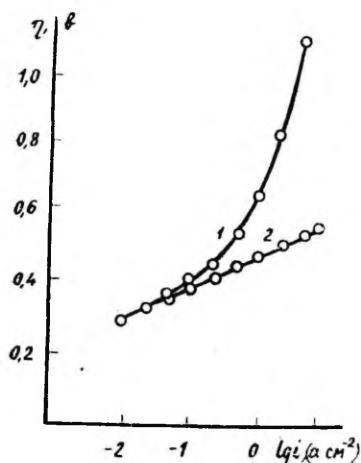


Рис. 1. Полулогарифмическая поляризационная кривая выделения водорода на никелевом электроде без учета (1) и с учетом омического падения потенциала (2).

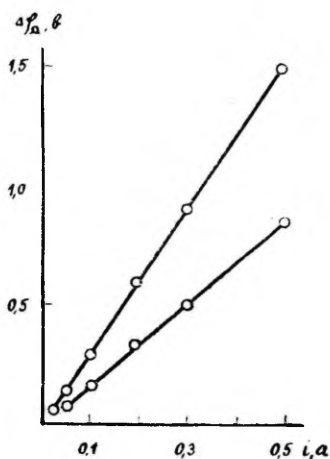


Рис. 2. Зависимость начального скачка потенциала после выключения поляризации от силы тока. Прямые принадлежат разным опытам.

ляра Луггина, то прямолинейная зависимость η от $\lg i$ сохраняется до максимальной измеренной плотности катодного тока — 8 а/см^2 . В пользу того, что измеренное осциллографическим способом падение потенциала действительно омическое, свидетельствует линейная зависимость $\Delta \varphi$ от силы тока (рис. 2).

Сравнение поляризационных кривых, полученных в настоящей работе с результатами измерений на химически полированных никелевых электродах [10], показывает независимость формы поляризационной кривой от метода подготовки электрода и методики измерения, т. е. во всех случаях полулогарифмическая поляризационная кривая состоит из трех прямолинейных участков с несколько различающимися наклонами. Средние значения коэффициентов наклона поляризационной кривой катодного выделения водорода на никелевом электроде с механически зачищенной поверхностью в области низких, средних и высоких

перенапряжений, равны соответственно 0,128 в, 0,092 в, 0,114 в и постоянная $a=0,49$ в.

Проведенные измерения не позволяют еще сделать однозначного заключения об отсутствии предельного тока в области плотностей тока порядка 10^2 а/см², поскольку при $i \approx 10$ а/см² может и не наблюдаться отклонения от линейной зависимости η от $\lg i$. Ближайшей задачей является расширение области измерений в сторону больших плотностей катодного тока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Horiuti, J., J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 4, 55 (1956).
2. Кришталюк Л. И., Ж. физ. химии, 33, 1715 (1959).
3. Bockris, J. O'M., Azzam, A. M., Trans. Faraday Soc., 48, 145 (1952).
4. Matsuda, A., Ohmori, T., J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 10, 203 (1962).
5. Kita, H., Yamazaki, T., J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 11, 10 (1963).
6. Kita, H., Nomura, O., J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 12, 107 (1964).
7. Bockris, J. O'M., Chem. Rev., 43, 525 (1948).
8. Кабанов Б. Н., Acta physicochimica U.R.S.S., 5, 193 (1936).
9. Falk, G., Lange, E., Z. Elektrochem., 54, 132 (1950).
10. Тохвер Л., Тамм Ю., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 265, 14 (1970).

Поступила 28/XI 1969 г.

VESINIKU ÜLEPINGE MÕOTMISEST NIKLIL LEELISELISES LAHUSES SUURTEL VOOLUTIHEDUSTEL. I

T. Silk, J. Tamm, V. Past

Resümee

Kirjanduse andmete analüüsi tulemusena vesiniku ülepinge mõõtmiste kohta suurtel voolutihedustel on esitatud mõõtmismetoodika tööks voolavates lahustes koos lahuses esineva oomilise pingelanguse ostsillograafilise määramisega. Mõõdeti vesiniku eraldumise ülepinge mehhaanilise pinnatöötlustega nikkelelektroodil 0,5 N LiOH-s voolutiheduseni 8 A/cm². Uuritud voolutiheduste vahemikus saadi lineaarne seos ülepinge ja voolutiheduse logaritmi vahel.

A STUDY OF HYDROGEN OVERVOLTAGE AT HIGH CURRENT DENSITIES ON NICKEL IN ALKALINE SOLUTIONS. I

T. Silk, J. Tamm, V. Past

Summary

On the basis of analysis of the literature data upon the hydrogen overvoltage measurements at high current densities the method of measurements in the stream of electrolyte combined with the oscillographic determination of ohmic overpotential has been developed. Hydrogen overvoltage has been measured on nickel electrodes in 0,5 *N* LiOH up to 10 *A/cm*². After introducing the correction on ohmic drop of overpotential the Tafel equation is applicable over all studied current density range.

К ИЗУЧЕНИЮ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЯ ВОДОРОДА НА ПОЛИРОВАННЫХ НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Л. Тохвер, Ю. Тамм

Кафедра неорганической химии

Исследована зависимость перенапряжения катодного выделения водорода на никелевых электродах с химически полированной поверхностью в щелочных растворах от плотности поляризующего тока в стационарных условиях и от времени отключения внешней поляризации. Полулогарифмические кривые спада перенапряжения после выключения поляризации в общем повторяют форму стационарных поляризационных кривых, но при перенапряжениях ниже 0,25 в наблюдается расхождение в коэффициентах наклона, вызванное изменением заполнения поверхности электрода электрохимически активным водородом. Проведены расчеты емкости электродов по кривым спада перенапряжения.

Ранее было показано [1], что перенапряжение катодного выделения водорода на никеле в щелочной среде в значительной степени зависит от способа подготовки поверхности электрода. В настоящем сообщении излагаются новые результаты поляризационных и гальваностатических измерений, полученных в основном на химически полированных никелевых электродах.

Экспериментальная часть

Измерения были проведены в 0,1—0,5 *N* растворах КОН и NaOH, которые приготавливались из концентрированных растворов щелочи марки «ос. ч.» разбавлением свежей бидистиллированной водой. Растворы подвергались электрохимической очистке в отдельной части ячейки на сменяемых серебряных катодах с поверхностью 2—3 см² в течение 35—40 часов и затем на никелевом электроде в течение 10—14 часов. Исследуемые никелевые

электроды из металла высокой чистоты (99,999%) перед каждым опытом зачищались тонким кварцевым порошком (фракция измельченного кварца, не оседающая в воде в течение 5 минут), обезжиривались кипячением в 2*N* растворе КОН и ополаскивались бидистиллятом. После такой подготовки электроды полировались химически [1, 2], многократно ополаскивались бидистиллятом и вводились в измерительную ячейку под катодным напряжением. Методика проведения измерений была аналогична примененной ранее [1].

Полулогарифмические поляризационные кривые катодного выделения водорода на химически полированных никелевых электродах можно рассматривать как состоящие из трех практически прямолинейных участков (рис. 1). Коэффициент наклона наиболее нижней части поляризационной кривой b_1 имел среднее

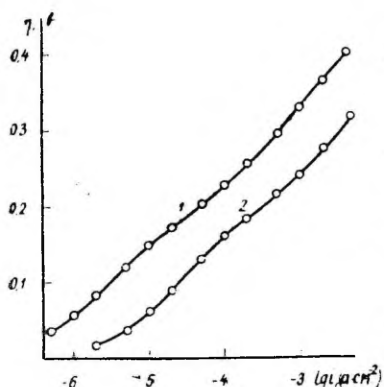


Рис. 1. Кривые перенапряжения на полированном никелевом электроде до (1) и после (2) анодной активации.

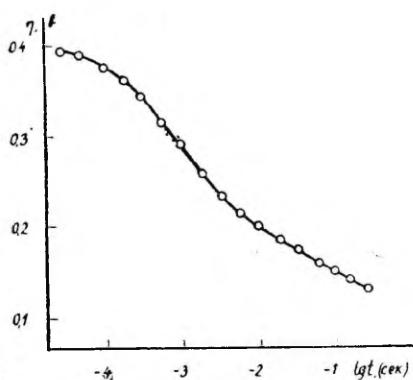


Рис. 2. Кривая спада перенапряжения на полированном никелевом электроде. $\eta_n = 0,4$ в.

значение 0,110 в. Вторая область поляризационной кривой начинается при перенапряжениях $\eta_{n,1} = 0,14 - 0,18$ в и имеет коэффициент наклона $b_2 = 0,087$ в. Начиная с перенапряжения $\eta_{n,2} = 0,28 - 0,31$ в коэффициент наклона поляризационной кривой b_3 вновь увеличивается и имеет среднее значение 0,110 в.

Непродолжительная поляризация исследуемых электродов при анодных потенциалах 1,5—1,6 в (т. н. анодная активация) значительно снижала перенапряжение водорода во всех областях поляризационной кривой (рис. 1). Средние значения параметров полулогарифмической поляризационной кривой полированных никелевых электродов после анодной активации следующие: $b_1 = 0,09$ в; $b_2 = 0,075$ в; $b_3 = 0,110$ в; $\eta_{n,1} = 0,15$ в; $\eta_{n,2} = 0,27$ в.

Емкость двойного электрического слоя электродов определялась из начальных участков кривых спада перенапряжения после выключения катодной поляризации [3]. Если начальное перенапряжение имело значение $\eta_n = 0,35 - 0,4$ в, емкость электродов была в пределах $20 - 40$ мкф/см². Учитывая, что емкость двойного электрического слоя идеально гладкой отрицательно заряженной поверхности 18 мкф/см² [4], получаем для фактора шероховатости поверхности полированных никелевых электродов $1,1 - 2,2$. Анодная активация электродов практически не изменяла их емкость.

Для изучения закономерностей процессов, протекающих на электроде после выключения поляризующего тока, исследовались кривые спада перенапряжения в широком интервале времени t , прошедшего с момента выключения тока. Если $\eta_n \leq 0,3$ в, η , $\lg t$ -кривые были аналогичны полученным на механически зачищенных электродах [1]. Однако при $\eta_n \approx 0,4$ в на η , $\lg t$ -кривой наблюдается область с большим наклоном b_3 (рис. 2). Средние параметры η , $\lg t$ -кривой следующие: $b_3 = 0,105$ в; $b_2 = 0,055$ в; $\eta_n = 0,2 - 0,3$ в.

Обсуждение результатов

Поляризационные измерения, проведенные на полированных никелевых электродах, показывают, что коэффициент наклона полулогарифмической поляризационной кривой не сохраняет постоянного значения во всей исследованной области плотностей катодного тока. Аналогичную форму имеют поляризационные кривые, измеренные на никелевых электродах с механически зачищенной поверхностью [1]. Ранее было показано [1, 5], что основной причиной изменения коэффициента наклона полулогарифмической поляризационной кривой является, по-видимому, изменение механизма десорбции атомарного водорода с поверхности электрода. Анодная активация полированных электродов понижала перенапряжение в среднем на $0,1$ в, причем емкость электрода при высоких перенапряжениях практически не изменялась. Это свидетельствует о том, что основной причиной понижения перенапряжения является увеличение активности поверхности электрода, складывающейся из освобождения поверхности электрода от примесей, которые могут осаждаться на электроде во время полирования [6], и изменения активности электрода — появления новых активных центров.

Сравнение полулогарифмических кривых спада перенапряжения после выключения поляризующего тока с поляризационными кривыми показывает некоторое сходство их формы. При высоких перенапряжениях ($\eta > 0,3$ в) значения коэффициентов наклона близки друг к другу: $b_3 \approx b_3'$, однако в области более низких перенапряжений $b_2 > b_2'$.

Недавно было показано [7], что если как на полулогарифмической кривой перенапряжения, так и на полулогарифмической кривой спада перенапряжения после выключения катодной поляризации наблюдается перелом, причем $b=b'$ во всех областях перенапряжения, то расчеты емкости электрода при перенапряжении ниже точки перелома проводятся таким образом, что в качестве начальных условий η_n и i_n берутся координаты точки перелома η_n^* и i_n^* . Этот метод расчета был успешно применен для вычисления емкости серебряного электрода в кислых растворах, причем причиной уменьшения наклона с 0,12 в до 0,06 в при пере-

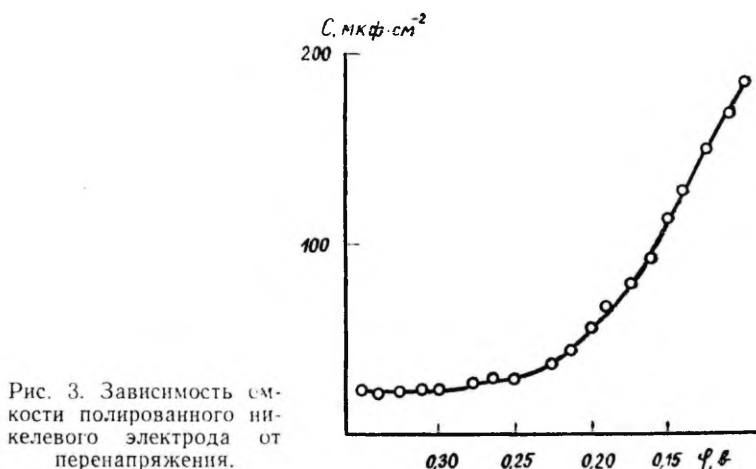


Рис. 3. Зависимость емкости полированного никелевого электрода от перенапряжения.

напряжениях около 0,1 в является переход замедленного разряда в безбарьерный [7]. При расчетах емкости никелевого электрода в щелочных растворах возникают дополнительные трудности в связи с различием в значениях коэффициентов наклона b_2 и b'_2 при перенапряжениях ниже точки перелома. Поскольку имеется удовлетворительное совпадение величин коэффициентов наклона b_3 и b'_3 , а также точек перелома на полулогарифмических поляризационной кривой и кривой спада перенапряжения, можно предположить, что различие в значениях b_2 и b'_2 вызвано не различием в механизмах процессов, протекающих на электроде в стационарных и нестационарных условиях, а проявлением изменения заполнения поверхности электрода электрохимически активным водородом при нестационарных условиях измерения. Из вышесказанного следует, что наиболее обосновано проведение расчетов емкости электрода ниже точки перелома с наклоном b_2 при начальных условиях, соответствующих координатам

точки перелома. На рис. 3 изображена зависимость емкости электрода от перенапряжения, вычисленная вышеуказанным образом. Совпадение значений емкости, рассчитанных по кривой до и после точки перелома, т. е. с разными начальными условиями, подтверждает правильность сделанных предположений. Увеличение емкости при более низких перенапряжениях вызвано ионизацией сверхравновесного атомарного водорода, который накапливается на поверхности никелевого электрода во время поляризации ввиду некоторой замедленности стадии десорбции.

Выражаем глубокую благодарность В. Пасту за постоянный интерес к работе и ценные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паст В., Тамм Ю., Тунгел С., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 37 (1968).
2. Жакс П., Электролитическое и химическое полирование. Металлургия, 1956.
3. Паст В. Э., Иофа З. А., Ж. физ. химии, 33, 1230 (1959).
4. Grahame, D. C., Chem. Revs., 41, 441 (1947).
5. Тамм Ю., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 20 (1969).
6. Холмс П., Травление полупроводников, «Мир», М., 1965, стр. 121.
7. Быстров В. И., Кришталек Л. И., Электрохимия, 5, 392 (1969).

Поступила 3/XI 1969 г.

VESINIKU ÜLEPINGE UURIMISEST POLEERITUD NIKKELELEKTROODIDEL LEELISELISTES LAHUSTES

L. Tohver, J. Tamm

Resümee

Uuriti vesiniku katoodse eraldumise ülepinge sõltuvust polariseeriva voolu tihedusest statsionaarsetes tingimustes ja ülepinge muutust ajas pärast polariseeriva voolu katkestamist keemiliselt poleeritud nikkelelektroodidel leeliselistes lahustes. Ülepinge languse kõverad kordavad üldjoontes statsionaarsete polarisatsioonikõverate kuju, kuid ülepingetel alla 0,25 V ülepinge languse kõverate tõus on väiksem kui polarisatsioonikõverate tõus, mille põhjuseks on elektrokeemiliselt aktiivse vesiniku pindkontsentratsiooni muutus. Ülepinge languse kõverate alusel arvutati elektrootade mahtuvus.

A STUDY OF HYDROGEN OVERVOLTAGE ON POLISHED NICKEL ELECTRODES IN ALKALINE SOLUTIONS

L. Tohver, J. Tamm

Summary

The dependence of hydrogen overvoltage on chemically polished nickel electrodes in alkaline solutions on polarizing current density in stationary conditions and on time after switching off polarizing current has been studied. The overvoltage decay curves after the interruption of polarization generally have an similar form with polarization curves. The difference between the slopes of the curves which appears in the region of overvoltage below 0,25 V is caused by a change in the degree of electrode coverage with electrochemically active hydrogen. The capacity of the electrodes from the overvoltage decay curves has been calculated.

КИНЕТИКА КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОЛОВЕ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Ю. Кулк, А. Роос, В. Паст

Кафедра неорганической химии

Измерены перенапряжение катодного выделения водорода и спад перенапряжения после выключения поляризующего тока на олове в растворах KOH, NaOH, LiOH, KOH + K₂SO₄, Ba(OH)₂, Ca(OH)₂ и H₂SO₄ разной концентрации. Установлено, что коэффициент b в уравнении Тафеля для указанного процесса во всех случаях равняется 0,11—0,12 *в*. Зависимость перенапряжения от концентрации растворов находится в согласии с соответствующими уравнениями теории замедленного разряда молекул воды. Подтверждено специфическое воздействие катионов щелочноземельных металлов на кинетику выделения водорода, что может быть связано с поверхностной активностью иона Ba²⁺ или более сложных частиц, содержащих атомы щелочноземельных металлов. Закономерности спада потенциала электрода после выключения тока свидетельствуют об отсутствии накопления электрохимически активного водорода при катодной поляризации олова, причем выделение малого количества металла катиона щелочи обнаруживается только в ходе длительной поляризации при высоких плотностях тока.

Изучение кинетики выделения водорода и состояния поверхности электрода в зависимости от состава раствора позволяет во многих случаях сделать заключение в отношении реализации того или иного механизма электродного процесса. При проведении соответствующих измерений в щелочных растворах на твердых металлах с высоким водородным перенапряжением приходится сталкиваться с серьезными осложнениями, что и объясняет отсутствие обоснованных доказательств о механизме выделения водорода на многих твердых электродах.

Перенапряжение водорода на олове в щелочной среде исследовано в немногих работах. Лишь в [1] получена величина коэффициента наклона поляризационной кривой, близкая к 0,12 *в*.

Данные о состоянии поверхности имеются для механически подготовленного оловянного электрода в 1,0 N KOH [2].

В настоящей работе была поставлена цель определить кинетические параметры процесса выделения водорода на олове в растворах гидроокисей щелочных металлов (KOH, NaOH, LiOH) и смеси гидроокиси с соответствующей солью (KOH + K_2SO_4), а также в растворах гидроокиси бария и кальция. Измерения проводились в условиях, максимально затрудняющих протекание параллельно с катодным выделением водорода возможного разряда катиона щелочи с образованием интерметаллического соединения с оловом или катодного разрыхления поверхности олова. Для этого в качестве исследуемого электрода выбиралось олово с оплавленной в атмосфере водорода поверхностью, а предварительную поляризацию электрода осуществляли преимущественно в области невысоких катодных токов. Опыт показал, что восстановление следов поверхностных окислов, могущих образоваться при кратковременном соприкосновении электрода с воздухом, происходило в условиях наших измерений сравнительно легко.

Растворы электролитов в бидистиллированной воде тщательно очищались в отдельной части ячейки на оловянном катоде в течение двух суток. В качестве электролитов применялись KOH, NaOH, K_2SO_4 и CaO марки «ос.ч.». $Ba(OH)_2$ многократно перекристаллизовывалась. Каплевидный электрод изготовлялся из олова высшей чистоты (ОВЧ — 000) выдавливанием расплавленного металла в атмосферу чистого и сухого водорода. Состояние поверхности электрода исследовалось методом измерения спада потенциала катода после выключения поляризующего тока. Из осциллографических данных по спаду потенциала вычислялась емкость оловянного катода.

На рис. 1 приведены данные по определению дифференциальной емкости, свидетельствующие об отсутствии заметной псевдо-

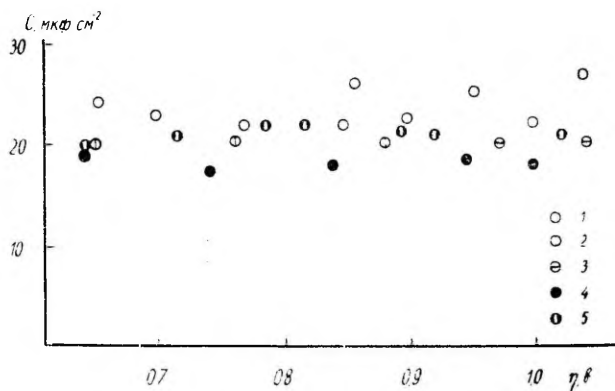


Рис. 1. Дифференциальная емкость оловянного катода в растворах: 1 — KOH; 2 — NaOH; 3 — LiOH; 4 — $Ba(OH)_2$; 5 — $Ca(OH)_2$.

емкости олова в широком интервале катодных потенциалов. Такой же результат был раньше получен для раствора КОН [2], но, в отличие от механически обработанной поверхности [2], оплавленная поверхность олова является более гладкой и среднее значение емкости двойного слоя на таком электроде близко к 20 мкф/см^2 . В пределах точности вычисления емкость оловянного катода не зависит от состава или концентрации щелочного раствора.

В условиях измерения перенапряжения при низких и средних плотностях поляризующего тока на поверхности олова не обнаружено накопления интерметаллического соединения со щелочным металлом или других компонентов, обладающих электрохимической активностью. Только вследствие длительной поляризации при высоких плотностях тока на кривых спада перенапряжения появляется задержка при перенапряжении $\eta = 0,45 - 0,55 \text{ в}$, соответствующая разложению интерметаллического соединения олова.

Кривые перенапряжения водорода η , $\lg i$, измеренные обычным компенсационным методом, имеют в широком интервале плотностей поляризующего тока i наклон $0,116 - 0,120 \text{ в}$, что по существу не зависит ни от природы или валентности катиона, ни от концентрации раствора (рис. 2). Величины постоянных уравнения Тафеля для процесса выделения водорода на олове сведены в таблицу 1.

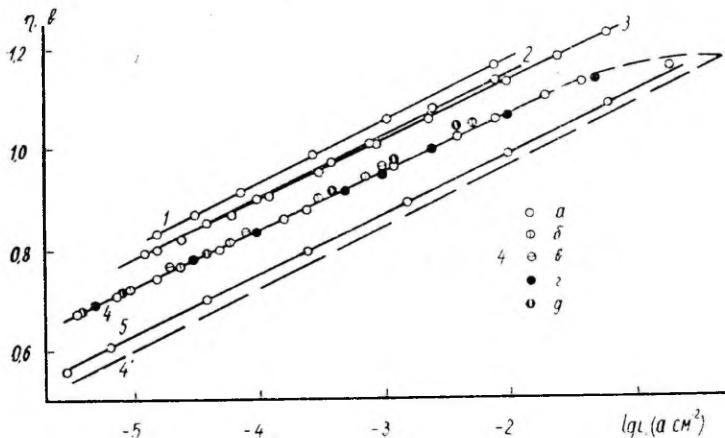


Рис. 2. Перенапряжение катодного выделения водорода на олове в растворах: 1 — $0,1 \text{ N KOH}$; 2 — $0,035 \text{ N Ba(OH)}_2$; 3 — $0,1 \text{ N KOH} + 0,9 \text{ N K}_2\text{SO}_4$; 4 — $1,0 \text{ N KOH}$ (а), $1,0 \text{ N NaOH}$ (б), $1,0 \text{ N LiOH}$ (в), $0,35 \text{ N Ba(OH)}_2$ (г), $0,025 \text{ N Ca(OH)}_2$ (д); 4' — уровень перенапряжения в $1,0 \text{ N KOH}$ после поляризации олова в области высоких плотностей тока; 5 — $1,0 \text{ N H}_2\text{SO}_4$.

Таблица 1

Раствор	$b, \text{ в}$	$a, \text{ в}$
1,0 N KOH	0,118	1,30
0,1 N KOH	0,118	1,40
0,1 N KOH + 0,9 N K ₂ SO ₄	0,116	1,36
1,0 N NaOH	0,119	1,31
1,0 N LiOH	0,120	1,32
0,35 N Ba(OH) ₂	0,118	1,30
0,035 N Ba(OH) ₂	0,120	1,38
0,025 N Ca(OH) ₂	0,118	1,30
1,0 N H ₂ SO ₄	0,118	1,22
0,1 N H ₂ SO ₄	0,118	1,22

Полученные экспериментальные данные подтверждают предположение о том, что катодное выделение водорода на олове в щелочной среде является результатом электрохимического восстановления молекул воды на электроде. В этом отношении олово близко по поведению к галлиевому электроду [3, 4], но отличается от ртути, на которой выделение водорода в очень чистых растворах щелочей осуществляется из-за химического взаимодействия катодно выделенного щелочного металла с водой [5].

Как следует из данных поляризационных измерений, медленный разряд катионов щелочных или щелочноземельных металлов на оловянном катоде не оказывает заметного влияния на ход η , $\lg i$ -кривых или на величину коэффициента b . Изменение водородного перенапряжения на олове при постоянной i , вследствие внедрения малого количества щелочного металла, не превышает 10—15 мВ.

Возникновение отклонения от прямолинейной зависимости между η и $\lg i$ обнаруживается в области достаточно высокой ($i \approx 10^{-1} \text{ а/см}^2$) (рис. 2). В этих условиях поверхность олова оказывается разрыхленной, что обуславливает повышение как коэффициента шероховатости поверхности, так и ее активности в процессе выделения водорода. Зависимость η от $\lg i$ на электроде с разрыхленной поверхностью остается прямолинейной, но соответствующее значение постоянной a значительно снижено (рис. 2, кривая 4'). Представление об увеличении истинной поверхности при разрыхлении можно получить путем сличения первоначальной емкости двойного слоя на олове с емкостью на разрыхленной поверхности, составляющей в зависимости от длительности высокой поляризации до 100 мкф/см².

По выводам теории замедленного разряда протона из молекулы воды [6] зависимость перенапряжения водорода от состава раствора через активность гидроксильных ионов $a_{\text{ОН}^-}$ и ψ_1 — потенциал определяется уравнением

$$\eta = \frac{RT}{aF} \ln i - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-} - \psi_1 + \text{const}, \quad (1)$$

которое при температуре 20°C и величине $\alpha = 0,50$ может быть переписано в виде

$$\eta = 0,116 \lg i - 0,058 \lg a_{\text{OH}^-} - \psi_1 + \text{const}. \quad (2)$$

В таблице 2 представлены вычисленные из экспериментальных данных средние значения коэффициентов, характеризующих изменение η с $\lg i$ и составом растворов (c выражает общую нормальную концентрацию электролита в растворе).

Таблица 2

Электролит	Величина коэффициента. n
КОН	$(\partial \eta / \partial \lg i)_c = +0,118$ $(\partial \eta / \partial \lg a_{\text{OH}^-})_i = -0,100$
КОН + K_2SO_4	$(\partial \eta / \partial \lg i)_c = 0,116$ $(\partial \eta / \partial \lg a_{\text{OH}^-})_i = -0,060$
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$(\partial \eta / \partial \lg i)_c = 0,118$ $(\partial \eta / \partial \lg c)_i = -0,080$

Уравнение (2) подтверждается результатами измерения, если принять, что изменение ψ_1 -потенциала при десятикратном увеличении концентрации электролита составляет 40 мв для растворов КОН, что несколько меньше рассчитанной по уравнению

$$\psi_1 = \frac{RT}{F} \ln c + \text{const} \quad (3)$$

величины $\Delta \psi_1$. Влияние диффузного строения двойного электрического слоя на разряд протона в условиях наших опытов сказывается, по-видимому, меньше, чем при измерении водородного перенапряжения в неконцентрированных растворах кислот (по данным таблицы 1 изменение ψ_1 -потенциала при переходе от $1,0 \text{ N}$ раствора H_2SO_4 к $0,1 \text{ N}$ раствору соответствует теоретической величине 58 мв). Снижение эффекта ψ_1 -потенциала может быть вызвано также некоторым изменением состояния поверхности олова в зависимости от концентрации щелочного раствора.

В щелочных растворах двухвалентных катионов зависимость η от $\lg i$ подчиняется уравнению (2). Зависимость перенапряжения от концентрации раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ также согласуется с выводами теории замедленного разряда, если учитывать, что величина $\Delta\psi_1$ в последнем случае примерно два раза меньше, чем в растворах с одновалентным катионом. Однако щелочно-земельные катионы оказывают специфическое воздействие на кинетику выделения водорода, которое не вытекает непосредственно из теории.

Опытные данные свидетельствуют о смещении потенциала выделения водорода на олове $\varphi = -(\eta + \frac{RT}{F} \lg a_{\text{OH}^-})$ в положительную сторону на величину $\Delta\varphi_{i=\text{const}}$, составляющую 80 мВ в растворах $\text{Ba}(\text{OH})_2$ по сравнению со значением φ в растворах КОН.

Рассмотренное явление может быть объяснено проявлением специфической адсорбируемости катиона Ba^{2+} (или более сложных частиц, содержащих Ва), что должно привести к снижению перенапряжения при данной плотности тока i . Специфическая адсорбция щелочноземельных катионов на Pt в щелочной среде была обнаружена в [7]. Коршуновым [8], при истолковании результатов поляризационных измерений в щелочных растворах, было использовано предположение о специфической адсорбции Ba^{2+} (или BaOH^+) на насыщенной амальгаме индия.

С другой стороны, при трактовке воздействия катионов щелочноземельных металлов на водородное перенапряжение нельзя не учитывать возможного изменения эффективного значения ψ_1 -потенциала в точке нахождения реагирующей частицы H_2O при переходе от растворов КОН к $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [6]. Очевидно, что плотность силовых линий поля, действию которых подвергнута молекула H_2O , должна быть больше, если в ионной обкладке двойного слоя имеются относительно небольшие ионы, несущие двойной заряд (кристаллографические радиусы по Полингу равны: $\text{Ba}^{2+} - 1,35 \text{ \AA}$, $\text{Ca}^{2+} - 0,99 \text{ \AA}$, $\text{K}^+ - 1,33 \text{ \AA}$). Вызванное этим уменьшение отрицательного значения ψ_1 -потенциала может объяснить также низкие значения перенапряжения в растворах гидроокисей щелочноземельных металлов.

Опираясь на приведенные результаты, можно заключить, что в основе кинетики катодного выделения водорода на олове в щелочных растворах лежит, как и в случае некоторых других твердых металлов с низкой энергией адсорбции водорода [9], механизм замедленного разряда протона из молекулы воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ross, T. K., Firoiu, C., *Electrochim. Acta*, **8**, 877 (1963).
2. Кукк Ю., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 46 (1968).
3. Сабо К., Багоцкая И. А., ДАН СССР, **156**, 420 (1964).
4. Багоцкая И. А., Генкина Н. М., Бойцов, В. Г., *Электрохимия*, **5**, 132 (1969).
5. Коршунов В. Н., Иофа З. А., ДАН СССР, **141**, 143 (1969).
6. Frumkin, A. N., *Advances in Electrochem. and Electrochem. Eng.*, **1**, N. Y. — London, 1961, 65.
7. Балашова Н. А., Кулезнева М. И., *Электрохимия*, **1**, 155 (1965).
8. Гладких И. П., Коршунов В. Н., *Электрохимия*, **5**, 1102 (1969).
9. Хага М. Э., Кукк Ю. А., Паст В. Э., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы симпозиума. Тарту. 15—20 июня 1968 г. стр. 166.

Поступила 20/X 1969 г.

VESINIKU KATOODSE ERALDUMISE KINEETIKA TINAL LEELISELISES KESKKONNAS

J. Kukk, A. Roos, V. Past

Resümee

Töös uuriti polarisatsiooniliste mõõtmistega ja potentsiaalilanguse meetodil vesiniku katoodset eraldumist tinal KOH, NaOH, LiOH, KOH + K₂SO₄, Ba(OH)₂, Ca(OH)₂ ja H₂SO₄ lahustes.

Tehti kindlaks, et vesiniku ülepinge, sõltumata lahuse koostisest ja kontsentratsioonist, allub laias voolutiheduste vahemikus Tafeli võrrandile ühesuguse oodatava (0,116 — 0,120 V) tõusuga. Ülepinge absoluutvääruste muutumised on kooskõlas aeglase neutralisatsiooni teooria võrranditega. Vesiniku katoodse eraldumise potentsiaali nihe Ba(OH)₂ ja Ca(OH)₂ lahustes positiivses suunas seostub nende ionide või ionide toimel tekkivate osakeste võimaliku pindaktiivsusega.

Tulemused annavad edasist kinnitust oletusele, et leeliselistes lahustes tinaelektroodil on vesiniku katoodse eraldumise kineetika aluseks prootoni aeglase neutralisatsioon vee molekulist.

THE KINETICS OF THE CATHODIC HYDROGEN EVOLUTION ON TIN IN ALKALINE MEDIUM

Y. Kukk, A. Roos, V. Past

Summary

The cathodic polarization curves and the overvoltage decay curves of the tin electrode prepared by means of melting in hydrogen atmosphere have been measured in different solutions of elect-

rolytes: KOH, NaOH, LiOH, KOH + K₂SO₄, Ba(OH)₂, Ca(OH)₂ and H₂SO₄. The results of the polarization measurements are in agreement with Tafel's equation with the expected value of constant b (0,11—0,12 V) in all cases in a wide region of the current densities. The dependence of the overvoltage on the concentration of hydroxide or salt in solution is according to the equations of the slow discharge theory. The shift of the potential of the hydrogen evolution in solutions containing Ba²⁺ may be cleared up on account of the possibility of surface activity of Ba²⁺ or more complex species. The inactivity of small amounts of K, Na, Li, Ba and Ca that may be incorporated by the surface of tin during the prolonged electrolysis is established through their inessential influence upon the overvoltage and the lack of pseudocapacity at high negative potentials. The results gave further support (cf. [2]) to the slow discharge mechanism of the hydrogen evolution on tin.

ИЗУЧЕНИЕ АНОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА СЕРЕБРЯНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В 10 N РАСТВОРЕ КОН

В. Лоодмаа, М. Пуусепп, А. Роос

Кафедра неорганической химии

Окисление серебряного электрода и выделение кислорода на окисленной поверхности серебра в 10 N растворе КОН изучались методом снятия анодных гальваностатических кривых заряжения. Полученные результаты свидетельствуют о том, что степень окисления серебряного электрода до начала выделения кислорода и потенциал электрода, при котором начинается выделение молекулярного кислорода, имеют максимальные значения при определенной плотности тока заряжения.

При анодной поляризации в щелочном растворе на серебряном электроде протекают три основных процесса: образование окислов Ag_2O , AgO и выделение кислорода. С точки зрения работы серебряно-цинковых и серебряно-кадмиевых аккумуляторов целесообразно, чтобы окисление серебра протекало максимально обратимо, а выделение кислорода с высоким перенапряжением. Процесс окисления серебра в щелочной среде изучен довольно детально [1, 2, 3], однако практически всю активную массу серебряного электрода аккумулятора не удастся окислять до начала выделения кислорода, т. е. коэффициент использования активной массы электрода $K_{\text{исп}}$ ниже ста процентов [4, 5, 6].

Анодное выделение кислорода на серебре изучено сравнительно мало, особенно в случае пористого электрода. Измерение перенапряжения выделения кислорода на окисленном серебряном электроде связано с экспериментальными трудностями, и закономерности выделения кислорода выяснены недостаточно [7, 8]. Степень окисления серебряного электрода до начала выделения кислорода и значение потенциала электрода, при котором начинается выделение кислорода, зависят от многих факторов, в том числе и от плотности применяемого анодного тока [3, 6].

В настоящей работе изучалась зависимость анодных процессов на гладком (видимая поверхность $\sim 4 \text{ см}^2$) и пористом

(видимая поверхность $\sim 1 \text{ см}^2$) серебряных электродах методом снятия анодных кривых заряжения. Опыты были проведены в 10 N растворе КОН в атмосфере воздуха. Измерения проводились в электрохимической ячейке из органического стекла. Исследуемый электрод находился в свободном объеме раствора. Пространства исследуемого и вспомогательного электродов были отделены при помощи пористого сепаратора. Электродом сравнения служил окиснортутный электрод в 10 N растворе КОН, по отношению к которому даны все значения потенциалов в настоящей работе. Растворы приготавливались из КОН чехословацкого производства в дистиллированной воде. Гладкие электроды очищались перед измерениями травлением в разбавленной (1:1) HNO_3 . Пористые электроды были приготовлены прессованием из производственного серебряного порошка под давлением 280 кг/см^2 . Для повышения механической прочности электроды спекались при температуре 440°C в течение 25 мин.

Гальваностатическая установка была собрана на базе стабилизированного выпрямителя УИП-2. Кривые заряжения регистрировались при помощи электронного самописца EZ-4. По полученным кривым рассчитывались количество электричества Q , пропускаемое через электрод до начала выделения молекулярного кислорода, и сдвиг потенциала электрода $\Delta\phi$ при начале выделения кислорода, т. е. разность потенциалов электрода при начале заметного выделения кислорода и при образовании на электроде Ag_2O .

После стабилизации потенциала электрода при применяемой плотности зарядного тока в области выделения кислорода электроду накладывали следующее, более высокое значение плотности тока. Из ряда значений плотностей тока и соответствующих величин потенциалов были построены стационарные полулогарифмические кривые перенапряжения выделения кислорода. Все применяемые плотности тока при окислении электродов и для измерения перенапряжения выделения кислорода были выбраны близко к тем, которые используются для заряда серебряно-кадмиевых аккумуляторов, и изменялись в пределах $0,357 \div 21,43 \text{ ма/см}^2$.

Измерения на гладком серебряном электроде показали, что глубина окисления поверхности возрастает при уменьшении плотности анодного тока. Если коэффициент шероховатости поверхности гладкого серебряного электрода принять равным 8 [9], то глубина окисления серебра до начала выделения кислорода при плотности анодного тока $i=0,715 \text{ ма/см}^2$ равняется в среднем 620 монослоям, а при $i=21,43 \text{ ма/см}^2$ 15 монослоям. Стационарная кривая перенапряжения выделения кислорода на гладком серебре имела наклон $b=0,13 \text{ в}$.

Измерения на пористом электроде позволили установить зависимость коэффициента использования активной массы электрода

(рис. 1) и сдвига потенциала электрода в анодную сторону при начале выделения кислорода (рис. 2) от плотности применяемого тока зарядки.

Приведенные на рис. 1 и 2 результаты позволяют сделать вывод, что оптимальное значение плотности зарядного тока пористого серебряного электрода в данных условиях находится в пределах $3 \div 5 \text{ ма/см}^2$. При меньших плотностях тока заметное выделение кислорода на электроде начинается при менее поло-

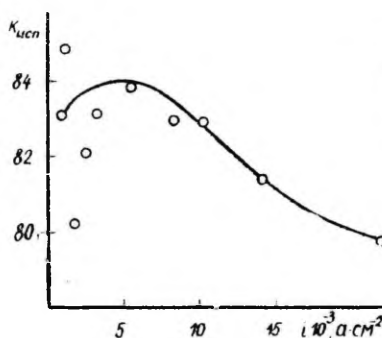


Рис. 1. Зависимость коэффициента использования активной массы пористого серебряного электрода от плотности зарядного тока.

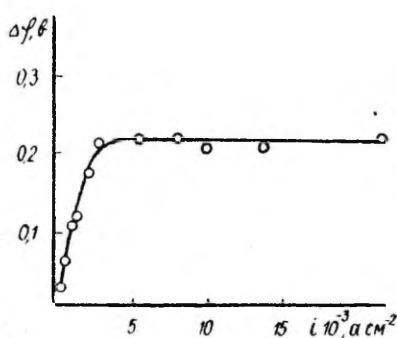


Рис. 2. Зависимость разницы потенциалов выделения кислорода и окисления серебра от плотности зарядного тока.

жительных потенциалах. Значение потенциала электрода, при котором происходит окисление серебра до AgO , практически не зависит от применяемой плотности тока. Таким образом, понижение плотности зарядного тока влечет за собой уменьшение сдвига потенциала электрода $\Delta\phi$ при начале выделения кислорода (рис. 2). При больших плотностях тока $K_{исп}$ падает (рис. 1). Падение $K_{исп}$ вызвано, по-видимому, пассивацией серебра при высоких анодных потенциалах и тем, что внутренние слои активной массы электрода не успевают до начала выделения кислорода в этих условиях полностью окисляться. Наши данные согласуются с результатами, опубликованными ранее другими исследователями [3, 6].

В целях определения возможностей применения форсированных режимов заряда аккумуляторов нами были проведены опыты со ступенчатым изменением плотности анодного тока во время поляризации электрода. Электроды заряжались частично при максимальной применяемой плотности тока ($21,43 \text{ ма/см}^2$) и далее — при оптимальной плотности тока (3 ма/см^2). Полу-

ченные результаты (см. рис. 3) показывают, что, не уменьшая существенно $K_{исп}$, можно 65% теоретической электрической емкости электрода зарядить при максимальной плотности тока, что дает более чем двухкратный выигрыш во времени зарядки. При форсированном режиме зарядки значение $\Delta\phi$ падает в среднем на 40 мв.

Окисление прессованного серебряного электрода без заметного выделения кислорода заканчивается при потенциале

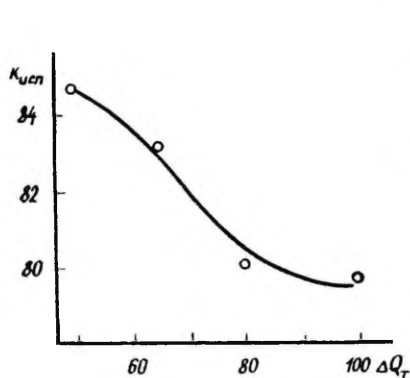


Рис. 3. Зависимость коэффициента использования активной массы пористого серебряного электрода при форсированном режиме от доли теоретической емкости ΔQ_T , заряженной при максимальной применяемой плотности тока.

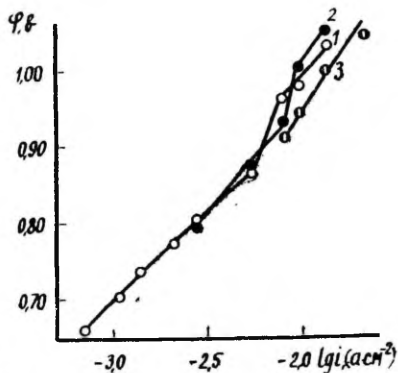


Рис. 4. Поляризационные кривые выделения кислорода на пористом серебряном электроде, заряженном при различных плотностях тока: 1 — $i=0,357$; 2 — $i=2,86$; 3 — $i=8,26 \text{ ма/см}^2$.

электрода $\phi=0,60 \text{ в}$, а стационарное выделение кислорода протекает при $\phi>0,65 \text{ в}$. В области потенциалов $0,60 \div 0,65 \text{ в}$ стационарных значений перенапряжения выделения кислорода зафиксировать не удалось. Такого рода затруднения в случае компактного электрода отмечены ранее [7]. Нам удалось измерить стационарные значения перенапряжения выделения кислорода на окисленном пористом серебряном электроде, если $\phi>0,65 \text{ в}$ и $i>0,5 \text{ ма/см}^2$. Некоторые экспериментальные кривые приведены на рисунке 4, откуда видно, что ход кривых зависит от величины применяемой плотности зарядного тока и характеризуется высокими значениями наклона (значение коэффициента b доходит до $0,30 \text{ в}$). Влияние плотности зарядного тока на величину перенапряжения выделения кислорода можно, по-видимому, объяснить зависимостью структуры образовавшегося AgO от плотности тока заряжения. Высокое значение коэффициента b в случае пористого электрода можно объяснить тем, что при

повышении плотности тока поры перестают принимать участие в электродном процессе, так как скорость процессов в порах лимитируется диффузией и часть пор экранируется образовавшимися пузырьками кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dirkse, T. P., De Vries, D. B., J. phys. chem., 63, 107 (1959).
2. Ohse, R. W., Z. Elektrochem., 63, 1063 (1959).
3. Флеров В. Н., Ж. прикл. химии, 36, 1980 (1963).
4. Неуворуева Е. Н., Сб. работ по химическим источникам тока, вып. 3. Л., 245, 1968.
5. Дунаева Т. И., Скалозубов, М. Ф., Электрохимия, 5, 264 (1969).
6. Mathur, P. B., Sangadharan, R., Indian J. Technol., 2, 331 (1964).
7. Hickling, A., Hill, S., Disc. Farad. Soc., 236 (1947).
8. Розенталь К. Л., Веселовский В. И., Ж. физ. химии, 35, 2670 (1961).
9. Лоодмаа В. Р., Диссертация. Тарту, 1967.

Поступила 24/X 1969 г.

ANODSETE PROTSESSIDE UURIMINE HÕBE-ELEKTROODIL 10 N KOH LAHUSES

V. Loodmaa, M. Puusepp, A. Roos

Resümee

Uuriti kompakitse ja poorse hõbeelektroodi oksüdatsiooni ning hapniku eraldumist oksüdeeritud elektroodil 10 N KOH lahuses galvanostaatiliste laadimiskõverate meetodil. Katseandmetest ilmneb, et poorne hõbeelektrood oksüdeerub kõige täielikumalt enne hapniku eraldumise algust kindlate voolutiheduste väärtuste ($3-5 \text{ mA/cm}^2$) korral. Laadimisaega elektroodi sama oksüdatsiooniastme juures õnnestub vähendada, kui oksüdeerumise alguses rakendada suuremat voolutihedust, mis protsessi lõpupoole tuleb vähendada optimaalse väärtuseni.

A STUDY OF THE ANODIC PROCESSES ON SILVER ELECTRODE IN 10 N₂ SOLUTION OF KOH

V. Loodmaa, M. Puusepp, A. Roos

Summary

The oxidation of compact and porous silver electrodes and the evolution of oxygen on oxidized electrode in the solution of 10 N potassium hydroxide were investigated. The results of measure-

ments showed that the porous silver electrode is more completely oxidized before the gassing of oxygen by the certain current densities (3—5 mA/cm^2). It is possible to shorten the time of charging of porous silver electrode at the same efficiency of charging if to charge the electrode at the beginning at high current density and at the end of charging to diminish the current density to optimum value.

О ВЛИЯНИИ ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНЫХ ИОНОВ НА ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА МЕДИ

У. Пальм, М. Пярноя

Кафедра неорганической химии

Методами снятия поляризационных кривых и кривых спада потенциала после прекращения внешнего тока изучен процесс катодного выделения водорода из кислых растворов, содержащих в различных концентрациях добавки галогенидов. Показано, что изученные добавки значительно изменяют строение двойного электрического слоя и закономерности катодного выделения водорода на меди. Полученные результаты свидетельствуют о том, что причиной наблюдаемых явлений служит специфика взаимодействия меди с ионами галогенидов.

Изучение состояния поверхности меди показало, что при катодных поляризациях некоторые ионы, в особенности галогенидные, сильно взаимодействуют с поверхностью меди, обуславливая появление пиков на кривой зависимости емкости C от потенциала ϕ [1—4]. О значительном специфическом взаимодействии галогенидов с поверхностью катода говорят и данные о перенапряжении выделения водорода на меди в кислой среде [2, 4, 5]. Для более детального изучения указанных эффектов в настоящей работе сопоставляются результаты поляризационных и емкостных измерений. Значения емкости меди в процессе катодного выделения водорода определялись из кривых спада потенциала, как описано ранее [6].

Экспериментальная часть

Исследуемые электроды изготовлялись из электролитической меди марки «особой чистоты ВЗ» (содержание примесей меньше $3 \cdot 10^{-4}\%$). Перед измерениями поверхность электродов была подготовлена анодной полировкой в 40 N растворе H_3PO_4

и катодной поляризацией в изучаемом растворе в условиях постоянного пропускания водорода при плотности тока $i = 10^{-2} \text{ а/см}^2$. Примененные реактивы и вода были тщательно очищены по ранее описанным методикам [7]. Измерения проводились в 1 N растворе H_2SO_4 , в который из специальной бюретки добавляли исследуемые примеси в требуемой концентрации. В случае каждого исследуемого электрода сначала снимались $\eta, \lg i$ -кри-

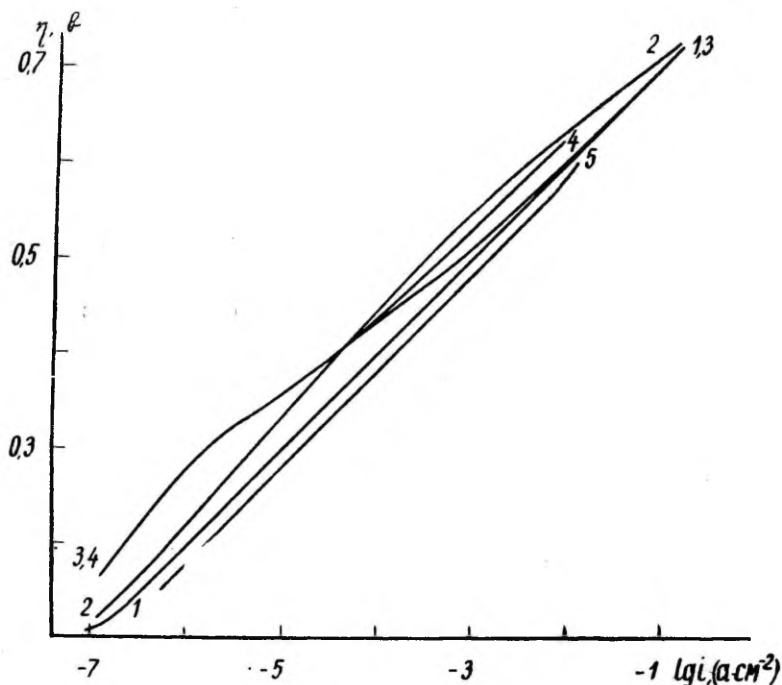


Рис. 1. Поляризационные кривые выделения водорода на меди в 1 N растворе H_2SO_4 (1) с добавками: 2 — 10^{-6} N KCl ; 3 — 10^{-1} N KCl ; 4 — 10^{-1} N LaCl_3 ; 5 — 10^{-1} N KF .

вая и кривые спада перенапряжения в 1 N растворе H_2SO_4 без добавки, а затем было прибавлено рассчитанное количество раствора добавки и снова снимались кривые перенапряжения и спада потенциала.

На рис. 1 приведены кривые перенапряжения выделения водорода на меди в растворах, содержащих различные добавки. В 1 N растворе H_2SO_4 без примесей (кривая 1) выделение водорода в широком интервале перенапряжений (0,1—0,7 в) хорошо подчиняется уравнению Тафеля со значениями постоянных

$a=0,795$ в и $b=0,098$ в. Эти значения хорошо согласуются с литературными данными [5, 7]. Кривые 2, 3, 4 свидетельствуют о заметном возрастании перенапряжения выделения водорода на меди в присутствии небольших концентраций добавок KCl и KI в растворе. Тормозящее действие KI на выделение водорода сказывается уже при концентрации 10^{-8} М, а KCl — при 10^{-5} М. Совпадение кривых 2 и 3 с кривой 1 при достаточно высоких отрицательных потенциалах объясняется десорбцией I^- и Cl^- с поверхности меди. Как показывает кривая 4, ионы La^{3+} адсорбируются специфически на отрицательно заряженной меди, обуславливая возникновение положительного ϕ_1 -потенциала и возрастание перенапряжения.

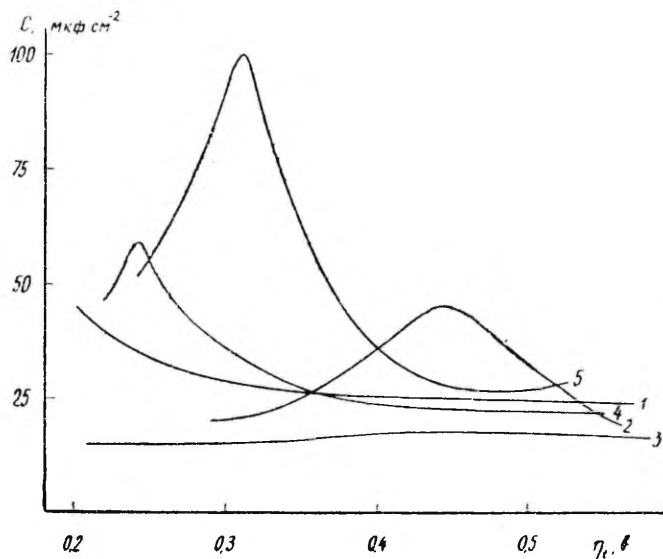


Рис. 2. Зависимость емкости медного катода от перенапряжения в 1 N растворе H_2SO_4 (1), содержащем добавки: 2 — 10^{-7} N KI; 3 — 10^{-5} N KI; 4 — 10^{-3} N KCl; 5 — 10^{-2} N KCl.

Присутствие ионов фтора в растворе вызывает небольшое понижение (около 15 мВ) перенапряжения, что может быть обусловлено разрядом недиссоциированных молекул HF в растворе. Не исключено и некоторое активирующее действие молекул HF на поверхность меди. Добавки KF в раствор 1 N H_2SO_4 на емкость медного катода не влияют.

О значительном взаимодействии анионов I^- и Cl^- с поверхностными атомами меди говорят кривые зависимости емкости

меди от перенапряжения, изображенные на рис. 2. Адсорбция I^- и Cl^- заметно снижает энергию адсорбции водорода на меди и вызывает возрастание скорости стадий удаления адсорбированного на электроде водорода. Если в $1\text{ }N$ растворе H_2SO_4 без добавок галогенидов наблюдается некоторое возрастание C лишь при $\eta=0,3\text{ в}$ (рис. 2, кривая 1), обусловленное изменением механизма выделения водорода с перенапряжением [7], то в присутствии галогенидов на C, η -кривых имеются максимумы при $\eta>0,25-0,30\text{ в}$. Как показывает рис. 2, в случае добавок KI (кривые 2 и 3) максимум емкости наблюдается лишь при очень низких концентрациях KI . Уже при $c_{I^-}=10^{-5}\text{ М}$ (кривая 3) значения C практически от перенапряжения не зависят и в широком интервале $\eta=0,2-0,7\text{ в}$ отвечают емкости двойного слоя. Невысокий максимум при η около $0,45\text{ в}$ на C, η -кривой наблюдается в присутствии 10^{-7} М KI в растворе.

В отличие от KI , в растворах, содержащих KCl или HCl , максимумы на C, η -кривых имеются в случае всех исследованных концентраций $c_{Cl^-}=10^{-4}-10\text{ М}$. При этом потенциалы максимумов сдвинуты в сторону менее отрицательных значений, а высота их гораздо больше, чем в случае добавок KI . Следует подчеркнуть, что значения емкости и потенциалы максимумов закономерно меняются с концентрацией Cl^- в растворе. Как видно из рис. 2, десятикратное увеличение c_{Cl^-} в изучаемом растворе смещает потенциал максимума в среднем на 70 мв в отрицательную сторону. При этом для интервала $c_{Cl^-}=10^{-4}-1\text{ М}$ в первом приближении имеет место линейная зависимость между значением емкости максимума и $\lg c_{Cl^-}$. Это обстоятельство указывает на адсорбционную природу рассматриваемых явлений [10].

Сопоставление приведенных на рис. 1 и 2 $\eta, \lg i$ - и C, η -кривых свидетельствует о том, что значения перенапряжений являются довольно близкими, при которых как поляризационные, так и кривые емкости, снятые в присутствии галогенидов в растворе, отклоняются от кривой 1 ($1\text{ }N\text{ }H_2SO_4$ без добавок). Постоянное значение наклона b $\eta, \lg i$ -кривых, полученных в растворах с добавками галогенидов (рис. 1, кривые 2, 3, 4), устанавливается при потенциалах, лежащих положительнее максимума на соответствующей C, η -кривой на рис. 2. В той же области потенциалов наблюдается и небольшой гистерезис между прямыми и обратными ходами поляризационных кривых.

Пики емкости на C, η -кривых выражены особенно четко в случае растворов $0,1-1\text{ }N\text{ }HCl$ (рис. 3). Из рисунка видно, что значения C при потенциалах $\eta=0,1-0,2\text{ в}$ (до максимума) несколько ниже, чем в области $\eta>0,4\text{ в}$ (после максимума), где независимо от концентрации HCl в растворе емкость медного катода достигает постоянной величины около 35 мкф/см^2 . Из рис. 3 видно также, что присутствие в растворе добавки $0,1\text{ }N$

La^{3+} обуславливает появление второго невысокого максимума на C, η -кривой при $\eta = 0,17$ в.

Можно считать вполне вероятным, что специфичность закономерностей зависимости плотности тока и емкости меди от потенциала в растворах, содержащих добавки галогенидов, является результатом сочетания нескольких одновременно протекающих процессов. Изложенные данные, в основном согласующиеся с результатами импедансных, а также гальваностати-

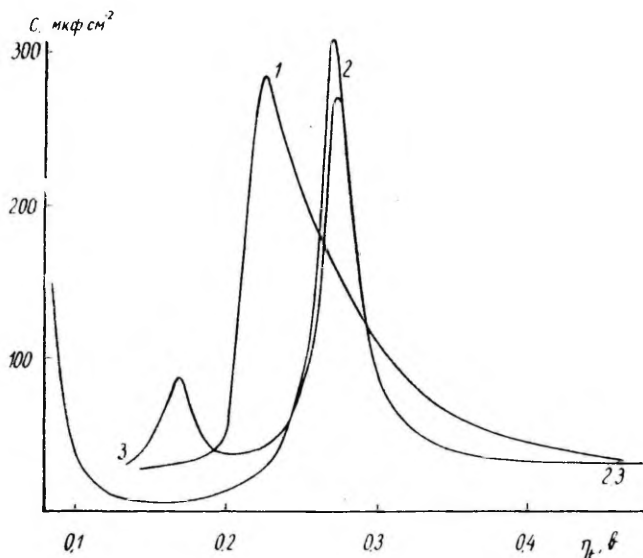


Рис. 3. Зависимость емкости меди от перенапряжения в растворах:
1 — 0,1 N HCl; 2 — 1 N HCl; 3 — 1 N HCl + 0,1 N LaCl_3 .

ческих измерений других авторов [1, 3, 8, 9], свидетельствуют о значительном специфическом взаимодействии анионов Cl^- и I^- с медным катодом. Адсорбция I^- на меди начинается при потенциалах, отдаленных на 0,7–0,8 в и больше от точки нулевого заряда в катодную сторону. В то же время на висмуте при таких же концентрациях анионы I^- вытесняются электрическим полем из двойного слоя уже при потенциалах, отдаленных лишь на 0,2–0,4 в от точки нулевого заряда [13]. Однако на кривых дифференциальной емкости висмута и ртути, где анионы I^- и Cl^- также адсорбируются специфически, такие максимумы, как у меди, не наблюдаются. Поскольку в растворах H_2SO_4 или $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KF}$ вышеупомянутые пики на C, η -кривых у меди отсутствуют, то возникновение максимумов связано, видимо, со специ-

фикой взаимодействия I^- и Cl^- с медью. Известно, что медь образует довольно устойчивые комплексы с галогенами (кроме фтора) [11]. Можно предположить, что значительную роль при образовании максимумов на C, η -кривых и повышении перенапряжения играет изменение состояния поверхности меди в силу возникновения относительно устойчивых галогенидных адсорбционных комплексов на поверхности катода. Как было показано выше, в пользу адсорбционной природы пиков емкости на меди говорит относительно хорошая применимость закономерностей адсорбционно-десорбционных максимумов, характерных преимущественно адсорбции органических молекул на электродах [10].

Учитывая гистерезисные явления при снятии $\eta, \lg i$ -кривых, а также относительно низкие значения C в области потенциалов, где поверхность меди заполнена хемосорбированными I^- и Cl^- , можно считать вполне вероятным, что в процессе образования и упрочнения адсорбционного комплекса определенную роль играет и частичный переход заряда [2, 5]. Поскольку в $1 N$ растворе H_2SO_4 на поверхности медного катода имеется небольшое количество электрохимически активного водорода (4—5% от полного заполнения), то не исключена возможность, что небольшой вклад в образование пиков емкости имеет ионизация водорода, вытесненного с поверхности меди анионами I^- и Cl^- [12].

Образование второго невысокого максимума емкости в присутствии $0,1 N$ $LaCl_3$ вызвано, по-видимому, адсорбционным вытеснением ионов La^{3+} анионами Cl^- с тех участков поверхности катода, где взаимодействие с галогенидами слабее, а с La^{3+} сильнее, чем на остальной поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новосельский И. М., Егоров Л. Я., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы симпозиума. Тарту, 1968, 108.
2. Мяги М., Пярноя М., Пальм У., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 83 (1969).
3. Егоров Л. Я., Новосельский И. М., Материалы докладов научной конференции. Казань, 1969, 103, 105.
4. Пальм У. В., Алумаа А. Р., Пярноя М. П., Всесоюзная конференция по электрохимии. Тезисы докладов. Тбилиси, 1969, 505.
5. Иофа З. А., Макарова В. А., Электрохимия, **1**, 230 (1965).
6. Пальм У. В., Паст В. Э., ДАН СССР, **146**, 1374 (1962).
7. Мяги М., Пальм У., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 193, 96 (1966).
8. Номото Сигемицу, Йосида Тадаси, Денки кагаку, **36**, 430 (1968).
9. Номото Сигемицу, Сигета Такаёси, Фудзимото Кадзухиро, Йосида Тадаси, Денки Кагаку, **36**, 715 (1968).
10. Фрумкин А. Н., Дамаскин Б. Б., ДАН СССР, **129**, 862 (1959), Дамаскин Б. Б., ДАН СССР, **144**, 1073 (1962).
11. Гринберг А. А., Введение в химию комплексных соединений. Изд-во «Химия», М., 1966, 442.

12. Ланина С. Я., Кандидатская диссертация, М., 1969.
13. Пальм У., Пальте К., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та вып. 265, 48 (1970).

Поступила 5/XII 1969 г.

PINDAKTIIVSETE IOONIDE MÕJUST VESINIKU ERALDUMISE ÜLEPINGELE VASEL

U. Palm, M. Pärnoja

Resümee

Potentsiaali languse ja polarisatsioonikõverate meetodil uuriti halogeniidioonide (F^- , Cl^- , I^-) toimet vesiniku katoodsele eraldumisele vasel. Vaskkatoodi mahtuvuse potentsiaalst sõltuvuse ja polarisatsioonikõverate vastandamine näitab, et vase pinna ja pindaktiivsete ionide vahel ilmneb tugev spetsiifiline toime, mis viib adsorbeerunud pindkomplekside tekkele. Niisuguste komplekside olemasolu mõjustab oluliselt vesiniku katoodse eraldumise seaduspärasusi vasel.

INFLUENCE OF SURFACE ACTIVE IONS ON HYDROGEN OVERVOLTAGE ON COPPER

U. Palm, M. Pärnoja

Summary

The hydrogen evolution reaction was studied on copper in the 1 N H_2SO_4 solutions with various concentrations of Cl^- , I^- and F^- ions by means of potential decay and polarization measurements. The results of measurements showed that Cl^- and I^- adsorbed specifically on the copper electrode that influences significantly the mechanism of the hydrogen evolution reaction.

ОБ АДсорбЦИОННОМ ПОВЕДЕНИИ МЕТИЛОКСИБЕНЗОЛОВ НА ВИСМУТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

А. Алумаа, У. Пальм

Кафедра неорганической химии

Адсорбция метилоксибензолов в широком интервале концентраций в растворах $0,1\text{ N KF}$ и H_2SO_4 изучалась на твердом висмутовом электроде методом измерения зависимости дифференциальной емкости электрода от потенциала. Параметры, рассчитанные из кривых дифференциальной емкости и характеризующие структуру и свойства адсорбционного слоя различных крезолов, зависят от строения молекул метилоксибензолов. Показано, что модель двух параллельных конденсаторов успешно применима при количественной характеристике адсорбции крезолов в области относительно высоких отрицательных зарядов поверхности висмута.

Сравнение поведения алифатических и ароматических соединений на границах раздела раствор-ртуть и раствор-воздух показывает, что активность ароматических соединений на границе с ртутью значительно больше, чем на границе с воздухом [1]. Значения адсорбционного скачка потенциала на двух границах раздела отличаются не только по величине, но иногда и по знаку. Возрастание адсорбируемости и сдвиг потенциала нулевого заряда в отрицательную сторону при адсорбции ароматических соединений связывали первоначально с более плоским расположением бензольного кольца на границе с ртутью, что облегчает взаимодействие атомов полярных групп с металлом [1]. Однако сравнение электрокапиллярного поведения ароматических и соответствующих гидроароматических углеводородов показало, что особенности адсорбционного поведения ароматических соединений определяются в основном π -электронным взаимодействием бензольного кольца с поверхностью металла [2]. Изменение π -электронной плотности в ароматическом ядре при

переходе от одного производного к другому оказывает заметное влияние на адсорбционное поведение соответствующих соединений [2].

Настоящая работа предпринята с целью сравнительного изучения адсорбции метилоксибензолов (крезолов) на каплевидном висмутовом электроде в широком интервале потенциалов, чтобы выяснить влияние структуры молекул на закономерности адсорбции этих соединений на электродах.

Адсорбция *орто*-, *мета*- и *пара*-крезолов на висмуте изучалась методом измерения зависимости дифференциальной емкости C от потенциала φ при частоте 200 гц с помощью импедансного моста Р-568. Измерения проводились при температуре $20 \pm 0,1^\circ \text{C}$ в 0,1 *N* растворе KF и 0,1 *N* H_2SO_4 (анодная ветвь C , φ -кривой [4]), содержащем добавки крезолов в различных концентрациях $c = 0,001 - 0,15 \text{ M}$. Для получения хорошо воспроизводимых и неизменяющихся во времени значений C большое внимание было обращено на очистку примененных метилоксибензолов. Все крезолы дважды перегонялись под вакуумом, причем первый раз с цинковой пылью. Перегонка осуществлялась при давлении 4—5 мм рт. ст. и в интервале температур $70 - 75^\circ \text{C}$.

Как видно из рис. 1, кривые дифференциальной емкости имеют хорошо выраженные катодные и невысокие анодные максимумы. Потенциал и высота катодных пиков, как и в случае фенола [5], закономерно меняются с концентрацией крезола в растворе. Потенциал анодных максимумов ($-0,17 - -0,20 \text{ в}$, нас. к. э.) от концентрации органического вещества практически

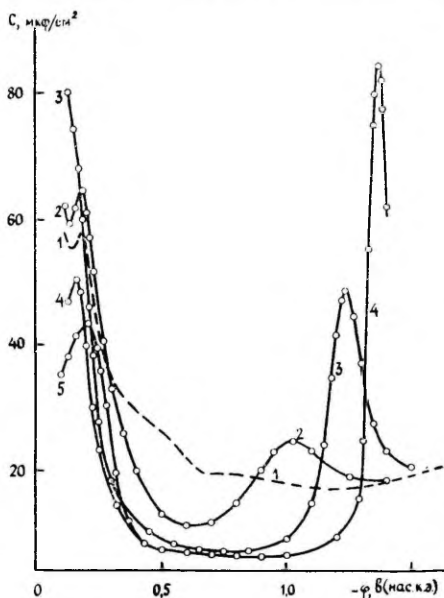


Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости в 0,1 *N* растворе KF и H_2SO_4 (1), содержащих *м*-крезола: 2 — 0,005; 3 — 0,04; 4 — 0,15; 5 — 0,2 *M*.

не зависит, но высота их несколько возрастает с ростом содержания крезолов в растворе до $c=0,04$ М. Дальнейшее повышение концентрации метилоксибензолов приводит к исчезновению анодных максимумов, они появляются снова при концентрациях, близких к насыщению по отношению к крезолам, однако высота их значительно ниже, чем в более разбавленных растворах.

При изучении адсорбции фенола на висмуте [5] было показано, что в широкой области катодных потенциалов при обработке опытных результатов и расчете теоретических C, φ -кривых оказалась применимой модель двух параллельных конденсаторов. Поскольку между адсорбцией метилоксибензолов и фенола наблюдается известная аналогия (сдвиг точки нулевого заряда в отрицательную сторону, линейная зависимость аттракционной постоянной a от φ), то можно ожидать, что она оказывается применимой и в случае адсорбции крезолов.

При обработке данных измерения дифференциальной емкости на висмуте в растворах с различными добавками *о*-, *п*- или *м*-крезолов была использована изотерма адсорбции Фрумкина

$$Bc = \frac{\Theta}{1-\Theta} \exp(-2a\Theta), \quad (1)$$

$$\text{где } B = B_0 \exp \left[- \frac{\int_0^\varphi C d\varphi + C'(\varphi_N(1) - \varphi/2)}{RT\Gamma_m} \right] \exp(a_0 - a). \quad (2)$$

Значения предельной емкости C' при заполнении поверхности крезолом $\Theta=1$, предельного скачка адсорбционного потенциала $\varphi_N(1)$, величины максимальной адсорбции Γ_m , константы адсорбционного равновесия B_0 при $\varphi=0$ и постоянной a определялись по методам расчета, разработанным Дамаскиным [7]. Результаты расчета для различных метилоксибензолов изложены в таблице.

Т а б л и ц а

Вещество	a_0	$\beta, \text{в}^{-1}$	$C \frac{\text{мкф}}{\text{см}^2}$	$\varphi_N(1), \text{в}$	$\Gamma_m \cdot 10^{13} \frac{\text{моль}}{\text{см}^2}$	$B_0, \frac{\text{л}}{\text{моль}}$
о-крезол	0	-1,64	5,6	-0,17	4,46	650
м-крезол	-0,38	-2,16	6,1	-0,155	3,50	1000
п-крезол	-0,45	-2,10	6,3	-0,165	4,10	890

Как и в случае адсорбции фенола на висмуте [5] и ртути [6], у всех трех крезолов наблюдается значительная зависимость константы a от φ . В первом приближении эта зависимость может

быть выражена прямой линией $a = a_0 + \beta\varphi$, где a_0 обозначает величину аттракционной постоянной при потенциале нулевого заряда висмута ($-0,63$ в, нас. к. э.). Качественным подтверждением линейной зависимости a от φ с большим отрицательным значением коэффициента β является также сдвиг минимума C, φ -кривых в отрицательную сторону по мере увеличения концентрации крезолов в растворе (см. рис. 1) [3].

Значения величин максимальной адсорбции Γ_m , рассчитанные из зависимости потенциала катодных адсорбционно-десорбционных пиков от $\lg c$, свидетельствуют о преимущественной плоской ориентации молекул метилоксибензолов в адсорбционном слое на висмутовом электроде. Для фенола теоретическое значение* Γ_m , соответствующее плоской ориентации молекул на электроде, составляет $3,45 \cdot 10^{-10}$ моль/см², при вертикальной ориентации Γ_m равняется $8,3 \cdot 10^{-10}$ моль/см². По-видимому, для крезолов, ввиду более сложной геометрической структуры молекул, соответствующие значения Γ_m являются несколько меньшими. О более выраженной плоской ориентации адсорбированных молекул крезолов говорит и отрицательное значение предельного адсорбционного потенциала [2]. Можно полагать, что $\varphi_N(1) < 0$ частично обусловлено ориентацией О-Н связи водородом в сторону раствора, а частично — взаимодействием π -электронов с поверхностью металла [9].

Сравнение приведенных в таблице значений Γ_m и B_0 для различных крезолов на висмуте показывает, что наиболее горизонтально ориентированы, по-видимому, молекулы *м*-крезола. Можно предположить, что это обусловлено большей плотностью π -электронов и более сильным π -электронным взаимодействием *м*-крезола с висмутом, чем *о*- и *п*-крезолов. В пользу этого допущения говорит и большее значение константы диссоциации *м*-крезола ($K = 9,8 \cdot 10^{-11}$), чем у *о*- ($K = 6,3 \cdot 10^{-11}$) и *п*-крезолов

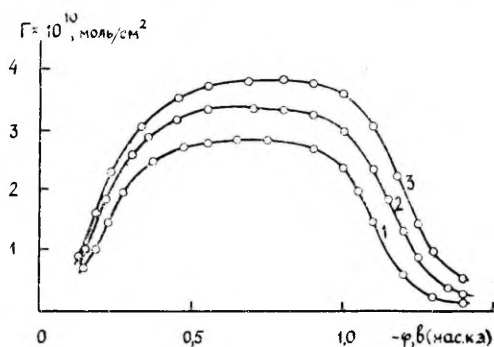


Рис. 2. Кривые зависимости адсорбции крезолов от потенциала в растворах: 1 — 0,02 М *м*-крезола, 2 — 0,02 М *п*-крезола; 3 — 0,02 М *о*-крезола.

* При расчете принято, что при плоской ориентации одна молекула занимает площадь $48 \text{ \AA}^2$, а при вертикальной — $20 \text{ \AA}^2$ [8].

($K=6,7 \cdot 10^{-11}$). Это связано, видимо, с тем, что -ОН-группа, обладающая электронодонорными свойствами, повышает в *мета*-положении по отношению к -СН₃-группе больше всего плотность π -электронов ароматического кольца [10]. В то же время π -электронное взаимодействие с висмутом у *о*-крезола, кажется, несколько слабее, чем у *м*- и *п*-производных, и его молекулы расположены более вертикально, что приводит к повышению аттракции между молекулами и значения a_0 (см. таблицу). К дополнительному подтверждению этих представлений приводит сравнение опытных Γ , Φ -кривых различных крезолов (рис. 2), показывающее, что адсорбируемость падает при переходе от *о*- к *м*-крезолу.

Кривые, представленные на рисунках 1 и 2, свидетельствуют о том, что при положительном заряде поверхности $\epsilon > 0$ происходит лишь частичная десорбция адсорбированных молекул крезолов и невысокие максимумы на анодной ветви Σ , Φ -кривых не являются истинными десорбционными пиками. Понижение высоты анодных максимумов при относительно высоких содержаниях крезолов в растворе связано, по-видимому, с существованием полимолекулярных слоев метилоксибензолов на висмуте [5, 6].

На рис. 3 сопоставлены рассчитанная теоретически по формулам (1) и (2) и опытная Θ , Φ -кривые *о*-крезола при $c=0,01$ М. Относительно хорошее согласие при высоких отрицательных зарядах поверхности говорит о применимости модели двух параллельных конденсаторов в области потенциалов $-0,8$ — $-1,4$ в (нас. к. э.). При более низких потенциалах (особенно при $\epsilon > 0$) расчетная и опытная кривые сильно расходятся, что обусловлено изменением адсорбционных параметров в результате переориентации адсорбированных на поверхности висмута молекул по мере уменьшения отрицательного заряда электрода. Например, в случае *о*-крезола значение B_0 , рассчитанное из опытной изотермы адсорбции на незаряженной поверхности, равняется 390 л/моль,

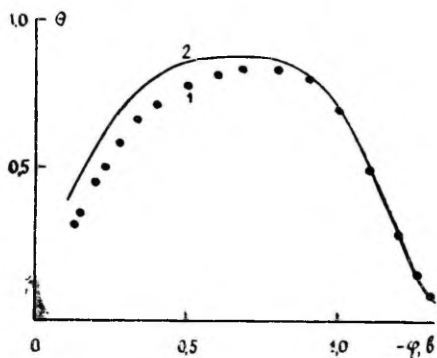


Рис. 3. Кривые зависимости заполнения поверхности *о*-крезолом от потенциала в 0,01 М растворе: 1 — опытная и 2 — рассчитанная по уравнениям (1) и (2).

что почти в 2 раза меньше значения, рассчитанного из катодных пиков. Следовательно, количественная теория адсорбции органических молекул, исходящая из изотермы Фрумкина и модели двух параллельных конденсаторов [7], удовлетворительно описывает адсорбционное поведение крезолов на висмуте в области отрицательно заряженной поверхности электрода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Frumkin, A. N., *Ergebnisse exakt. Naturwiss.*, 7, 235 (1928).
2. Герович М. А., Ольман О. Г., *Ж. физ. химии*, 28, 19 (1954); Герович М. А., *ДАН СССР*, 96, 543 (1954); 105, 1278 (1955).
3. Дяткина С. Л., Канд. дисс., М., 1969.
4. Пальм У. В., Паст В. Э., Пуллерите Р. Я., *Электрохимия*, 4, 728 (1968).
5. Алумаа А. Р., Пальм У. В., *Электрохимия*, 6, 580 (1970).
6. Дамаскин Б. Б., Герович В. М., Гладких И. П., Каганович Р. И., *Ж. физ. химии*, 38, 2495 (1964).
7. Дамаскин Б. Б., *Ж. физ. химии*, 37, 2483 (1963).
8. Blomgren, E., Vockris, J. O'M., Jesch, C., *J. Phys. Chem.*, 65, 2000 (1961).
9. Фрумкин А. Н., Дамаскин Б. Б., *Вестник МГУ*, № 5, 27 (1967).
10. Неницеску К. Д., *Органическая химия*, т. I. «ИЛ» М., 1962, 120.

Поступила 20/XI 1970 г.

METÜÜLHÜDROKSÜBENSEENIDE ADSORPTSIOONILISEST KÄITUMISEST VISMUTELEKTROODIL

A. Aluma, U. Palm

Resümee

Laias kontsentratsioonide vahemikus uuriti metüülhüdrosübenseenide adsorptsiooni 0,1 N KF ja H_2SO_4 lahustes tilgakujulisel Bi-elektroodil diferentsiaalmahtuvuse mõõtmise meetodil. Adsorbeerunud kresoolide molekulidest moodustunud kihi chitust ja omadusi iseloomustavad suurused arvutati diferentsiaalmahtuvuse kõveratest Frumkin-Damaskini teooria põhjal. On näidatud, et kresoolide molekuli struktuur avaldab olulist mõju nende adsorptsioonilisele käitumisele ning Frumkin-Damaskini teooria, mis toetub kahe paralleelselt lülitatud kondensaatori mudelile, on suhteliselt rahuldavalt rakendatav kresoolide adsorptsiooni käsitlemisel vaid negatiivsetel vismuti pinnalaengutel.

ADSORPTION BEHAVIOR OF METHYLHYDROXYBENZENES ON BISMUTH ELECTRODE

A. Alumaa, U. Palm

S u m m a r y

The adsorption of methylhydroxybenzenes was studied on bismuth drop electrode in the solutions of 0,1 *N* KF and H₂SO₄ in wide range methylhydroxybenzene concentrations. The parameters, characterizing the structure of adsorbed layer of methylhydroxybenzene molecules on the surface of bismuth, were calculated from the differential capacitance curves of Bi by means of Frumkin-Damas-kin adsorption theory. The results obtained in this way showed the significant dependence of the adsorption of methylhydroxybenzenes on the structure of their molecules.

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ НА ВИСМУТЕ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

К. Пальтс, У. Пальм

Кафедра неорганической химии

По экспериментальным данным дифференциальной емкости висмутового электрода, полученным в растворах фторидов и нидидов щелочных металлов и хлоридов щелочноземельных металлов, показано, что адсорбция изученных катионов возрастает при переходе от Li^+ к Cs^+ и от Ca^{2+} к Ba^{2+} .

В нашей предыдущей работе [1] на основании данных емкостных измерений, проведенных в растворах хлоридов щелочных металлов, было высказано предположение о возможности специфической адсорбции больших щелочных катионов на висмуте. Настоящая работа предпринята с целью более детального изучения адсорбции на висмуте катионов щелочных и щелочноземельных металлов. В случае щелочных катионов основное внимание было обращено на измерения в растворах фторидов. В отличие от аниона Cl^- [5], анион F^- на висмуте в изучаемом интервале потенциалов не адсорбируется специфически [1, 2] и не осложняет исследования сверхэквивалентной адсорбции катионов [3].

Измерения зависимости дифференциальной емкости C от потенциала φ висмутового электрода проводились в водных растворах с различной концентрацией LiF , KF , CsF , LiOH , KOH , CsOH , KI , CsI , CaCl_2 , SrCl_2 и BaCl_2 при температуре $20 \pm 0,1^\circ \text{C}$. Методика изготовления электродов, очистки применяемых реактивов и проведения измерений описана ранее [1, 4]. Значения потенциала электродов приведены в работе по отношению к потенциалу насыщенного каломельного электрода (нас. к. э.).

На рис. 1 изображены C, φ -кривые висмутового электрода, снятые в $0,04 N$ растворах LiF , KF и CsF . Как видно из рисунка, при переходе от LiF к CsF емкость двойного слоя возрастает

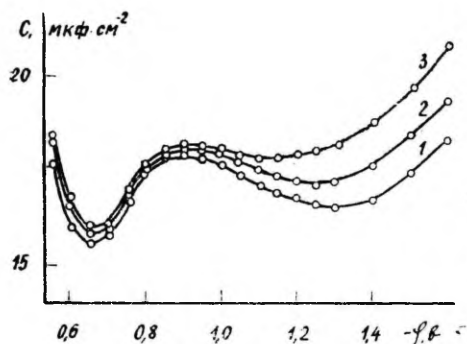


Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости висмута в $0,04\text{ N}$ растворах: 1 — LiF, 2 — KF, 3 — CsF.

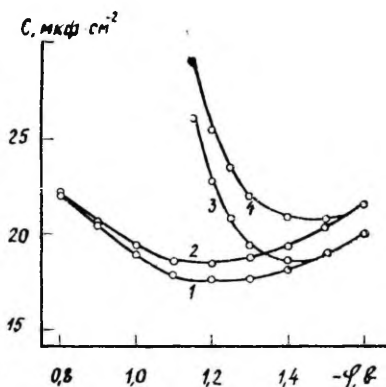


Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости висмута в $0,9\text{ N}$ растворах: 1 — KF, 2 — CsF, 3 — KI, 4 — CsI.

в области катодных потенциалов. Несколько более высокие значения емкости в минимуме C, ϕ -кривой в случае CsF по сравнению с LiF свидетельствуют о меньшей диффузности двойного слоя в растворах солей цезия. Однако в отличие от ртутного электрода [3] потенциал минимума C, ϕ -кривой в пределах точности измерений от природы катиона не зависит.

Для выяснения влияния концентрации щелочных катионов в растворе на емкость двойного слоя проводились измерения емкости висмута в $0,1$ и $0,5\text{ N}$ растворах гидроокисей названных металлов, так как ион OH^- проявляет на висмуте лишь незначительную специфическую адсорбируемость [1, 2]. Полученные результаты, а также данные измерений в $0,01$, $0,1$ и $1,0\text{ N}$ растворах KF и CsF говорят о малом влиянии концентрации солей в растворе на эффект возрастания емкости при переходе от Li^+ к Cs^+ . В таблице приведены относительные (по отношению к значениям емкости в растворах солей калия с соответствующей концентрацией) дифференциальные емкости висмута при $\phi = -1,40\text{ в}$ (нас. к.э.) в растворах ряда соединений с указанной концентрацией.

Табличные данные показывают, что отношение значений емкостей не зависит практически от концентрации соли и природы аниона. Этот вывод сохраняет силу и при несколько менее отрицательных потенциалах. Следовательно, в этой области потенциалов природа изученных анионов (F^- , OH^- , Cl^-) по существу не влияет на адсорбцию катионов и повышение значений C при переходе от Li^+ к Cs^+ указывает на специфический характер адсорбции больших щелочных катионов, особенно Cs^+ ,

Таблица

Катионы	Анионы	Концентрация растворов, N	Отношение емкостей
$\frac{Cs^+}{K^+}$	Cl^-	0,1	1,088
		1,0	1,074
	F^-	0,01	1,080
		0,04	1,085
		0,1	1,081
		0,9	1,073
$\frac{Li^+}{K^+}$	OH^-	0,1	1,082
	Cl^-	0,1	0,950
		1,0	0,952
	F^-	0,04	0,950
		0,1	0,950
		0,5	0,934

на висмутовом электроде. Специфическая адсорбция Cs^+ на ртути [3, 6], а также на свинце [7] и других металлах [8] была обнаружена ранее. Следует отметить, что определенную роль в повышении емкости при переходе от Li^+ к Cs^+ может играть также возрастание поляризуемости щелочных катионов в этом ряду [11].

В пользу специфической адсорбции цезия на висмуте при отрицательном заряде поверхности говорит значительная зависимость значений потенциала адсорбции аниона I^- от природы катиона. Как видно из рис. 2, в 0,9 N растворе KI при уменьшении отрицательного значения ϕ влияние анионов I^- на емкость висмута включается при $\phi = -1,45$ в, а в 0,9 N CsI этот эффект проявляется уже при $-1,60$ в. Смещение значений ϕ , при котором начинается адсорбция I^- , в присутствии Cs^+ в отрицательную сторону свидетельствует о сверхэквивалентной адсорбции Cs^+ на висмуте, что обуславливает дополнительную адсорбцию I^- [3, 6].

Результаты, изложенные в рамках настоящей работы, являются качественной характеристикой адсорбции щелочных катионов на отрицательно заряженном висмуте. В следующих наших сообщениях будут приведены количественные данные об адсорбции катионов на висмуте, полученные методом Гурвица-Дуткиевича-Парсонса в растворах с постоянной ионной силой [9].

Измерения дифференциальной емкости висмута в 0,0025, 0,01 и 0,1 N растворах хлоридов щелочноземельных металлов говорят о значительной аналогии поведения катионов щелочных и щелочноземельных металлов в двойном электрическом слое. Кривые на рис. 3 показывают, что глубина минимума, обусловленного

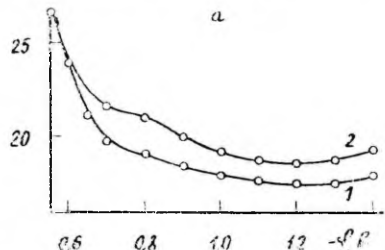
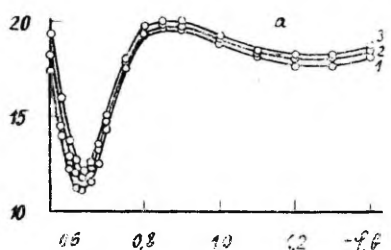
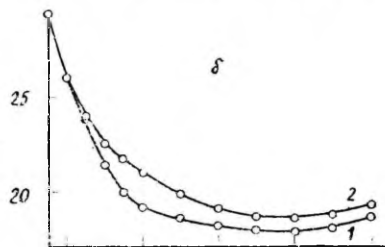
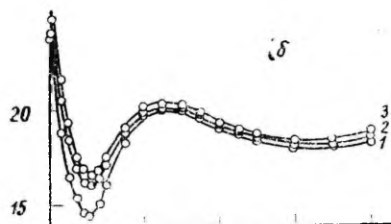
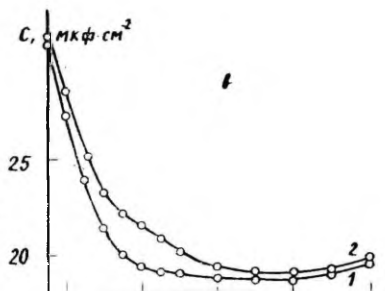
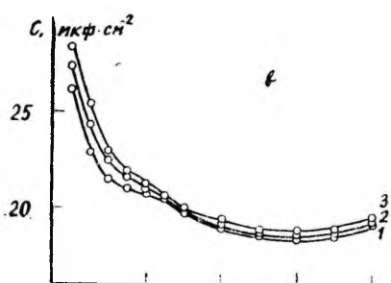


Рис. 3. Кривые дифференциальной емкости висмутового электрода в 0,0025 N (а), 0,01 N (б) и 0,1 N (в) растворах CaCl_2 (1), SrCl_2 (2) и BaCl_2 (3).

Рис. 4. Кривые дифференциальной емкости висмутового электрода в 0,1 N растворах: а: 1 — KCl , 2 — CaCl_2 ; б: 1 — RbCl , 2 — SrCl_2 ; в: 1 — CsCl , 2 — BaCl_2 .

диффузностью двойного слоя, уменьшается при переходе от Ca^{2+} к Ba^{2+} , а потенциал минимума смещается при возрастании концентрации соли в растворе в отрицательную сторону. Так, в 0,0025 N растворе значение C в минимуме в случае BaCl_2 превышает на 1,1 mkf/cm^2 , а в 0,01 N растворе — на 2,1 mkf/cm^2 емкость в соответствующих растворах CaCl_2 . Аналогичное влияние природы катиона на значения C в минимуме C, ϕ -кривой в растворах солей щелочных металлов было выражено гораздо слабее (рис. 1).

Рис. 3 свидетельствует также о зависимости потенциала минимума кривой емкости при данной концентрации от природы

катиона. В 0,0025 *N* растворах при переходе от Ca^{2+} к Ba^{2+} соответствующее значение ϕ смещается на 10 мв в катодную сторону. Это явление говорит о дополнительной адсорбции Cl^- на висмуте в растворах солей бария. Следует подчеркнуть, что по сравнению с 0,01 *N* растворами хлоридов щелочных металлов [10] значения потенциала минимума ϕ -кривых солей щелочноземельных катионов смещены на 10 мв в положительную сторону. Этот эффект, по-видимому, обусловлен несимметричным валентным типом изучаемых соединений [12].

В области катодных поляризаций наблюдается возрастание емкости C при переходе от Ca^{2+} к Ba^{2+} и, как у солей щелочных металлов, величина его практически от концентрации соли в растворе не зависит. Однако в случае щелочноземельных металлов значения ΔC при данном ϕ в два раза меньше, чем у соответствующих солей щелочноземельных металлов при переходе от K^+ к Cs^+ .

На рис. 4 сопоставлены C , ϕ -кривые, снятые в растворах одинаковой концентрации KCl и CaCl_2 , RbCl и SrCl_2 , CsCl и BaCl_2 . Рисунок показывает, что в области отрицательного заряда поверхности висмута наибольшая разница в значениях C наблюдается в случае KCl и CaCl_2 , наименьшая — у CsCl и BaCl_2 . При этом значение потенциала, при котором обе кривые сливаются, зависит от природы катионов. В случае KCl и CaCl_2 слияние кривых происходит при 680 мв, у RbCl и SrCl_2 — при 650 мв и у CsCl и BaCl_2 — при 580 мв. Эти данные, а также сравнение хода C , ϕ -кривых в 0,1 *N* растворах щелочноземельных металлов показывают, что влияние катиона на емкость двойного слоя по мере возрастания отрицательного значения потенциала зависит от природы катиона и у Ba^{2+} проявляется значительно раньше, чем у Ca^{2+} .

Совокупность полученных данных в растворах хлоридов щелочноземельных металлов говорит о возрастании адсорбции катионов в ряду от Ca^{2+} к Ba^{2+} . Вполне вероятно, что некоторая специфическая адсорбция щелочноземельных катионов имеет место, в особенности у Ba^{2+} . Судя по данным настоящей работы, можно предположить, что адсорбция Ba^{2+} несколько превышает адсорбцию Cs^+ , а различие в адсорбции при переходе от Ca^{2+} к Ba^{2+} проявляется слабее, чем в ряду от K^+ к Cs^+ .

ЛИТЕРАТУРА

1. Пальте К., Пальм У., Паст В., Пуллеритс Р., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 57 (1969).
2. Паст В., Пальм У., Пальте К., Пуллеритс Р., Хага М., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы симпозиума. Тарту, 1968, 114.
3. Дамаскин Б. Б., Николаева-Федорович Н. В., Фрумкин А. Н., ДАН СССР, 121, 129 (1958).

4. Пальм У., Паст В., Пуллеритс Р., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 63 (1968).
5. Пальм У. В., Паст В. Э., Пуллеритс Р. Я., Электрохимия, 2, 601 (1966).
6. Фрумкин А. Н., Николаева-Федорович Н. В., Вестник Моск ун-та, 4, 169 (1957).
7. Рыбалка К. В., Электрохимия, 4, 1360 (1968).
8. Балашова П. А., Казаринов В. Е., Успехи химии, 34, 1721 (1965).
9. Дамаскин Б. Б., Электрохимия, 5, 771 (1969).
10. Пальм У. В., Паст В. Э., Пуллеритс Р. Я., Электрохимия, 2, 604 (1966).
11. Кришталик Л. И., Электрохимия, 2, 1483 (1966).
12. Ворсина М. А., Фрумкин А. Н., Ж. физ. химии, 17, 295 (1943).

Поступила 30/XI 1969 г.

LEELIS- JA LEELISMULDMETALLIDE KATIOONIDE ADSORPTSIOONI UURIMINE VISMUTII.

K. Palts, U. Palm

Resümee

Diferentsiaalmahtuvuse mõõtmistulemuste põhjal vismutelektroodil leelismetallide fluoriidide, jodiidide ja hüdroksiidide ning leelismuldmetallide kloriidide lahustes näidatakse, et uuritavate katioonide adsorptsioon kasvab üleminekul liitiumilt tseesiumile ja kaltsiumilt baariumile.

INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF ALKALI METAL CATIONS AND ALKALI-EARTH METAL CATIONS ON BISMUTH

K. Palts, U. Palm

Summary

On the basis of the results of differential capacitance measurements on bismuth electrode in the solutions of alkali metal fluorides and iodides, and of alkali-earth metal chlorides it has been shown that the adsorption of cations increases from Li^+ to Cs^+ and from Ca^{2+} to Ba^{2+} .

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ ТВЕРДЕЮЩИХ ИЗВЕСТКОВО-ПЕСЧАНЫХ СМЕСЕЙ НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА СВЯЗЫВАНИЯ ПЕСКА И ИЗВЕСТИ

В. Николаева, У. Пальм

НИИПИ Силикатобетон,
Кафедра неорганической химии

Методом измерения электропроводности известково-песчаных смесей при их автоклавировании изучена кинетика связывания песка и извести. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при высоких значениях концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ гидратные новообразования образуются двухэтапно, и скорость процессов определяется преимущественно процессами растворения песка и диффузии растворенных частиц его в реакционную зону. При снижении концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ условия для двухэтапного механизма нарушаются и низкоосновные новообразования возникают в начале автоклавирования. Результаты измерения электропроводности подтверждаются данными химического анализа и дифференциальной термографии.

В настоящее время считается установленным, что образование низкоосновных гидросиликатов кальция как конечных продуктов взаимодействия компонентов известково-песчаных смесей при их автоклавировании может быть как двух-, так и одноэтапным [1, 2].

При двухэтапном механизме процесса на первом этапе, характеризующемся наличием в смеси свободной окиси кальция, продуктами реакции между песком и известью являются высокоосновные новообразования. После связывания свободной окиси кальция наступает второй этап, в течение которого образуются низкоосновные соединения. При одноэтапном механизме процесса низкоосновные гидросиликаты кальция возникают уже в начале гидротермальной обработки смесей.

Исследованиями двухэтапного механизма взаимодействия песка и извести в гидротермальных условиях было установлено,

что на первом этапе, до связывания находящейся в смеси свободной окиси кальция, скорость связывания кремнезема песка определяется скоростью его растворения. В этих условиях концентрация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворе составляет 85—95% от равновесной. Рассчитана также константа, характеризующая скорость связывания кремнезема песка на первом этапе K_1 . Величина K_1 при 170°С составляет $6,8 \cdot 10^{-3} \text{ г/м}^2 \cdot \text{мин}$ [1].

В результате исследований процесса связывания окиси кальция кремнеземом песка было установлено, что средняя скорость этого процесса при 175°С составляет 500—570 $\text{мг CaO/м}^2 \text{ SiO}_2 \cdot \text{час}$ [3].

Исследования кинетики формирования новообразований при автоклавной обработке известково-песчаных смесей, проведенные кондуктометрическим методом, показали, что в период связывания свободной окиси кальция как скорость процесса, так и фазовый состав новообразований определяются концентрацией $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в жидкой фазе [4, 5].

Целью настоящей работы является выяснение влияния концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на кинетику процесса связывания кремнезема песка и окиси кальция в гидратные новообразования при автоклавировании известково-песчаных смесей.

Экспериментальная часть

В качестве компонентов известково-песчаных смесей использовались песок карьера «Мяннику», молотый в лабораторной вибромельнице до удельной поверхности 0,2 $\text{м}^2/\text{г}$ (по прибору ПСХ-2), и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, полученная гашением реактива CaO «ч. д. а.» до различной степени дисперсности. Различная степень дисперсности $\text{Ca}(\text{OH})_2$ достигалась варьированием технологических параметров при гашении. Дисперсность гидроокиси кальция определялась методом БЭТ [6] и составляла 4 и 12 $\text{м}^2/\text{г}$. Активность гидроокиси кальция была 71,4% CaO .

Содержание окиси кальция в известково-песчаных смесях составляло 0,74, 1,58 и 3,52 $\text{г CaO/м}^2 \text{ SiO}_2$. Автоклавирование известково-песчаных смесей влажностью 40% осуществлялось в специальной автоклаве при температуре 182°С.

Концентрация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в жидкой фазе в процессе автоклавирования характеризовалась ее удельной электропроводностью, определенной кондуктометрическим методом. Измерения электропроводности проводились при помощи электронного РС — процентометра при частоте источника питания 1590 гц [7].

После автоклавирования и высушивания известково-песчаные образцы подвергались химическому анализу на предмет определения связанного кремнезема и свободной окиси кальция. Количество компонентов, связанное в период подъема в автоклаве

температуры до установления изотермического состояния при 182° С, определялось по отдельным пробам. Фазовый состав гидратных новообразований определялся дифференциально-термическим анализом.

По данным химических анализов рассчитывалось значение величины K_1 по формуле [1]

$$K_1 = \frac{G_{\text{SiO}_2}}{\tau \cdot S},$$

где K_1 — средняя скорость связывания кремнезема ($\text{г SiO}_2/\text{м}^2 \text{ SiO}_2 \cdot \text{мин}$);

G_{SiO_2} — количество кремнезема, связанного в течение процесса, г ;

τ — время автоклавирования при постоянной температуре, мин ;

S — средняя величина поверхности песка в смеси во время процесса, м^2 .

Средняя скорость связывания окиси кальция кремнеземом песка V ($\text{г CaO}/\text{м}^2 \text{ SiO}_2 \cdot \text{мин}$) рассчитывалась по формуле

$$V = \frac{G_{\text{CaO}}}{\tau \cdot S},$$

где G_{CaO} — количество связанной за время τ окиси кальция, г .

Влияние содержания извести в известково-песчаных смесях на значения удельной электропроводности в твердеющих образцах представлено на рис. 1 и 2. Приведенные данные показывают, что значения удельной электропроводности тем выше, чем больше содержание окиси кальция в смеси.

В целях определения влияния концентрации Ca(OH)_2 на кинетику процесса связывания компонентов известково-песчаных смесей графическим интегрированием приведенных на рис. 1 и 2 зависимостей определялись средние значения удельной электропроводности $\bar{\kappa}$ ($\text{С} \cdot \text{см}^{-1}$) в течение изотермической выдержки образцов в автоклаве. Значения $\bar{\kappa}$, а также расчет величины K_1 приведены в таблице 1. Обозначения в таблице соответствуют вышеуказанным.

Таблица 1

$\tau, \text{мин}$	$G_{\text{SiO}_2}, \text{г}$	$S, \text{м}^2$	$K_1 \cdot 10^{-3},$ $\text{г SiO}_2/\text{м}^2 \cdot \text{мин}$	$\bar{\kappa}, \text{С} \cdot \text{см}^{-1}$
143	0,0462	0,159	2,02	1,06
70	0,0250	0,162	2,22	3,29
124	0,0659	0,138	3,85	3,50
98	0,0543	0,134	4,13	5,38
49	0,0487	0,095	10,45	11,00
55	0,0510	0,099	9,35	18,50

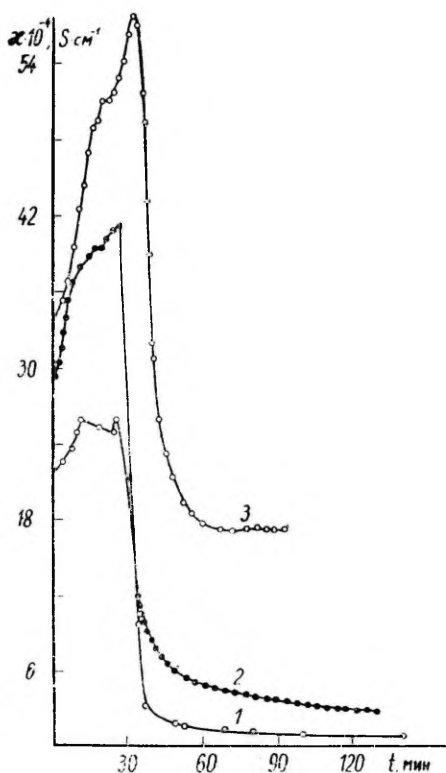
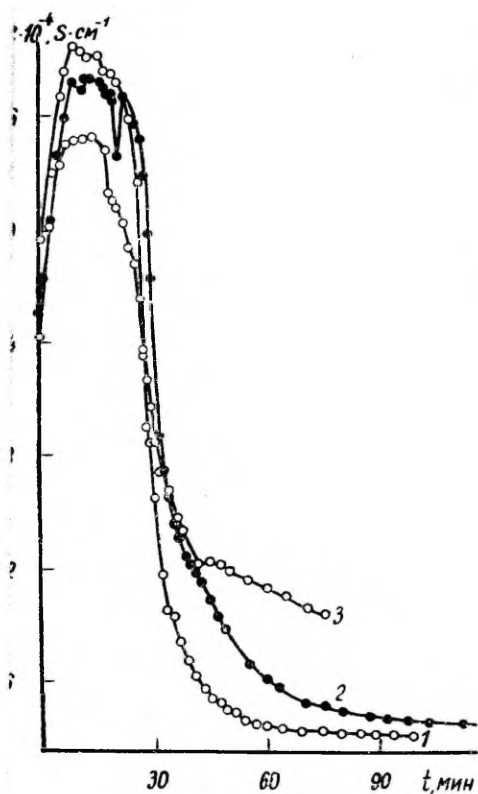


Рис. 1 и 2. Влияние состава смеси на удельную электропроводность жидкой фазы при автоклавировании известково-песчаных образцов при различной дисперсности песка.

Составы смесей: 1 — 0,74; 2 — 1,58; 3 — 3,52 г $\text{CaO}/\text{м}^2 \text{SiO}_2$.

Зависимость величины K_1 от средних значений удельной электропроводности, характеризующих содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в жидкой фазе, представлена на рис. 3.

Как видно из приведенных данных, величина K_1 увеличивается с возрастанием средних значений удельной электропроводности, но только до определенного предела, после чего остается постоянной и составляет в среднем $9,8 \cdot 10^{-3}$ г $\text{SiO}_2/\text{м}^2 \text{SiO}_2 \cdot \text{мин}$, что практически соответствует значениям K_1 при 10 атм [8].

Полученные данные свидетельствуют о том, что в условиях больших значений κ , косвенно характеризующих высокую концентрацию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в системе, скорость связывания кремнезема песка на этапе связывания свободной CaO определяется постоян-

ным значением величины K_1 и лимитируется, видимо, скоростью процессов растворения песка и диффузии растворенных частиц в реакциюную зону. В этих условиях имеются предпосылки для двухэтапного протекания процессов связывания.

Проведенный расчет скорости связывания окиси кальция (таблица 2) и зависимость ее от средних значений удельной электропроводности (рис. 4) также дают основание считать, что

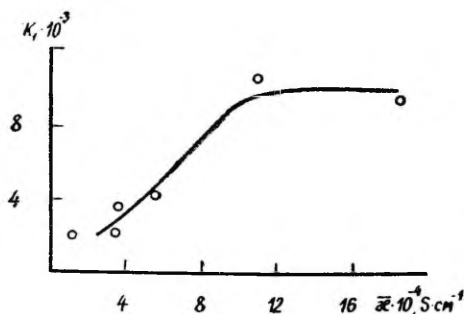


Рис. 3. Зависимость значений средней скорости связывания кремнезема песка от величины средней удельной электропроводности.

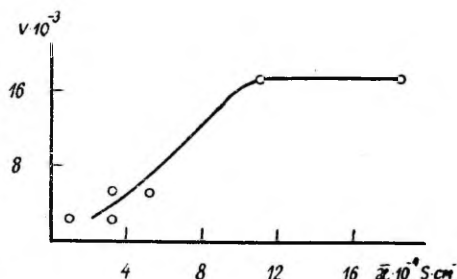


Рис. 4. Зависимость скорости связывания окиси кальция от величины средней удельной электропроводности.

при высоких значениях $\bar{x}$ скорость связывания компонентов известково-песчаных смесей определяется скоростью растворения песка и диффузии растворенных частиц в реакциюную зону.

Таблица 2

$\tau, \text{мин}$	$G_{\text{CaO}}, \text{г}$	$V \cdot 10^{-3},$ $\text{г CaO}/\text{м}^2$ $\text{SiO}_2 \cdot \text{мин}$
143	0,072	3,16
70	0,031	2,74
124	0,098	5,72
98	0,070	5,35
49	0,083	17,85
55	0,097	17,80

При снижении значений удельной электропроводности, а, следовательно, и концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в жидкой фазе твердеющих смесей, скорость связывания кремнезема песка меньше, чем предельное значение $K_1 = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ г SiO}_2/\text{м}^2 \text{ SiO}_2 \cdot \text{мин}$ и уменьшается, как и скорость связывания окиси кальция при

снижении значений χ . Это свидетельствует об изменении кинетических закономерностей процесса образования гидросиликатов кальция, а также механизма их возникновения.

Очевидно, что изменение кинетических закономерностей процесса должно сказаться и на фазовом составе новообразований. Действительно, приведенные в таблице 3 данные показывают, что соотношение содержания окислов кальция и кремния C/S в гидратных новообразованиях значительно выше в тех случаях, когда концентрация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в жидкой фазе была высокой и предполагался двухэтапный механизм процесса. При снижении концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ условия для двухэтапного механизма нарушаются, и соотношение C/S в новообразованиях уменьшается. Этот вывод подтверждается также данными дифференциально-термических анализов образцов. На термограммах таких смесей одновременно со значительным содержанием свободной окиси кальция наблюдается также наличие низкоосновных гидросиликатов кальция типа $\text{CSH}(\text{B})$, на что указывают экзотермические эффекты, наблюдаемые при температуре 860°C .

В смесях, где имеет место преимущественно двухэтапный механизм процесса, низкоосновных гидратных новообразований не отмечается.

Таблица 3

$G_{\text{CaO}}, \text{г}^*$	$G_{\text{SiO}_2}, \text{г}$	C/S
0,0702	0,073	1,20
0,1585	0,134	1,48
0,1363	0,096	1,80
0,1530	0,101	1,88
0,1720	0,096	2,24
0,1540	0,080	2,40

ЛИТЕРАТУРА

1. Рейман В. А., Мармор Х. Г., Тр. Таллинского политехн. ин-та, серия А, № 245, 77 (1966).
2. Судина Н. К., Бутт Ю. М., Рашкович Л. Н., Варламов В. П., Сб. трудов ВНИИСТРОМ, № 6(34). Стройиздат, М., 1966, 223.
3. Будников П. П., Петровых Н. В., Тр. Московского химико-технологического ин-та им. Д. И. Менделеева, вып. 24. Промстройиздат, М., 1957.
4. Грюнер Г., Пальм У., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 88 (1968).

* Количество компонента, связанное в период подъема давления в автоклаве и изотермической выдержки.

5. Butt, M., Palm, U. V., Schmidt, L. L., Larionova, Z. M., Wolkov, O. S., Garaschin, V. R., Grüner, G. F., Kinetik der Strukturentwicklung von Calciumhydrosilikaten in dampfgehärteten Silikatmaterialien. II Internationales Symposium für dampfgehärtete Kalziumsilikat Baustoffe, Hannover, BRD, 1969.
6. Николаева В., Пальм У., Сб. трудов НИПИ силикатобетона, № 4, 73 (1969).
7. Резбен В. А., Ж. физ. химии, 35, 934 (1961).
8. Рейман В., Сб. трудов НИПИ силикатобетона, № 4, 16 (1969).

Поступила 15/I 1970 г.

Ca(OH)₂ KONTSESTRATSIOONI MÕJU UURIMINE LIIVA JA LUBJA SEONDUMISPROTSESSI KINEETIKALE TARDUVATES LUBI-LIIV SEGUDES

V. Nikolajeva, U. Palm

Resümee

Liiva ja lubja seondumisprotsessi kineetikat uuriti elektrijuhtivuse meetodil lubi-liiv segude autoklaavimisel. Saadud andmed näitavad, et kõrge Ca(OH)₂ kontsentratsiooni korral hüdraatsed uusmoodustised tekivad kaheastmeliselt ja protsesside summaarset kiirust limiteerib liiva lahustumine ning lahustunud osakeste difusioon reaktsioonitooni. Ca(OH)₂ kontsentratsiooni kahanemisel protsess kulgeb üheetapiliselt ja madalaaluselised uusmoodustised võivad tekkida juba autoklaavimise alguses. Elektrijuhtivuse mõõtmise tulemusi kinnitavad keemilise analüüsi ja diferentsiaaltermograafia andmed.

STUDY OF THE INFLUENCE OF Ca(OH)₂ CONCENTRATION ON THE KINETICS OF HARDENING IN THE SYSTEM Ca(OH)₂—SiO₂—H₂O

V. Nikolayeva, U. Palm

Summary

The kinetics of hardening in the system Ca(OH)₂—SiO₂—H₂O was studied by means of electrical conductivity, differential thermography and chemical analysis. The results showed that the mechanism of the hardening in the system is significantly dependent on the concentration of Ca(OH)₂ in the liquid phase during the reaction.

МИКРОЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

А. Кооритс, У. Пальм

Кафедра неорганической химии

Описана конструкция ячейки для микроэлектрофоретического определения электрокинетического потенциала коллоидных частиц в природных водах. Результаты измерения электрокинетического потенциала коллоидных частиц воды озера Юлемисте свидетельствуют о значительной сезонной динамике природы дисперсной фазы, что осложняет коагуляционные процессы при очистке воды.

В технологическом цикле очистки природных вод наиболее ответственной стадией является процесс коагуляции дисперсной фазы широко распространенными коагулянтами, например $Al_2(SO_4)_3$. Поскольку интенсивная коагуляция начинается при низких значениях электрокинетического или ζ -потенциала, то для определения оптимальной дозы прибавляемого коагулянта необходимо измерить ζ -потенциал частиц дисперсной фазы в процессе коагуляции. Эти измерения становятся еще более важными в связи с тем, что в природе коллоидных частиц сырой воды наблюдаются значительные сезонные изменения.

Наиболее подходящим методом определения ζ -потенциала коллоидных частиц является микроэлектрофорез [1—4, 10]. В литературе описано несколько вариантов конструкции ячеек для микроэлектрофореза [2—7]. В настоящей работе применена электрофоретическая ячейка типа горизонтальной ячейки Бриггса [10].

Экспериментальная часть

Измерения ζ -потенциала проводились в микроэлектрофоретической ячейке, схематически изображенной на рис. 1. Электрофоретическое движение изучаемых частиц при определенной силе

электрического поля в ячейке наблюдалось в плоской части ячейки *A* обычным микроскопом при 170-кратном увеличении. Секундомером измерялось время, в течение которого коллоидная частица перемещалась из одной точки на точно калиброванной мерной сетке окуляра в другую. Измерительная часть *A* ячейки, снабженная специальным отражателем, освещалась с боку мощ-

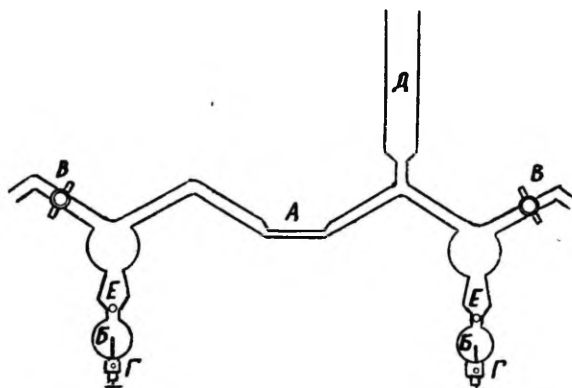


Рис. 1. Микроэлектрофоретическая ячейка для измерения электрокинетического потенциала коллоидных частиц. *A* — измерительная камера; *Б* — электродные пространства; *В* — краны; *Г* — платиновые электроды; *Д* — воронка для вливания воды; *Е* — стеклянные шарiki.

ным световым потоком. Для поглощения теплового излучения светового источника перед ячейкой находилась кювета с 20%-ным раствором CuSO_4 .

Необходимое значение напряжения между платиновыми электродами *Г*, зависящее в основном от электропроводности изучаемой воды, устанавливалось стабилизированным источником постоянного тока. Измерения проводились при температуре $22 \pm 1^\circ \text{C}$.

Расстояние стационарного слоя b' , где общий перенос жидкости равняется нулю, от верхней и нижней стенок измерительной части ячейки рассчитывалось из уравнения Комагаты [6, 9]

$$b' = \pm b \sqrt{\frac{1}{3} \left(1 + \frac{384 \cdot b}{\pi^3 \cdot a} \right)},$$

где a — ширина и b — глубина измерительной части ячейки.

Это уравнение применимо при $b \leq 1$ мм. Полученное значение b' уточнялось калибровкой ячейки по измерению электрофоретической подвижности эритроцитов крови в фосфатном буферном растворе при $pH=7,40$. По литературным данным их электрофоретическая подвижность в стационарном слое имеет значение от $-1,31$ до $-1,33 \frac{\mu \cdot \text{см}}{\text{сек} \cdot \text{в}}$ [6, 9]. В использованной ячейке стационарный слой находился на расстоянии $b'=0,21 b$.

Значения ζ -потенциала частиц дисперсной фазы как сырой, так и хлорированной воды озера Юлемисте определялись в пробах, взятых в течение одного года через каждые две-три недели.

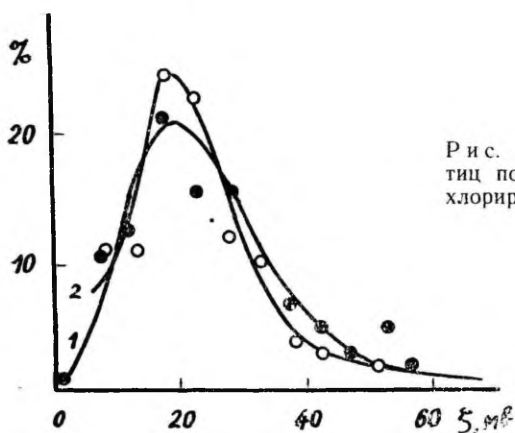


Рис. 2. Кривые распределения частиц по ζ -потенциалу в сырой (1) и хлорированной (2) водах озера Юлемисте.

В каждой пробе измерялась электрофоретическая подвижность около 150 частиц. Результаты измерений изображались в виде кривых распределения относительного содержания частиц по значениям ζ -потенциала. На рис. 2 приведены кривые распределения частиц в сырой (1) и хлорированной (2) воде. Сравнение кривых 1 и 2 свидетельствует о незначительном влиянии хлорирования воды на распределение частиц по электрокинетическому потенциалу.

Кривые на рис. 2, а также результаты всех остальных измерений отражают сложный состав частиц дисперсной фазы в воде озера Юлемисте. Как видно из рис. 2, относительное содержание в воде малоустойчивых частиц с низкими значениями ζ -потенциала незначительно. Эти частицы легко подвергаются коагуляции и, по-видимому, имеют минеральное происхождение. Максимум на кривой распределения характеризует типичные для данной пробы коллоидные частицы. Измерения показали, что часть этих частиц (по-видимому, гидрофобные) коагулируется

под действием добавок $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Остальные, как и частицы с высокими значениями ζ -потенциала (правая ветвь кривой распределения), по всей вероятности, являются гидрофильными частицами органического происхождения, которые весьма стабильны и плохо подвергаются коагуляции применяемыми дозами $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Основные затруднения при удалении коллоидно-дисперсной фазы из сырой воды в процессе его очистки возникают именно ввиду содержания этих стабильных частиц (значение $\zeta > 20$ мв) в системе. Измерение ζ -потенциала позволяет определить относительную концентрацию этих частиц в воде.

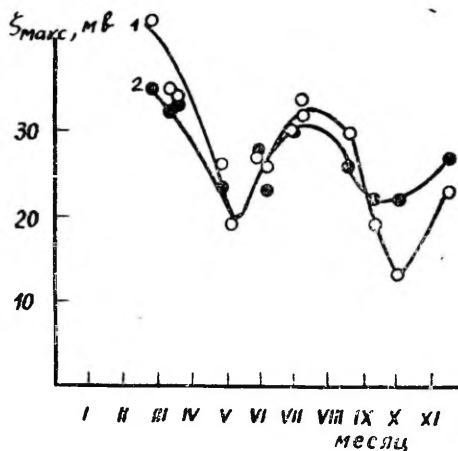


Рис. 3. Зависимость ζ -потенциала максимума кривых распределения от времени.

Измерения показали, что в течение года наблюдаются значительные сезонные изменения относительного содержания в воде озера Юлемисте коллоидных частиц различной природы. Кривые на рис. 3, характеризующие зависимость значения ζ -потенциала в максимуме кривой распределения от даты взятия пробы, имеют минимумы, отвечающие весеннему (май, июнь) и осеннему (октябрь, ноябрь) периодам. Такие сезонные изменения значений ζ -потенциала, характеризующие динамику природы и стабильности дисперсной фазы в воде озера Юлемисте, отражают ритм природных процессов. Элементы кривых 1 и 2 на рис. 3 тесно связаны с сезонным изменением относительного содержания в воде гидрофобных и гидрофильных частиц в результате таяния снега, бурной жизнедеятельности микроорганизмов, осенних дождей и бурь и т. д. Таким образом, знание ζ -потенциала очи-

щаемой воды позволяет эффективно управлять различными стадиями процесса очистки воды в различные времена года в зависимости от конкретных условий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cotton, A., Mouton, H., Compt. rend., 138, 1584, 1692 (1904).
2. Svedberg, T., Nova Acta Upsal, 2, № 1 (1907).
3. Kruyt, H. R., van Arkel, A. E., Kolloidzeitschr., 32, 91 (1923).
4. Abramson, H. A., J. Gener. Physiol., 12, 469 (1929); J. Phys. Chem., 36, 1454 (1932).
5. Northrop, J. H., Kunitz, M., J. Gen. Physiol., 7, 929 (1925).
6. Black, A. P., Smith, A. L., J. Am. Water Works Ass., 54, 926 (1962); J. Am. Water Works Ass., 57, 485 (1965).
7. Rock, R. M., Burbank, N. C., J. Am. Water Works Ass., 58, 676 (1966).
8. Allen, J., Philos. Mag., 18, 448 (1934); Komagata, S., Res. Electro-
tech. Lab., Tokyo, № 348 (1933).
9. Black, A. P., Smith, A. L., J. Am. Water Works Ass., 58, 445 (1966).
10. Briggs, D. R., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 12, 703 (1940).

Поступила 15/1 1970 г.

LOODUSLIKE VETE KOLLOIDOSAKESTE ELEKTRO- KINEETILISE POTENTSIAALI MIKROELEKTRO- FOREETILINE UURIMINE

A. Koorits, U. Palm

Resümee

On konstrueeritud seadeldis looduslike vete kolloidosa-
keste elektrokineetilise potentsiaali mikroelektroforeetiliseks määrami-
seks. Saadud mõõtmisandmetest järeldub, et Ülemiste järve vee
kolloiddispersne faas on väga ebaühtlase koostisega ning kolloid-
osa-keste iseloomus toimuvad aastaajast sõltuvalt olulised muu-
tused.

MICROELECTROPHORETIC STUDY OF ELECTROKINETIC POTENTIAL OF COLLOIDAL PARTICLES IN NATURAL WATERS

A. Koorits, U. Palm

Summary

A device for the microelectrophoretic measurement of electroki-
netic potential of the colloidal particles in natural waters was
constructed. The results of microelectrophoretic measurements of ζ -
potential of the colloidal particles in the water of Ülemiste-
lake showed a significant dependence of ζ -potential on the sea-
son.

ПРОСТЫЕ СТРУЕВЫЕ АППАРАТЫ ДЛЯ МЕТОДА ОСТАНОВКИ РЕАКЦИИ

Ю. Вайга, И. Калья, М. Луук, А. Туулметс

Лаборатория химической кинетики и катализа



Описано простое аппаратное оформление метода остановки реакции, позволяющее работать с термостатированными растворами реагентов в атмосфере инертного газа. Основные узлы прибора изготовлены из стекла и органического стекла. Ввиду прозрачности, прибор может быть использован также для лекционных опытов. Наиболее достоверные результаты можно получить при изучении реакций со временами полупревращения выше 10^{-2} сек. Прибор использован для изучения кинетики реакции Гриньяра. Воспроизводимость результатов около $\pm 10\%$.

Метод остановки реакции, по сравнению с другими методами исследования быстрых химических реакций, отличается относительно простой аппаратурой и возможностью следить за процессом химически, используя точные, не обязательно быстрые аналитические методы [1, 2]. Однако применению метода могут препятствовать, помимо некоторых осложнений, возникающих при выборе быстрого способа остановки реакции, также технические трудности, встречающиеся при создании подходящей аппаратуры.

Ниже мы опишем простое аппаратное оформление метода остановки реакции, позволяющее работать с термостатированными растворами реагентов в атмосфере инертного газа. Аппаратура может быть изготовлена в любой мастерской, имеющей элементарные инструменты обработки материалов. Основные узлы прибора изготовлены из стекла и органического стекла, однако последнее может быть заменено более стойким к реагентам материалом. Наша аппаратура предназначена для исследования реакции Гриньяра с кетонами в этиловом эфире, но она может быть применена и в случае других реакционных систем, не растворяющих органическое стекло, а также, ввиду прозрач-

ности смесительной камеры и реакционной трубки, — для лекционных опытов.

Принципиальная схема установки изображена на рисунке 1. Блок 1, состоящий из сосудов с реагентами в термостатированном ящике и смесителя, прикреплен к штативу 2. Система термостатирования питается от ультратермостата. К блоку 1 присоединяются сменные реакционные трубки 3. Останавливающий реакцию раствор находится в сосуде 4 с крышкой и магнитной мешалкой 5. Растворы реагентов прогоняют в смесительную

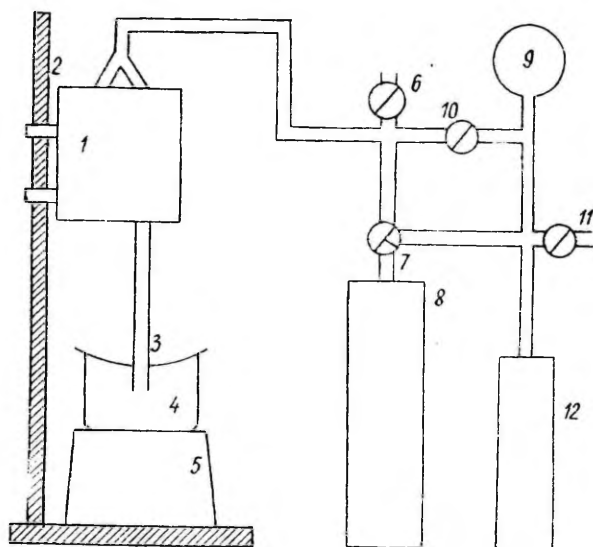


Рис. 1. Принципиальная схема установки.

камеру под действием давления сжатого инертного газа, который подается из баллона 8, снабженного редуктором, через газораспределительный кран 7 в рабочую емкость 12 (баллон в 12 л). Давление в системе измеряется манометром 9 и устанавливается точно при помощи крана 11. Перед опытом аппаратура продувается инертным газом через кран 7, загрузка резервуаров производится также под током инертного газа. Спуск установки осуществляется краном 10. Кран 6 служит для выравнивания давления в системе 1 с атмосферным. В случаях, не требующих инертной атмосферы, баллон 8 и кран 7 заменяются компрессором воздуха.

Устройство блока 1 (рис. 1) и смесителя изображено на рис. 2 и 3. Цилиндрические резервуары растворов реагентов

помещены в ящике термостатирования (рис. 2), изготовленном из органического стекла и снабженном штуцерами для соединения со шлангами ультратермостата. Резервуары закрываются пришлифованными пробками, которые прижимаются планкой и гайкой. Через трубку в горле резервуара производится продувание системы инертным газом и подается давление для пуска

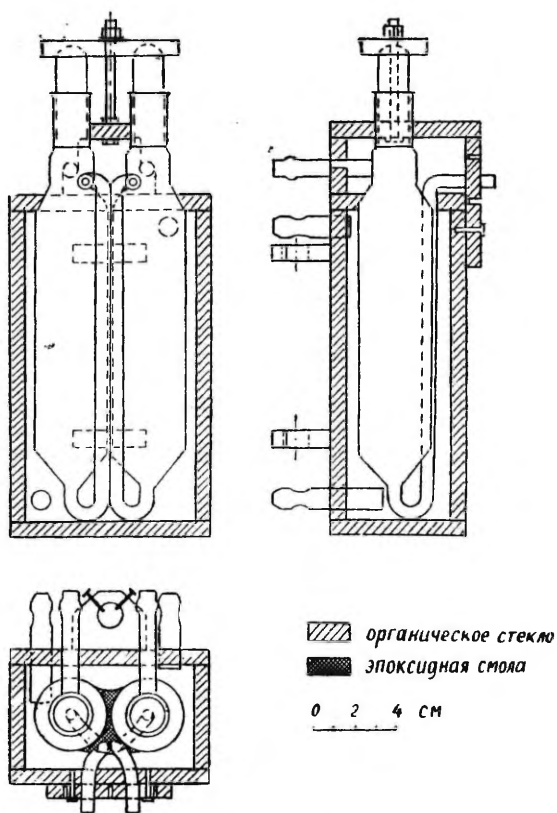
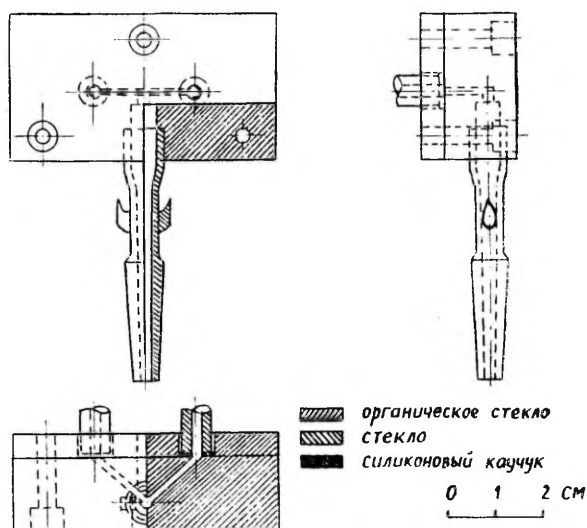


Рис. 2. Термостатируемый блок резервуаров.

прибора. Ко дну резервуара припаяна капиллярная трубка (внутренний диаметр 2 мм) подачи раствора в смеситель. Концы трубок подачи выведены выше уровня жидкости в резервуарах и прикреплены эпоксидной смолой к передней стенке корпуса. Концы трубок отшлифованы в одну плоскость. Резервуары и трубки подачи соединены в единый блок эпоксидной смолой.

К передней стенке корпуса при помощи трех шурупов присоединяется смеситель (рис. 3), изготовленный из органического

стекла. В блок смесителя просверлены под углом 100° сопла с диаметром 1 мм. К блоку приклеена планка с отверстиями для трубок подачи растворов. Для уплотнения применяются кольцеобразные прокладки из силиконового каучука. Смесительная камера с диаметром 2 мм и длиной 3 мм переходит в перпендикулярную к плоскости сопел реакционную трубку, которая снабжена стеклянным шлифом для присоединения сменных реакционных трубок с внутренним диаметром 2 мм.



Р и с. 3. Блок смесителя.

Прибор испытывался под давлением до 2,5 атм. Объем реакционных трубок вместе со смесительной камерой (V) определяли всасыванием в систему ртути и последующем взвешиванием содержимого трубки.

Калибровка прибора проводилась, ввиду его назначения, этиловым эфиром. Время реакции для каждой трубки определялось из соотношения [2]

$$\tau = \frac{V}{v},$$

где V — объем трубки и v — объемная скорость ($\text{см}^3/\text{сек}$) вытекания жидкости. Не зависящий практически от длины трубки, v определялся по времени вытекания определенного объема эфира. Время измерялось секундомером. Определения повторя-

лись не менее 10 раз. Одновременно определялся объем жидкости, остающийся после опыта в одном из резервуаров вследствие некоторой неравности диаметров сопел. В дальнейшем поправка на неравность вытекания из резервуаров учитывалась всегда. Зависимость времени реакции от давления в системе иллюстрируется таблицей.

Т а б л и ц а

Зависимость времени реакции от давления

Объем реакционной трубки, см ³	Время реакции (сек) при давлениях			
	1 атм	1,2 атм	1,5 атм	2 атм
1,223	0,069	0,062	0,056	0,051
2,262	0,128	0,115	0,104	0,094
4,612	0,262	0,235	0,212	0,191

Оказывается, что зависимость времени реакции от давления выражена нерезко. Поэтому понижение давления в системе к концу процесса на 0,05 атм вызывает ошибку во времени реакции, не превышающую 1—2%.

Для оценки эффективности смешивания применялись эфирные растворы равных концентраций трихлоруксусной кислоты и этилата натрия с добавкой индикатора тимолфталейна. После смешения равных объемов растворов темно-синяя окраска раствора моментально исчезает. В бесцветной части струи этих растворов, следовательно, можно допустить практически полное смешивание. Фотографированием работающей аппаратуры и при последующем определении на фотографиях объема темного конуса смешивания было найдено, что удовлетворительное смешение достигается при давлениях выше 1 атм, а время полного смешивания, при этом условии уже мало зависящее от давления, составляет около 1 мсек.

Время полного смешивания в сосуде остановки реакции было оценено аналогично, при помощи тех же растворов и приемов. Несмотря на несколько большую неопределенность по сравнению со смешиванием в смесителе, можно было установить, что при сильном перемешивании в приемнике время смешивания не превышает 5 мсек.

Таким образом, смесительная камера этой аппаратуры позволяет исследовать реакции со временами полупревращения выше 10^{-3} сек [2], а опоздание смешивания с раствором остановки реакции при предположении мгновенности его реакции с реагентом вызывает увеличение времени реакции порядка 5 мсек, что следует учитывать при временах реакции порядка 0,1 сек и ниже. Принимая во внимание некоторую неопределенность во време-

нах полного смешивания и в поправках к времени реакции, можно считать, что наиболее достоверные результаты можно получить в случаях реакций с временами полупревращения 10^{-2} сек и выше.

Одним из основных недостатков метода остановки реакции является то, что каждый эксперимент дает только одну точку кинетической кривой. Промывка, сушка и загрузка аппаратуры, особенно в случае реагентов, чувствительных к влаге и кислороду, занимает длительное время. Для уменьшения затрат времени при эксперименте был сконструирован вариант прибора, позволяющий снять до 5—6 точек кинетической кривой с одной загрузки аппарата.

Для этого в блоке 1 прибора (рис. 1) были помещены резервуары с объемом 120 мл, а трубки подачи растворов, полнэтиленовые в этом варианте, были проведены через дно ящика термостатирования и присоединены к штуцерам трехходового крана-смесителя, прикрепленного к удлинению передней стенки ящика. Все части крана-смесителя были изготовлены из органического стекла. В корпус крана были вставлены штуцеры для подачи растворов (внутренний диаметр 2,2 мм) и короткая трубка со шлифом для прикрепления сменных реакционных трубок. В керне крана (диаметр 25 мм) были просверлены под углом 120° сопла (диаметр 0,8 мм) и смесительная камера с диаметром 2,2 мм. Керн крана был зафиксирован в корпусе при помощи тефлоновой контргайки и снабжен рычагом управления с фиксаторами.

Оценка характеристик этого смесителя проводилась таким же образом, как и при первом варианте прибора. Время полного смешивания равнялось примерно 3 мсек. Завышенное значение времени смешивания по сравнению с первым вариантом смесителя вызвано тем, что в кран-смесителе сопла и смесительная камера находятся в одной плоскости, что уменьшает вращательное движение жидкости в смесительной камере.

При работе с описанным вариантом прибора, с целью получения разложенных проб реакционной смеси для определения последующих точек кинетической кривой, после загрузки аппарата нужно лишь менять реакционные трубки и приемники с останавливающим реакцию раствором. Из оставшейся в реакционной трубке после закрытия крана реакционной смеси только незначительная часть вытекает из трубки до удаления приемника и таким образом не вызывает существенных ошибок в определении глубины протекания реакции.

Оба варианта описанной выше аппаратуры были использованы для изучения кинетики реакции Гриньяра. До настоящего времени метод остановки реакции применением струевой аппаратуры в области реакции Гриньяра применен лишь одним коллективом исследователей [3, 4]. Нами была исследована кинетика

реакции некоторых кетонов (бутилметилкетон, ацетон и др.) с этилмагнийбромидом в этиловом эфире.*

Реакция проводилась в псевдомономолекулярных условиях при избытке реактива Гриньяра. Остановка реакции осуществлялась водой или смесью воды с этиловым спиртом. Разложенные реакционные смеси анализировались методом газо-жидкостной хроматографии. Определялись значения констант скоростей первого порядка от 2 до 50 сек⁻¹. Воспроизводимость результатов колебалась около $\pm 10\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коллин Е. Быстрые реакции в растворе. Изд. «Мир», М., 1966.
2. Roughton, F. J. W., in: Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions, ed. Friess, Lewis, Weissberger (Technique of Organic Chemistry, vol. VIII, 2-nd ed., Interscience, 1963), part II
3. House, H. O., Traficante, D. D., J. Org. Chem., 28, 355 (1963).
4. House, H. O., Oliver, J. E., J. Org. Chem., 33, 929 (1968).

Поступила 15/IX 1969 г.

LIHTSAD JOAAPARAADID PEATATUD REAKTSIOONI MEETODI RAKENDAMISEKS

J. Vaiga, I. Kalja, M. Luuk, A. Tuulmets

Resümee

Töös on kirjeldatud lihtne aparatuur peatatud reaktsiooni meetodi rakendamiseks, mis võimaldab töötada reagentide termostateeritud lahustega inertgaasi keskkonnas. Aparaaadi põhilised sõlmed on valmistatud klaasist ning orgaanilisest klaasist. Tänu läbipaistvusele võib aparatuuri kasutada ka loengukatseteks. Kõige usaldatavamaid mõõtmistulemusi võib saada reaktsioonide puhul pooletusajaga üle 10^{-2} sek. Seadet kasutati Grignardi reaktsiooni kineetika uurimiseks. Tulemuste reprodutseeritavus oli umbes $\pm 10\%$.

SOME SIMPLE RAPID FLOW APPARATUS FOR THE QUENCHING METHOD

J. Vaiga, I. Kalja, M. Luuk, A. Tuulmets

Summary

Some simple rapid flow apparatus for quenching method of measuring the velocity of rapid reactions has been described. The appa-

* Результаты этой работы будут опубликованы в сборнике «Реакционная способность органических соединений».

ratus permits to use thermostated reagents and an inert gas atmosphere. The main parts of the apparatus are made of glass and organic glass. The most reliable results of the measurements may be obtained in the case of the reactions with half-lives above 10^{-2} sec. The apparatus was employed for the investigation of the kinetics of the Grignard reaction. The reproducibility of the results was about $\pm 10\%$.

ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТИОНИТОВ

Х. Лаанпере

Кафедра неорганической химии

В настоящей работе указана целесообразность применения для регенерации катионита КУ-2 растворов, содержащих анионы, способные к комплексообразованию (цитрат и тартрат ионы). Эффективность регенерации повышается во много раз.

Особый интерес представляют работы, посвященные регенерации катионитов при помощи комплексообразования.

Однако число таких работ не очень велико. Несмотря на это, совершенно ясно, что при регенерации в вышеуказанных условиях эффективность процесса повышается и становится возможной практически полная регенерация.

I

В работах [1—6] изучались условия регенерации катионита КУ-2, частично и полностью заполненного двухвалентными катионами переходных элементов (Co, Ni, Cu и Zn), при наличии в регенерирующем растворе ионов цитрата и тартрата. Для сравнения результатов регенерации применялись растворы нитрата и хлорида натрия. При частичном заполнении КУ-2 двухвалентными ионами оставшая часть катионита во всех случаях была насыщена катионами Na^+ . Кроме того, изучалась регенерация катионита смесями растворов, содержащих цитрат ионы в качестве небольшой примеси [2, 6]. Экономически была бы весьма желательной возможность использования регенерирующих растворов, содержащих комплексообразующие реагенты только в виде небольших добавок.

Применение процесса комплексообразования оказывает заметное влияние на кинетику, статику и динамику процесса регенерации [1—6].

Более общим и с практической точки зрения важным выводом является то, что вымывание катионита с применением про-

цесса комплексообразования достигается быстрее, а оставшиеся количества катиона извлекаются значительно легче. Комплексообразование приобретает определяющее значение особенно при вытеснении последней части поглощенных катионов (хвост). Обычные реагенты (кислоты и соли, в наших опытах — нитрат и хлорид натрия) для этой цели не пригодны.

II

Экономность регенерации зависит главным образом от двух факторов [7]: 1) от времени, необходимого для регенерации, и 2) от расхода реактивов. При этом время вымывания является более важным фактором, чем количество реагента [8].

Экономность регенерации количественно характеризуется понятиями эффективности регенерации (η) и эквивалентного объема (w) [9].

По нашим данным, процесс комплексообразования повышает η больше чем в 3 раза (таблица 1). η увеличивается при применении более разбавленных растворов цитрата и тартрата, причем имеется оптимальная концентрация регенерирующих растворов (0,1 N). В таких условиях образуются самые прочные комплексы ионов Me^{2+} с цитратными и тартратными лигандами. Эта особенность имеет большое значение с практической точки зрения, так как позволяет пользоваться относительно разбавленными растворами.

Таблица 1

Эффективность регенерации (η) при различной S_0 катионита КУ-2 ионами Ni^{2+}

Регенерирующее вещество	C_0	S_0			
		100 %	80 %	50 %	6 %
		η (%)	η (%)	η (%)	η (%)
Нитрат натрия	0,5	11,4	8,9	5,1	0,5
Тартрат натрия	0,5	36,8	31,1	28,8	3,9
Цитрат натрия	0,5	38,1	31,9	28,9	3,9
Тартрат натрия	0,1	56,9	45,3	38,9	2,32
Цитрат натрия	0,1	57,5	46,1	39,7	11,9
Тартрат натрия	0,05	36,8	29,5	16,7	0,21
Цитрат натрия	0,05	46,7	40,5	31,2	12,3

C_0 — концентрация регенерирующего раствора (мгэкв/см³)

Количество эквивалентных объемов (w), необходимых
для практически полной регенерации катионита КУ-2
при различной S_0 катионита ионами Co^{2+}

Регенерирующее вещество	C_0	S_0		
		100%	80%	6%
		w	w	w
Нитрат натрия	0,5	9,1	11,3	40
Тартрат натрия	0,5	2,9	3,4	26,3
Цитрат натрия	0,5	3,0	3,2	25,2
Нитрат натрия	0,1	10	—	—
Тартрат натрия	0,1	1,9	4,0	26
Цитрат натрия	0,1	1,9	2,5	8,4

η уменьшается с уменьшением исходной насыщенности катионита (S_0), что обусловливается зависимостью коэффициента селективности (K) от исходной насыщенности катионита.

Как видно из таблицы 1 и 2, нитрат натрия целесообразен только при частичной регенерации катионита и только в том случае, если S_0 катионита сравнительно большая.

Растворы цитрата натрия следует предпочитать по следующим причинам.

1) При большой S_0 катионита применение тартратных растворов с большой концентрацией (C_0) не целесообразно ввиду образования малорастворимых соединений (тартратов металлов). В интервале изученных концентраций (1,0—0,5 N) склонность к образованию осадка показали особенно медь и цинк [4].

2) При малой S_0 катионита небольшие концентрации растворов тартрата не в состоянии образовать устойчивые комплексы. В названных условиях поведение тартрата натрия приближается к действию нитрата натрия [5] и при довольно малых концентрациях делается совершенно аналогичной.

При малой S_0 катионита применение цитрата натрия эффективно с концентрацией 0,25 N и ниже. Целесообразность применения цитрата натрия характеризуют таблицы 1 и 2.

Небольшие добавки цитрата натрия в растворах нитрата или хлорида натрия повышают η (таблица 3). Из таблицы видно, что малые добавки цитрата натрия повышают η во много раз. Применение регенерирующих растворов со сравнительно большим содержанием цитрата необходимо лишь при относительно больших S_0 катионита.

Таблица 3

S_0 Cu^{2+} форма	Состав раствора	η (%)	Расход раствора (см^3)	λ (%)
100%	A	10	1000	50
	A : B = 3 : 2	46,3	800	98,7
	A : B = 2 : 3	59,1	610	97,5
28%	A	5	1500	36,5
	A : B = 4 : 1	13,4	815	99,3
	A : B = 3 : 2	23,2	470	98,7
	A : B = 2 : 3	31,1	330	97,6
18%	A	1	1750	10,5
	A : B = 4 : 1	12,8	630	100,3
	A : B = 2 : 3	22,8	320	100,5
6,5%	A : B = 4 : 1	9,4	250	97,2
	A : B = 2 : 3	13,0	185	96,9
1,5%	A : B = 9 : 1	1,5	350	95,6
	A : B = 4 : 1	4,5	110	98,0
	A : B = 3 : 2	6,5	75	100,7
	A : B = 2 : 3	7,8	70	101,1
	A : B = 1 : 4	9,6	60	98,9
	B	10,1	55	99,2

λ — степень регенерации, показывающая долю ионов (в процентах), извлеченных регенерирующим раствором, от их начального содержания в катионите, принятого за единицу и равного обменной емкости смолы в колонке.

A — 0,1 N раствор NaCl.

B — 0,1 N раствор цитрата натрия.

Присутствие ионов цитрата приводит к резкому снижению активности ионов Me^{2+} во внешнем растворе в результате комплексообразования. Следует ожидать, что добавка лигандов будет действовать по двум противоположным направлениям: 1) в сторону ухудшения кинетики процесса (замедление переноса ионов Me^{2+} в растворе) и, следовательно, размывания фронта и 2) в сторону понижения активности вымываемых ионов в регенерирующем растворе ниже критических значений (по Самсонову) и вместе с этим обострения фронта.

Так как рост η является признаком обострения фронта, то небольшая примесь лигандов влияет, по-видимому, на процесс

регенерации главным образом через статические факторы, т. е. через константы устойчивости комплекса, а действие через кинетические факторы играет второстепенную роль.

Процесс комплексобразования можно успешно применять и для очистки (кондиционирования) промышленных катионитов. Обычные методы требуют длительного времени и большого расхода реактивов.

Но если для этой цели в составе $2N$ раствора применять NaCl тартрата натрия ($0,1 \text{ мгэкв/см}^3$), то процесс ускоряется более чем в 4 раза и расход реактивов значительно уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаанпере Х. В., Шемякин Ф. М., Изв. ВУЗ-ов. Химия и химическая технология, **5**, 768 (1965).
2. Лаанпере Х. В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 193, 3 (1966).
3. Лаанпере Х. В., Шемякин Ф. М., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 193, 10 (1966).
4. Лаанпере Х. В., Шемякин Ф. М., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 193, 19 (1966).
5. Лаанпере Х. В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 127 (1968).
6. Лаанпере Х. В., Шемякин Ф. М., Ионный обмен и хроматография. Изд-во Воронежского гос. ун-та, 1965, стр. 49.
7. Рачинский В. В., Рустамов С. М., Ж. физ. химии, **40**, 599 (1966).
8. Самуэльсон О., Ионообменные разделения в аналитической химии. Изд-во «Химия», М.-Л., 1966.
9. Мелешко В. П., Измайлова Д. Р., Червинская О. В., Анпилова Н. С., Ж. прикл. химии, **36**, 130 (1963).

Поступила 10/XI 1969 г.

EFEKTIIVNE KATIONIITIDE REGENEREERIMISE MEETOD

H. Laanpere

Resümee

Kationiidi KU-2 regenereerimise efektiivsus märgatavalt suureneb (keskmiselt 3 korda), kui regenereerimiseks kasutada kompleksi moodustamise võimelisi anioone sisaldavaid lahuseid.

EINE EFFEKTIVE METHODE ZUR REGENERIERUNG DES KATIONITEN KU-2

H. Laanpere

Zusammenfassung

Die Effektivität der Regenerierung des Kationits KU-2 lässt sich durch die Anwendung von Stoffen, die in der Lage sind Komplexe mit den zu entfernenden Ionen zu bilden, erheblich steigern (im Durchschnitt verdreifachen).

О ВЛИЯНИИ ХЛОРОФОРМА НА ГЛУБИНУ ДЕСОРБЦИИ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА(III) И МЕДИ(II) ИЗ КАТИОНИТА КУ-2

Х. Вахеметс, Л. Суйт, Ф. Шемякин

Кафедра аналитической химии



Изучено действие систем типа лиганд— H_2O , лиганд— H_2O — CHCl_3 и систем, содержащих также хлористый натрий, на катионит КУ-2 в натриевой форме с низким исходным содержанием ионов железа(III) и меди(II) (порядка 10^{-2} — $10^{-1}\%$ от полной обменной емкости ионита). Источниками лигандов служили диэтилдитиокарбаминат натрия (НаДДК) и 8-оксихинолин (НОХ).

Найдено, что миллимолярные растворы НаДДК вызывают десорбцию ионов тяжелых металлов из катионита. Сочетание процесса десорбции растворами, содержащими лиганды, с процессом экстракции хлороформом приводит к повышению процента десорбции прежде всего ионов железа(III). В условиях оптимальной кислотности ($5 \leq \text{pH} \leq 8$) одновременное присутствие хлористого натрия не вызывает заметных сдвигов в результатах.

В аналогичных условиях НОХ менее эффективен, и воспроизводимость результатов в этих случаях хуже.

При очистке электролитов с помощью катионитов достигаемая степень очистки зависит в значительной мере от начального содержания соответствующих примесей в ионите [1—2]. Введение в раствор соединений, способных к образованию комплексов с ионами примесей, смещает равновесие ионного обмена в сторону более полного извлечения их из ионита [3—10]. Следует ожидать, что одновременное применение органического сольвента, в котором образующиеся комплексы достаточно хорошо растворимы, может привести к дополнительному смещению равновесия ионного обмена в том же направлении.

Возможности именно такого сочетания процессов ионного обмена, комплексообразования и экстракции органическими сольвентами являются предметом настоящего исследования.

Экспериментальная часть

1. Подготовка ионита. Подготовка ионита и определение содержания ионов примесей производились по методике, описанной в [11]. В данном случае были использованы образцы ионита КУ-2 в натриевой форме с начальным содержанием ионов железа(III) порядка $10^{-1}\%$ и ионов меди(II) порядка $10^{-2}\%$ от обменной емкости ионита (4,53 мг-экв/л). Образец А содержал 80 мг/г железа(III) и 46 мг/г меди(II), а образец Б — соответственно 96 мг/г и 60 мг/г.

2. Методика исследования десорбции ионов примесей. Равновесные концентрации ионов определялись в трех фазах системы (в фазе ионита, водной и хлороформенной фазах) после достижения равновесия, обеспечиваемого выдерживанием ионита в контакте с раствором при периодическом взбалтывании в течение 24—48 часов. Определение концентрации ионов примесей в водной и ионитовой фазах описано в [10]. В опытах по экстракции на каждую навеску ионита (2,7 г) применяли один и тот же объем — 10 мл хлороформа или хлороформенного раствора реактива (8-оксихинолина). Содержание примесей в хлороформенной фазе определялось анализом остатка, полученного после упаривания сольвента и разложения комплексов, а также избытка реактива действием смеси концентрированной серной кислоты (х.ч.) и пергидроля (ос.ч.).

Хлороформ очищался предварительно обработкой концентрированной серной кислотой (х.ч.), водой двойной перегонки (дополнительно очищенной фильтрацией через колонку кондиционированного катионита КУ-2 в натриевой форме) с последующей дистилляцией после сушки над безводным углекислым калием [12].

8-оксихинолин (ч.) очищался сублимацией [13].

Диэтилдитиокарбаминат натрия (ч.) специальной очистке не подвергался.

Приводимые в дальнейшем результаты являются средним 2—3, а в некоторых случаях 6—7 параллельных определений. Десорбция ионов рассчитывалась на основе их суммарного содержания в водной и хлороформенной фазах.

3. Десорбция примесей системами, содержащими NaДДК . На рис. 1 представлена десорбция ионов примесей (в %) как функция состава и pH регенерирующего раствора. Эти результаты свидетельствуют о том, что использование хлороформа приводит к увеличению процента десорбции железа(III) (сравн. кривые 1—2 и 3—4). Увеличение концентрации NaДДК в растворе от $1,9 \cdot 10^{-3}$ до $9,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л не оказывает при этом существенного влияния.

Следует отметить, что если анализ фаз в случае систем $\text{NaДДК}-\text{H}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$ дает сравнительно хорошую воспроизводи-

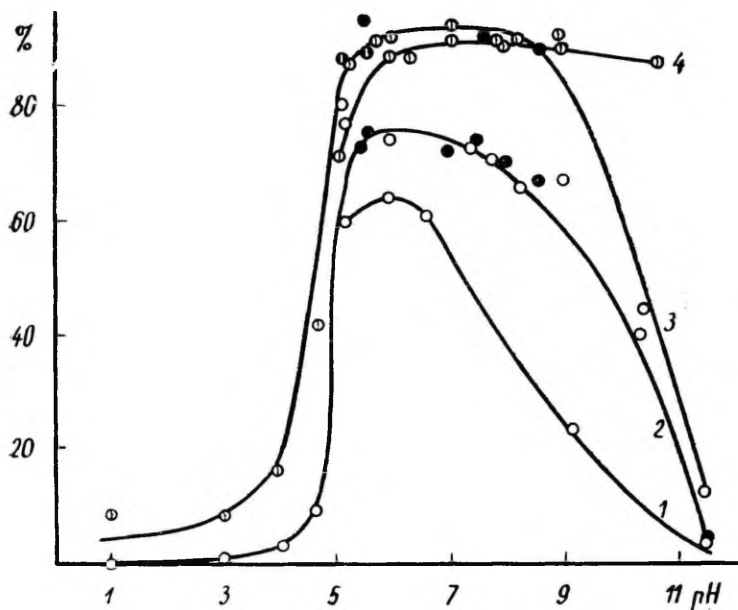


Рис. 1. Зависимость процента десорбции железа(III) и меди(II) от состава и pH регенерирующих систем типа $\text{NaДДК}-\text{H}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$ и $\text{NaДДК}-\text{H}_2\text{O}$.

1 и 4 — система $1,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\text{NaДДК}-\text{H}_2\text{O}$ (только по данным ионитовой фазы). 2 и 3 — система $1,9 \cdot 10^{-3}$ до $9,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\text{NaДДК}-\text{H}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$.

○ — железо(III), ⊕ — медь(II). Пустые — образец ионита А, заполненные — образец Б.

мость результатов, то в системах $\text{NaДДК}-\text{H}_2\text{O}$ этого не наблюдается. Вероятной причиной очень низкой воспроизводимости является малая растворимость образующихся продуктов в воде [13].

Рисунок 2 характеризует влияние присутствия хлорида натрия в составе регенерирующих растворов. Умеренные концентрации ($0,6-1,2$ г-экв/л) электролита, анионы которого обладают относительно низкой комплексообразующей способностью, очевидно, не вызывают каких-либо особых эффектов в процессе десорбции ионов примесей. Подтверждением этого служат также результаты, полученные с помощью системы $\text{NaДДК}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$, содержащей $4,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л NaДДК и от $3 \cdot 10^{-2}$ до $1,80$ г-экв/л NaCl . Средний процент десорбции ионов находится в пределах $71 \pm 5\%$ железа(III) и $88 \pm 8\%$ меди(II). Интервал оптимальной кислотности несколько расширяется в область более низких значений pH (кривые 5 и 6). Системы, не содержащие хлороформа, не позволяют добиться приемлемого процента десорбции.

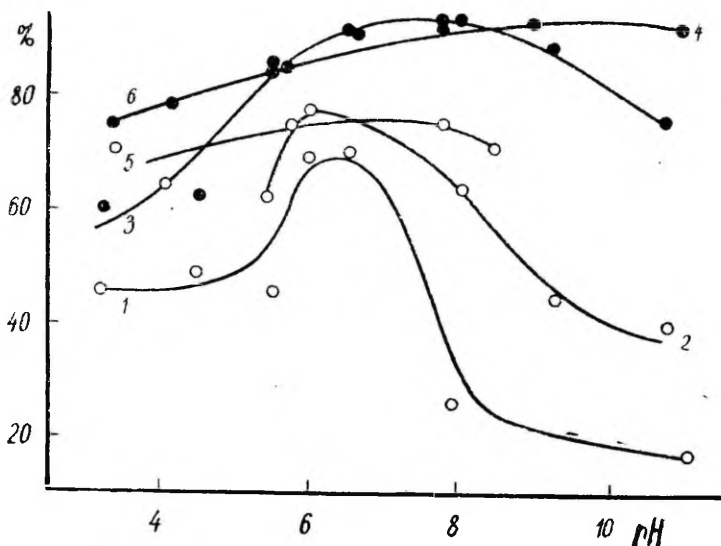


Рис. 2. Зависимость процента десорбции ионов железа(III) и меди(II) от состава и pH регенерирующих систем типа $\text{NaДДК}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaДДК}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$ (образец ионита А)

1 и 4 — система $1,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л NaДДК -1,156 моль/л $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ (только по данным ионитовой фазы). 2 и 3 — система $1,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л NaДДК — 0,578 моль/л $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ (только по данным анализа ионитовой фазы). 5 и 6 — $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л NaДДК -1,156 моль/л $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$.
○ — железо(III), ● — медь(II).

4. Десорбция примесей системами, содержащими HOX . Опыты показали, что системы состава H_2O —0,2 молярный хлороформенный раствор HOX почти не обладают десорбирующей способностью. Это вполне естественно, учитывая значение константы распределения реагента ($P_{\text{HOX}}=460$ при $\text{pH} 6-9$ [13]) и значения констант его диссоциации ($\text{pK}_{\text{H}_2\text{OX}^+}=5,00$, $\text{pK}_{\text{HOX}}=9,66$ [14]). Можно вычислить, что в этом случае концентрация $[\text{HOX}]_{\text{H}_2\text{O}}=4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а концентрация $[\text{L}^-]_{\text{H}_2\text{O}}$ находится при вышеотмеченной кислотности в пределах $10^{-7}-10^{-5}$ г-ионов/л.

Влияние присутствия хлорида натрия в составе регенерирующего раствора иллюстрирует рисунок 3. Максимальная десорбция примесей достигается при концентрациях 0,7—1,3 г-экв/л NaCl . Для нижнего предела концентрации (0,7 г-экв/л) зависимость десорбции от pH раствора изображена на рисунке 4. Согласно рисунку 4 следует считать оптимальным пределом pH от 5 до 9. Однако максимальное значение процента десорбции составляет всего 55—65% от исходного содержания примесей в ионите.

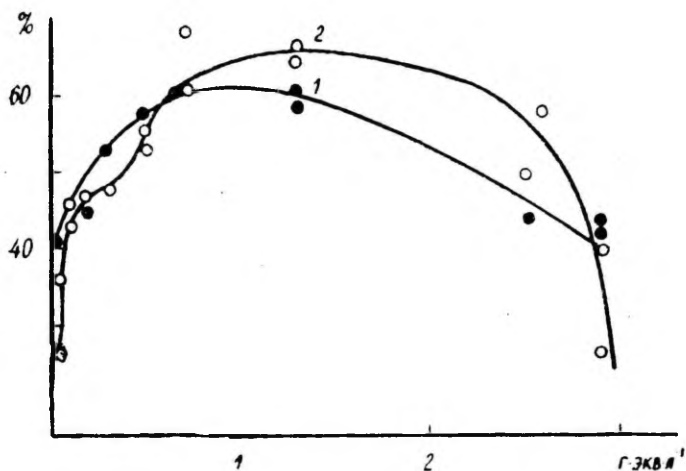


Рис. 3. Зависимость процента десорбции ионов железа(III) и меди(II) от содержания хлорида натрия в регенирующем растворе типа 0,2 молярный хлороформенный раствор $\text{HOX}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ (рН 5–9, образец ионита Б).
○ — железо(III), ● — медь(II).

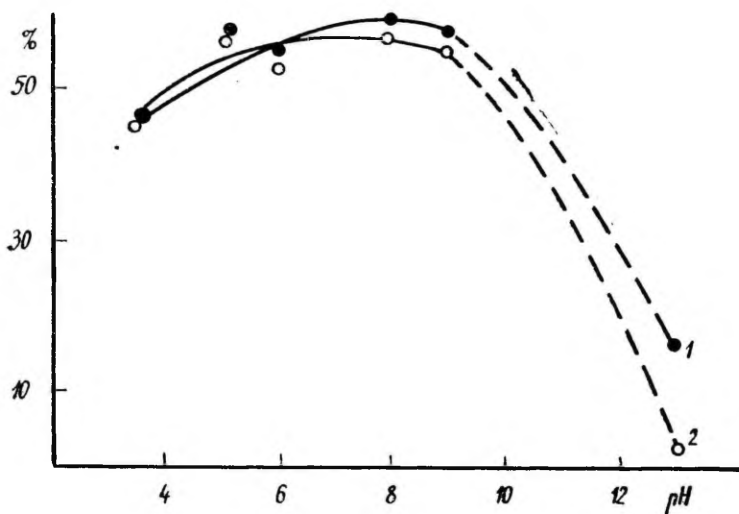
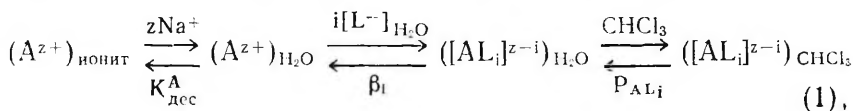


Рис. 4. Зависимость процента десорбции ионов железа(III) и меди(II) от рН регенирующего раствора $7,2 \cdot 10^{-1}$ моль/л $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}-0,2$ молярный хлороформенный раствор HOX (рН 5–6, образец ионита Б).
○ — железо(III), ● — медь(II).

Обсуждение результатов

Весь процесс десорбции иона A^{z+} с применением системы лиганд—электролит—органический растворитель состоит в основном из трех следующих друг за другом процессов:



где под K^A подразумевается константа стехиометрического обмена иона $A^{z+} - \text{Na}^+$:

$$K_{\text{дес}}^A = \frac{S_A}{[A]} \left(\frac{[\text{Na}]}{S_m} \right)^z \quad (2)$$

где S_A обозначает равновесную концентрацию иона A^{z+} в фазе ионита (*мг-экв/г*), $[\text{Na}]$, $[A]$ — равновесную концентрацию иона Na^+ и A^{z+} в жидкой фазе (*г-экв/л*), S_m — полную обменную емкость ионита (*мг-экв/г*), β_i — полную константу устойчивости комплекса $[\text{AL}_i]^{z-i}$ и P_{AL_i} — константу распределения комплекса между фазами сольвентов:

$$\text{P}_{\text{AL}_i} = \frac{[\text{AL}_i]_{\text{CHCl}_3}}{[\text{AL}_i]_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Если образовавшиеся в водной фазе комплексы не поддаются распределению между фазами ионита и раствора, то рассчитанная из экспериментальных данных константа десорбции

$$K_{\text{дес}}^{A'} = \frac{S_A}{C_A} \left(\frac{[\text{Na}]}{S_m} \right)^z \quad (3)$$

описывает суммарный эффект наложения первых двух равновесий, приведенных в (1), так как

$$C_A = \sum_{i=0}^N \text{AL}_i = [A] \sum_{i=0}^N \beta_i [\text{L}^-]^i \quad (4)$$

где N — максимальное координационное число комплексобразователя.

Заменяя C_A в уравнении (3) равной ей величиной (4), получается, что

$$\lg K_{\text{дес}}^{A'} = \lg K_{\text{дес}}^A + \lg b_0 \quad (5)$$

где $b_0 = \frac{1}{\sum_{i=0}^N \beta_i [\text{L}^-]^i}$ характеризует долю гидратированного иона

в смеси однотипных комплексов. Следовательно, чем более прочными являются образовавшиеся комплексы и чем более координационно насыщенными они являются, тем в большей мере должен отразиться эффект образования комплексов в процессе десорбции ионов.

Исходя из значений ступенчатых констант образования 8-оксихинолятов железа(III) и меди(II) [14] и концентрации $[OX^-]_{H_2O}$, в условиях максимальной десорбции ионов можно по зависимости $b_i = \frac{\beta_i [L^-]^i}{\sum_{m=0}^N \beta_m [L^-]^m}$, где $0 \leq i \leq N$ показать, что единст-

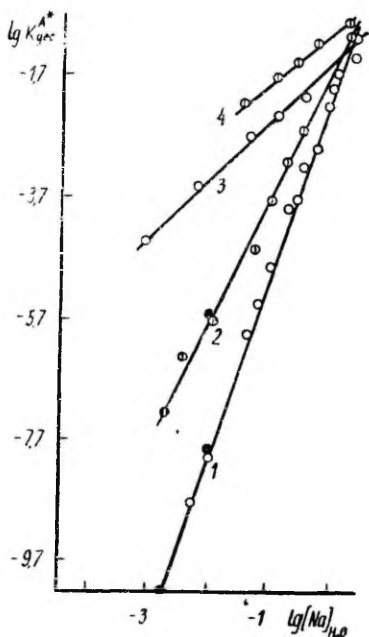
венными комплексами, могущими образоваться в водной фазе при упомянутых условиях десорбции, являются комплексы типа $[A(OX)_z]^0$. Аналогичные комплексы должны образоваться и в системах, содержащих NaДДК. Хотя количественных характеристик соответствующих комплексов нами в литературе не найдено, но нами учитывается обстоятельство, что даже при полной десорбции обеих примесей в равновесных условиях отношение $\frac{[ДДК^-]}{[A(ДДК)_z]} \approx 49$. Подтверждением этого служит и экспериментальный факт — $(C_A)_{H_2O} \approx 0$.

Константа десорбции ионов, рассчитанная непосредственно по экспериментальному распределению ионов между тремя фазами, согласно

$$K_{\text{дес}}^A = \frac{S_A}{(C_A)_{CHCl_3}} \left(\frac{[Na]_{H_2O}}{S_m} \right)^z \quad (6)$$

Рис. 5. Зависимость $\lg K_{\text{дес}}^A - \lg [Na]_{H_2O}$ с применением системы лиганд — $NaCl-H_2O-CHCl_3$.

1 и 2 — система $4,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л NaДДК — 0 до 1,8 моль/л $NaCl-H_2O-CHCl_3$ (рН 6–8). 3 и 4 — система 0,2 молярный хлорформенный раствор HOX — $9 \cdot 10^{-2}$ до 1,30 моль/л $NaCl-H_2O$ (рН 5–6). О — железо(III), Д — медь(II)



не оказывается постоянной величиной ни для системы лиганд— $\text{H}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$, ни для системы лиганд— $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$. При этом зависимости $\lg K_{\text{дес}}^{\text{A}^*} - \lg [\text{Na}]_{\text{H}_2\text{O}}$ (рис. 5) и $\lg \frac{S_{\text{A}}}{(\text{CA})_{\text{CHCl}_3}} - \lg \frac{[\text{Na}]_{\text{H}_2\text{O}}}{S_{\text{m}}}$ (рис. 6) описываются прямыми. Из рисунка 6 видно, что в то время, как поведение систем, содержащих

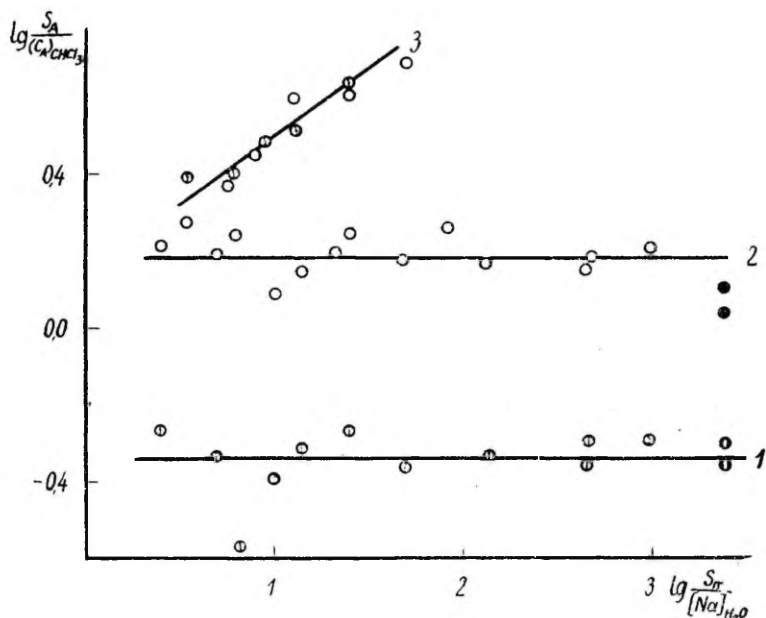


Рис. 6. Зависимость $\lg \frac{S_{\text{A}}}{(\text{CA})_{\text{CHCl}_3}} - \lg \frac{S_{\text{m}}}{[\text{Na}]_{\text{H}_2\text{O}}}$ с применением системы лиганд — $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$.

1 и 2 — система $4,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л НаДДК — 0 до 1,8 моль/л $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$ (pH 6–8). 3 — система 0,2 молярный хлороформенный раствор НОХ — $9 \cdot 10^{-2}$ до 1,3 моль/л $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$ (pH 5–6).

○ — железо(III), ⊙ — медь(II). Пустые — образец ионита Б, заполненные — образец А.

НаДДК (по крайней мере по заряду образовавшихся комплексов — $z_1 = z_2 = 0$), соответствует ожидаемому, в случае систем, содержащих НОХ, примеси как будто экстрагируются в виде заряженных комплексов. Такое обстоятельство объяснимо только предположением, что в водном растворе образуются ассоциаты типа $[\text{Na}^+\text{OX}^-]$. Последние, экстрагируя хлороформом [15], уменьшают $[\text{OX}^-]_{\text{H}_2\text{O}}$ настолько, что беззарядные комплексы типа

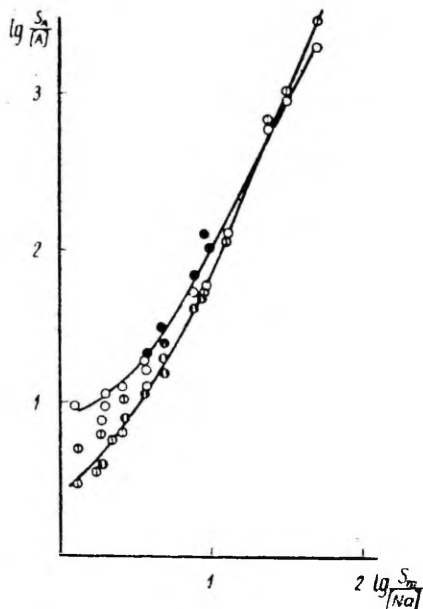


Рис. 7. Зависимость $\lg K_{\text{дес}}^A - \lg \frac{S_m}{[Na]}$ с применением системы $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$.
Пустые — образец ионита А, за-
полненные — образец Б.
○ — железо(III), ⊙ — медь(II).

$\{A(OX)^z\}^0$ могут образоваться только в фазе органического растворителя. Для оценки предположенного процесса мы исходим из уравнения

$$\lg K_{\text{дес}}^{A*} = \lg K_{\text{дес}}^A - \lg (P_{AL_z} \beta_z) - z \lg [L^-] \quad (7)$$

выведенного из (2), (4) и (6) по выше указанным соображениям. Необходимые для этого величины $K_{\text{дес}}^A$ найдены нами по рис. 7, составленному по данным [9]. Значения $K_{\text{дес}}^{A*}$ выведены по рис. 6, а $\lg (P_{AL_z} \beta_z)$ взят из литературы [13]. Расчеты дали хорошо согласующиеся результаты: $[OX^-]_{\text{экс}} = 10^{-13,8}$, исходя из комплекса железа(III) и $10^{-13,8}$ — по комплексу меди(II). Так как $[OX^-]_{\text{экс}} \ll [OX^-]_{\text{геор.}}$, то процесс образования предположенного ассоциата можно рассматривать как процесс весьма вероятный. Исходя из этого, можно объяснить как своеобразное поведение систем, содержащих HOX , так и слабо выраженную десорбирующую способность этих систем вообще.

Таким образом, наилучшим регенерирующим раствором из изученных нами является система $\text{п} \cdot 10^{-3}$ моль/л $\text{NaДДК}-\text{H}_2\text{O}-\text{CHCl}_3$, имеющая pH 5—8. Резкое уменьшение десорбируемости ионов, наблюдаемое в более кислых растворах, объясняется образованием малодиссоциирующей кислоты ($K_{\text{нДДК}} = 4,5 \cdot 10^{-4}$ [13]), которая, частично разлагая, прак-

тически количественно экстрагируется в слой хлороформа ($P_{\text{ндк}} = 2360$ [13]), вызывая резкое уменьшение концентрации лиганда в растворе. Так как ионная сила в общем сохраняется, то этот факт подчеркивает значение комплексообразования на процесс вытеснения ионов примесей (рис. 1). Что касается неприменимости растворов, имеющих $\text{pH} > 8$, то это объясняется побочным процессом, протекающим параллельно с процессом образования комплексов. Так как комплексы могут образоваться в таких растворах только в водной фазе и, кроме этого, они являются беззарядными и малорастворимыми в воде, то и в условиях периодического взбалтывания хлороформом может протекать некоторое перераспределение комплексов типа $(\text{AL}_z)_{\text{H}_2\text{O}} \rightleftharpoons (\text{AL}_z)_{\text{ионит}}$. И действительно, образцы ионита были окрашены. Кроме того, без замены кислотности раствора не удавалось освободиться от окраски. Если при этом напомнить, что диэтилдитиокарбаминатные комплексы удаляются с поверхности ионита легче, чем соответствующие комплексы 8-окси-хинолина, то можно предположить, что свою роль при этом играет и органическая часть комплексов. Что касается возможности выявления гидролиза ионов, то нам кажется, что при изученной $[\text{OH}^-]$ им можно пренебречь [13, 18]. Относительно хорошая экстрагируемость комплексов из растворов, имеющих $\text{pH} 5-8$, связывается с протеканием дополнительного процесса



В итоге можно сказать, что путем сочетания процессов обмена ионов, комплексообразования и экстрагирования, эффекты отвыделительных процессов могут налагаться, и при правильном подборе условий десорбции с применением системы лиганд—вода—хлороформ можно осуществить довольно глубокую очистку натриевой формы катионита КУ-2 от примесей железа(III) и меди(II).

ЛИТЕРАТУРА

1. Суйт Л. Р., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 95, 126 (1960).
2. Суйт Л. Р., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 127 51 (1962).
3. Beaton, R. H., Furnas, C. C., Ind. Eng. Chem., 33, 1500 (1949).
4. Riches, J. P. R., Nature, 158, 96 (1946).
5. Цитович И. К., Изв. высш. уч. зав. Хим. и хим. технол., 4, 668 (1961).
6. Лаанперс Х., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 193, 3 (1966).
7. Лаанперс Х., Шемякин Ф., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 193, 19 (1966).
8. Лаанперс Х., Шемякин Ф., Изв. высш. уч. зав. Хим. и хим. технол., 8, 768 (1965).
9. Вахеметс Х., Суйт Л., Шемякин Ф., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 142 (1968).
10. Вахеметс Х., Суйт Л., Шемякин Ф., Изв. АН ЭССР. Химия-геология, 18, 9 (1969).

11. Вахеметс Х., Шемякин Ф., Суйт Л., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 131 (1968).
12. Вайнберг А., Проскауер Э., Риддик Д., Тупс Э., Органические растворители. Перевод с английского. Изд-во «ИЛ», М., 1958.
13. Стары И., Экстракция хелатов. Перевод с английского. Изд-во «Мир», М., 1966.
14. Sillen, L. G., Martell, A. E., Stability Constants of Metal-ion Complexes. Special Publication Nr. 17. London, The Chem. Soc., 1964.
15. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М., Химические основы экстракционного метода разделения элементов. Изд-во «Наука», М., 1966, стр. 60.
16. Turnquist, T. D., Sandell, E. B., *Analyt. Chim. Acta*, **42**, 239 (1968).
17. Цубата Хироюки, Какихана Хидэкакэ, *J. Chem. Soc. Jap., Pure Chem. Sec.*, **82**, 1650, A107 (1961). [*РЖХ*, 1962, 17Б570].
18. Levin, H., Diamond, W. J., Brown, B. J., *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 313, (1959)

Поступила 23/X 1969 г.

KLOROFORMI MÕJUST RAUD(III) JA VASK(II) IOONIDE DESORPTSIOONI SÜGAVUSELE KATIONIIDIST KU-2

H. Vahemets, L. Suit, F. Semjakin

Resümee

Käesolevas töös vaadeldi süsteemide ligand — vesi, ligand — vesi — kloroform ja naatriumkloriidi sisaldavate süsteemide mõju tugevahappelise naatriumvormis kationiidi KU-2 puhastamise sügavusele raud(III) ja vask(II) ionide lisandeist nende $n \cdot 10^{-2}$ — $n \cdot 10^{-1}$ %-lise algsisalduse korral ioniidi üldisest vahetusmahtuvusest.

Leiti, et millimolaarsed naatriumdietüülditiokarbaminaadi lahused desorbeerivad nimetatud raskemetallide ioone kationiidist. Ekstraheerimise liitumine desorptsiooniprotsessile avaldub eelkõige raud(III) ionide desorptsiooniprotsendi suurenemises. Optimaalse happesuse korral (pH 5—8) naatriumkloriidi juuresolek ei avaldu. 8-Oksükinoliini sisaldavad süsteemid osutasid tunduvalt nõrgemat desorbeerivat toimet.

INFLUENCE OF CHLOROFORM TO THE DEPTH OF DESORPTION OF IRON(III) AND COPPER(II) FROM THE CATION EXCHANGE RESIN KU-2

H. Vahemets, L. Suit, F. Shemyakin

Summary

The use of systems as ligand — water, ligand — water — chloroform and the systems containing sodium chloride has been investigated for the purification of a strong acid cation exchange resin

KU-2 at a low degree of saturation ($n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-1}$ per cent) with iron(III) and copper(II).

It was found that the millimolar solutions of sodium diethyldithiocarbamate in connection with extraction can be used for desorption of these ions. At pH 5—8 the presence of sodium chloride has no influence. The systems containing oxine as ligand are not suitable for the desorption of these impurities of heavy metals.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ХЛОРИД-ИОНОВ В НЕКОТОРЫХ МАТЕРИАЛАХ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ

Х. Кокк, М. Киккамяги, Л. Паама

Кафедра аналитической химии

Предложены методы определения микрограммовых количеств хлорид-ионов в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, полиметилсилоксане и вазелинах. При навеске анализируемых материалов 1 г чувствительность методов составляет $6 \cdot 10^{-6}\%$, причем результаты анализов отличаются достаточно хорошей воспроизводимостью и точностью.

Для определения малых количеств хлорид-ионов чаще всего применяют фотометрические, нефелометрические и электрохимические методы [1—3]. Однако несмотря на большое число предложенных методов, только отдельные из них имеют чувствительность порядка $n \cdot 10^{-3}$ мкг/мл и позволяют в принципе * определять хлорид-ионы в микрограммовых и меньших количествах.

К таким методам относятся кулонометрическое титрование с потенциометрическим определением конечной точки [4], потенциометрический метод, основанный на измерении электродвижущей силы в проточном концентрационном элементе с двумя хлорсеребряными электродами [5—8] и нефелометрический метод, основанный на осаждении хлорид-ионов в виде AgCl в водно-уксусной среде при добавлении реагента $\text{AgNO}_3 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [9].

При разработке метода определения хлорид-ионов с чувствительностью до $10^{-6}\%$ мы исходили из нефелометрического метода [9]. Нами изучены возможности этого метода при его выполнении в фототурбидиметрическом варианте и его применимость в сочетании с микродистилляционным методом отделения хлорид-ионов [5].

* При конечных объемах анализируемых растворов около 10—20 мл.

Экспериментальная часть

Реактивы и аппаратура

Вода. Для работы использовали бидистиллят, который для дополнительной очистки пропускали через ионообменную колонку со смесью катионита КУ-2 и анионита АВ-17.

Стандартные растворы хлорида. Исходный стандартный раствор (100 $\text{мкг Cl}^-/\text{мл}$) готовили из точной навески хлорида калия марки «х.ч.», а стандартные растворы для построения калибровочного графика (0,05; 0,2 и 2 $\text{мкг Cl}^-/\text{мл}$) — разбавлением исходного раствора.

Раствор осаждающей смеси [0,001 N по AgNO_3 и 0,008 N по $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$]. Готовили из реактивов марки «х.ч.» прибавлением нескольких капель очищенной перегонкой в кварцевом приборе HNO_3 .

Ацетон. Продажный реактив марки «х.ч.» очищали дополнительно перегонкой после добавления к исходному ацетону твердого КОН (0,2 г/л).

Концентрированный раствор H_2SO_4 . Реактив марки «х.ч.» очищали непосредственно перед применением, для чего в кварцевом стакане его нагревали около 10 минут при температуре выделения белых паров.

n -Гексан. Реактив марки «х.ч.» очищали дополнительно перегонкой.

Оптические плотности растворов измеряли на фотоэлектрическом колориметре-нефелометре ФЭК-Н-57 со светофильтром № 10 и применением кювет с толщиной слоя 50 мм . Во избежание загрязнений хлором из лабораторного воздуха реактивы и необходимую при выполнении анализов стеклянную посуду хранили в боксе.

Построение калибровочного графика

Калибровочный график для определения от 0,05 до 5,0 мкг хлорид-ионов строили по описанной в литературе методике [9]. Для этого в мерные колбы объемом 25 мл вводили рассчитанные количества стандартных растворов, так чтобы концентрация хлорид-ионов в них составляла 0,002; 0,004; 0,04; 0,12 и 0,20 мкг/мл . В каждую колбу добавляли воды до 10 мл , приливали 2 мл раствора осаждающей смеси и 12,5 мл ацетона. После этого растворы перемешивали, колбы заполняли до меток водой, снова перемешивали и оставляли стоять на 20 минут в защищенном от света месте.

Оптические плотности полученных растворов измеряли по отношению к растворам сразнения, которые готовились аналогичным образом, но без добавления стандартных растворов хлорида.

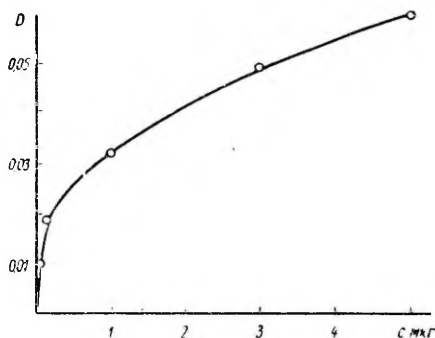
Из результатов четырех опытов для каждой концентрации хлорид-ионов * рассчитывали средние значения оптических плотностей ($\bar{D}$) и величины стандартных отклонений (S_D). Эти данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

Концентрация хлорид-ионов, мкг/25 мл	$\bar{D}$	S_D
0,05	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
0,1	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
1,0	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
3,0	$4,9 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$
5,0	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$

Калибровочный график для определения хлорид-ионов в водно-ацетоновой среде приведен на рисунке.

Рис. Калибровочный график для определения хлорид-ионов в водно-ацетоновой среде.



Определяемый минимум данного метода нашли графическим решением системы уравнений

$$\begin{cases} S_D = f(\bar{D}) \\ D = 5S_D \end{cases} \quad [10].$$

Было найдено, что величина минимальной оптической плотности, для которой абсолютная погрешность не превышает половины определяемой величины, $D = 1,1 \cdot 10^{-2}$, что соответствует минимальной определяемой концентрации хлорид-ионов 0,06 мкг/25 мл.

* Отдельные значения оптических плотностей для каждого опыта получали из трех отсчетов на приборе.

Исследование микродистилляционного метода отделения хлорид-ионов

В опытах применяли микроприбор, предложенный нами ранее для отделения микроколичеств хлорид-ионов из растворимых в концентрированной H_2SO_4 проб [5].

На коническое дно микроприбора вводили рассчитанные количества стандартных растворов хлорида ($0,05$; $0,1$; $1,0$; $3,0$ и $5,0$ мкг Cl^-), и растворы выпаривали под инфракрасной лампой досуха. Прибор соединяли газометром для подачи потока азота, вводили в него 3 мл концентрированной H_2SO_4 и устанавливали на электроплитку для нагревания глицириновой бани. Отгонку проводили в медленном потоке азота в течение 20 минут при температуре глицирина 160°C . Азот очищали пропусканием его через склянки с 5% -ным раствором KOH и с чистой водой. В качестве приемников служили мерные колбы объемами 25 мл , в которые для приема отделенного HCl вводили 6 мл воды и 2 мл раствора осаждающей смеси.

Для определения хлорид-ионов в приемники добавляли $12,5$ мл ацетона и в дальнейшем поступали как при построении калибровочного графика.

Из результатов четырех опытов для каждого количества хлорид-ионов рассчитывали средние значения оптических плотностей ($\bar{D}$) и величины стандартных отклонений (S_D). Полученные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2

Концентрация хлорид-ионов, $\text{мкг}/25$ мл	$\bar{D}$	S_D
$0,05$	$0,9 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
$0,1$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$
$1,0$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$
$3,0$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$
$5,0$	$5,8 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$

Как видно из таблицы 2, при отделении хлорид-ионов микродистилляционным методом ход полученного ранее калибровочного графика не изменяется. Однако стандартные отклонения отдельных серий опытов увеличиваются, а вместе с тем увеличивается и определяемый минимум. Было найдено, что величина минимальной оптической плотности при микродистилляционном отделении хлорид-ионов $D = 1,7 \cdot 10^{-2}$, что соответствует минимальной определяемой концентрации $0,09$ $\text{мкг}/25$ мл .

Определение хлорид-ионов в некоторых материалах высокой степени чистоты

Данный метод применяли для определения хлорид-ионов в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. При этом определения проводили из навесок анализируемого материала величиной 1 г с применением микродистилляционного метода отделения хлорид-ионов по вышеописанной методике.

Метод был применен также для определения несвязанных хлорид-ионов в полиметилсилоксане и в некоторых вазелинах после растворения анализируемых проб величиной 1 г в *n*-гексане и отделения несвязанных хлорид-ионов трехкратной экстракцией 3 мл воды.*

Обсуждение результатов

Данные, полученные при определении хлорид-ионов в некоторых материалах высокой степени чистоты, были подвергнуты статистической обработке. Некоторые результаты анализов и соответствующих расчетов из четырех определений приведены в таблице 3.

Таблица 3

Анализируемый объект	Введено Cl^- , мкг	Найдено хлорид-ионов, мкг			
		Среднее арифметическое, мкг	Дисперсия, $S^2 \cdot 10^2$	Точность, $\pm \varepsilon_{0,95}$, мкг	Относительная ошибка, %
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, предварительно очищенный	0,5	0,5	0,19	0,14	28
Полиметил- силоксан	—	1,3	1,6	0,38	30
Вазелин	—	0,3	0,06	0,08	27

Как видно из таблицы 3, относительная ошибка определения 0,3—1,3 мкг хлорид-ионов данным методом лежит в пределах 27—30%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов. Перевод. Под. ред. А. И. Вусева. Изд-во «ИЛ», М., 1963.
2. Мустафин И. С., Фрумина Н. С., Интелегатор М. Д., Чернова М. А., Ассортимент реактивов на хлор. Изд-во «НИИТЭХИМ», М., 1968.

* Время экстракции 3 минуты.

3. Анализ следов элементов. Перевод. Под. ред А. И. Рябчикова. Изд-во «ИЛ», М., 1961.
4. Bishop, E., Dhaneshwar, R. G. Anal. Chem., **36**, 726 (1964).
5. Алесковский В. Б., Быстрицкий А. Л., Кокк Х. Ю., Труды комиссии по аналит. химии, **16**, 164 (1968).
6. Кокк Х. Ю., Быстрицкий А. Л., Алесковский В. Б., Заводск. лаборатория, **32**, 414 (1966).
7. Алесковский В. Б., Быстрицкий А. Л., Кокк Х. Ю., Тезисы докладов совещания по аналитической химии полупроводниковых веществ. Кишинев, 1965, 3.
8. Алесковский В. Б., Кокк Х. Ю., Быстрицкий А. Л., Тезисы докладов Всесоюзной межвузовской конференции по определению микроколичеств элементов. Вильнюс, 1964, 44.
9. Палей П. Х., Удальцева Н. И., Заводск. лаборатория, **30**, 151 (1964).
10. Бланк А. Б., Ж. анал. химии, **17**, 1040 (1962).

Поступила 30/X 1969 г.

KLORIIDIIONIDE MIKROHULKADE MÄÄRAMINE MÕNEDES KÕRGE PUHTUSASTMEGA AINETES

H. Kokk, M. Kikkamägi, L. Paama

Resümee

Antud töös on esitatud meetodid kloriidiionide mikrohulkade määramiseks mõnedes kõrge puhtusastmega ainetes $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, polümetüülsiloksaan, vaseliinid jm.] Analüüsitava proovi 1 g-se kaalutise puhul on meetodite tundlikkuseks $6 \cdot 10^{-6}\%$, kusjuures analüüsi tulemuste täpsus ja reprodutseeritavus on rahuldavad.

DIE BESTIMMUNG VON MIKROMENGEN DER CHLORIDIONEN IN EINIGEN STOFFEN VON HOHER REINHEIT

H. Kokk, M. Kikkamägi, L. Paama

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Methoden der Bestimmung von Mikromengen der Chloridionen in einigen Stoffen von hoher Reinheit $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, Polymethylsiloksan, Vaseline] erörtert. Bei Einwaagen der analysierenden Proben von 1 g die Empfindlichkeit der Methoden reicht $6 \cdot 10^{-6}\%$. Die Reproduzierbarkeit und die Genauigkeit der Analysen sind befriedigend.

КАПЕЛЬНАЯ РЕАКЦИЯ ДЛЯ ОТКРЫТИЯ И ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА

М. Керикмяз, М.-Л. Аллсалу, И. Кильк

Кафедра аналитической химии

Разработана методика для качественного открытия и полук количественного определения $1 \cdot 10^{-8}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ г висмута капельным методом на основе кристаллофосфора СаО-Ві без предварительного прокаливания реакционной смеси. Продолжительность определения 5—10 мин. Метод специфичен.

На основе кристаллофосфора СаО-Ві разработаны высокочувствительные методы для качественного открытия [1, 2] и количественного определения микроколичеств висмута [3]. Проведению данной реакции мешают многие элементы, дающие кристаллофосфоры (сурьма, свинец, ртуть, таллий, молибден, селен, теллур, вольфрам) или гасящие свечение СаО-Ві (кобальт, никель, медь, железо, хром, марганец и др.). Кроме того, интенсивность свечения СаО-Ві сильно зависит от условий синтеза (способ активирования, условия прокаливания) кристаллофосфоров [1, 2, 4].

В настоящей работе изучены возможности определения микроколичеств висмута на основе СаО-Ві без предварительного прокаливания реакционной смеси. В этом случае селективность реакции возрастает и время определения уменьшается. Анализ проводили капельным методом.

Экспериментальная часть

Реактивы и аппаратура. Исходными реактивами при синтезе кристаллофосфоров служили:

1) СаО, полученный из СаСО₃ «ос. ч.» прокаливанием при 1100°С в течение 1 ч. Чистоту СаО проверяли возбуждением в ультрафиолетовых лучах, в которых она не должна светиться;

2) стандартный раствор висмута (10 мг/мл Bi) готовили из $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ «х. ч.» прибавлением HNO_3 в количестве, достаточном для удержания висмута в растворе. Растворы с меньшим содержанием висмута получали разбавлением этого раствора с HCl или HNO_3 разной концентрации. Концентрация висмута определялась комплексонометрически;

3) стандартные растворы Fe, Cu, Cd, Sb, Hg, Ca, Na готовились из нитратов или хлоридов соответствующих металлов («х. ч.» или «ч. д. а.»);

4) вода дистиллированная;

5) HNO_3 «х. ч.», HCl «х. ч.», H_3PO_4 «ч. д. а.», $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ «х. ч.», NH_4F «ос. ч.», трилон Б «ч. д. а.».

Для возбуждения люминесценции использовали ртутно-кварцевую лампу ПРК-2 в светонепроницаемом кожухе с воздушной вентиляцией и светофильтром УФС-2. Для проведения реакций применяли пластинки из нелюминесцирующего материала (кварц, стекло и др.) с ячейками диаметром 5 мм и глубиной 1 мм для упаковки в них окиси кальция.

Качественное открытие. Для открытия висмута на сглаженную поверхность окиси кальция микропипеткой падающей каплей наносили по 0,01—0,02 мл исследуемого раствора и сразу же рассматривали в фильтрованном ультрафиолетовом свете. В присутствии висмута появлялось сине-фиолетовое свечение. Спектр излучения практически совпадал со спектром излучения образца, полученного при высокотемпературном прокаливании (рис.). Открываемый минимум в зависимости от объема капли находится в пределах $5 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-8}$ г Bi. Интенсивность

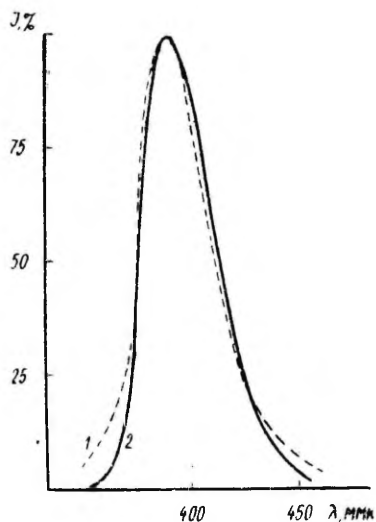


Рис. Спектры излучения CaO-Bi —люминофоров, полученных без предварительной прокалики (кривая 1) и прокалкой при температуре 1100°C (кривая 2).

свечения возрастает с увеличением количества висмута. Концентрационное тушение начинается с $1 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-5}$ г Вi. Полное тушение наблюдается при $5 \cdot 10^{-4}$ г Вi. Оптимальной средой для проведения опытов является 2—3 М НСl. Интенсивность свечения образцов понижается при уменьшении концентрации кислоты, а также при замене НСl HNO_3 или H_2SO_4 . При более высокой концентрации кислоты в связи с бурной реакцией проведение определения является невозможным.

Реакция специфична. Открытие висмута можно проводить, когда в объеме 0,01—0,02 мл присутствует $1 \cdot 10^{-5}$ г железа (в присутствии трилона Б $1 \cdot 10^{-4}$ г железа), $1 \cdot 10^{-3}$ г сурьмы, $5 \cdot 10^{-5}$ г ртути, $5 \cdot 10^{-4}$ г меди, $5 \cdot 10^{-3}$ г кальция, $5 \cdot 10^{-3}$ г натрия, $1 \cdot 10^{-2}$ г кадмия. Реакции не мешают также F^- и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ионы. Таллий дает в условиях открытия висмута слабое голубое свечение [5], что подтвердили и наши опыты.

Данную реакцию можно с успехом применять для открытия висмута при проведении качественного полумикроанализа в учебном процессе. Были исследованы смеси катионов всех пяти групп (всевозможные комбинации в среднем 10 катионов), которые содержали или не содержали висмут. Концентрация каждого катиона в смеси была 0,01—0,05 М. Во всех случаях можно было открывать висмут из отдельной порции первоначального раствора при разбавлении раствора 5—100 раз и создании в растворе концентрации НСl 2—3 М. Таким образом можно было открывать висмут, например, из растворов, содержащих следующие комбинации катионов:

- 1) Fe^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ ;
- 2) Pb^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ ;
- 3) Fe^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ .

При открытии висмута в ходе анализа в подгруппе меди необходимо учесть, что в случае присутствия меди и ртути в исследуемом растворе относительная концентрация их может повышаться, и перед открытием висмута необходимо разбавление раствора.

Полуколичественное определение. Определение проводилось визуальным сравнением флуоресценции испытуемых и эталонных образцов. Для приготовления шкалы в ячейки пластинок помещали окись кальция, поверхность которой сглаживали палочкой. На поверхность СаО микропипеткой падающей каплей наносили по 0,01—0,02 мл 2—3 М НСl (холостая проба) и эталонных растворов с содержанием висмута $1 \cdot 10^{-8}$, $5 \cdot 10^{-8}$, $1 \cdot 10^{-7}$ и т. д. до $1 \cdot 10^{-5}$ г. Концентрация НСl в эталонных растворах 2—3 М. Интенсивность свечения увеличивалась с повышением содержания висмута от $1 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ г.

Для определения висмута на поверхность окиси кальция нанесли по 0,01—0,02 мл исследуемого раствора и сравнивали интен-

сивности флуоресценции испытуемого и эталонных образцов. Этим способом можно уверенно определять от $1 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ г висмута с точностью до полупорядка.

Продолжительность определения 5—10 мин.

Метод специфичен. Определению $1 \cdot 10^{-8}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ г висмута в 0,01—0,02 мл не мешают $5 \cdot 10^{-6}$ г железа, $1 \cdot 10^{-5}$ г сурьмы, $1 \cdot 10^{-5}$ г ртути, $5 \cdot 10^{-5}$ г меди, $1 \cdot 10^{-3}$ г кальция, $1 \cdot 10^{-3}$ г натрия и $5 \cdot 10^{-3}$ г кадмия. В присутствии трилона Б определению висмута не мешает $5 \cdot 10^{-5}$ г железа. Определению не мешают также F^- и $C_2O_4^{2-}$ ионы. PO_4^{3-} ионы вызывают тушение люминесценции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Витцман Х., Пише Л., Получение и анализ веществ особой чистоты. М., 1968, 166.
2. Столяров К. П., Григорьев Н. Н., Введение в люминесцентный анализ неорганических веществ. Л., 1967, 319, 322.
3. Факеева О. А., Соловьев Е. А., Софина Н. И., Тезисы докладов Всесоюзной конференции по методам получения и анализа веществ особой чистоты. Горький, 1968, 141.
4. Столяров К. П., Григорьев Н. Н., Ж. анал. химии, 14, 71 (1959).
5. Столяров К. П., Химический анализ в ультрафиолетовых лучах. М.—Л., 1965, 107.

Поступила 23/X 1969 г.

VISMUTI AVASTAMINE JA POOLKVANTITATIIVNE MÄÄRAMINE TILKMEETODIL

M. Kerikmäe, M.-L. Allsalu, I. Kilk

Resümee

Töös on antud meetodika $1 \cdot 10^{-8}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ g vismuti kvalitatiivseks avastamiseks ja visuaalseks poolkvantitatiivseks määramiseks tilkmeetodil kristallfosfoori CaO-Bi alusel ilma reaktsiooni segu eelneva kuumutamisetä. Määramise kestus 5—10 min. Määramistäpsus: 1/2 suurusjärku. Meetod on spetsiifiline.

DISCOVERING AND HALFQUANTITATIVE DETERMINATION OF BISMUTH USING DROP REACTION

M. Kerikmäe, M.-L. Allsalu, I. Kilk

Summary

A procedure is given for qualitative discovering and visual half-quantitative determination of $1 \cdot 10^{-8}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ g of bismuth on the base of crystallophosphor CaO-Bi using drop reaction without preceding heating of the mixture. The determination requires 5—10 minutes. The accuracy of the determination is a half of order. The method is specific.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФОСФОРОВ $\text{CaF}_2\text{-Bi}$ и $\text{CaF}_2\text{-Sb}$

Т. Лепику, К. Калдер, М.-Л. Аллсалу

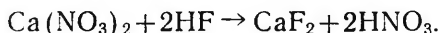
Кафедра аналитической химии

В настоящей работе описывается синтез новых фосфоров $\text{CaF}_2\text{-Bi}$ (0,1% Bi) и $\text{CaF}_2\text{-Sb}$ (0,2% Sb). Приведены спектры излучения и возбуждения этих фосфоров в области от 2 до 13 эв. Предполагается, что центрами свечения для желтых полос $\text{CaF}_2\text{-Bi}$ и $\text{CaF}_2\text{-Sb}$ являются ртутеподобные ионы Bi^{3+} и Sb^{3+} , а центром голубого свечения в фосфоре $\text{CaF}_2\text{-Sb}$ — ион Sb^{2+} .

Изготовление кристаллофосфоров

Исходными материалами при синтезе применялись 20%-ный раствор нитрата кальция и фтористоводородная кислота. Раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ («х. ч.») очищали экстракцией 1%-ным раствором 8-оксихинолина в хлороформе. При такой очистке получается продукт с содержанием тяжелых металлов не более $1-2 \cdot 10^{-6}\%$ [1]. Очистка фтористоводородной кислоты проводилась перегонкой во фторопластовой аппаратуре.

Получение фтористого кальция проводилось при реакции очищенных растворов нитрата кальция и фтористоводородной кислоты в приборе из фторопласта и полиэтилена.



Осаждение производилось медленным добавлением HF к горячему раствору $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, подкисленному HNO_3 («ос. ч.»), $\text{pH} < 3$. Полученный таким образом осадок легко отфильтровывается и отмывается.

Введение висмута производилось одновременно с осаждением фтористого кальция. Для этого в раствор нитрата кальция перед осаждением вводилось определенное количество нитрата висмута.

Так как осадить сурьму и мышьяк из водных растворов в вышеприведенных условиях одновременно с осаждением фтористого кальция не удалось, то шихта получена тщательным смешиванием трехоксидов сурьмы и мышьяка с фтористым кальцием в сухом виде.

Прокалка образцов проводилась на воздухе в платиновых тиглях при температуре 1200°C в течение 30 минут. При синтезе фосфоров, активированных висмутом, перед высокотемпературной прокалкой проводилась предварительная прокалка при 700°C в течение 30 минут. Прокалка фосфоров, активированных сурьмой и мышьяком, проводилась в длинном пальцеобразном тигле с крышкой.

Концентрацию активаторов в люминофорах определяли методом спектрального анализа после прокалки образцов.

Методика измерений

При измерении спектров излучения фосфоры возбуждались водородной лампой открытого типа через вакуумный монохроматор ВМР-2 или ртутной лампой через фильтр УФС-2. Для каждого фосфора с помощью монохроматора ЗМР-3 измерялись спектры излучения при нескольких энергиях возбуждения (E_B).

Спектры возбуждения стационарной люминесценции фосфоров для $E_B < 6 \text{ эв}$ измерялись с помощью монохроматора спектрофотометра СФ-4 (источник возбуждения — водородная лампа СВА-100). В области $E_B > 6 \text{ эв}$ спектры возбуждения снимались на вакуумном монохроматоре ВМР-2 (источник возбуждения — водородная лампа открытого типа). Постоянная квантовая интенсивность возбуждения достигалась путем изменения ширины щелей монохроматоров СФ-4 и ВМР-2, фосфорами сравнения при этом служили красный люмоген ($E_B < 6 \text{ эв}$) и салицилат натрия ($E_B > 6 \text{ эв}$). Регистрация всех спектров — фотоэлектрическая, с помощью фотоумножителя ФЭУ-39 с усилителем постоянного тока и микроамперметром. Спектры излучения не исправлены на чувствительность ФЭУ-39 и дисперсию монохроматора ЗМР-3. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены спектры возбуждения и излучения фосфора $\text{CaF}_2\text{-Bi}$ (0,1%). Этот фосфор обладает двумя полосами свечения, максимумы которых находятся соответственно при 3,8 и 2,35 эв. Вне области поглощения основного вещества спектр возбуждения желтой (2,35 эв) полосы излучения имеет структуру, весьма близкую к структуре ртутеподобных центров в

щелочногалогидных кристаллофосфорах (см., например, [2]). Поэтому можно предположить, что в фосфоре $\text{CaF}_2\text{-Bi}$ центром свечения является ртутеподобный ион Bi^{3+} . Проводя аналогию дальше, можно сопоставить отдельные максимумы возбуждения следующим электронным переходам в ионе Bi^{3+} : триплет 7,6, 6,75, 6,05 эв соответствует переходу $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ (С-полосы) максимум 5,6 эв — $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_2$ (В — полоса) и дублет 4,6 и 3,8 эв — $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ (А-полосы). Переходу с излучением соответствует переход $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$.

С фосфором $\text{CaF}_2\text{-Sb}$ (0,2%) дело обстоит сложнее (см. рис. 2). Возбужденный ртутной лампой через фильтр УФС-2 фосфор

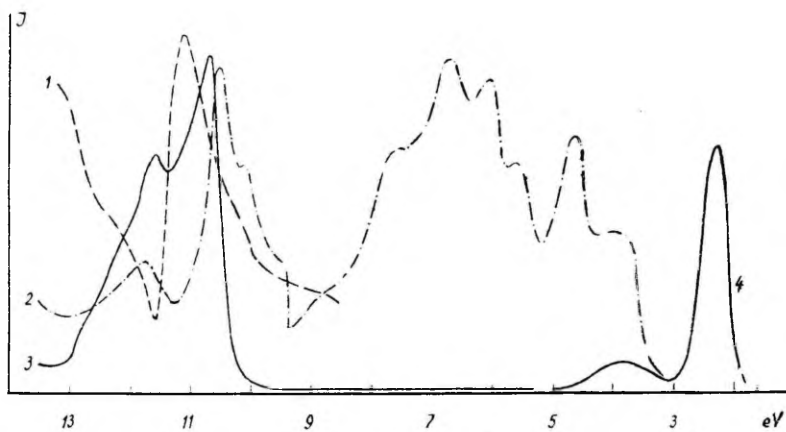


Рис. 1. 1 — спектр отражения кристалла CaF_2 [3]; 2 — спектр возбуждения стационарной люминесценции $\text{CaF}_2\text{-Bi}$ (0,1%) для полосы излучения 2,35 эв; 3 — то же для полосы излучения 3,8 эв; 4 — спектр излучения $\text{CaF}_2\text{-Bi}$ при $E_B = 10.6$ эв.

$\text{CaF}_2\text{-Sb}$ обладает только желтой полосой излучения (2,4 эв). После облучения УФ радиацией в области поглощения основного вещества у $\text{CaF}_2\text{-Sb}$ появилась голубая полоса излучения (2,9 эв). Кроме того, $\text{CaF}_2\text{-Sb}$ обладает и УФ полосой излучения (3,8 эв). Спектры возбуждения желтых полос излучения фосфоров $\text{CaF}_2\text{-Bi}$ и $\text{CaF}_2\text{-Sb}$ имеют некоторое сходство. Возможно, поэтому, что и в фосфоре $\text{CaF}_2\text{-Sb}$ центром желтого свечения является ртутеподобный ион. В таком случае полосы 7,0, 6,0, 5,3 (С-полоса) соответствуют переходу $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$, полоса при 5,0 эв (В-полоса) — переходу $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_2$, полоса при 4 эв (А-полоса) — переходу $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$. Полоса излучения 2,4 эв соответствует переходу $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$. Надо отметить, что полосы

излучения $\text{CaF}_2\text{-Sb}$ при снятии спектров возбуждения были разделены не монохроматором, а светофильтром.

Желтое свечение $\text{CaF}_2\text{-Sb}$ при возбуждении в активаторных полосах возбуждения обладает заметным послесвечением, которое количественно не исследовалось. Это может быть связано с частичной ионизацией ионов сурьмы при облучении фосфора в активаторных полосах возбуждения. Возникновение у фосфора $\text{CaF}_2\text{-Sb}$ голубой полосы излучения при облучении УФ светом в области основного поглощения, возможно, вызвано захватом возникающих при этом свободных электронов ионами Sb^{3+} . Центром голубого свечения в таком случае явился бы ион Sb^{2+} . На рис. 2 приведен спектр отражения кристалла CaF_2 [3]. В этом

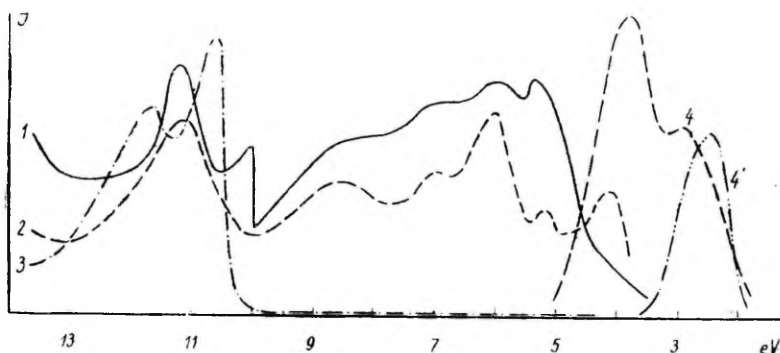


Рис. 2. 1 — спектр возбуждения стационарной люминесценции $\text{CaF}_2\text{-Sb}$ (0,2%) для полосы излучения 2,4 эв; 2 — то же для полосы 2,9 эв; 3 — то же для полосы 3,8 эв; 4 — спектр излучения $\text{CaF}_2\text{-Sb}$ при $E_{\text{в}}=10,6$ эв; 4' — спектр излучения $\text{CaF}_2\text{-Sb}$ при $E_{\text{в}}=7,7$ эв.

спектре максимум 11,1 эв имеет экситонную природу, с краем поглощения зона-зона связана ступенька при 11,9 эв. Сравнение спектра отражения кристалла CaF_2 со спектрами возбуждения активаторного свечения фосфоров $\text{CaF}_2\text{-Bi}$ и $\text{CaF}_2\text{-Sb}$ свидетельствует о высокой эффективности передачи энергии от экситона к центрам свечения.

В то же время наблюдается значительное различие спектров возбуждения $\text{CaF}_2\text{-Bi}$ и $\text{CaF}_2\text{-Sb}$ в области экситонной полосы. У $\text{CaF}_2\text{-Bi}$ в максимуме экситонной полосы отражения отличается минимум спектра возбуждения, сопровождаемый острым максимумом на спаде экситонной полосы. У фосфора $\text{CaF}_2\text{-Sb}$ в максимуме экситонной полосы находится максимум спектра возбуждения. Такое различие может быть объяснено, если предполо-

жить, что в $\text{CaF}_2\text{-Bi}$ активатор распределен более-менее равномерно по объему кристалликов, а в $\text{CaF}_2\text{-Sb}$ (этот фосфор образуется с большими трудностями) активатор сконцентрирован в тонком приповерхностном слое. В таком случае максимум возбуждения при 10,5 эв и в $\text{CaF}_2\text{-Bi}$ связан с т. н. приповерхностным эффектом, т. е. разной глубиной проникновения возбуждающей радиации на контуре экситонной полосы, а в фосфоре $\text{CaF}_2\text{-Sb}$ эффективность экситонной передачи относительно более высокая.

Активаторное свечение обоих фосфоров имеет полосу возбуждения при 8,8 эв, природа которой пока не ясна. То же относится и к полосе 10,2 эв в спектре возбуждения $\text{CaF}_2\text{-Bi}$.

Спектры возбуждения УФ полос (3,8 эв) обоих фосфоров имеют вполне одинаковую структуру. Они не имеют «примесных» полос возбуждения и эффективно возбуждаются в экситонной полосе. В щелочных галогенидах экситонная люминесценция наблюдается в случае очень чистых и совершенных монокристаллов при температурах, близких к температуре автолокализации дырок (см., например, [4]). В CaF_2 автолокализация дырок происходит при $T < 144^\circ \text{K}$. Мы же имеем дело с люминесценцией порошка (т. е. очень дефектных кристалликов) с содержанием примеси не ниже 0,1%, возбуждаемой при комнатной температуре. Поэтому, если вообще связывать это свечение с экситонами, то оно происходит в экситонах, локализованных на каких-то структурных дефектах.

Авторы выражают благодарность члену-корреспонденту АН ЭССР, профессору Ч. Б. Лушику за обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лепику Т., Аллсалу М.-Л., Энгель Х., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 174 (1968).
2. Зазубович С. Г., Труды ИФА АН ЭССР, № 36, 109 (1969).
3. Miyata Takeo, Tomiki Tetsuhiko, J. Phys. Soc. Japan, 24 № 4, 954 (1968).
4. Кинк Р. А., Лийдья Г. Г., Лушик Ч. Б., Соовик Т. А., Труды ИФА АН ЭССР, № 36, 3 (1969).
5. Kazumata, Y., Phys. status solidi, 26, № 2, K 119, (1968).

Поступила 25/X 1969 г.

FOSFOORIDE $\text{CaF}_2\text{-Bi}$ JA $\text{CaF}_2\text{-Sb}$ LUMINESTSENTSOMADUSED

T. Lepiku, K. Kalder, M.-L. Allsalu

Resümee

Antud töös kirjeldatakse uute fosfooride $\text{CaF}_2\text{-Bi}$ (0,1% Bi) ja $\text{CaF}_2\text{-Sb}$ (0,1% Sb) sünteesi.

On toodud nende fosfooride kiirgus- ja ergastusspektrid 2 kuni 13 eV.

Eeldatakse, et kollase kiirguse tsentriteks fosfoorides $\text{CaF}_2\text{-Bi}$ ja $\text{CaF}_2\text{-Sb}$ on elavhõbedasarnased ioonid Bi^{3+} ja Sb^{3+} , kuid sinise kiirguse tsentriteks fosfooris $\text{CaF}_2\text{-Sb}$ on Sb^{2+} .

LUMINESCENT PROPERTIES OF $\text{CaF}_2\text{-Bi}$ AND $\text{CaF}_2\text{-Sb}$ PHOSPHORS

T. Lepiku, K. Kalder, M.-L. Allsalu

Summary

Preparation of $\text{CaF}_2\text{-Bi}$ and $\text{CaF}_2\text{-Sb}$ phosphors is described in this paper.

Emission and excitation spectra for those phosphors are given in the spectral region from 2 to 13 eV.

It is assumed that mercury-like ions Bi^{3+} and Sb^{3+} are the centres for the yellow emission in $\text{CaF}_2\text{-Bi}$ and $\text{CaF}_2\text{-Sb}$, while ions Sb^{2+} are the centres for the blue emission in $\text{CaF}_2\text{-Sb}$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ОСОБО ЧИСТОЙ ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЕ

I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ

Х. Куус, Л. Паама

Кафедра аналитической химии

Сера окисляется до шестивалентного состояния и концентрируется путем отгонки анализируемой фтористоводородной кислоты. В концентрате фторидные ионы осаждают в виде LaF_3 , а остаток их маскируют ионами алюминия. Определение заканчивают турбидиметрически в виде BaSO_4 .

Для определения малых количеств серы применяются различные методы, в зависимости от химической формы определяемой серы, от характера анализируемого материала и от требуемой чувствительности.

Из химических методов наиболее чувствительным является, по-видимому, метод, основанный на использовании реакции образования метиленового голубого [1]. Хорошей чувствительностью обладает также метод определения серы по окраске коллоидного раствора сульфида висмута [2]. Однако оба метода требуют перевода определяемой серы в сульфидную форму, что иногда связано со значительными трудностями. Вследствие этого зачастую применяют менее чувствительный но более селективный и простой по проведению метод турбидиметрического определения серы в виде BaSO_4 [3]. Некоторые авторы рекомендуют для увеличения чувствительности этого метода проводить конечное определение в среде смесей органических растворителей и воды [4—6].

Нами было проведено исследование возможностей и условий турбидиметрического определения следовых количеств серы во фтористоводородной кислоте особой чистоты.

Главной трудностью при этом является сильное мешающее влияние фторидных ионов. Исследование возможных путей прео-

доления этого затруднения было первой задачей настоящей работы. Для устранения мешающего влияния фторидных ионов более заманчивым является их маскировка, чем отделение. Нами была изучена применяемость ионов алюминия для маскировки фторидных ионов, а также для возможности удаления фторидных ионов путем осаждения их ионами лантана. Удовлетворительное решение проблемы было достигнуто комбинированием обоих методов.

Экспериментальная часть

I. Используемые реактивы

1. Стандартный раствор сульфата калия, 0,1812 г K_2SO_4 марки «х.ч.» растворяли в воде и объем раствора доводили до 500 мл. Полученный раствор содержит 0,2 мг сульфатных ионов в одном миллилитре. Из этого раствора путем 20-кратного разбавления готовился раствор с концентрацией 10 мкг в мл.

2. Растворы хлористого бария. $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ марки «х.ч.» перекристаллизовывался из воды и из полученного препарата готовились 4%-ный и насыщенный растворы.

3. Раствор фтористого натрия с концентрацией 10 мг фтора в мл готовился из фтористого натрия марки «ос.ч.».

4. Растворы азотнокислого алюминия. $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ марки «х.ч.» перекристаллизовывался из воды и из полученного препарата готовились 50%-ный и 10%-ный растворы.

5. Раствор азотнокислого лантана с концентрацией 50 мг лантана в мл готовился из $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ марки «ч.д.а.».

6. Бромная вода готовилась из брома марки «ч.д.а.». Для этого в 50 мл плоскодонную колбу, снабженную нормальным шлифом, помещали несколько мл жидкого брома. В другую 50 мл плоскодонную колбу с нормальным шлифом вводили воду. Затем обе колбы соединяли вогнутым переходом на шлифах и оставляли стоять при комнатной температуре до следующего дня.

7. 1%-ный раствор поливинилового спирта готовился растворением соответствующей навески поливинилового спирта в горячей воде.

Все растворы готовились из дважды дистиллированной воды.

II. Изучение возможностей устранения мешающего влияния фторидных ионов

A. Влияние ионов алюминия.

В градуированные кварцевые пробирки пипетировали 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 6,0 мл стандартного раствора сульфата калия.

Затем во все пробирки добавляли 2,0 мл раствора фтористого натрия, 1,0 мл 50%-ного раствора азотнокислого алюминия и 1,0 мл 1%-ного раствора поливинилового спирта (стабилизатор суспензии). После этого во все пробирки вводили 2,0 мл насыщенного раствора хлористого бария и объем раствора во всех пробирках доводили дважды дистиллированной водой до 13,0 мл. После перемешивания измерялась степень помутнения растворов. Образование суспензии BaSO_4 в растворах обнаружить не удалось.

Серия опытов была повторена с меньшим количеством азотнокислого алюминия. Для этого во все пробирки вводили вместо 1,0 мл 50%-ного раствора азотнокислого алюминия 2,0 мл 20%-ного раствора. В остальном ход эксперимента был аналогичен.

При таких условиях образование суспензии BaSO_4 отмечено во всех пробирках, но через несколько минут начиналось образование обильного осадка фтористого бария.

Б. Удаление фторидных ионов осаждением в виде LaF_3 .

В кварцевые пробирки вводили вышеуказанные количества стандартного раствора сульфата калия и по 1,0 мл раствора фтористого натрия. Затем в пробирки добавляли по каплям раствор азотнокислого лантана. После перемешивания осадки отделяли центрифугированием, проверяли полноту осаждения и центрифугаты переводили в градуированные кварцевые пробирки. В эти же пробирки добавляли по 1,0 мл раствора поливинилового спирта и 2,0 мл насыщенного раствора BaCl_2 . Затем объемы растворов доводились водой до 10,0 мл, растворы перемешивались и степень помутнения их измерялась при помощи фотоколориметра ФЭК-56 в 2,0 см кюветах с использованием фильтра № 3 с $\lambda_{\text{макс}} = 400 \text{ нм}$. В качестве раствора сравнения использовался раствор, приготовленный аналогичным образом, но без стандартного раствора сульфата калия.

Эта серия опытов показала, что удаление фторидных ионов осаждением их вышеприведенным методом не является достаточно полным, а в некоторых случаях, при непродолжительном стоянии растворов, образовывалась суспензия BaF_2 , что вызывало значительное увеличение оптической плотности растворов и невоспроизводимость результатов измерений.

Для устранения этого затруднения вышеописанная серия опытов была повторена с небольшим изменением. Изменение состояло в том, что после отделения осадка LaF_3 к центрифугатам в градуированных кварцевых пробирках добавляли по 0,2 мл 20%-ного раствора азотнокислого алюминия для маскировки оставшейся части фторидных ионов. В остальном ход работы был аналогичен вышеприведенному. Серия опытов в измененном виде была повторена трижды.

Для сравнения была проведена серия опытов без введения и отделения фторидных ионов. Для этого в градуированные кварцевые пробирки пипетировали такие же количества стандартного раствора сульфата калия и затем во все пробирки добавляли по 1,0 мл раствора поливинилового спирта и по 2,0 мл насыщенного раствора $BaCl_2$. Затем объемы растворов доводились до 10,0 мл и аналогично вышеуказанному измерялись оптические плотности растворов.

На основе средних значений полученных результатов составлялись калибровочные графики, которые приведены на рисунке.

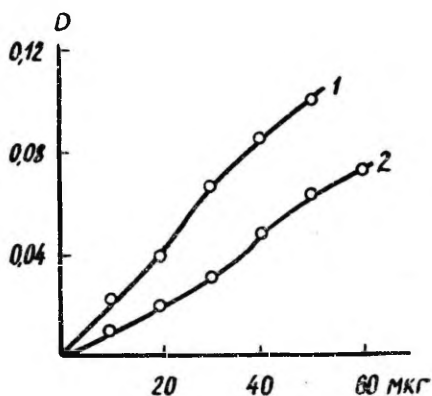


Рис. 1 — калибровочный график для определения серы из растворов, не содержащих фтор; 2 — калибровочный график для определения серы после предварительного осаждения фтора в виде LaF_3 .

Была проведена также статистическая обработка результатов трех параллельных серий построения калибровочного графика в присутствии фторидных ионов для оценки воспроизводимости результатов. Соответствующие данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

№	Введено SO_4^{2-} , мкг	Найдено SO_4^{2-} , мкг			Степень отклонения среднего значения	Коэффициент вариации среднего, %
		I серия	II серия	III серия		
1	10,0	10,0	9,0	11,0	0,57	5,7
2	20,0	19,5	22,5	18,5	1,04	5,2
3	30,0	30,0	31,5	28,5	0,87	2,9
4	40,0	38,5	39,5	42,0	1,04	2,6
5	50,0	48,5	52,0	49,5	1,04	2,1
6	60,0	59,0	64,0	57,0	2,08	3,5

III. Определение серы во фтористоводородной кислоте

Для отгонки анализируемой фтористоводородной кислоты использовался дистилляционный аппарат из фторопласта. Дистилляционный сосуд имел форму цилиндрического стаканчика объемом 500 мл. Стаканчик закрывался крышкой при помощи винтовой нарезки. Через крышку проходили отводная трубка и вводная трубка для воздуха. Последняя закрывалась пробкой. В дистилляционный сосуд помещали 400 мл анализируемой фтористоводородной кислоты и добавляли 2 мл бромной воды для перевода всей серы в шестивалентную форму. Затем сосуд закрывали и проводили отгонку обычным способом, пока непрерывной осталась лишь небольшая часть кислоты. После этого удаляли приемник, соединяли отводную трубку с водоструйным насосом, открывали вводную трубку для воздуха и отгонку HF продолжали в медленном потоке воздуха. Для предотвращения загрязнения анализируемой пробы на вводную трубку для воздуха надевали плотный фильтр из ватного тампона.

После окончания перегонки дистилляционный сосуд открывали и остаток в объеме десятых долей миллилитра обрабатывали несколькими миллилитрами воды. Затем полученный раствор нейтрализовали 1 N раствором NaOH до pH 2–3 и переносили на стеклянный фильтр. Дистилляционный сосуд ополаскивали еще 2 раза небольшими порциями воды и объединенный фильтрат разбавляли в градуированной кварцевой пробирке до объема 10,0 мл.

После перемешивания оттуда пипеткой брали 5,0 мл раствора в другую кварцевую пробирку. Дальнейший ход работы такой же, как указано выше.

Разработанную методику проверяли методом добавок. Для этого перед дистилляцией к анализируемой HF были добавлены разные количества стандартного раствора сульфата калия. Результаты проверки приведены в таблице 2.

Таблица 2

Добавлено SO_4^{2-} , мг	Найдено SO_4^{2-} , мг
10,0	9,8
20,0	18,9
25,0	24,6

Обсуждение результатов

Полученные данные указывают, что значительные концентрации ионов алюминия мешают турбидиметрическому определе-

нию сульфатных ионов в виде BaSO_4 , а более низкие концентрации не обеспечивают достаточной полноты маскировки фторидных ионов. Достаточной полноты удаления фторидных ионов не обеспечивает также осаждение их в виде LaF_3 . Удовлетворительные результаты были получены комбинированием предварительного осаждения фторидных ионов в виде LaF_3 и маскировки остатка их ионами алюминия. При этом, как видно из рисунка, осаждаемый LaF_3 захватывает некоторую часть сульфатных ионов, вследствие чего чувствительность определения несколько снижается. Наши опыты, в которых для увеличения чувствительности конечное определение было проведено в среде водных растворов этилового спирта и диэтиленгликоля, не дали положительных результатов. Это объясняется, по-видимому, необходимостью одновременного значительного уменьшения избыточного количества хлористого бария, что полностью компенсировало положительный эффект влияния органических растворителей.

Чувствительность определения серы во фтористоводородной кислоте по разработанной нами методике определяется в основном количеством взятой для анализа кислоты. В наших анализах она достигала значения $2 \cdot 10^{-6}\%$ сульфатных ионов $7 \cdot 10^{-7}\%$ серы при точности 10—15%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pomeroy, R., Am. Water Works Assoc., 33, 943 (1941).
2. Treiber, E., Koren, H., Gierlinger, W., Mikrochem., 40, 32 (1952).
3. Sheen, R. T., Kohler, H. L., Ross, E. M., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 7, 262 (1935).
4. Tonnie, G., Bakey, B., Anal. Chem., 25, 160 (1953).
5. Тананасев И. В., Руднев Н. А., Ж. аналит. химии, 5, 82 (1950).
6. Keily, H. J., Rogers, L. B., Anal. Chem., 27, 759 (1955).

Поступила 18/X 1969 г.

LISANDITE MÄÄRAMINE ERITI PUHTAS FLUORVESINIKHAPPES

I. VÄÄVLI MÄÄRAMINE

H. Kuus, L. Paama

Resümee

Väävel kontsentreeriti fluorvesinikhappe destillatsiooni teel. Jäägist eraldati fluor sadestamisel $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ abil. Lõppmääramine viidi läbi turbidimeetriliselt.

DETERMINATION OF TRACE ADMIXTURES IN HYDROFLUORIC ACID OF HIGH PURITY

I. DETERMINATION OF SULPHUR

H. Kuus, L. Paama

Summary

The sulphur was concentrated by distillation of the hydrofluoric acid. In the residue fluorine was precipitated with $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ and sulphur was determined turbidimetrically as barium sulphate.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ОСОБО ЧИСТОЙ ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЕ

II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА И МЫШЬЯКА

Л. Паама, Х. Куус

Кафедра аналитической химии

Предварительное концентрирование фосфора и мышьяка проводили путем отгонки анализируемой HF . В аликвотной части концентрата мышьяк отделяли от фосфора экстракцией бензолом из раствора HCl . После отделения мышьяк переводили в состав мышьякомолибденовой кислоты, и конечное определение проводили по количеству молибдена, освободившегося после разложения мышьякомолибденовой кислоты. Фосфор определяли в другой аликвотной части концентрата аналогичным методом, но без отделения мышьяка.

Методы определения малых количеств фосфора и мышьяка не отличаются разнообразием возможностей и приемов. Кроме старого метода Гутцайта, все другие физико-химические методы основаны на использовании свойств фосфорномолибденовой и мышьякомолибденовой гетерополикислот, окраска восстановленных форм которых позволяет определять микрограммовые количества обоих элементов [1, 2, 3]. Метод Гутцайта позволяет определять значительно меньшие количества мышьяка [4], но является сложным в проведении и обладает низкой воспроизводимостью результатов.

Лишь недавно опубликованы работы, где чувствительность определения фосфора и мышьяка удалось значительно улучшить путем разложения фосфорномолибденовой и мышьякомолибденовой гетерополикислот и косвенного определения обоих элементов по количеству освободившегося молибдена [5, 6, 7]. Заметное повышение чувствительности определения фосфора было достигнуто также путем экстракции фосфорномолибдата кристаллического фиолетового [8].

Хотя в литературе и описано применение метода Гутцайта для определения мышьяка во фтористоводородной кислоте [9], по вышеприведенным причинам нами было предпринято исследование возможностей определения как фосфора, так и мышьяка во фтористоводородной кислоте методом разложения соответствующих молибденовых гетерополикислот с последующим определением освободившегося молибдена. При этом предварительное концентрирование определяемых примесей проводилось путем отгонки анализируемой HF в окислительной среде.

Экспериментальная часть

I. Используемые реагенты

1. Стандартный раствор фосфора. 0,4394 г KH_2PO_4 «х.ч.» растворяли в дважды дистиллированной воде и объем раствора доводили до 500 мл. Концентрация полученного раствора равна 0,2 мг фосфора в мл. Перед использованием раствор разбавляли до концентрации 0,1 мкг в мл.

2. Стандартный раствор мышьяка. 0,6602 г As_2O_3 «ч. д. а.» растворяли в 400 мл 10%-ного раствора NaOH «ч. д. а.» и раствор разбавляли водой до 500 мл. Концентрация полученного таким образом раствора равна 1 мг As в мл. Перед использованием из этого раствора приготавливался раствор с концентрацией 0,1 мкг в мл.

3. 1% ный раствор молибдена аммония «х.ч.» в 5 N растворе H_2SO_4 «х.ч.».

4. 0,15%-ный раствор сернокислого гидразина «ч. д. а.».

5. 10 N раствор соляной кислоты «ос.ч.». Перед использованием раствор очищали от следов мышьяка путем двукратной экстракции бензолом в присутствии небольшого количества сернокислого гидразина.

6. 0,4%-ный раствор CuSO_4 «ч. д. а.».

7. 50%-ный раствор KSCN «х.ч.».

8. Бромная вода. Для приготовления бромной воды в 50-миллилитровую плоскодонную колбу с нормальным шлифом вводили несколько миллилитров жидкого брома «ч. д. а.». В другую такую же колбу вводили воду. Обе колбы соединяли переходом на нормальных шлифах и оставляли стоять при комнатной температуре до следующего дня.

9. 0,5 и 5,0 N растворы серной кислоты.

Все использованные и указанные выше растворы приготавливались при помощи дважды дистиллированной воды.

II. Получение калибровочных графиков для предварительных исследований

А. Получение калибровочного графика для определения фосфора.

В кварцевые пробирки вводили 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл стандартного раствора фосфора, содержащего 0,1 мг Р в мл. Затем объемы растворов доводили водой до 5 мл и во все пробирки добавляли 0,25 мл раствора молибдата аммония и 0,10 мл раствора сернокислого гидразина. После перемешивания растворов пробирки закрывали полиэтиленовыми пробками и клали на кипящую водяную баню. Через 10 мин растворы охлаждали, в каждую пробирку добавляли 1 мл изоамилового спирта и встряхивали содержимое пробирок в течение 2 минут. Водные слои отбрасывали, а экстракты промывали трижды 4 мл 0,5 N раствора H_2SO_4 , содержащего немного аскорбиновой кислоты. К промытым экстрактам добавляли 1,5 мл воды, 1 каплю 25%-ного раствора аммиака «ос.ч.» и содержимое пробирок встряхивали в течение одной минуты. Водные слои отделяли и помещали в градуированные кварцевые пробирки. Экстракцию изоамилового спирта с водным раствором аммиака повторяли еще раз. К объединенным водным экстрактам в градуированных кварцевых пробирках добавляли 2,80 мл 10 N раствора HCl , 0,2 мл 0,4%-ного раствора CuSO_4 и при помощи микрошпателя несколько мг кристаллической аскорбиновой кислоты. После этого во все пробирки вводили 2,0 мл 50%-го раствора KSCN и объемы растворов доводили водой до 10 мл. Через 10 минут оптические плотности полученных растворов измерялись на фотоколориметре ФЭК-56 в 2 см кюветах, используя фильтр с максимумом пропускания при 490 нм.

Раствором сравнения служил раствор, полученный аналогичным путем, но без введения стандартного раствора фосфора. На основе полученных результатов составлялся калибровочный график, приведенный на рисунке.

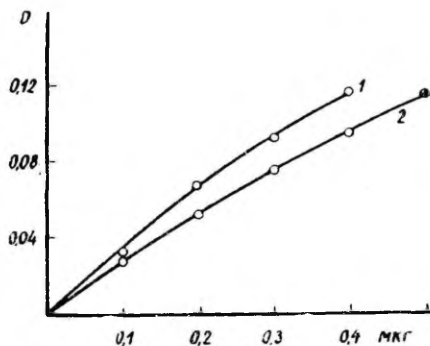


Рис. 1 — калибровочный график для определения фосфора без присутствия HF; 2 — калибровочный график для определения фосфора в присутствии HF.

В. Получение калибровочного графика для определения мышьяка.

Во фторопластовые чашечки пипетировали 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл стандартного раствора мышьяка, содержащего 0,1 мкг As в мл. Во все чашечки добавляли 6 капель концентрированной HNO_3 «х.ч.» и растворы упаривали на водяной бане досуха. Остаток в чашках переводили несколькими порциями концентрированной HCl в 50 мл делительные воронки. Общий объем концентрированной HCl на каждую чашечку равнялся 10 мл. Перед использованием концентрированную HCl очищали от следов мышьяка, как указано выше. К полученным растворам в делительных воронках добавляли несколько кристалликов сернокислого гидразина и растворы дважды экстрагировались с порциями бензола по 1,0 мл в течение одной минуты. Объединенные бензольные экстракты трижды промывались 1 мл концентрированной предварительно очищенной HCl . После промывания проводили реэкстракцию мышьяка тремя порциями воды по 2,0 мл. Водные реэкстракты собирали во фторопластовые чашечки, добавляли в каждую чашку 6 капель концентрированной HNO_3 и упаривали на водяной бане досуха. Остаток в чашках растворяли в 1 мл воды. К растворам добавляли 1 каплю 5 N раствора H_2SO_4 и переводили в кварцевые пробирки. После этого чашечки еще дважды ополаскивали 1 мл порциями воды. Порции промывной воды переносили в те же пробирки. Дальнейший ход работы полностью аналогичен описанному при построении калибровочного графика для определения фосфора.

III. Влияние фтористоводородной кислоты на образование фосфорномолибденовой и мышьякомолибденовой кислот

Из нашего опыта известно, что в присутствии значительных концентраций фторидных ионов фосфорномолибденовая кислота не образуется. Для изучения влияния малых концентраций фтористоводородной кислоты, которые остаются в остатке от отгонки анализируемой HF , была проделана следующая серия опытов. В кварцевые пробирки вводили разные количества стандартного раствора фосфора и объем раствора доводили дважды дистиллированной водой до 5,0 мл. Затем в пробирки добавляли разные количества 40%-ной HF . После этого повторяли весь ход работы, описанный при получении калибровочного графика для определения фосфора. По измеренным величинам оптической плотности растворов при помощи калибровочного графика находили количество фосфора. Аналогичным образом и в таких же условиях было исследовано влияние присутствия разных количеств мышьяка. Условия проведения опытов и средние из полученных результатов приведены в таблице 1.

Таблица 1

№	Введено Р, мкг	Введено As, мкг	Добавлено 40%-ной HF	Найдено Р, мкг	Найдено Р, %
1	0,10	0,10	1 капля	0,08	80%
2	0,30	0,30	1 „	0,25	83%
3	0,50	0,50	1 „	0,39	78%
4	0,10	0,50	1 „	0,08	80%
5	0,50	0,50	0,25 мл	0,36	72%
6	0,50	0,50	0,50 мл	0,29	58%
7	0,50	0,50	—	0,84	168%

IV. Исследование применимости отгонки HF для концентрирования фосфора и мышьяка

А. Аппаратура. Для дистилляционного концентрирования фосфора и мышьяка из HF применялась аппаратура из фторопласта-4. Дистилляционный сосуд объемом 500 мл имел форму цилиндрического стакана, который закрывался плоской герметично навинчивающейся крышкой. Через крышку проходила отводная трубка, которая была снабжена рубашкой из полиэтилена для водяного охлаждения, и трубка для ввода воздуха, которая закрывалась пробкой.

В. Методика работы. В дистилляционный сосуд вводили 100 мл 40%-ной HF, добавляли 2,0 мл бромной воды и известные количества фосфора и мышьяка в виде стандартных растворов. Затем дистилляционный сосуд закрывали и помещали на электроплитку, покрытую листовым асбестом толщиной около 3 мм, и проводили дистилляцию. Дистиллят собирали в калиброванный сосуд из полиэтилена. Когда неперегнанная часть HF в дистилляционном сосуде уменьшалась до нескольких миллилитров, приемник удаляли и отводную трубку соединяли с водоструйным насосом. Вместе с тем пробку на вводной трубке для воздуха заменяли фильтром из плотного ватного тампона, и отгонку последних миллилитров HF проводили в медленном потоке воздуха. Дистилляцию прекращали, когда в дистилляционном сосуде оставалось еще несколько капель жидкости. После этого дистилляционный сосуд 3—4 раза ополаскивали небольшим количеством воды, которую затем переносили в градуированную кварцевую пробирку. Объем раствора в пробирке доводили до 10 мл. Из этого раствора 5 мл брали для определения мышьяка, а из остального количества раствора определяли фосфор. Определение мышьяка и фосфора проводили по методике, описанной в разделе II. Результаты приведены в таблице 2. В тех случаях, когда было введено больше 0,5 мкг Р или As, объемы растворов

доводили перед конечным определением до 100 мл, увеличивая соответственно и количество добавляемых реактивов.

Таблица 2

№	Введено Р, мкг	Найдено Р, мкг	Найдено Р, %	Введено As, мкг	Найдено As, мкг	Найдено As, %
1	0,5	0,32	64	0,50	0,55	110
2	1,0	0,73	73	1,25	1,50	120
3	5,0	4,10	82	2,50	3,00	120
4	3,0	2,50	83	—	—	—
5	5,0	4,30	86	—	—	—
6	—	—	—	2,50	2,30	92
7	—	—	—	5,0	4,40	88

V. Определение фосфора и мышьяка в особо чистой фтористоводородной кислоте

В описанный выше дистилляционный сосуд вводили 100 мл анализируемой HF, добавляли 2,0 мл бромной воды и отгоняли HF как указано в разделе IV.

Определение фосфора проводили по методике, приведенной в разделе II А, определение мышьяка — по методике, приведенной в разделе II Б.

VI. Получение калибровочных графиков для определения фосфора и мышьяка во фтористоводородной кислоте

С целью получения калибровочного графика для определения фосфора в градуированные кварцевые пробирки пипетировали 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл стандартного раствора фосфора, содержащего 0,1 мкг Р в мл. Во все пробирки добавляли одну каплю 40%-ной HF и доводили объемы растворов водой до 5 мл. После этого работу продолжали по методике, описанной в разделе II А. Полученный график изображен на рисунке.

С целью получения калибровочного графика для определения мышьяка во фторопластовые чашечки пипетировали 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл стандартного раствора мышьяка, содержащего 0,1 мкг As в мл, и 5,0 мл стандартного раствора фосфора, содержащего 0,1 мкг Р в мл. Во все чашечки добавляли 6 капель концентрированной HNO_3 и 2 капли 40%-ной HF. В дальнейшем работу продолжали по методике, описанной в разделе II В.

Обсуждение результатов

Эксперименты показали, что даже небольшие концентрации HF оказывают значительное влияние на образование мышьякомolibденовой и фосфорномolibденовой кислот. При этом мышьякомolibденовая кислота более чувствительна к малым концентрациям HF. Она практически не образуется при содержании HF около 0,1—0,2 N, которое имеется в растворе концентрата после отгонки HF. Выход же фосфорномolibденовой кислоты в таких же условиях составляет около 80%. Присутствие фтористоводородной кислоты, по-видимому, уменьшает также экстрагируемость мышьяка бензолом в виде $AsCl_3$, но в меньшей степени (см. таблицу 2).

Вышеприведенные обстоятельства позволяли проводить определение фосфора в HF без предварительного отделения мышьяка.

Полученные результаты показали также, что сильное мешающее влияние фосфора при определении мышьяка не полностью устраняется путем экстракционного отделения мышьяка перед определением. Для исключения ошибок, связанных с мешающим влиянием фосфора, калибровочный график для определения мышьяка готовили при помощи растворов, в которых присутствует фосфор.

Чувствительность определения фосфора и мышьяка из 100 мл HF при помощи разработанного метода равна соответственно $5 \cdot 10^{-8}$ и $1 \cdot 10^{-7}$ %. Воспроизводимость среднего результата из двух параллельных определений, выраженная при помощи коэффициента вариации, составляет для количеств As и P 0,3—0,5 мкг не более 15%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lueck, C. H., Bolz, D. F., Anal. chem., 28, 1168 (1956).
2. Morris, H. I., Calvary, H. O., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 9, 447 (1937).
3. Schulzberger, I. A., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 15, 408 (1943).
4. Satterle, H. S., Blodgett, G., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 16, 400 (1944).
5. Sugawara, K., Kanamori, S., Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 258 (1961).
6. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов. М., 1963, 21.
7. Методы анализа веществ высокой чистоты. М., 1965, 349, 355.
8. Бабенко А. С., Володченко Т. Т., Ж. аналит. химии, 23, 8, 1237 (1968).
9. Тоттори К., Бунсеку Качаку, Japan Analyst, (12), 1006 (1960) [РЖХ, 16, D 110 (1961)].

Поступила 18/X 1969 г.

LISANDITE MÄÄRAMINE ERITI PUHTAS FLUORVESINIKHAPPES

II. FOSFORI JA ARSEENI MÄÄRAMINE

L. Paama, H. Kuus

Resümee

Fosfor ja arseen kontsentreeriti fluorvesinikhappe destillatsioonil teel. Destillatsioonijäägi alikvootses osas eraldati arseen fosforist ekstraheerides soolhappeliste lahustid bensooliga. Lõppmääramine viidi läbi fotomeetriliselt arseenmolübdeenhappe lagundamisel vabanenud molübdeeni järgi.

Fosfor määrati destillatsioonijäägi teisest osast, kuid ilma arseeni eraldamiseta.

DETERMINATION OF TRACE ADMIXTURES IN HYDROFLUORIC ACID OF HIGH PURITY

II. DETERMINATION OF PHOSPHORUS AND ARSENIC

L. Paama, H. Kuus

Summary

The phosphorus and arsenic were concentrated by distillation of the hydrofluoric acid. In the aliquot part of the residue arsenic was separated from phosphorus by extraction with benzene from hydrochloric acid solution and determined photometrically on the ground of molybdenum, which was freed by decomposition of the arsenomolybdenic acid. The phosphorus was determined from the second part of the residue by similar method but without preliminary separation of the arsenic.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ОСОБО ЧИСТОЙ ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЕ

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА

Х. Куус, А. Луст

Кафедра аналитической химии

Из анализируемой HF бор концентрировали путем экстракции в бензол при помощи бриллиантового зеленого. Конечное определение было проведено по интенсивности окраски бензольного экстракта. Установлено, что кремний, титан, цирконий, железо, мышьяк, вольфрам, ниобий, тантал, олово, сурьма и висмут не мешают определению бора в описанных условиях.

Наиболее чувствительными и селективными являются экстракционно-фотометрические методы определения бора, которые основаны на образовании ионных ассоциатов тетрафтороборатных ионов с основными красителями [1, 2]. Ионные ассоциаты некоторых трифенилметановых красителей с тетрафтороборат-ионами обладают, кроме того, интенсивной флуоресценцией, что позволяет в некоторых случаях достигать еще более высокой чувствительности определения бора [3, 4].

Однако экстракция тетрафтороборатных ионов при помощи основных красителей проводится обычно из растворов, в которых содержание фторидных ионов и кислот относительно низко. Отмечается [1], что повышение содержания фторидных ионов увеличивает экстракцию избытка реактива в виде фторидной соли, что значительно усложняет работу. Известно также, что при повышенной кислотности некоторые основные красители склонны к переходу в слабоокрашенные протонизированные формы [5].

Нами проведено исследование возможностей экстракционно-фотометрического определения бора в особо чистой фтористово-

дородной кислоте при помощи некоторых основных азокрасителей. С этой целью было изучено поведение метилового фиолетового и бриллиантового зеленого в условиях присутствия больших концентраций фтористоводородной кислоты. Было установлено, что оба красителя переходят в концентрированных растворах HF в желтую слабоокрашенную форму, но переход бриллиантового зеленого в слабоокрашенную форму происходит при значительно более высоких концентрациях HF. Максимальная концентрация HF, при которой еще возможно применение метилового фиолетового, — 4,5 N. Соответствующая концентрация HF для работы с бриллиантовым зеленым равна 15 N. Вследствие этого в дальнейшей работе использовался только бриллиантовый зеленый. Исследовалось также влияние концентрации HF на экстрагируемость бриллиантового зеленого бензолом без присутствия бора. Эти опыты показали, что экстрагируемость фторида бриллиантового зеленого, по-видимому, проходит через максимум при концентрации HF ниже 0,4 N и при дальнейшем повышении концентрации HF до 15 N медленно уменьшается (см. табл. 1).

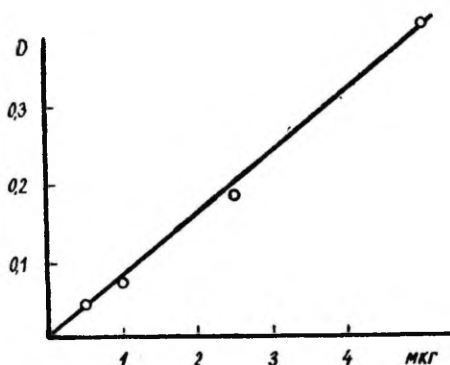


Рис. Калибровочный график для определения бора.

Было также установлено, что при введении известных количеств бора в бриллиантового зеленого в 15 N раствор HF оптические плотности полученных бензольных экстрактов пропорциональные содержанию бора в растворе (см. рис.) и не зависят от присутствия в водном слое 10-кратных по отношению к бору количеств железа и кремния, а также 5-кратных количеств титана, циркония, мышьяка, вольфрама, ниобия, тантала, олова, сурьмы и висмута.

На основе полученных данных была разработана методика определения бора в особо чистой фтористоводородной кислоте, позволяющая определять бор из 200 мл HF с чувствительностью $5 \cdot 10^{-7}\%$ и воспроизводимостью 4,2%.

Экспериментальная часть

I. Экстрагируемость бриллиантового зеленого в зависимости от концентрации HF

В 20-миллилитровые полиэтиленовые бутылочки вводили разные количества 40%-ной HF «ос. ч.» и такое количество дважды дистиллированной воды, чтобы объем раствора был 6,0 мл. Затем добавляли 0,10 мл 0,2%-ного раствора бриллиантового зеленого «ч. д. а.» в этиловом спирте, 6,0 мл бензола и встряхивали в течение одной минуты. После расслаивания отделяли бензольные слои и измеряли их оптическую плотность относительно чистого бензола на фотоколориметре ФЭК-56 (1 см кюветы, фильтр № 4 с $\lambda_{\text{макс}} = 440 \text{ нм}$). Все опыты повторялись дважды. Условия эксперимента и результаты измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1

№	Добавлено 40%-ной HF, мл	Концент- рация HF, N	Средняя оптическая плотность
1	0,12	0,44	0,057
2	1,00	3,7	0,044
3	3,00	11,0	0,038
4	4,00	14,7	0,032

II. Определение во фтористоводородной кислоте

А. Приготовление стандартного раствора и получение калибровочного графика.

Стандартный раствор бора готовили путем растворения 0,2860 г H_3BO_3 «ос. ч.» в теплой дважды дистиллированной воде. Полученный раствор переводили после охлаждения в 500 мл мерную колбу, которую дополняли до черты. Полученный раствор, содержащий 100 мкг бора в мл, разбавлялся перед использованием дважды дистиллированной водой 100 раз.

Для получения калибровочного графика в 500 мл полиэтиленовые бутылки вводили 100 мл дважды дистиллированной воды, 200 мл 40%-ной HF «ос. ч.» и несколько миллилитров бензола. Бутылки закрывали при помощи пробок, снабженных кранами из фторопласта, и взбалтыванием насыщали раствор бензолом. После отделения избыточного бензола в разные бутылки вводили 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 мл стандартного раствора бора, содер-

жащего 1 $\mu\text{кг}$ бора в мл . Затем бутылки закрывали и помещали на 30 мин на кипящую водяную баню. После охлаждения во все бутылки добавляли 5 мл 0,2%-ного раствора бриллиантового зеленого в этиловом спирте и 5 мл бензола, бутылки закрывали и проводили экстракцию в течение одной минуты. Бензольные слои собирали в полиэтиленовые центрифужные пробирки и центрифугировали. Прозрачные бензольные растворы переводили затем в кюветы с толщиной слоя 1 см , а оптические плотности растворов измеряли на фотоколориметре ФЭК-56, используя при этом фильтр № 4 ($\lambda_{\text{макс}} = 440 \text{ нм}$). Из полученных результатов вычитали оптическую плотность контрольного раствора и оптическую плотность раствора, не содержащего стандартного раствора бора. Контрольный раствор получали путем вышеописанной обработки смеси из 100 мл дважды дистиллированной воды и 2,0 мл 40%-ной HF «ос. ч.».

Оптические плотности всех растворов измерялись по отношению к чистому бензолу. Калибровочная кривая, полученная вышеприведенным путем, изображена на рисунке.

Б. Методика определения.

В 500 мл полиэтиленовую бутылку вводили 200 мл анализируемой 40%-ной HF, добавляли 100 мл дважды дистиллированной воды и несколько миллилитров бензола. Бутылку закрывали пробкой, снабженной фторопластовым краном, и взбалтывали для насыщения бензолом. Избыток бензола отделяли, в бутылку добавляли 5 мл 0,2%-ного раствора бриллиантового зеленого в этиловом спирте и 5 мл бензола. После этого бутылку снова закрывали и проводили экстракцию в течение 1 минуты. Затем бензольный слой выпускали в полиэтиленовую центрифужную пробирку. После центрифугирования оптическую плотность раствора измеряли в вышеуказанных условиях, а при помощи калибровочного графика находили количество бора.

III. Воспроизводимость результатов и влияние некоторых других элементов

Для характеристики воспроизводимости результатов и влияния других элементов был использован метод добавок. К 200 миллилитрам 40%-ной HF и 100 миллилитрам дважды дистиллированной воды в полиэтиленовой бутылке добавляли 2,0 мл стандартного раствора бора, содержащего 1 $\mu\text{кг}$ бора в мл . Дальнейший ход работы был аналогичен вышеописанному (раздел А). Для оценки воспроизводимости результатов эта процедура повторялась трижды.

При выяснении влияния некоторых других элементов к смеси из 200 мл HF и 100 мл H_2O , кроме стандартного раствора бора, было добавлено также известное количество стандартного рас-

вора кремния, железа, титана, циркония, мышьяка, вольфрама, ниобия или тантала.

Все опыты проведены дважды. Результаты см. в таблице 2.

Таблица 2

№	Введено бора, мкг	Присутст- вующие элементы	Найдено бора, мкг	Среднее
1	2,0	—	1,85	1,73
2	2,0	—	1,75	
3	2,0	—	1,60	
4	2,0	10 мкг Nb, 10 мкг Ta	1,85	1,88
5	2,0	—, —	1,90	
6	2,0	10 мкг W	1,60	1,70
7	2,0	—, —	1,80	
8	2,0	10 мкг As	1,80	1,65
9	2,0	—, —	1,50	
10	2,0	10 мкг Zr	2,0	1,80
11	2,0	—, —	1,6	
12	2,0	10 мкг Ti	1,75	1,78
13	2,0	—, —	1,80	
14	2,0	20 мкг Fe	1,70	1,60
15	2,0	—, —	1,50	
16	2,0	20 мкг Si	1,60	1,65
17	2,0	—, —	1,70	

Они показывают, что исследованные элементы не оказывают заметного влияния на результаты определения бора. В то же время очевидна некоторая заниженность независимо от присутствия или отсутствия исследованных элементов.

Коэффициент вариации среднего из трех результатов определения без присутствия других элементов равен 4,2%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабко А. К., Марченко П. В., Зав. лаб., 26 (11), 1202 (1960).
2. Muraki Isao, Hiroy Kazuo, Fukuda Hideko, Miyade Eimei, Osaka Ind. Res. Inst., 11, (1), 44 (1960) [РЖХ 1 D 118 (1961)].
3. Бабко А. К., Чалая З. И., Укр. хим. ж., 30 (3), 268 (1964).
4. Бабко А. К., Чалая З. И., Воронова Э. Д., Зав. лаб., 31 (2), 157 (1965).
5. Бабенко А. С., Володченко Т. Т., Ж. аналит. химии, 23 (8), 1237 (1968).

Поступила 18/X 1969 г.

LISANDITE MÄÄRAMINE ERITI PUHTAS FLUORVESINIKHAPPES

III. BOORI MÄÄRAMINE

H. Kuus, A. Lust

Resümee

Boor ekstraheeriti 15 *N* fluorvesinikhappesst bensoolikihti brilliantroheline abil ja määrati fotomeetriliselt bensooliekstrakti värvuse järgi. Meetodi tundlikkus on $5 \cdot 10^{-7}\%$. Si, Fe, As, Ti, Zr, Nb, Ta ja W juuresolek määramist ei takista.

DETERMINATION OF TRACE ADMIXTURES IN HYDROFLUORIC ACID OF HIGH PURITY

III. DETERMINATION OF BORON

H. Kuus, A. Lust

Summary

The boron was extracted in the benzene with brilliant green and determined on the ground of the optical density of the extract.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ОСОБО ЧИСТОЙ ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЕ

IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА

Х. Куус, А. Луст

Кафедра аналитической химии

Предварительное концентрирование молибдена было проведено методом экстракции в виде α -бензоинноксимата в хлороформ. В экстракте молибден переводили в состав комплексного соединения с кверцетином, и количество молибдена определяли по интенсивности окраски полученного раствора.

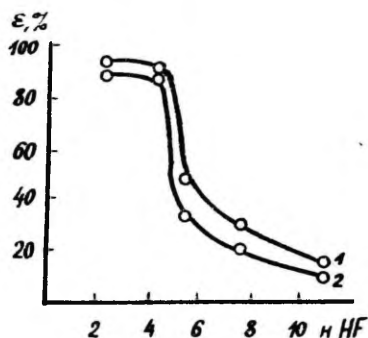
Из многочисленных фотометрических методов определения молибдена наибольшей чувствительностью обладают, по-видимому, методы, основанные на образовании интенсивно окрашенных комплексных соединений молибдена с морином или кверцетином [1, 2, 3]. Затруднения, вызванные малой избирательностью обоих реагентов, можно преодолевать либо применением маскирующих лиганд [1], либо путем предварительного отделения молибдена методом экстракции в виде α -бензоинноксимата [2, 3].

Нами была исследована применяемость экстракционно-фотометрического метода определения молибдена при помощи кверцетина [3] для определения молибдена в особо чистой фтористоводородной кислоте. В связи с этим изучено влияние различных концентраций фтористого водорода на экстрагируемость молибдена в виде α -бензоинноксимата. Исследовано также влияние некоторых других элементов, обычно экстрагирующих в виде α -бензоинноксимата, на результаты определения молибдена.

Установлено, что высокие концентрации фтористоводородной кислоты резко уменьшают экстрагируемость молибдена в виде α -бензоинноксимата. Это мешающее влияние фтористоводородной кислоты заметно ослабляется, если раствор, кроме HF, содержит также соляную кислоту. При концентрации соляной

кислоты 2,4 *N* молибден хорошо экстрагируется, если содержание HF не превышает 4,5 *N*. Дальнейшее повышение концентрации HF вызывает резкое уменьшение экстрагируемости молибдена [см. рис. 1].

Рис. 1. Зависимость экстрагируемости Мо от концентрации HF: 1 — общее количество Мо — 10 мкг; 2 — общее количество Мо — 20 мкг.



Найдено также, что присутствие небольших количеств ниобия, тантала и вольфрама не мешает определению молибдена во фтористоводородной кислоте.

На основе полученных результатов была разработана методика определения молибдена во фтористоводородной кислоте особой чистоты, позволяющая определять из 100 мл 40%-ной HF молибден с чувствительностью $1 \cdot 10^{-6}\%$ и воспроизводимостью 1,5—3,5%. Продолжительность одного определения 30 минут.

Экспериментальная часть

I. Используемые реагенты

1. Стандартный раствор молибдена. 0,3750 г MoO_3 растворяли в нескольких миллилитрах 10%-ного раствора NaOH «х. ч.». Полученный раствор переводили в 250 миллилитровую мерную колбу, которую дополняли до черты 10%-ным раствором H_2SO_4 «х. ч.» в дважды дистиллированной воде. Полученный раствор, содержащий 1 мг молибдена в мл, разбавляли перед использованием 10%-ным раствором H_2SO_4 до концентрации 10 мкг в мл. Окись молибдена была получена из молибдата аммония «х. ч.» нагреванием последнего в течение трех часов при температуре 120°C , затем в течение трех часов при температуре 450°C и, наконец, в течение двух часов при температуре 700°C .

2. Стандартный раствор ниобия. 0,0500 г металлического ниобия «сп. ч.» растворяли во фторопластовой чашке при помощи

нескольких миллилитров 40%-ной HF «ос. ч.», прибавляя в ходе реакции по каплям концентрированную HNO₃ «х. ч.». По окончании реакции добавляли 2 мл концентрированной H₂SO₄ и нагревали на электроплитке до появления паров серной кислоты. После охлаждения остаток переводили при помощи 15%-ного раствора винной кислоты «ч. д. а.» в дважды дистиллированной воде в 500-миллилитровую мерную колбу. В колбу добавляли еще столько 15%-ного раствора винной кислоты, чтобы общий объем его составлял 250 мл, и затем колбу дополняли дважды дистиллированной водой до черты. Полученный раствор, содержащий 0,1 мг ниобия в мл, разбавляли перед использованием 7,5%-ным раствором винной кислоты десять раз.

3. Стандартный раствор тантала. 0,0610 г Ta₂O₅ «ч.» помещали во фторопластовую чашку, добавляли 5 мл 40%-ной HF, 3 мл концентрированной H₂SO₄ и нагревали на электроплитке до выделения паров H₂SO₄. После охлаждения остаток переводили при помощи 15%-ного раствора щавелевой кислоты «ч. д. а.» в 500-миллилитровую мерную колбу и дополняли тем же раствором до черты. Полученный раствор, содержащий 0,1 мг тантала в мл, разбавляли перед использованием десять раз 15%-ным раствором щавелевой кислоты.

4. Стандартный раствор вольфрама. 0,4485 г Na₂WO₄·2H₂O «ч. д. а.» растворяли в 0,5 N растворе NaOH, и объем раствора доводили тем же раствором до 250 мл. Полученный раствор, содержащий 1 мг вольфрама в мл, разбавляли перед использованием 0,5 N раствором NaOH до концентрации 10 мкг в мл.

5. 0,1%-ный раствор α-бензоинноксима «ч. д. а.» в хлороформе «ч. д. а.».

6. 0,1%-ный раствор кверцетина «Chemapol» в этиловом спирте.

II. Исследование влияния различных концентраций HF на экстрагируемость молибдена

А. Построение калибровочного графика. Калибровочный график был построен по методике, описанной в [3]. Для этого в 100-миллилитровые делительные воронки вводили 50 мл 1:4 разбавленного 2,4 N раствора HCl «ос. ч.» и добавляли 0,20; 0,50; 1,00 и 2,00 мл стандартного раствора молибдена, содержащего 10 мкг молибдена в мл. Полученные растворы дважды экстрагировались 5 мл хлороформного раствора α-бензоинноксима в течение 4 минут. Хлороформные экстракты собирались в 25-миллилитровые мерные колбы, к ним добавляли 10,0 мл этилового спирта и 3,0 мл спиртового раствора кверцетина. После этого колбы дополняли хлороформом до черты и оптические плотности растворов измерялись на фотоколориметре ФЭК-56 в 5 см кюветах, используя фильтр № 4, с λ_{макс.} 440 нм. В каче-

стве раствора сравнения использовался раствор, полученный аналогичным образом, но без введения стандартного раствора молибдена. На основе полученных данных составлялся калибровочный график (см. рис. 2).

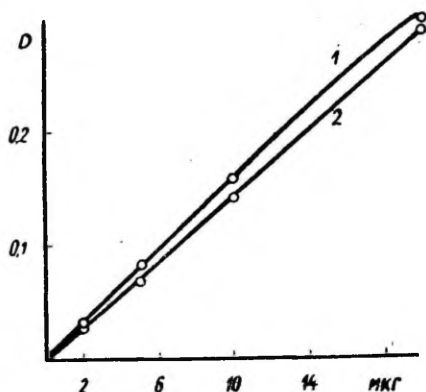


Рис. 2. Калибровочные графики для определения Мо: 1 — в среде 2,4 N HCl, HF отсутствует; 2 — в среде 2,4 N по HCl и 4,4 N по HF.

Б. Ход эксперимента. В 250-миллилитровые полиэтиленовые бутылки вводили разные количества концентрированной HCl

Таблица 1

№	Введено Мо, мкг	Введено других элементов, мкг	Кол-во 40% HF, мл	Кол-во конц. HCl, мл	Количество H ₂ O, мл	Концентрация, HF, N	Концентрация HCl, N	Кол-во Мо в экстракте, мкг	% извлечения
1	10,0	—	15	20	65	3,3	2,4	9,25	92,5
2	10,0	—	20	20	60	4,4	2,4	8,95	89,5
3	10,0	—	25	20	55	5,5	2,4	4,70	47,0
4	10,0	—	35	20	45	7,7	2,4	2,95	29,5
5	10,0	—	50	20	30	11,0	2,4	1,50	15,0
6	10,0	—	—	20	80	—	2,4	10,2	102,0
7	20,0	—	15	20	65	3,3	2,4	17,8	89,0
8	20,0	—	20	20	60	4,4	2,4	17,4	87,0
9	20,0	—	25	20	55	5,5	2,4	6,65	33,2
10	20,0	—	35	20	45	7,7	2,4	4,25	21,2
11	20,0	—	50	20	30	11,0	2,4	2,10	10,5
12	20,0	—	—	20	80	—	2,4	20,2	101,0
13	20,0	20 Ta; 10 Nb; 10 W	100	100	300	4,4	2,4	20,7	103,5
14	10,0	—	20	—	80	4,4	—	0,6	6,0
15	10,0	—	20	10	70	4,4	1,2	6,4	64,0
16	10,0	—	20	15	65	4,4	1,8	8,5	85,0

«ос. ч.», 40%-ной HF «ос. ч.», стандартных растворов молибдена, вольфрама, ниобия и тантала. Затем объемы растворов доводились дважды дистиллированной водой до 100 мл и добавляли 5 мл хлороформного раствора α -бензоиноксима. Бутылки закрывали пробками из фторопласта-4, снабженными кранами из того же материала, и проводили экстракцию в течение 4 мин. Хлороформные слои выпускали в 25-миллилитровые мерные колбы. Экстракцию повторяли еще раз в аналогичных условиях. Дальнейший ход работы описан в разделе II А. Оптические плотности растворов измерялись по отношению к растворам, полученным в таких же условиях, но без добавки стандартного раствора молибдена. Все эксперименты повторялись дважды. Условия экспериментов и полученные результаты приведены в таблице 1 и на рис. 1.

III. Определение молибдена в особо чистой фтористоводородной кислоте

А. Построение калибровочного графика. В 500-миллилитровые полиэтиленовые бутылки вводили 100 мл 40%-ного раствора HF «ос. ч.», 100 мл концентрированной HCl «ос. ч.» и 300 мл дважды дистиллированной воды. Затем в разные бутылки вводили 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 мл стандартного раствора молибдена, содержащего 10 мкг молибдена в мл.

В каждую бутылку добавляли несколько мл хлороформа и встряхивали для насыщения водного раствора хлороформом. После этого полученные растворы дважды экстрагировались 5 мл раствора α -бензоиноксима в хлороформе. В дальнейшем работу продолжали, как описано выше. Калибровочный график, построенный по измеренным значениям оптической плотности, приведен на рис. 2.

Б. Проведение определения. В 500-миллилитровую полиэтиленовую бутылку вводили 100 мл анализируемой 40%-ной HF, 100 мл концентрированной HCl «ос. ч.» и 300 мл дважды дистиллированной воды. Дальнейший ход работы аналогичен описанному в разделе III А. В качестве раствора сравнения при измерениях оптической плотности анализируемых растворов использовались растворы, полученные путем аналогичной обработки смеси из 100 мл концентрированной HCl «ос. ч.» и 300 мл дважды дистиллированной воды следующим образом. В 500-миллилитровую полиэтиленовую бутылку вводили 100 мл концентрированной HCl «ос. ч.» и 300 мл дважды дистиллированной воды. Раствор насыщали хлороформом и обрабатывали вышеприведенным образом.

IV. Воспроизводимость результатов

Для оценки воспроизводимости результатов был использован метод добавок. При этом в анализируемую фтористоводородную кислоту вводили разные количества молибдена и проводили статистическую обработку результатов, полученных из четырех параллельных опытов. Полученные данные и условия проведения работы приведены в таблице 2.

Таблица 2

№	Введено Мо, мкг	Найдено Мо, мкг	Среднее	$\bar{S}_x$	Коэффициент вариации, %
1	10,0	10,2			
2	10,0	9,6			
3	10,0	8,7	9,4	0,33	3,5
4	10,0	9,2			
5	20,0	19,8			
6	20,0	20,4	20,5	0,31	1,5
7	20,0	20,4			
8	20,0	21,3			

ЛИТЕРАТУРА

1. Almasy, G., Vigvari, M., Magyar kem. Folyoirat., **62** (10), 332 (1956); РЖХ (17), 57810 (1957).
2. Методы определения и анализа редких элементов, под. ред. А. Виноградова. М., 1961, 548.
3. Goldstein, G., Manning, D. L., Menis, O., Analyt. chem., **30** (10), 539 (1958).

Поступила 18/X 1969 г.

LISANDITE MÄÄRAMINE ERITI PUHTAS FLUORVESINIKHAPPES

IV. MOLÜBDEENI MÄÄRAMINE

H. Kuus, A. Lust

Resümee

Molübdeen ekstraheeriti fluorvesinikhape lahusest α -bensoiinoksiimi kloroformilahusega, ekstraktile lisati kvartsetiini piirituslahust ja lõppmääramine teostati molübdeeni kvartsetiinkompleksi värvuse järgi fotomeetriliselt.

DETERMINATION OF TRACE ADMIXTURES IN HYDROFLUORIC ACID OF HIGH PURITY

IV. DETERMINATION OF MOLYBDENUM

H. Kuus, A. Lust

Summary

Molybdenum was extracted from hydrofluoric acid with chloroformic solution of the α -bensoinoxime. To the extract was added ethanolic solution of quercetin, and molybdenum was determined photometrically.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ОСОБО ЧИСТОЙ ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЕ

V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Х. Куус, А. Луст

Кафедра аналитической химии

Предварительное концентрирование ниобия и тантала проводилось путем отгонки HF . Из аликвотной части концентрата ниобий был определен фотометрически при помощи ПАР или ксиленолового оранжевого, тантал — экстракционно-фотометрически при помощи малахитового зеленого.

Аналитическая химия Nb и Ta развивается в последние годы высокими темпами. Разработаны селективные методы экстракционного отделения и концентрирования этих элементов [1—5], а также ряд высокочувствительных и селективных методов фотометрического определения их [6—13].

Нами проводилось исследование применимости некоторых из этих методов для предварительного концентрирования и определения Nb и Ta в особо чистой фтористоводородной кислоте.

Высокой чувствительностью и селективностью обладают экстракционно-фотометрические методы определения Ta при помощи основных красителей из растворов фтористоводородной кислоты [5—8]. Наши эксперименты показали, что такие основные красители, как метиловый фиолетовый и бриллиантовый зеленый, применимы только в достаточно разбавленных растворах фтористоводородной кислоты. Вследствие этого применение их для прямого экстракционно-фотометрического определения тантала во фтористоводородной кислоте затруднено.

Были изучены также возможности дистилляционного концентрирования Nb и Ta. Весьма ценной стороной этого приема является возможность определения из одной пробы, кроме Nb и Ta, еще ряда других примесей. Установлено, что дистилляци-

онное концентрирование как Nb так и Ta из HF вполне применимо. При этом весь Nb концентрируется в дистилляционном остатке, а Ta лишь в небольшой степени (не более 10%) переходит в дистиллят. Величина потерь Ta при постоянном режиме перегонки является достаточно постоянной и легко учитывается в результате анализа.

Конечное определение Nb из дистилляционного остатка проводилось фотометрически при помощи ксиленолового оранжевого [14—15], а также при помощи ПАР [11]. Последний метод, по данным литературы, является более избирательным. Наши результаты показали, что оба метода приблизительно равны как по чувствительности, так и по воспроизводимости. Оба метода дали удовлетворительно совпадающие результаты также при определении Nb во фтористоводородной кислоте.

Конечное определение Ta проводилось из другой аликвотной части дистилляционного остатка. Для этого использован экстракционно-фотометрический метод определения при помощи малахитового зеленого [6], преимущество которого по сравнению с метиловым фиолетовым состоит в том, что этот реактив в меньшей степени извлекается в органический растворитель.

В результате проведенной работы разработаны методики определения Nb и Ta в особо чистой HF. Чувствительность и воспроизводимость обоих определений одинаковая. Методы позволяют определить $1 \cdot 10^{-6}\%$ Nb или Ta из 100 мл HF, а воспроизводимость результатов, выраженная через коэффициент вариации, составляет примерно 5%.

Экспериментальная часть

1. Составление калибровочных графиков для определения ниобия

А. При помощи ксиленолового оранжевого.

Для приготовления стандартного раствора 0,050 г металлического Nb растворяли в смеси HF и HNO₃, затем фтор удаляли нагреванием с H₂SO₄, остаток переносили при помощи 15%-ного раствора винной кислоты в 500 мл мерную колбу, добавляли еще 250 мл 15%-ного раствора винной кислоты и колбу дополняли до черты дважды дистиллированной водой. Полученный раствор, содержащий 0,1 мг Nb в мл перед использованием разбавляли до концентрации 10,0 мкг/мл или 1,0 мкг/мл при помощи 15%-ного раствора винной кислоты и воды.

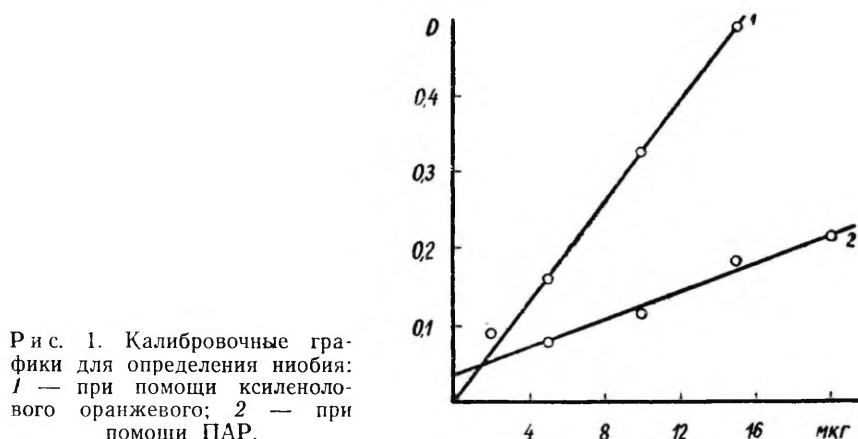
В 25 мл мерные колбы пипетировали количества стандартного раствора, содержащие 2,0; 5,0; 10,0 и 20,0 мкг Nb, добавляли 1,0 мл 0,1%-ного свежеприготовленного раствора аскорбиновой кислоты, 1,0 мл 0,1%-ного раствора ксиленолового оранжевого,

и колбы дополняли до черты при помощи ацетатного буферного раствора с $\text{pH}=3,0$. После этого содержимое колб нагревали на водяной бане в течение 5 мин, охлаждали и измеряли оптические плотности растворов на фотоколориметре ФЭК-56, используя 5 см кюветы и фильтр № 6 ($\lambda_{\text{max}}=540$). В качестве раствора сравнения использовался раствор, полученный аналогичным путем, но не содержащий стандартного раствора Nb.

Б. При помощи 4-(2-пиридил-азо)-резорцина (ПАР).

В 50 мл мерные колбы пипетировали 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 3,0 мл стандартного раствора, содержащего 10,0 мкг Nb/мл, добавляли 0,5 мл 40%-ного раствора HF и 10%-ного раствора NaOH до $\text{pH}=5 \div 6$. Затем добавляли 1,0 мл 0,1%-ного раствора ПАР, 1,0 мл 0,025 N раствора комплексона III и колбы дополняли до черты ацетатным буферным раствором, имеющем $\text{pH}=5,5$. Оптические плотности растворов измеряли через 10 мин на фотоколориметре ФЭК-56, используя 2 см кюветы и фильтр № 6. Раствором сравнения служил раствор, полученный аналогичным путем, но без добавления стандартного раствора.

Полученные калибровочные графики приведены на рис. 1.



II. Составление калибровочного графика для определения Ta

Стандартный раствор Ta приготавлился растворением 0,061 г Ta_2O_5 в смеси HF и H_2SO_4 . Затем фтор удаляли нагреванием до паров H_2SO_4 . Остаток после охлаждения переводили при помощи 15%-ного раствора щавелевой кислоты в 250 мл мерную колбу, которую после этого дополняли до черты тем же раствором.

Полученный таким образом раствор, содержащий 0,2 мкг Та/мл, разбавляли перед использованием до концентрации 2,0 мкг Та/мл при помощи 15%-ного раствора щавелевой кислоты.

В 20 мл полиэтиленовые сосуды пипетировали 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 мл стандартного раствора Та, содержащего 2,0 мкг /мл. После этого во все сосуды добавляли 0,8 мл 1,0 N раствора H_2SO_4 , 2,0 мл 2 N раствора HF , 1,0 мл 0,2%-ного раствора малахитового зеленого в смеси этилового спирта и дважды дистиллированной воды и 5,0 мл бензола. Сосуды закрывали и встряхивали в течение 1 минуты. После этого отделяли бензольные слои и измеряли их оптические плотности на фотоколориметре ФЭК-56, используя 1 см кюветы и фильтр № 8 по отношению к чистому бензолу. Из полученных результатов вычитали оптическую плотность контрольного опыта, полученного таким же путем, но без введения стандартного раствора Та.

Калибровочный график, составленный на основе полученных величин, приведен на рисунке 2.

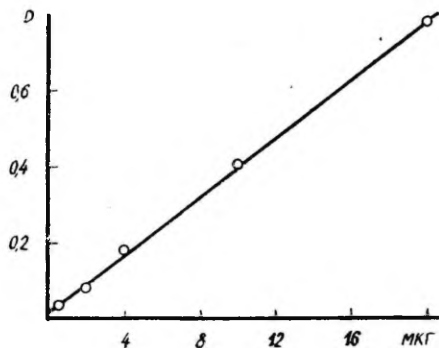


Рис. 2. Калибровочный график для определения тантала.

III. Концентрирование Nb и Та путем отгонки HF

В цилиндрический дистилляционный сосуд из фторопласта-4 емкостью 500 мл вводили 300 мл 40%-ной HF особой чистоты. Затем туда же добавляли разные количества стандартных растворов Nb и Та. После этого дистилляционный сосуд закрывали и проводили дистилляцию HF . Дистилляцию прекращали, когда объем остатка составлял еще около 2 мл. Остаток при помощи дважды дистиллированной воды переносили в мензурку и разбавляли водой до объема 15,0 мл. Из аликвотных частей этого раствора определяли количество Nb и Та. Nb определяли при помощи ксиленолового оранжевого. Методика определений описана в разделе 1 А и 2. Так как при определении Та были полу-

чены заниженные результаты, дистилляцию уже перегнанной HF повторяли и оба элемента определяли также из остатка второй дистилляции. Результаты приведены в таблицах 1 и 2. Из этих результатов вычтены средние результаты контрольных опытов, в которых к дистиллируемой HF не добавлялись стандартные растворы Nb и Ta.

Для получения сравнительных данных в некоторых опытах Nb был определен в дистилляционном остатке также при помощи ПАР. Результаты изложены в таблице 3.

IV. Определение Nb и Ta во фтористоводородной кислоте особой чистоты

В цилиндрический дистилляционный сосуд из фторопласта-4 вводили 300 мл анализируемой HF, сосуд закрывали и проводили дистилляцию. Дистилляционный остаток в объеме около 2 мл переносили при помощи дважды дистиллированной воды в мерный цилиндр и разбавляли той же водой до объема 15 мл. Из этого раствора брали 5,0 мл для определения Nb и 5,0 мл для определения Ta. Методика конечного определения описана в разделах I и II. Количество Nb и Ta находилось при помощи калибровочных графиков. При определении Ta полученный результат умножали на поправочный коэффициент, равный 1,3.

Таблица 1

№№	Введено Nb, мг	Из остатка I дистилляции найдено Nb			Из остатка II дист. найдено Nb, мг
		мг	Среднее	Коефф. вариации среднего значения	
1	10,0	10,2	9,7	4,8%	—
2	10,0	8,8			—
3	10,0	10,2			0,0
4	20,0	18,0	19,2	6,2	—
5	20,0	20,4			—

Таблица 2

№№	Введено Ta, мг	Из остатка I дистилляции найдено Ta			Из остатка II дист. найдено Ta, мг
		мг	Среднее	Коефф. вариации среднего значения	
1	20,0	15,0	14,8	4,7	—
2	20,0	13,6			—
3	20,0	16,0			1,6
4	40,0	34,6	33,5	3,3%	—
5	40,0	32,4			—

Таблица 3

№№	Введено Nb, мкг	Найдено Nb, мкг	Среднее	Коэффициент вариации среднего
1	10,0	10,4	9,7	4,8%
2	10,0	8,8		
3	10,0	9,8		

ЛИТЕРАТУРА

1. Горощенко Я. Г., Волкова М. И., Бакин А. Г., Пыряев Н. К., Ж. аналит. химии, **18** (6), 739 (1963).
2. Atkirs, D. A. F., Smales, A. A., Anal. chim. Acta, **22**, (5), 462 (1960).
3. Черников Ю. А., Трам Р. С., Певзнер К. С., Зав. лаб., **22**, 637 (1956).
4. Moore, F. L., Analyt. chem., **27**, 70 (1955).
5. Лауэр Р. С., Полуктоков Н. С., Зав. лаб., **25**, 903 (1959).
6. Kakita Yachiyo, Goto Hidehiro, Analyt. chem., **34** (5), 618 (1962).
7. Павлова Н. Н., Блюм И. А., сб.: Методы хим. ан. минер. сырья, (7), 58 (1967) 7.
8. Дорош В. М., Ж. аналит. химии, **18** (8), 961 (1963).
9. Алимарин И. П., Хань С., Ж. аналит. химии, **18** (1), 82 (1963).
10. Назаренко В. А., Шустова М. Б., Зав. лаб., **23**, 1283 (1957).
11. Алимарин И. П., Хань С., Ж. аналит. химии, **18** (2), 182 (1963).
12. Елинсон С. В., Ж. аналит. химии, **20** (6), 676 (1965).
13. Саввин С. Б., Борцова, В. А., Малкина, Е. Н., Ж. аналит. химии, **20** (9) 947 (1965).
14. Елинсон С. В., Побединна Л. И., Ж. аналит. химии, **18** (6), 734 (1963).
15. Isivatari Nasumi, Jap. Analyst, **11** (5), 576 (1962).

Поступила 18/X 1969 г.

LISANDITE MÄÄRAMINE ERITI PUHTAS FLUORVESINIKHAPPES

V. NIOOBIUMI JA TANTAALI MÄÄRAMINE

H. Kuus, A. Lust

Resümee

Lahus kontsentreeriti eelnevalt HF äradestilleerimise teel. Kontsentraadi alikvootsest osast määrati Nb külenooloranži või PAR abil fotomeetriliselt, tantaal aga malahhiitroheline abil ekstraktsioonfotomeetriliselt. Meetodite tundlikkus on $1 \cdot 10^{-6}\%$ 100 ml HF kohta, reprodutseeritavus 5%.

DETERMINATION OF TRACE ADMIXTURES IN HYDROFLUORIC ACID OF HIGH PURITY

V. DETERMINATION OF NIOBIUM AND TANTAL

H. Kuus, A. Lust

S u m m a r y

Niobium and tantal were concentrated by distillation of the hydrofluoric acid, niobium was determined in the aliquote part of the residue photometrically with xylenolorange or PAR, tantal was determined with malachite green.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ОСОБО ЧИСТОЙ ФТОРИСОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЕ

VI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ

Х. Куус, Л. Паама

Кафедра аналитической химии

Ванадий экстрагировали хлороформным раствором N-бензоил-N-фенилгидроксиламина и реэкстрагировали водным раствором аммиака. В водных реэкстрактах ванадий определяли по каталитическому действию его на реакцию KI с KClO_3 .

Из фотометрических методов определения следовых количеств ванадия лучшими по избирательности и чувствительности являются, по-видимому, экстракционно-фотометрические методы определения при помощи 8-оксихинолина [1, 2] и N-бензоил-N-фенилгидроксиламина (БФГ) [3, 4, 5]. Более высокую чувствительность позволяют достигать многочисленные кинетические методы определения ванадия [6]. Однако применение их сильно ограничено недостаточной избирательностью большинства из них. Наиболее избирательным является, по-видимому, каталитическое действие ванадия на реакцию KI с KClO_3 [6].

Нами исследованы возможности определения ванадия во фторисоводородной кислоте особой чистоты. Для этого сначала был выбран экстракционно-фотометрический метод с применением БФГ.

Установлено, что при экстракции ванадия хлороформным раствором БФГ из растворов HF чувствительность определения сильно снижается даже при относительно умеренной концентрации HF и является недостаточной для решения поставленной задачи.

Вследствие этого было решено изучить применимость кинетического конечного определения ванадия после его предваритель-

ной экстракции в виде комплекса с БФГ в хлороформ и реэкстракции в водный раствор аммиака. Для этой цели было выбрано каталитическое влияние ванадия на реакцию KI с $KClO_3$.

В результате проведенной работы разработана методика определения ванадия в особо чистой HF. Чувствительность разработанного метода при исходном количестве анализируемой HF 16 мл равно $1 \cdot 10^{-7}\%$.

I. Используемые реагенты.

1. Стандартный раствор V (V) с концентрацией 0,3 мг V в мл был приготовлен растворением соответствующей навески NH_4VO_3 «х.ч.» в воде. Перед использованием из этого раствора готовили растворы с концентрацией 5 мкг в мл и 0,1 мкг в мл. Последний был изготовлен в среде 0,1 N H_2SO_4 .

2. 0,1%-ный раствор БФГ в хлороформе. Для приготовления использовались реагенты марки «ч.» и «ч. д. а.».

3. 25%-ный раствор аммиака марки «ос. ч.».

4. 0,1 M раствор KI из реагента марки «ос. ч.».

5. 0,1 M раствор $KClO_3$ из реагента марки «х.ч.».

6. 0,2%-ный раствор крахмала.

Используемые в работе H_2SO_4 и HCl были марки «ос.ч.». Все растворы готовились в дважды или трижды дистиллированной воде.

II. Экстракция ванадия

Для изучения влияния HF в разных концентрациях на экстракцию V в виде комплексного соединения с БФГ из 40%-ной HF «ос.ч.» были приготовлены более разбавленные растворы путем разбавления дважды дистиллированной водой. 200 мл этих растворов вводили в 250 мл полиэтиленовые бутылки, добавляли 11 мкг V в виде стандартного раствора, и затем 5,0 мл раствора БФГ в $CHCl_3$. Бутылки закрывали пробками, снабженными кранами из фторопласта-4 и проводили экстракцию в течение 5 мин. После этого хлороформные слои отделяли, и измеряли их оптическую плотность в 1 см кюветах на фотоколориметре ФЭК-56, используя светофильтр № 6 с $\lambda_{\text{макс}} = 540$ нм. Для сравнения проводили экстракцию также из 200 мл 4 N раствора HCl. Условия опыта и результаты приведены в таблице.

Т а б л и ц а

№	Среда	Оптическая плотность экстракта
1	4 N HCl	0,112
2	22 N HF	0,006
3	11 N HF	0,020
4	7,3 N HF	0,020
5	5,5 N HF	0,022
6	4,4 N HF	0,025
7	3,7 N HF	0,041
8	2,2 N HF	0,054
9	1 N HF	0,040

На основе полученных данных в дальнейшем экстракцию V проводили из растворов HF, разбавленных до концентрации 3,7 N.

III. Кинетическое конечное определение ванадия

А. Построение калибровочного графика из чистых растворов ванадия.

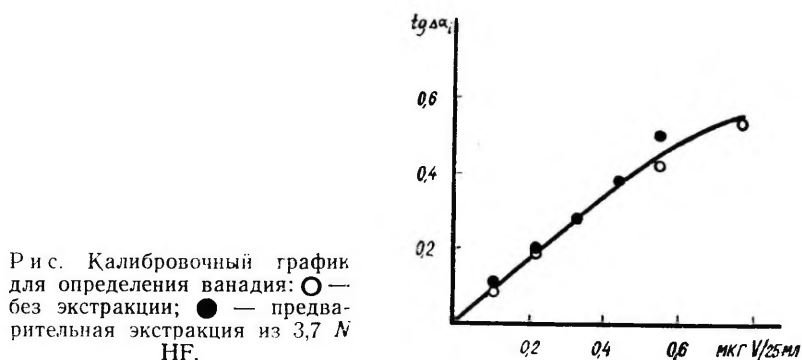
В 25 мл мерные колбы вводили 9,0 мл 0,1 M раствора KI, 1,50 мл 0,1 M раствора KClO_3 , 2,0 мл 0,2%-ного раствора крахмала и разные количества V в виде стандартного раствора. Сразу после этого запускали секундомер, дополняли колбы 0,1 N раствором H_2SO_4 и перемешивали. Оптические плотности растворов измерялись через каждые 2 мин на фотоколориметре ФЭК-56, используя 3 см кюветы и светофильтр № 6. Реакцию проводили при комнатной температуре, без термостатирования. На основе результатов измерений были составлены графики «оптическая плотность — время». На графиках были определены значения $\Delta\alpha_i = \alpha_i - \alpha_0$, где α_i — угол наклона графика «оптическая плотность — время» для раствора с определенным содержанием V, α_0 — угол наклона такого же графика для контрольного опыта. При помощи найденных значений $\Delta\alpha_i$ был составлен калибровочный график (см. рис.).

Б. Построение калибровочного графика с предварительной экстракцией ванадия из HF.

Для оценки влияния фторидных ионов на каталитическую активность V в вышеуказанной реакции в 250 мл полиэтиленовые бутылки вводили 16 мл 40%-ной HF «ос. ч.», добавляли 80 мл дважды дистиллированной воды и разные количества V в виде стандартного раствора. Затем добавляли 3,0 мл хлороформного раствора БФГ и экстрагировали в течение 5 мин. После отделе-

ния хлороформных слоев экстракцию повторяли еще раз с новой порцией раствора БФГ. Хлороформные слои собирали в 20 мл полиэтиленовы бутылочки, добавляли к ним 4 мл дважды дистиллированной воды и при перемешивании — концентрированный раствор аммиака, пока pH водного слоя устанавливалась на $8 \div 9$. Затем содержимое бутылочек встряхивали еще в течение 5 мин и водные слои фильтровали через увлажненные водой бумажные фильтры в 25 мл мерные колбы, где pH растворов доводилось при помощи 5 N H_2SO_4 до значения $1-1,5$. В случаях помутнения полученные растворы еще раз профильтровались в другие 25 мл мерные колбы. К полученным растворам в колбах прибавляли растворы, полученные смешиванием 9,0 мл 0,1 M раствора KI, 1,50 мл 0,1 M раствора $KClO_3$ и 2,0 мл 0,2%-ного раствора крахмала, и запускали секундомер. Затем колбы дополняли 0,1 N раствором H_2SO_4 до черты и растворы перемешивали. Дальнейший ход работы аналогичен приведенному в разделе I А.

Против ожидания полученный калибровочный график практически совпадал с графиком, описанным в разделе III А (см. рис.).



IV. Определение ванадия в HF особой чистоты

Полученные результаты позволяли разработать чувствительный метод определения ванадия в HF особой чистоты, применимость которого была проверена при анализе нескольких проб HF. Калибровочный график для проведения определений можно получить по способу, описанному в разделе III А или в разделе III Б. Определение было проведено аналогично описанному в разделе III Б. Метод позволяет определять $1 \cdot 10^{-7}\%$ V из 16 мл исходной кислоты. Воспроизводимость результатов, выраженная

через коэффициент вариации среднего из трех определений, составлял около 7% при содержаниях V порядка 0,5 мкг в 25 мл конечного объема.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stary, J., Anal. Chim. Acta, 28, 132 (1963).
2. Моррисон Дж., Фрейзер Г., Экстракция в аналитической химии. Л., 1960, 200.
3. Priyadarshini, U., Tandon, S. G., Chem. a. Ind., 941 (1960).
4. Priyadarshini, U., Tandon, S. G., Analyt. Chem., 33, 435 (1961).
5. Patrovsky, V., Chem. listy, 60 (11), 1545 (1966); РЖХ, 8 Г, 138, 1967.
6. Яцимирский К. В., Кинетические методы анализа. М., 1967, 197, 140.

Поступила 18/X 1969 г.

LISANDITE MÄÄRAMINE ERITI PUHTAS FLUORVESINIKHAPPE

VI. VANAADIUMI MÄÄRAMINE

H. Kuus, L. Paama

Resümee

Vanaadium ekstraheeriti fluorvesinikhapest N-bensoül-N-fenüülhüdrosüülamiini kloroformilahusega, reekstraheeriti ammoniaagi vesilahusega ja määrati tema katalüütilise mõju järgi KI ja KClO_3 vahelisele reaktsioonile.

DETERMINATION OF THE TRACE ADMIXTURES IN THE HYDROFLUORIC ACID OF HIGH PURITY

VI. DETERMINATION OF VANADIUM

H. Kuus, L. Paama

Summary

The vanadium was extracted with chloroformic solution of the N-bensoyl-N-phenyl-hydroxylamine, reextracted with water solution of the ammonia and determined on the basis of the catalytic activity on the reaction of the KI with KClO_3 .

SISUKORD — ОГЛАВЛЕНИЕ

T. Сильк, Л. Тохвер, Ю. Тамм, В. Паст. О закономерностях изменения потенциала никелевого электрода в щелочных растворах после включения катодной поляризации	3
T. Silk, L. Tohver, J. Tamm, V. Past. Nikkelelektroodi potentsiaali muutumise seaduspärasustest leeliselistes lahustes pärast katoodse polarisatsiooni sisselülitamist. <i>Resümee</i>	7
T. Silk, L. Tohver, J. Tamm, V. Past. On Change of Nickel Electrode Potential After Switching on Cathodic Polarization in Alkaline Solutions. <i>Summary</i>	8
T. Сильк, Ю. Тамм, В. Паст. К изучению перенапряжения водорода при высоких плотностях тока на никеле в щелочных растворах. I	9
T. Silk, J. Tamm, V. Past. Vesiniku ülepinge mõõtmisest niklil leeliselises lahuses suurtel voolutihedustel. I. <i>Resümee</i>	12
T. Silk, J. Tamm, V. Past. A Study of Hydrogen Overvoltage at High Current Densities on Nickel in Alkaline Solutions. I. <i>Summary</i>	13
Л. Тохвер, Ю. Тамм. К изучению перенапряжения водорода на полированных никелевых электродах в щелочных растворах	14
L. Tohver, J. Tamm. Vesiniku ülepinge uurimisest poleeritud nikkelelektroodidel leeliselistes lahustes. <i>Resümee</i>	18
L. Tohver, J. Tamm. A Study of Hydrogen Overvoltage on Polished Nickel Electrodes in Alkaline Solutions. <i>Summary</i>	19
Ю. Кукк, А. Роос, В. Паст. Кинетика катодного выделения водорода на олове в щелочной среде	20
J. Kukkk, A. Roos, V. Past. Vesiniku katoodse eraldumise kineetika tinal leeliselises keskkonnas. <i>Resümee</i>	26
Y. Kukkk, A. Roos, V. Past. The Kinetics of the Cathodic Hydrogen Evolution on Tin in Alkaline Medium. <i>Summary</i>	26
В. Лоодмаа, М. Пуусепп, А. Роос. Изучение анодных процессов на серебряном электроде в 10 N растворе KOH	28
V. Loodmaa, M. Puusepp, A. Roos. Anoodsete protsesside uurimine hõbeelektroodil 10 N KOH lahuses. <i>Resümee</i>	32
V. Loodmaa, M. Puusepp, A. Roos. A Study of the Anodic Processes on Silver Electrode in 10 N Solution of KOH. <i>Summary</i>	32
У. Пальм, М. Пярноя. О влиянии поверхностноактивных ионов на перенапряжение выделения водорода на меди	34
U. Palm, M. Pärnoja. Pindaktiivseteioonide mõjust vesiniku eraldumise ülepingele vasel. <i>Resümee</i>	40
U. Palm, M. Pärnoja. Influence of Surface Active Ions on Hydrogen Overvoltage on Copper. <i>Summary</i>	40
А. Алумаа, У. Пальм. Об адсорбционном поведении метилоксибензолов на висмутовом электроде	41
A. Aluma, U. Palm. Metüülhüdoksübenseenide adsorptsioonilisest käitumisest vismutelektroodil. <i>Resümee</i>	46

A. Aluma a, U. Palm. Adsorption Behavior of Methylhydroxybenzenes on Bismuth Electrode. <i>Summary</i>	47
К. Пальтс, У. Пальм. Изучение адсорбции на висмуте катионов щелочных и щелочноземельных металлов	48
K. Palts, U. Palm. Leelis- ja leelismuldmetallide katioonide adsorptsiooni uurimine vismutil. <i>Resümee</i>	53
K. Palts, U. Palm. Investigation of the Adsorption of Alkali Metal Cations and Alkali-Earth Metal Cations on Bismuth. <i>Summary</i>	53
В. Николаева, У. Пальм. Исследование влияния концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в жидкой фазе твердеющих известково-песчаных смесей на кинетику процесса связывания песка и извести	54
V. Nikolajeva, U. Palm. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kontsentratsiooni mõju uurimine liiva ja lubja seondumisprotsessi kineetikale tarduvates lubi-liiv segudes. <i>Resümee</i>	60
V. Nikolaeva, U. Palm. Study of the Influence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Concentration on the Kinetics of Hardening in the System $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — SiO_2 — H_2O . <i>Summary</i>	60
А. Кооритс, У. Пальм. Микроэлектрофоретическое изучение электрокинетического потенциала коллоидных частиц в природных водах	61
A. Koorigits, U. Palm. Looduslike vete kolloidosakeste elektrokineetilise potentsiaali mikroelektroforeetilise uurimine. <i>Resümee</i>	65
A. Koorigits, U. Palm. Microelectrophoretic Study of Electrokinetic Potential of Colloidal Particles in Natural Waters. <i>Summary</i>	65
Ю. Вайга, И. Калья, М. Луук, А. Туулметс. Простые струевые аппараты для метода остановки реакции	66
J. Vaiga, I. Kalja, M. Luuk, A. Tuulmets. Lihtsad joaaparaadid peatatud reaktsiooni meetodi rakendamiseks. <i>Resümee</i>	72
J. Vaiga, I. Kalja, M. Luuk, A. Tuulmets. Some Simple Rapid Flow Apparatus for the Quenching Method. <i>Summary</i>	72
Х. Лаанпере. Эффективный способ регенерации катионитов	74
H. Laanpere. Efekttiivne kationiitide regenereerimise meetod. <i>Resümee</i>	78
H. Laanpere. Eine Effektive Methode zur Regenerierung des Kationiten KU-2. <i>Zusammenfassung</i>	78
Х. Вахеметс, Л. Суйт, Ф. Шемякин. О влиянии хлороформа на глубину десорбции ионов железа(III) и меди(II) из катионита КУ-2	79
H. Vahemets, L. Suit, F. Semjakin. Kloroformi mõjust raud(III) ja vask(II) ioonide desorptsiooni sügavusele kationiidist KU-2. <i>Resümee</i>	89
H. Vahemets, L. Suit, F. Shemyakin. Influence of Chloroform to the Depth of Desorption of Iron(III) and Copper(II) from the Cation Exchange Resin KU-2. <i>Summary</i>	89
Х. Кокк, М. Киккамаги, Л. Паама. Определение микрограммовых количеств хлорид-ионов в некоторых материалах высокой степени чистоты	91
H. Kokk, M. Kikkamägi, L. Paama. Kloriidioonide mikrohulkade määramine mõnedes kõrge puhtusastmega ainetes. <i>Resümee</i>	96
H. Kokk, M. Kikkamägi, L. Paama. Die Bestimmung von Mikromengen der Chloridionen in einigen Stoffen von hoher Reinheit. <i>Zusammenfassung</i>	96
М. Керикмяз, М.-Л. Аллсалу, И. Кильк. Капельная реакция для открытия и полуколичественного определения висмута	97
M. Kerikmäe, M.-L. Allsalu, I. Kilk. Vismuti avastamine ja poolkvantitatiivne määramine tilkmeetodil. <i>Resümee</i>	100
M. Kerikmäe, M.-L. Allsalu, I. Kilk. Discovering and Halfquantitative Determination of Bismuth Using Drop Reaction. <i>Summary</i>	100
Т. Лепику, К. Калдер, М.-Л. Аллсалу. Люминесцентные свойства фосфоров CaF_2 -Bi и CaF_2 -Sb	101
T. Lepiku, K. Kalder, M.-L. Allsalu. Fosfooride CaF_2 -Bi ja CaF_2 -Sb luminesentsomadused. <i>Resümee</i>	105

T. Lepiku, K. Kalder, M.-L. Allsalu. Luminescent Properties of $\text{CaF}_2\text{-Bi}$ and $\text{CaF}_2\text{-Sb}$ Phosphors. <i>Summary</i>	106
Х. Куус, Л. Паама. Определение примесей в особо чистой фтористоводородной кислоте. I. Определение серы	107
H. Kuus, L. Paama. Lisandite määramine eriti puhtas fluorvesinikhappes. I. Väävli määramine. <i>Resümee</i>	112
H. Kuus, L. Paama. Determination of Trace Admixtures in Hydrofluoric Acid of High Purity. I. Determination of Sulphur. <i>Summary</i>	113
Л. Паама, Х. Куус. Определение примесей в особо чистой фтористоводородной кислоте. II. Определение фосфора и мышьяка	114
L. Paama, H. Kuus. Lisandite määramine eriti puhtas fluorvesinikhappes. II. Fosfori ja arseeni määramine. <i>Resümee</i>	121
L. Paama, H. Kuus. Determination of Trace Admixtures in Hydrofluoric Acid of High Purity. II. Determination of Phosphorus and Arsenic. <i>Summary</i>	121
Х. Куус, А. Луст. Определение примесей в особо чистой фтористоводородной кислоте. III. Определение бора	122
H. Kuus, A. Lust. Lisandite määramine eriti puhtas fluorvesinikhappes. III. Boori määramine. <i>Resümee</i>	127
H. Kuus, A. Lust. Determination of Trace Admixtures in Hydrofluoric Acid of High Purity. III. Determination of Boron. <i>Summary</i>	127
Х. Куус, А. Луст. Определение примесей в особо чистой фтористоводородной кислоте. IV. Определение молибдена	128
H. Kuus, A. Lust. Lisandite määramine eriti puhtas fluorvesinikhappes. IV. Molübdeeni määramine. <i>Resümee</i>	133
H. Kuus, A. Lust. Determination of Trace Admixtures in Hydrofluoric Acid of High Purity. IV. Determination of Molybdenum. <i>Summary</i>	134
Х. Куус, А. Луст. Определение примесей в особо чистой фтористоводородной кислоте. V. Определение ниобия и тантала	135
H. Kuus, A. Lust. Lisandite määramine eriti puhtas fluorvesinikhappes. V. Niobiumi ja tantaali määramine. <i>Resümee</i>	140
H. Kuus, A. Lust. Determination of Trace Admixtures in Hydrofluoric Acid of High Purity. V. Determination of Niobium and Tantal. <i>Summary</i>	141
Х. Куус, Л. Паама. Определение примесей в особо чистой фтористоводородной кислоте. VI. Определение ванадия	142
H. Kuus, L. Paama. Lisandite määramine eriti puhtas fluorvesinikhappes. VI. Vanaadiumi määramine. <i>Resümee</i>	146
H. Kuus, L. Paama. Determination of the Trace Admixtures in the Hydrofluoric Acid of High Purity. VI. Determination of Vanadium. <i>Summary</i>	146

ТРУДЫ ПО ХИМИИ
VI

На русском языке

Резюме на эстонском, английском
и немецком языках

Тартуский государственный университет,
ЭССР, г. Тарту, ул. Юликооли, 18

Ответственный редактор У. П а л ь м

Корректоры Ю. Сарв и А. Норберг

Сдано в набор 28/V 1970 г. Подписано к печати
10/XI 1970 г. Печ. листов 9,5. Учетно-издат. лис-
тов 10,2. Тираж 500 экз. Бумага фабрики «Кохила»,
типографская № 1.60×90. 1/16. МВ-09569. Заказ № 3288.

Типография им. Ханса Хейдеманна, ЭССР,
г. Тарту, ул. Юликооли, 17/19. I

Цена 1 руб.

Цена 1 руб.

