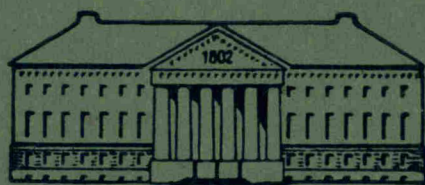


TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS
ALUSTATUD 1893. a. VIHK 332 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ в 1893 г.

KEEMIA-ALASED TÖÖD
ТРУДЫ ПО ХИМИИ
IX



ТАРТУ 1974

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS
ALUSTATUD 1893. a. VIINIK 332 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ В 1893 г.

KEEMIA-ALASED TÖÖD
ТРУДЫ ПО ХИМИИ
IX

TARTU 1974

Redaktsioonikolleegium: M.-L. Allsalu, T. Homets, U. Palm, V. Palm, V. Past,
L. Suit.

Редакционная коллегия:

М.-Л. Аллсалу, Т. Илометс, У. Пальм, В. Пальм, В. Паст, Л. Суйт

ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В СЕРНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ

Л. Тамм, Ю. Тамм, В. Паст

Кафедра неорганической химии

Изучено влияние способа подготовки поверхности никелевых электродов на перенапряжение катодного выделения водорода в 0,5 *N* растворе серной кислоты. Обнаружено значительное влияние способа подготовки поверхности как на величину перенапряжения, так и на емкостные характеристики никелевых электродов. Показано, что различия в перенапряжении обусловлены не только разным фактором шероховатости поверхности, но и разным количеством структурных дефектов поверхностного слоя металла. На основе зависимости емкости электрода от перенапряжения, определенной из кривых спада перенапряжения, сделано заключение, что в изученной области перенапряжений на поверхности никелевого электрода нет заметного количества электрохимически активного водорода.

Сравнение результатов измерений перенапряжения водорода на никелевых электродах, полученных разными авторами, свидетельствует о значительном влиянии способа подготовки поверхности электрода на получаемые результаты. До настоящего времени в измерениях перенапряжения на никеле наиболее распространенными являются электроды с поверхностью, защищенной стеклянным порошком [1—3], прокаленные в атмосфере водорода при температуре 400—450 °С [4—5] и полученные гальваническим осаждением [6]. Несколько менее исследовано перенапряжение водорода на электролитически полированных никелевых электродах [7]. Сравнение результатов разных работ связано с некоторыми трудностями, которые обусловлены недостаточной информацией о методике проведения опытов. Важным параметром, влияющим на величину перенапряжения водорода, является фактор шероховатости поверхности. Однако в литературе встречается очень мало сведений о величине истинной поверхности исследуемых электродов. Поэтому целесообразно проведение более

подробного исследования влияния способа подготовки поверхности никелевого электрода как на его поляризационные, так и на емкостные характеристики.

В настоящей работе излагаются результаты поляризационных и хронопотенциометрических исследований, проведенных в 0,5 *N* растворе H_2SO_4 на никелевых электродах, подвергнутых различным способам подготовки поверхности: А — механическая зачистка кварцевым порошком (фракция измельченного кварца, не оседающая в воде в течение 5 минут), кипячение в 10%-ном растворе КОН, многократное ополаскивание тридистиллятом; Б — после обработки по А электрохимическое полирование в растворе серной кислоты с уд. плот. 1,6 *г/см³* (приготовленном из кислоты квалификации «ос. ч.») при плотности анодного тока 0,1 *а/см²* в течение 5 минут, многократное ополаскивание тридистиллятом; В — после обработки по А химическое полирование в растворе следующего состава: 50 *мл* CH_3COOH , 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 50 *мл* HNO_3 , 2 *мл* HCl при температуре 60°C в течение 20 *сек.*, многократное ополаскивание тридистиллятом; Г — после обработки по А прокаливание в атмосфере чистого сухого водорода при температуре 450—500°C в течение 2—3 часов; Д — после обработки по Б прокаливание в атмосфере водорода (обработка Г).

Все исследуемые электроды были изготовлены из никеля электроннолучевой плавки [8] и имели рабочую поверхность 0,5—1 *см²*. Растворы готовились на тридистилляте из дважды перегнанной серной кислоты (квалификации «ос. ч.») и перед измерениями подвергался катодной очистке в отдельной части стеклянной ячейки на сменяемых серебряных и никелевых электродах в течение 40—50 часов при постоянном пропуске водорода.

Погружение электродов в исследуемый раствор проводилось всегда под катодным напряжением, после чего раствор дополнительно насыщался водородом в течение 2—3 часов. Поляризационные кривые измерялись в гальваностатических условиях поляризации «быстрым» методом в начале каждого опыта и после хронопотенциометрических измерений в сторону как уменьшения, так и увеличения плотности поляризующего тока. На рис. 1 представлены типичные поляризационные кривые катодного выделения водорода в полулогарифмических координатах, измеренные в 0,5 *N* растворе H_2SO_4 на электродах с поверхностью, подготовленной различным способом. Из рисунка видно, что наиболее низкие значения перенапряжения имеет на электродах типа А и наиболее высокие — на электродах типа В и Д, при этом кривые перенапряжения на химически полированных и электрохимически полированных электродах после прокаливания в атмосфере водорода практически совпадают. Коэффициент наклона полулогарифмических поляризационных кривых также в значительной степени зависит от способа подготовки поверхности,

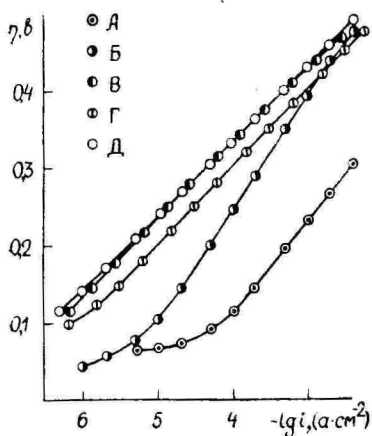


Рис. 1. Поляризационные кривые никелевых электродов с поверхностью, подготовленной разными способами.

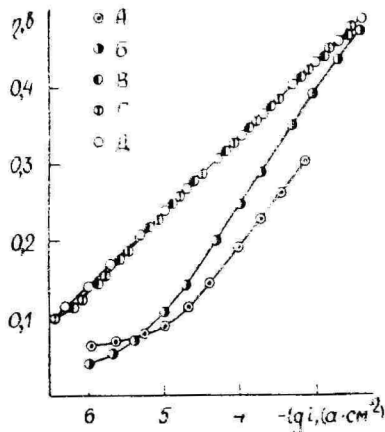


Рис. 2. Поляризационные кривые никелевых электродов при учете фактора шероховатости поверхности.

имея наиболее низкие значения (90—100 мв) в случае электродов В, Г и Д и наиболее высокие (135—140 мв) — в случае электродов типа Б. Такие различия в формах поляризационных кривых обусловлены, по-видимому, несколькими причинами, некоторые из которых будут обсуждены позже.

Для оценки различий в факторе шероховатости поверхности различных электродов во всех опытах снимались кривые спада перенапряжения (КСП) после отключения внешней поляризации. Из КСП рассчитывалась емкость электрода C при помощи уравнения

$$C = - \frac{i}{d\eta/dt},$$

где i — скорость катодного выделения водорода при данном перенапряжении η , определенная из поляризационной кривой, $d\eta/dt$ — скорость изменения перенапряжения после отключения внешней поляризации при том же перенапряжении. Средние значения результатов определения емкости из начальных участков КСП, измеренных с разных начальных перенапряжений η_n , представлены в таблице.

Из приведенных данных видно, что емкость полированных электродов имеет малые значения (около 20 мкф/см²). Эту величину можно считать емкостью двойного слоя, поскольку полированные электроды имели зеркально-гладкую поверхность. Рассчитать точное значение величины истинной поверхности никелевых электродов из емкостных данных все же не представляется воз-

Таблица

Тип электрода	b	b'	С при η_n	
			0.4 в	0.3 в
А	120	110	—	80
Б	140	110	18	20
В	100	85	18	18
Г	100	83	40	42
Д	98	85	18	20

возможным, так как неизвестна емкость 1 см^2 истинной поверхности никелевого электрода. В первом приближении в качестве этой величины можно принять значение, полученное на отрицательно заряженной поверхности ртути — $16\text{--}18 \text{ мкф/см}^2$ [9]. В таком случае фактор шероховатости поверхности полированных никелевых электродов имеет значение $1,0\text{--}1,3$. Однако нас интересует в первую очередь не абсолютная величина истинной поверхности, а различия в величинах истинной поверхности электродов, подготовленных различным способом. Поэтому мы взяли емкость полированных электродов за единицу измерения, на основе которой были рассчитаны значения относительного фактора шероховатости (о. ф. ш.) для всех типов электрода. С целью сравнения поляризационных кривых, измеренных на разных электродах при тех же реальных плотностях тока, плотности поляризующего тока были пересчитаны с учетом о. ф. ш. После пересчета полугарифмические поляризационные кривые принимают расположение, изображенное на рис. 2. Отсюда видно, что η , $\lg i$ -кривые на электродах типа В, Г и Д практически совпадают. Поляризационная кривая на электроде с механически зачищенной поверхностью переместилась наиболее значительно, хотя и не достигла уровня перенапряжения на электродах типа В, Г и Д.

По этим данным можно заключить, что сравнительно низкое перенапряжение выделения водорода на электродах с механически зачищенной поверхностью лишь частично обусловлено большим фактором шероховатости поверхности. Другая часть разницы в перенапряжениях вызвана большей активностью механически зачищенных электродов по сравнению с остальными электродами.

При механической обработке электрода кристаллическая решетка поверхностного слоя металла сильно искажается, что обуславливает появление большого количества центров, на которых энергия адсорбции водорода выше и разряд ионов гидроксония протекает с меньшим перенапряжением. Во время электролитической полировки деформированный слой металла снимается и перенапряжение увеличивается. Уменьшение искажений поверх-

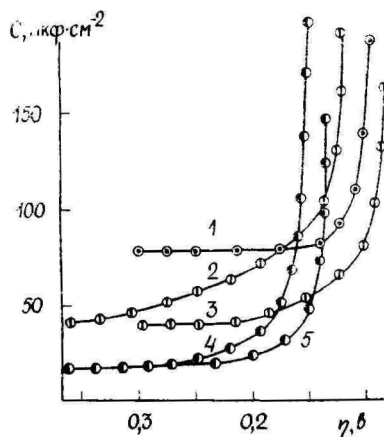


Рис. 3. C, η -кривые никелевых электродов: 1 — электрод типа А; 2, 3 — электрод типа Г; 4, 5 — электрод типа В; 1, 3, 5 — $\eta_n = 0,3$ в; 2, 4 — $\eta_n = 0,4$ в.

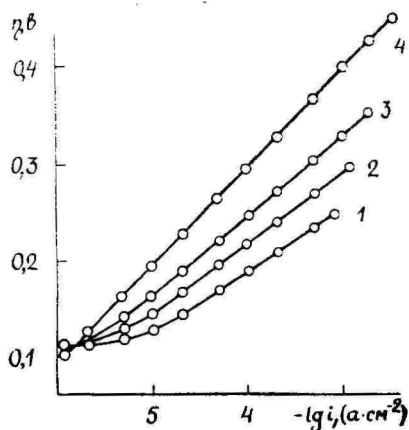


Рис. 4. Поляризационные кривые никелевого электрода типа Г в зависимости от верхнего предела поляризации: 1 — до $\eta = 0,25$ в; 2 — до $\eta = 0,3$ в; 3 — до $\eta = 0,35$ в; 4 — до $\eta = 0,4 - 0,45$ в.

ностного слоя достигается и при прокаливании электрода в атмосфере водорода, когда происходит рекристаллизация металла. Рекристаллизация никеля электроннолучевой плавки происходит сравнительно быстро уже при температурах 350—450 °С [8]. После учета фактора шероховатости поляризационные кривые, измеренные на полированных никелевых электродах и на механически зачищенных электродах, прокаленных в атмосфере водорода, совпадают, что полностью подтверждает вышеизложенное.

Для более детального изучения состояния поверхности никелевых электродов снимались КСП с нескольких начальных перенапряжений $\eta_n = 0,45; 0,40; 0,35; 0,30; 0,25; 0,20$ в. Коэффициенты наклона полулогарифмических КСП b' имели значения, которые в известной степени зависели от способа подготовки поверхности, однако во всех случаях $b' < b$ (см. табл.). Некоторые результаты расчетов емкости никелевых электродов из КСП, измеренных с различных η_n , приведены на рис. 3. Сравнение C, η -зависимостей, рассчитанных из КСП на электродах с поверхностью, подготовленной различным способом, выявляет большое сходство в их форме. Во всех случаях емкость изменяется мало с уменьшением перенапряжения до 0,2—0,15 в. Некоторый рост емкости в случае электродов типа Б и Г, если $\eta_n = 0,4 - 0,45$ в, возможно, обусловлен проявлением электрохимической активности в этой области перенапряжений некоторой части атомарного водорода, адсорбированного на поверхности никелевого электрода. Определенное графическим интегрированием C, η -кривых до $\eta = 0,15$ в (при

учете фактора шероховатости поверхности и емкости двойного слоя) заполнение поверхности электрохимически активным водородом $\theta_{\text{H}} \leq 1\%$.

Более значительный рост емкости наблюдается при $\eta \leq 0,17$ в, причем начало крутого подъема C , η -кривой зависит как от способа подготовки поверхности, так и от величины начального перенапряжения: с увеличением $\eta_{\text{н}}$ рост C начинается при более высоких перенапряжениях. Известный параллелизм наблюдается и в форме η , $\lg t$ -кривых, снятых при разных $\eta_{\text{н}}$: чем выше $\eta_{\text{н}}$, тем раньше начинается отклонение нижней части η , $\lg t$ -кривой от прямой. Примерно при таких же перенапряжениях (на 10—20 мв ниже) обнаруживается также заметное отклонение η , $\lg t$ -кривой от тафелевской зависимости в связи с приближением к стационарному потенциалу саморастворения никеля, который зависит от соотношения скоростей выделения водорода и растворения металла. В свою очередь, это соотношение в известной степени зависит как от способа подготовки поверхности, так и от состава раствора.

Протекание на электроде второго электрохимического процесса (ионизации металла) наряду с выделением водорода само по себе не должно искажать C , η -зависимости, поскольку эта реакция находит отражение и в поляризационной кривой, при помощи которой проводились расчеты КСП. Возможно, что скорости выделения водорода и ионизации никеля в стационарных и нестационарных условиях поляризации в некоторой степени различаются в области потенциалов, близких к стационарному, что может служить причиной появления псевдоемкости в области этих потенциалов.

Весьма интересные явления были обнаружены при изучении закономерностей изменения потенциала электродов, прокаленных в атмосфере водорода (типа Г). Эти опыты проводились по несколько видоизмененной программе. После прокаливания в атмосфере водорода электрод вставлялся в измерительную ячейку и в течение двух часов эта часть ячейки интенсивно продувалась чистым водородом. После этого электрод соединялся с поляризационной цепью и в пространство исследуемого электрода впускался насыщенный водородом раствор. Первые поляризационные кривые снимались в течение первых 10—15 мин после погружения электрода в раствор. Выяснилось, что если поляризацию электрода проводить при небольших плотностях тока, то кривая перенапряжения имеет значительно меньший наклон — 0,07—0,08 в (рис. 4, кривая 1). Если несколько увеличить верхний предел перенапряжений, при которых проводятся поляризационные измерения, то перенапряжение несколько увеличится, хотя и сохранит относительную стабильность, что позволяет измерить поляризационные кривые, идущие несколько выше первоначальной (рис. 4, кривые 2, 3). В некоторой области плотностей

тока перенапряжение сравнительно быстро увеличивается, достигая значений, которые соответствуют поляризационной кривой, измеренной после продолжительной катодной поляризации электрода при высоких плотностях тока (рис. 4, кривая 4). Дальнейшая поляризация электрода как при высоких, так и при низких плотностях тока не приводит к заметному изменению перенапряжения.

Такое изменение перенапряжения в зависимости от условий поляризации связано, по-видимому, с изменением состояния поверхности электрода. Из возможных причин можно выделить две: восстановление поверхностного окисла, который может образоваться при переводе электрода из системы прокаливания в измерительную ячейку, и некоторое наводораживание поверхностного слоя никелевого электрода.

Измерения КСП показали, что емкость электрода в начальном и конечном состояниях практически совпадает, т. е. фазового слоя окисла, который мог бы значительно понизить емкость электрода, не наблюдается. Образование на поверхности сухого никелевого электрода после прокаливания в атмосфере водорода пленки из адсорбированного кислорода, который имеет столь большую стабильность в кислых растворах в области перенапряжений до 0,35 в, кажется весьма маловероятным. Поэтому более вероятным может быть предположение о внедрении атомарного водорода в поверхностный слой никеля, что вызывает понижение энергии адсорбции водорода и повышение перенапряжения катодного выделения водорода.

Некоторые различия в форме поляризационных кривых, измеренных на электрополированных и химически полированных никелевых электродах, могут быть обусловлены несколько разным состоянием поверхности рассматриваемых электродов. Электрохимическая полировка проводилась в серной кислоте при анодных потенциалах, когда происходит интенсивное выделение кислорода. В случае химической полировки происходит саморастворение никеля в агрессивном растворе с водородной депольризацией (выделение водорода протекает весьма энергично). По-видимому, эти различия и обуславливают некоторые расхождения в адсорбционных свойствах никелевых электродов, которые не исчезают полностью даже при длительной катодной поляризации. Например, можно предположить, что во время анодной полировки решетка никелевого электрода абсорбирует некоторые количества кислорода, который изменяет энергетические свойства электрода [10].

В заключение можно сказать, что различия в способах подготовки поверхности никелевых электродов вызывают значительные расхождения в их поляризационных свойствах, которые обусловлены различиями как в факторе шероховатости поверхности, так и в энергетических свойствах поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паст В. Э., Иофа З. А., Ж. физ. химии, **33**, 1230 (1959).
2. Михайлова Э. И., Иофа З. А., Электрохимия, **1**, 137 (1965).
3. Вееман Г., Кабни К., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 193, 65 (1966).
4. Луковцев П., Левина С., Фрумкин А., Ж. физ. химии, **13**, 916 (1939); Леран А., Левина С., Ж. физ. химии, **14**, 211 (1940).
5. Bockris J. O'M., Potter E. C., J. Chem. Phys., **20**, 614 (1952).
6. Rashkov S., Hristova J., Rangarov N., Докл. Болг. АН, **23**, 267 (1970); Печерская А. Г., Стендер В. В., Ж. физ. химии, **24**, 858 (1950).
7. Ковяев Б. Я., Хитров В. А., Защита металлов, **2**, 745 (1966); Piontelli R., Vicelli L. P., La Vecchia A., Atti Accad. Linc., **27**, 312 (1959).
8. Тихоновский А. Л., Авт. сварка, 1964, вып. 8, 54.
9. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Кабанов Б. И., Иофа З. А., Кинетика электродных процессов, М., 1952.
10. Тохвер Л. В., Тамм Ю. К., Паст В. Э., Материалы симпозиума «Двойной слой и адсорбция на твердых электродах», III. Тарту, 1972, стр. 263.

Поступила: 27/II 1973 г.

NIKKELELEKTROODIDE PINNAOLEKU UURIMINE VÄÄVELHAPPE LAHUSES

L. Tamm, J. Tamm, V. Past

Resümee

Uuriti nikkelelektroodi pinnatöötuse mõju vesiniku katoodse eraldumise ülepingele 0,5 N väävelhappe lahuses. Leiti, et pinnatöötus avaldab olulist mõju nii ülepinge väärtusele kui ka elektroodi mahtuvusele. Näidati, et erinevused ülepinges on põhjustatud mitte ainult pinna krobelisuse faktori erinevusest, vaid ka struktuursete defektide erinevast hulgast metalli pindkihis. Ülepinge languse mõõtmistest määrati nikkelelektroodide mahtuvuse sõltuvus ülepingest. Saadud tulemuste põhjal järeldati, et uuritud ülepingete piirkonnas nikkelelektroodi pinnal ei ole märgatavas hulgas elektrokeemiliselt aktiivset vesinikku.

A STUDY OF THE SURFACE STATE OF NICKEL ELECTRODES IN SULPHURIC ACID SOLUTION

L. Tamm, J. Tamm, V. Past

Summary

The influence of the method of preparation of nickel electrodes on the overpotential of cathodic hydrogen evolution in 0,5 *N* sulphuric acid solution has been studied. The essential influence of the method of preparation on the overpotential and capacity has been established. It is shown that the differences in overpotential are caused as by the difference in surface roughness as by the difference in the quantity of the structural defects in the surface layer. On the basis of the overpotential decay measurements the dependence of capacity on overpotential has been determined. The results show that there is not appreciable quantity of electrochemically active hydrogen on the surface of a nickel electrode in the studied range of overpotentials.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОТЫ НА КИНЕТИКУ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕ

Л. Тамм, Ю. Тамм, В. Паст

Кафедра неорганической химии

Изучено влияние концентрации кислоты на перенапряжение водорода на никелевых электродах с поверхностью, подготовленной разными способами. Обнаружено, что влияние состава раствора на перенапряжение зависит от способа подготовки поверхности и от природы кислоты. При десятикратном разбавлении серной кислоты перенапряжение увеличивается наиболее значительно (до 50—55 мВ) на электродах с механически обработанной поверхностью, несколько меньше (до 20—30 мВ) — на химически полированных электродах и практически не изменяется в случае электродов, прокаленных после механической обработки в атмосфере водорода.

В предыдущих работах [1, 2] показано, что способ подготовки поверхности никелевых электродов имеет существенное влияние на перенапряжение водорода η в растворе серной кислоты. Целью настоящей работы было изучение влияния концентрации кислоты на перенапряжение водорода на электродах с поверхностью, подготовленной различными способами.

По литературным данным [3—5] при десятикратном разбавлении раствора кислоты наиболее значительное повышение η (30—50 мВ) наблюдается в области концентраций 0,01—1,0 N на электродах, прокаленных в атмосфере водорода. В статье [6] выдвинуто предположение, что основную роль в зависимости η от концентрации кислоты, обнаруженной в работах [3, 4], играет разное состояние поверхности в этих растворах. В работе [7] измерения проводились на гальванически осажденном никеле и зависимости η от концентрации раствора HCl не было обнаружено. Поэтому большой интерес представляет изучение влияния состава раствора на перенапряжение водорода на электродах с различным состоянием поверхности.

Измерения проводились в 1,0—0,005 *N* растворах H_2SO_4 и 0,5—0,02 *N* растворах $HClO_4$. Исходные кислоты квалификации соответственно «ос. ч.» и «х. ч.» были дважды перегнаны. Катодная очистка исследуемых растворов проводилась в отдельной части стеклянной ячейки на сменяемых серебряных и никелевых электродах в течение 30—45 часов. Исследуемые электроды из никеля электроннолучевой плавки проходили перед каждым опытом один из следующих способов обработки: а) зачистка кварцевым порошком; б) химическое полирование; в) после механической зачистки прокаливание в атмосфере водорода. Методика подготовки исследуемых электродов описана более подробно в [2].

Изучение влияния концентрации кислоты на перенапряжение водорода проводилось как на отдельных электродах, так и на одном электроде в растворах с разной концентрацией. В последнем случае замена растворов проводилась при непрерывной поляризации исследуемого электрода током постоянной величины. Раствор, вводимый в измерительную часть ячейки, был предварительно насыщен чистым водородом и попадание кислорода в пространство исследуемого электрода во время замены растворов было практически исключено, что позволяло проводить измерения перенапряжения непосредственно после замены раствора. Во всех опытах снимались кривые спада перенапряжения (КСП) после отключения внешней поляризации, из которых рассчитывалась емкость никелевых электродов [2].

Сравнение поляризационных кривых, измеренных на никелевых электродах с механически зачищенной поверхностью в растворах серной кислоты разных концентраций, показало, что при десятикратном разбавлении кислоты перенапряжение увеличивается на 50—55 *мв* в области концентраций 1,0—0,05 *N* и на 20—30 *мв* в области 0,05—0,005 *N*. Такие же результаты были получены в опытах со сменяемыми растворами на одном и том же электроде. Емкость никелевых электродов, рассчитанная из КСП, не зависела от концентрации серной кислоты и имела значение 80—90 *мкф/см²* (рис. 1). Независимость емкости от концентрации кислоты показывает, что в растворах серной кислоты заметной зависимости состояния поверхности никелевого электрода от состава раствора не наблюдается. Результаты изучения влияния концентрации серной кислоты на перенапряжение водорода на никелевых электродах с механически зачищенной поверхностью изложены более подробно в [8].

Десятикратное разбавление хлорной кислоты повышает η на 20—30 *мв*, что несколько меньше, чем в серной кислоте. Емкость механически зачищенных никелевых электродов в растворах хлорной кислоты была в 1,5—2 раза больше, чем в серной кислоте. При этом с уменьшением концентрации $HClO_4$ емкость электрода уменьшалась (рис. 1).

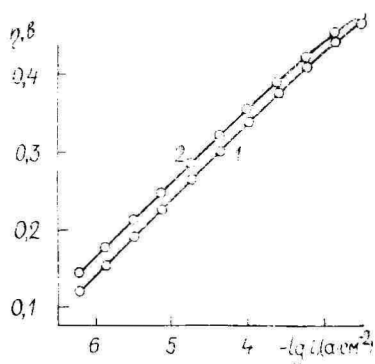
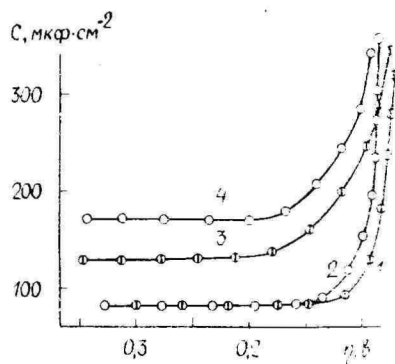


Рис. 1. Зависимость емкости никелевого электрода с механически зачищенной поверхностью от перенапряжения в растворах: 1 — 0,05 N H_2SO_4 ; 2 — 0,5 N H_2SO_4 ; 3 — 0,03 N $HClO_4$; 4 — 0,3 N $HClO_4$.

Рис. 2. Поляризационные кривые химически полированного никелевого электрода в растворах: 1 — 0,5 N H_2SO_4 ; 2 — 0,05 N H_2SO_4 .

Влияние концентрации серной кислоты на перенапряжение водорода выражено на химически полированных никелевых электродах несколько слабее, чем в случае электродов с механически зачищенной поверхностью. При десятикратном разбавлении кислоты η увеличивается на 10—30 мв, причем повышение η имеет большее значение в области сравнительно низких и умеренных плотностей тока и меньшее в области более высоких плотностей тока (рис. 2). Емкость полированных электродов практически не зависит от концентрации серной кислоты.

Наименьшее влияние кислотности электролита на перенапряжение водорода было обнаружено на электродах, прокаленных после механической зачистки в атмосфере водорода при температуре 450—500 °С. Десятикратное разбавление растворов как серной, так и хлорной кислот увеличивает η не более чем на 10 мв. Емкость электродов в растворах $HClO_4$ имеет на 5—10 мкф/см² более высокое значение, чем в растворах H_2SO_4 .

Рассмотрим полученные экспериментальные результаты с позиции теории замедленного разряда. Согласно этой теории кинетика катодного выделения водорода в кислых растворах при достаточно высоких поляризациях описывается уравнением

$$\eta = \frac{RT}{\alpha i^2} \ln i - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln c_{H_3O^+} + \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1 - \frac{G_A}{F} + const. \quad (1)$$

где G_A — энергия адсорбции водорода, $c_{H_3O^+}$ — концентрация ионов водорода, α — коэффициент переноса.

В случае никелевого электрода по литературным данным [3, 4, 9] потенциал нулевого заряда (п.н.з.) лежит в изучаемой области перенапряжений. Поэтому ввиду существенной зависимости ψ_1 -потенциала от общего скачка потенциала на границе металл/электролит вблизи п.н.з. [10] полулогарифмическая поляризационная кривая должна иметь весьма сложную форму, особенно в более разбавленных растворах, в которых ψ_1 -потенциал имеет более высокие абсолютные значения. Однако экспериментально существенной зависимости формы поляризационной кривой от концентрации раствора обнаружено не было. В настоящей работе были проведены специальные опыты по изучению влияния общей концентрации электролита при постоянном значении рН на η и форму $\eta, \lg i$ -кривой на никелевых электродах с механически зачищенной поверхностью. Изменение концентрации в десять раз путем добавления K_2SO_4 не оказывало заметного влияния ни на величину перенапряжения водорода, ни на форму поляризационной кривой. Из этого следует, что в данной области концентраций ψ_1 -потенциал существенно не зависит от концентрации раствора. Весьма вероятно, что строение двойного электрического слоя на никеле в некоторой степени отличается от строения двойного слоя на металлах с высоким перенапряжением. Согласно адсорбционным измерениям, выполненным радиоактивными индикаторами [11], на никеле наблюдается значительная адсорбция ионов серной кислоты и катионов щелочных металлов, которые на металлах с высоким перенапряжением практически не адсорбируются. Поэтому можно предположить, что на никелевом электроде ψ_1 -потенциал определяется в основном не диффузностью двойного слоя, а адсорбцией ионов, что может существенно изменить картину влияния концентрации раствора на перенапряжение водорода.

Зависимость η от концентрации раствора серной кислоты на механически зачищенных никелевых электродах определяется, по-видимому, в основном вторым слагаемым в уравнении (1) при малой зависимости ψ_1 -потенциала от концентрации раствора [8]. В растворах хлорной кислоты наблюдаются явления, которые можно связать с специфической адсорбцией ионов ClO_4^- . Однако более вероятным является предположение, что на никеле происходит восстановление некоторой части адсорбированных перхлорат-ионов до хлорид-ионов, которые, адсорбируясь более прочно, чем перхлорат-ионы, и обуславливают повышение емкости никелевого электрода и зависимость ее от концентрации раствора $HClO_4$.

В случае химически полированных и, особенно, прокаленных в водороде никелевых электродов необходимо учесть влияние водорода, абсорбированного в поверхностном слое металла [2]. Можно предположить, что количество абсорбированного водорода в некоторой степени увеличивается с ростом концентрации

кислоты. Поскольку увеличение количества абсорбированного водорода вызывает уменьшение энергии адсорбции атомарного водорода на поверхности электрода, то при изменении концентрации кислоты два члена в уравнении (1) $\frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln c_{H_2O}$ и $\frac{G_A}{F}$ изменяются в противоположном направлении, что может частично или полностью погасить влияние концентрации кислоты на перенапряжение водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Толвер Л. В., Тамм Ю. К., Паст В. Э., Материалы симпозиума «Двойной слой и адсорбция на твердых электродах», III, Тарту, 1972, стр. 253.
2. Тамм Л., Тамм Ю., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 332, 3 (1974).
3. Луковцев П., Левина С., Фрумкин А., Ж. физ. химии, 13, 916 (1939).
4. Лигран А., Левина С., Ж. физ. химии, 14, 211 (1940).
5. Bockris J. O'M., Potter E. S., J. Chem. Phys., 20, 614 (1952).
6. Антропов Л. И., Ж. физ. химии, 28, 1336 (1954).
7. Ammar I. A., Awad S. A., J. Phys. Chem., 60, 837 (1956).
8. Тамм Л. В., Тамм Ю. К., Паст В. Э., Электрохимия 10, 83 (1974).
9. Хейфец В. Л., Красиков Б. С., Ж. физ. химии, 31, 1992 (1957); Докл. АН СССР, 109, 586 (1956).
10. Фрумкин А. Н., Багоцкий Б. С., Кабанов Б. Н., Иофа З. А., Кинетика электродных процессов, М., 1952.
11. Балашова Н. А., Горохова Н. Т., Дилин С. А., Бекетаева Л. А., Материалы симпозиума «Двойной слой и адсорбция на твердых электродах», III, Тарту, 1972, стр. 40.

Поступила: 27/II 1973 г.

HAPPE KONTSENTRATSIOONI MÖJU UURIMINE VESINIKU KATOODESE ERAALDUMISE KINEETIKALE NIKLIL

L. Tamm, J. Tamm, V. Past

Resümee

Uuriti happe kontsentratsiooni mõju vesiniku ülepingele erineva pinnatöötusega nikkelelektroodidel. Leiti, et lahuse koostise mõju ülepingele sõltub elektroodi pinnatöötusest ja happe iseloomust. Väävelhape lahuse kümnekordsel lahjendamisel ülepinge kasvab kõige enam (50—55 mV) mehhaanilise pinnatöötusega elektroodidel, mõnevõrra vähem (20—30 mV) keemiliselt poleeritud elektroodidel ja praktiliselt üldse ei muutu elektroodide korral, mida pärast mehhaanilist töötlemist kuumutati vesiniku atmosfääris.

A STUDY OF THE INFLUENCE OF ACID CONCENTRATION ON THE KINETICS OF CATHODIC HYDROGEN EVOLUTION ON NICKEL

L. Tamm, J. Tamm, V. Past

Summary

The influence of acid concentration on the overpotential on differently prepared nickel electrodes was studied. It was established that the influence of the solution composition depended on the method of electrode preparation and on the nature of acid. Tenfold dilution of the sulphuric acid solution increases the overpotential more essentially (50—55 *mV*) on mechanically treated electrodes, somewhat less (20—30 *mV*) on chemically polished electrodes and practically does not influence on the overpotential of mechanically treated electrodes heated in hydrogen atmosphere.

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

Т. Сильк, Ю. Тамм, В. Паст

Кафедра неорганической химии

Измерено перенапряжение катодного выделения водорода в потоке электролита на электрополированном никелевом электроде в 0,3—1,0 *N* растворах КОН до плотности тока 100 *a/cm*². Обнаружено, что наблюдаемое отклонение полупологарифмической поляризационной кривой от прямой в условиях сильного выделения водорода обусловлено омическим падением перенапряжения в слое раствора между поверхностью электрода и кончиком капилляра Луггина. После учета всех составляющих омической поляризации полупологарифмическая поляризационная кривая описывается прямой во всей изученной области плотностей тока.

Изучение закономерностей катодного выделения водорода при высоких плотностях тока представляет большой интерес для выяснения механизма электродной реакции. В электрохимической литературе имеется ряд данных о несоответствии зависимости перенапряжения водорода η на никеле, измеренной в области высоких плотностей тока i , от $\lg i$ уравнению Тафеля как в кислых [1], так и в щелочных растворах [2—4]. В случае никеля отклонение η , $\lg i$ -кривой связывается с механизмом замедленного удаления атомов водорода с поверхности электрода путем рекомбинации.

В нашей предыдущей работе [5] перенапряжение водорода было измерено на механически зачищенных никелевых электродах в 0,5 *N* растворе LiOH. После учета омического падения потенциала между исследуемым электродом и кончиком капилляра Луггина прямолинейная зависимость η от $\lg i$ сохранялась до максимальной измеренной плотности тока 8 *a/cm*². Получение надежных данных о перенапряжении при более высоких i служило предметом настоящего исследования.

В работе излагаются результаты поляризационных измерений в 0,3—1,0 *N* растворах КОН, приготовленных из щелочи марки «ос. ч.» и дополнительно катодно очищенных в течение 20 часов. Исследуемые электроды из никеля электроннолучевой плавки полировались перед каждым опытом электрохимически [6]. Электрод был запрессован в держатель из фторопласта так, что рабочая поверхность имела величину 0,01 см². Измерительная ячейка из стекла и фторопласта [5] позволяла проводить поляризационные измерения в потоке электролита, скорость которого можно было варьировать от 0 до 5 м/сек. Поляризация электрода осуществлялась при помощи стабилизированного источника питания УИП-1, перенапряжение регистрировалось осциллографом С1-19Б или самопишущим потенциометром EZ-4. С целью определения величины падения напряжения между поверхностью исследуемого электрода и кончиком капилляра Лuggина измерялись осциллографические кривые изменения потенциала после включения или выключения поляризующего тока.

Подготовленный электрод погружался в раствор под катодным напряжением и перед поляризационными измерениями поляризовался током 0,1 а/см² до установления стационарного значения перенапряжения (15—20 мин). Поляризационные измерения без перемешивания раствора можно было проводить только до плотности тока $i \approx 10$ а/см². При более высоких плотностях возникает коммутация тока [7]. Сначала наблюдается слабое искрение у поверхности электрода, при этом ток уменьшается примерно на два порядка и заметное выделение газа прекращается. При дальнейшем увеличении напряжения в поляризационной цепи возникает яркий искровой разряд между поверхностью исследуемого электрода и раствором, который сопровождается бурным газовыделением. Искровой разряд исчезает в интенсивно движущемся потоке электролита, что указывает на существенную роль газовой пленки в возникновении искрения. Искрение изменяет состояние поверхности электрода, и она становится шероховатой. Результаты, приведенные в настоящей работе, были получены на электродах, не подвергавшихся действию искрового разряда. В потоке электролита измерения можно было проводить до $i = 100$ а/см² (верхний предел силы тока на выходе источника питания).

На рис. 1 приведена типичная полулогарифмическая поляризационная кривая, измеренная в 0,5 *N* КОН. Сильное перемешивание раствора существенным образом понижает η при высоких поляризациях, но все же сохраняется значительное отклонение η , $\lg i$ -кривой от прямой. Если поправку на омическое падение перенапряжения $\Delta\eta$ между электродом и кончиком капилляра Лuggина внести на основе начальных участков кривых включения тока, то η , $\lg i$ -зависимость сохраняет прямолиней-

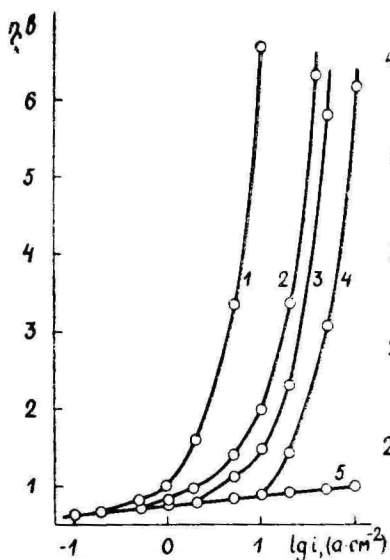


Рис. 1. η , $\lg i$ -кривые на никелевом электроде в 0,5 N KOH: 1 — скорость потока раствора $v=0$ м/сек, без учета омического падения потенциала; 2 — $v=5$ м/сек, без учета омического падения потенциала; 3 — $v=5$ м/сек, омическое падение потенциала определено по кривым включения тока; 4 — $v=5$ м/сек, омическое падение потенциала определено по кривым выключения тока; 5 — то же с учетом дополнительной омической поляризации при $i > 10$ а/см².

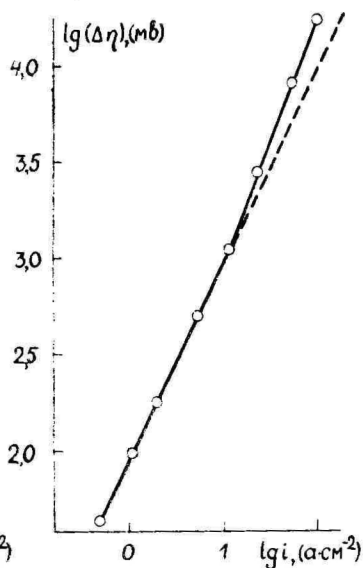


Рис. 2. Зависимость логарифма омического падения потенциала от логарифма силы тока.

ность до $i \approx 2$ а/см² (кривая 3 на рис. 1). Если же $\Delta\eta$ определять из кривых выключения тока, то прямолинейную область η , $\lg i$ -кривой удастся продлить в сторону больших плотностей тока почти на один порядок. Необходимо отметить, что ввиду технических трудностей прямое определение поправки на омическое падение перенапряжения из начальных участков кривых выключения было проведено лишь до плотностей тока 5—10 а/см² в зависимости от условий опыта. Поправки $\Delta\eta$ при более высоких i были получены путем экстраполяции. Кривая 4 на рис. 1 показывает, что η , $\lg i$ -зависимость отклоняется от прямолинейной при $i > 10$ —20 а/см² даже после введения поправки на омическое падение перенапряжения, найденной по $\Delta\eta$, i -прямой. При графическом изображении разности в величинах η на кривых 4 и 5 (рис. 1) в зависимости от плотности тока получается прямая линия, имеющая более высокий наклон по сравнению с прямой

$\Delta\eta$, i , измеренной в области более низких плотностей тока (рис. 2).

Рассмотрим поподробнее явления, которые наблюдаются при выделении водорода на никеле в случае плотностей тока, превышающих 10 а/см^2 . Регистрация η с помощью осциллографа или самопишущего потенциометра обнаружила значительные быстрые колебания η во времени при постоянной i . С увеличением скорости потока раствора увеличивается и величина i , при которой еще не наблюдается нерегулярных колебаний η , при скорости потока 5 м/сек колебания начинаются лишь при $i > 10 \text{ а/см}^2$. По-видимому, примененные в настоящей работе скорости потока электролита недостаточны для полного уноса образующегося водорода в виде маленьких пузырьков. При больших скоростях выделения водорода на значительной части поверхности электрода может образоваться тонкая газовая прослойка, создающая дополнительное сопротивление между электродом и кончиком капилляра Луггина. Поскольку омическое падение потенциала вблизи поверхности электрода при максимальной скорости потока электролита в первом приближении линейно растет с током в области i от 20 до 100 а/см^2 (рис. 2), то можно предположить, что в рассматриваемых условиях устанавливается стационарный гидродинамический режим и среднее сопротивление приэлектродного слоя раствора практически не изменяется.

На увеличение омического сопротивления раствора вблизи поверхности электрода в условиях бурного газовыделения указывает также различие в величинах поправок на омическое падение перенапряжения, определенных из кривых включения и выключения поляризирующего тока (см. рис. 1), а также зависимость последней поправки от скорости потока электролита. При определении поправки из кривых выключения тока учитываются как увеличение количества пузырьков, что влияет на величину сопротивления раствора, так и появление газовой пленки в слое электролита, отделяющей кончик капилляра Луггина от поверхности электрода [7, 8]. Определение омической составляющей перенапряжения из начальных участков кривых выключения тока связано с известными трудностями в связи с очень быстрым спадом омического компонента перенапряжения и большой начальной скоростью разряда емкости двойного слоя при выключении высоких плотностей тока [9]. Сопоставление экспериментальных и вычисленных по основной формуле спада перенапряжения величин $\Delta\eta$ показывает, что погрешность определения омической составляющей перенапряжения по начальным участкам кривых спада потенциала не превышает 10% при $i = 10 \text{ а/см}^2$, что вполне допустимо в случае проведения измерений η при очень высоких плотностях тока.

Из вышеуказанного следует, что примененная в настоящей работе методика позволяет учитывать изменение сопротивления электролита вблизи поверхности электрода и получить поляризационную кривую выделения водорода до плотности тока 100 а/см^2 . На основе экспериментальных данных можно заключить, что катодное выделение водорода на никелевых электродах подчиняется уравнению Тафеля до плотностей тока 100 а/см^2 , появления предельного тока не наблюдается.

Рассмотрим также литературные источники, в которых обнаружено отклонение η , $\lg i$ -кривой от тафелевской зависимости. В работе Бокриса и Аззама [1] поправка на омическое падение перенапряжения определялась при помощи нескольких капилляров Луггина. Этот метод рассмотрен в ряде работ, в которых показано, что в случае проволочного электрода линейная экстраполяция падения перенапряжения не допустима [7] и отклонение η , $\lg i$ -кривой от прямой обусловлено неточностью в определенном сопротивлении раствора [10, 11].

В работе Матсуды и Охмори [2] поляризационные измерения проводились на напыленных на стеклянную подложку никелевых электродах, и отклонение от тафелевской зависимости наблюдалось уже при плотностях тока около $0,01 \text{ а/см}^2$. В работах [12] показано, что пленочные электроды имеют значительное сопротивление, и, по-видимому, обнаруженное в работе [2] отклонение обусловлено омическим падением напряжения в самом электроде.

В сообщениях Киты и сотрудников [3, 4] применялся оплавленный в атмосфере водорода каплевидный никелевый электрод и поляризационная кривая строилась из кривых включения тока разной величины. Полученная таким образом η , $\lg i$ -кривая начинает отклоняться от прямой при $i \approx 5 \text{ а/см}^2$, и при $i = 100 \text{ а/см}^2$ наблюдается предельный ток. Отмеченная в этих работах величина предельного тока хорошо согласуется с последним вариантом теоретического расчета величины предельного тока рекомбинации атомарного водорода на никеле [13]. В более ранних теоретических работах обнаружены значительно меньшие значения: 10^{-4} а/см^2 [14] и $0,2 \text{ а/см}^2$ [15]. Если оценить количество водорода, выделяющегося на никелевом электроде за время катодного импульса (длительность $10^{-4} - 4 \cdot 10^{-3} \text{ сек}$ при $i = 10 - 80 \text{ а/см}^2$), то оказывается, что этого вполне достаточно для создания сплошной тонкой водородной пленки (толщина около $0,02 - 0,1 \text{ мм}$) даже на всей поверхности электрода. Поскольку в рассматриваемой работе раствор не перемешивался, то такое газовое покрытие не унашивается с поверхности электрода за время импульса и может создать дополнительный скачок потенциала. Если на основе данных, имеющихся в работах [3, 4], построить график величины отклонения экспериментальной кривой от тафелевской в зависимости от плотности тока, то

получается прямая, из наклона которой можно определить сопротивление (1—3 ома), могущее быть обусловлено появлением газовой пленки на поверхности электрода в области высоких плотностей тока.

Таким образом, имеющиеся в литературе сведения об отклонении η , $\lg i$ -кривых от прямой при высоких плотностях тока, которые связываются с появлением предельного тока рекомбинации атомарного водорода на поверхности никеля, по всей вероятности, обусловлены неточностями в определении омической составляющей перенапряжения. Точное определение истинного значения η связано с очень большими трудностями технического характера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bockris J. O'M., Azzam A. M., Trans. Faraday Soc., **48**, 145 (1952).
2. Matsuda A., Ohmori T., J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., **10**, 203 (1962).
3. Kita H., Yamazaki T., J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., **11**, 10 (1963).
4. Kita H., Nomura O., J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., **12**, 107 (1964).
5. Сильк Т., Тамм Ю., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 255, 9 (1970).
6. Паст В., Тамм Ю., Туингел С., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 37 (1968).
7. Knorr C. A., Z. Elektrochem., **59**, 647 (1955).
8. Ротинян А. Л., Алойц В. М., Ж. прикл. химии, **30**, 178 (1957).
9. Frumkin A., Acta physicochimica U.R.S.S., **18**, 23 (1943).
10. Breiter M., Clamroth R., Z. Elektrochem., **58**, 493 (1954).
11. Knorr C. A., Z. Elektrochem., **57**, 599 (1953).
12. Radovici O., Macovschi M., Rev. Roumaine Chim., **14**, 159 (1969); **15**, 167 (1970); **16**, 1819 (1971).
13. Horiuti J., J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., **4**, 55 (1955).
14. Okamoto G., Horiuti J., Hirota K., Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., **29**, 213 (1936).
15. Horiuti J., Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., **37**, 274 (1940).

Поступила: 06/V 1973 г.

VESINIKU ÜLEPINGE MÕOTMISTEST NIKLIL LEELISELISTES LAHUSTES SUURTEL VOOLUTIHEDUSTEL. II

T. Silk, J. Tamm, V. Past

Resümee

Mõõdeti vesiniku ülepinget elektropoleeritud nikkelelektroodil voolavas lahuses kuni voolutihedusteni 100 A/cm^2 . Kõrvalekalded Tafeli sirgest suuremate voolutiheduste alas on põhjustatud

oomilisest pingelangusest Luggini kapillaari otsa ja elektroodi vahelises lahuse kihis. Pärast kõigi oomilise polarisatsiooni komponentide arvesse võtmist saame η , lgi sõltuvuseks sirge kogu uuritud voolutiheduste vahemikus.

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

T. Silk, J. Tamm, V. Past

Summary

The hydrogen overvoltage on electropolished nickel has been measured up to current densities $100 A/cm^2$ in flowing solutions. The deviation of the polarisation curves from the Tafel line is caused by ohmic polarisation in the layer of solution between the tip of the Luggin capillary and the electrode surface. After introducing the correction on all the components of ohmic polarisation the Tafel equation is applicable over all the studied current densities range.

О МЕДЛЕННОМ УСТАНОВЛЕНИИ СТАЦИОНАРНОГО СОСТОЯНИЯ НА КАТОДНО ПОЛЯРИЗОВАННЫХ НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Т. Сильк, Ю. Тамм, В. Паст

Кафедра неорганической химии

Изучено изменение кинетики катодных процессов во времени на электрополированных никелевых электродах в щелочной среде. Обнаружено влияние длительности предварительной очистки и состава раствора на характер изменения скорости реакции при постоянном потенциале. Высказано предположение, что понижение тока в процессе установления стационарного состояния обусловлено действием ряда факторов, относительный вклад которых изменяется во времени и зависит от состава и чистоты раствора. Найдено, что максимальная очистка щелочного раствора достигается при определенной длительности предварительной очистки, зависящей от концентрации раствора.

Из многочисленных литературных данных известно, что при поляризации электрода током постоянной силы потенциал во многих случаях изменяется во времени. Это касается особенно металлов со средним и низким значением перенапряжения [1—5]. Установлено, что достижение стационарного значения перенапряжения требует длительного времени и зависит от целого ряда факторов: от величины исходного потенциала, состава и чистоты раствора и т. п.

В объяснении наблюдаемого эффекта единого взгляда не существует, выдвинут ряд предположений. Одним из первых было предположение о медленном насыщении электрода атомами выделявшегося водорода [6—9]. Согласно этой гипотезе повышение перенапряжения должно быть большим в случае растворов кислот, так как по некоторым данным сорбция (растворение) водорода из них заметно превышает сорбцию из щелочных растворов [10—14].

В ряде работ [5, 15, 16] указано на роль примесей, которые могут идти в раствор из стекла ячейки под действием щелочи. Согласно этому, повышение перенапряжения должно быть больше в более концентрированных растворах щелочей. Внимание обращено также на возможное уменьшение активности поверхности электродов во времени [4].

Некоторые авторы указывают на возможное восстановление присутствующих на электроде оксидных пленок при высоких отрицательных потенциалах, что также должно влиять на величину перенапряжения [1, 3, 4].

Целью настоящей работы является изучение понижения скорости реакции выделения водорода во время поляризации никелевых электродов, соответствующего повышению перенапряжения, как в чистых щелочах, так и в щелочных растворах, содержащих хлориды щелочных металлов.

Экспериментальная часть и обсуждение

Исследуемые электроды изготовлялись из никеля высокой чистоты электронно-лучевой плавки. Перед каждым опытом электроды зачищались тонким кварцевым порошком, кипятились в растворе КОН и подвергались электрополированию в 70%-ном растворе H_2SO_4 при потенциалах выделения кислорода в течение 5 минут. В результате такой обработки с поверхности электрода удаляли слой толщиной 4—5 мкм. После полирования электрод ополаскивался свежей тридистиллированной водой и вносился в исследуемый раствор под катодным потенциалом. Рабочая поверхность электродов составляла 0,4—0,7 см².

Исследования проводились в растворах КОН, LiOH (концентрацию растворов варьировали от 0,05 до 1,6 *N*), а также в различных смесях КОН + KCl, LiOH + LiCl и в 0,1 *N* КОН + 0,9 MCl, где M = Li, Na, K, Cs. Все использованные растворы готовились из реактивов квалификации «ос. ч.» и свежей тридистиллированной воды. Перед измерениями растворы подвергались дополнительной электрохимической очистке в течение 20—70 часов на сменяемом серебряном катоде при плотности тока 5—7 *мА/см²*. Основная часть измерений проведена после предварительной очистки раствора в течение 20—25 часов.

Изучалось изменение поляризующего тока во времени при постоянном перенапряжении в зависимости от состава раствора, длительности его предварительной очистки и величины перенапряжения η (в большинстве случаев $\eta = 0,35$ в).

Во всех случаях наблюдалось уменьшение поляризующего тока *i* во времени, но в зависимости от условий опыта это изменение можно было передать или плавной кривой, или кривой с затухающими колебаниями тока (рис.). Плавное уменьшение *i*

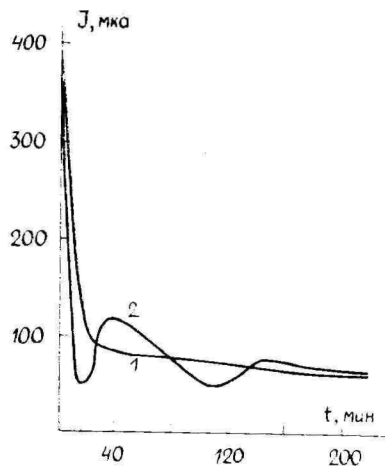


Рис. Изменение силы тока во времени при поляризации никелевого электрода во времени: 1 — 0,1 *N* КОН, $\eta=0,35$ в, длительность катодной очистки 22 часа; 2 — 1,0 *N* КОН, $\eta=0,35$ в, длительность катодной очистки 30 часов.

во времени наблюдалось в растворах 0,05—0,1 *N* КОН и 0,05—0,5 *N* LiОН, а также в смесях x *N* КОН + (0,5— x) *N* КСl ($x=0,1, 0,05, 0,02$) и 0,1 *N* КОН + 0,9 *N* МСl ($M=Li, Na, K, Cs$). В более концентрированных растворах щелочей (0,5 и 1,0 *N* КОН и 1,6 *N* LiОН) полученная зависимость соответствовала кривой 2 на рисунке. Такая же картина отмечалась в 0,5 *N* LiОН при увеличении длительности катодной очистки раствора до 70 часов, хотя амплитуда колебаний тока была в этом случае несколько меньше. В 0,5 *N* КОН наибольшие колебания наблюдались в неочищенном растворе, после 30-часовой очистки амплитуду колебаний удавалось уменьшить, но при дальнейшем увеличении длительности очистки амплитуда вновь возрастала.

Стабильное значение тока (относительное изменение i меньше 1 % в течение 10 минут) устанавливалось обычно через 2,5—3 часа, причем установление стационарного значения тока происходило быстрее в случае более разбавленных растворов. Повышение исходного перенапряжения, при котором произведено измерение тока, на форму кривой не влияло, но ускоряло процесс достижения стационарного состояния. В растворе 0,1 *N* КОН время установления стационарного тока при $\eta=0,25$ в составляло 150 минут, а при $\eta=0,4$ в — 90 минут.

Интересные данные получены при сравнении в различных растворах начальных токов i_n (измеренных спустя 30 секунд после погружения электрода в раствор) и стационарных токов поляризации i_{cm} . В случае чистых растворов КОН и LiОН обнаружено, что соотношение токов i_n/i_{cm} уменьшается с уменьшением концентрации раствора (от величины 35—40 для 1,0 *N* КОН и 1,6 *N* LiОН до значений $i_n/i_{cm}=5-7$ в 0,05 *N* КОН и 1—1,5 в 0,05 *N* LiОН). Начиная от концентрации раствора 0,5 *N* значе-

ния i_n/i_{cm} в LiOH примерно в три раза меньше, чем в KOH. Добавление KCl практически не влияло на величину соотношения токов: в 0,05 N KOH + 0,45 N KCl $i_n/i_{cm} \approx 5$. При добавлении LiCl в 0,1 N LiOH обнаружено увеличение величины i_n/i_{cm} от 3—4 в чистой щелочи до 6 в случае добавки 0,28 N LiCl. Сопоставление данных, полученных для KOH, LiOH и систем KOH + KCl, LiOH + LiCl, позволяет нам заключить, что в случае KOH соотношение токов является некоторой функцией от pH раствора, а в случае LiOH эта величина зависит, кроме pH раствора, в некоторой степени также от концентрации ионов лития в растворе. Для систем 0,1 N KOH + 0,9 N MCl (M=Li, Na, K, Cs) полученные значения i_n/i_{cm} близки друг к другу и колеблются в пределах 6—8.

Из величин соотношения токов i_n/i_{cm} можно вычислять эквивалентное изменению тока повышение перенапряжения по формуле $\Delta\eta = b \cdot \lg i_n/i_{cm}$, где b — наклон поляризационной кривой ($\eta - \lg i$) в данной области перенапряжений. Рассчитанные таким образом величины $\Delta\eta$ достигали 150 мВ в случае 1,0 N KOH.

Изменение тока при постоянной величине скачка потенциала на границе раздела электрод-раствор может быть обусловлено или изменением кинетики выделения водорода, или же изменением вклада добавочных процессов в переносе электричества через границу раздела фаз. В течение некоторого времени после погружения электрода в раствор электролита на его поверхности могут протекать, кроме реакции разряда протона из молекул воды, и некоторые другие катодные процессы, как электрохимическое восстановление окисной пленки, возникшей на поверхности никеля в ходе электрохимической полировки электрода, восстановление малых количеств кислорода, попавших в раствор при перенесении электрода через воздух в измерительную ячейку и т. д. Роль указанных добавочных процессов в переносе заряда между электродом и раствором по истечении времени быстро уменьшается. Если предположить, что перенапряжение выделения водорода на окисленном никеле более низкое, чем на чистой поверхности металла [1], то восстановление поверхностных окислов должно вызывать понижение скорости основного электродного процесса. Это, по-видимому, и обуславливает резкий спад тока в начальный период поляризации электрода. На участие процессов электрохимического восстановления поверхностных окислов и кислорода в установлении стационарного состояния электрода указывает и то обстоятельство, что, хотя начальные величины тока i_n весьма различны и относительно плохо воспроизводимы, поляризационные кривые, снятые после установления стабильного тока i_{cm} , совпадают в пределах погрешности эксперимента. По этой причине в поляризационных измерениях, а также при изучении временной зависимости пере-

напряжения при постоянной i начальный период поляризации электрода оставался ранее не рассмотренным [5]. Экспериментально показано, что при погружении электрохимически полированного электрода в раствор кислоты также наблюдается быстрое понижение тока поляризации при постоянном потенциале.

Дальнейшее понижение скорости выделения водорода может быть вызвано некоторым наводораживанием поверхностного слоя электрода. При проведении эксперимента в щелочных растворах следует учитывать и возможность химического воздействия раствора на материал ячейки, в результате чего раствор электролита постепенно загрязняется продуктами выщелачивания из стекла [5, 15, 16]. Неорганические примеси — продукты выщелачивания — могут даже при небольшой концентрации выделяться на отдельных активных центрах поверхности никеля, вызывая тем самым изменения в кинетике выделения водорода, и тоже способствовать наводораживанию. Скорость попадания указанных примесей на электрод мала, и поэтому они могут вызывать сравнительно медленное изменение тока на втором участке i , t -кривых на рисунке. Примеси электроотрицательных металлов, осажденные на определенных участках электрода, могут снова перейти в раствор или же диффундировать вглубь металлической фазы. Таким образом, при большей концентрации примесей в принципе могут возникать колебания тока на электроде, что и наблюдалось в опыте. Детальный механизм этого явления остается пока не ясным.

В заключение можно сказать, что при проведении измерений в щелочной среде, особенно в случае не очень разбавленных растворов, следует учитывать возможность выщелачивания примесей и избегать длительного соприкосновения раствора со стеклом перед началом измерений. В случае 0,5 *N* растворов щелочей длительность предварительной очистки не должна превышать 25—30 часов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Луковцев П. Д., Левина С. Д., Фрумкин А. Н., ЖФХ, 13, 916 (1939).
2. Пьянкова А. П., Батраков В. В., Иофа З. А., Электрохимия, 2, 1000 (1966).
3. Leach J. S. Ll., Saunders S. R. J., J. Electrochem. Soc., 113, 681 (1966).
4. Pentland N., Bockris J. O'M., Sheidon E., J. Electrochem. Soc., 104, 182 (1957).
5. Паст В., Тоомсоо Т., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 95, 98 (1960).
6. Tafel J., Z. phys. Chem., 50, 641 (1905).
7. Bockris J. O'M., Potter E. C., J. Chem. Phys., 20, 614 (1952).
8. Bockris J. O'M., Azzam A. M., Trans. Faraday Soc., 48, 145 (1952).
9. Bockris J. O'M., Trans. Faraday Soc., 43, 417 (1947).
10. Flanagan T. B., Lewis F. A., Trans. Faraday Soc., 55, 1400 (1959).
11. Angerstein-Kozłowska H., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim., 8, 49 (1960).

12. Galland J., Chême J., Azou P., Bastien P., C. R. Acad. Sci., 274 C, 931 (1972).
13. Кузнецова В. В., Ермаков Г. П., Труды ЕНН при Пермском гос. ун-те, II, 3 (1965).
14. Дезидерьев Г. П., Березина С. И., Горбачук Г. А. ЖФХ, 37, 858 (1962).
15. Паст В. Э., Иофа З. А., ЖФХ, 33, 1260 (1959).
16. Bockris J. O'M., Conway B. E., Trans. Faraday Soc., 45, 989 (1949).

Получено: 27 II 1973 г.

STATSIONAARSE OLEKU AEGLEASEST PÜSTITUMISEST KATOODESELT POLARISEERITAVAIL NIKKELELEKT- ROODIDEL LEELISELISTES LAHUSTES

T. Silk, J. Tamm, V. Past

Resümee

Uuriti katoodprotsesside kiiruse ajalist muutust elektropoleeritud nikkelelektroodidel leeliselistes lahustes. Leiti, et katoodse eelpuhastuse kestus ning lahuse koostis avaldavad mõju reaktsiooni kiiruse muutuse iseloomule konstantsel potentsiaalil. Stacionaarse oleku aeglane püstitumine on tingitud rea tegurite poolt, mille osa sõitub lahuse koostisest ja puhtusest ning muutub ajas. Leiti, et antud lahuse koostise juures saavutatakse lahuse maksimaalne puhtus eelpuhastuse teatava kestuse korral.

ON THE SLOW SET UP OF THE STEADY STATE OF THE CATHODICALLY POLARIZED NICKEL ELECTRODES IN ALKALINE SOLUTIONS

T. Silk, J. Tamm, V. Past

Summary

The temporal change in the rate of the cathodic process on electropolished nickel electrodes in alkaline solutions has been studied. It was realised that the character of the change of the cathodic current density at constant potential was influenced by the duration of the preelectrolysis and the composition of the solutions. The set up of the steady state is slow due to several factors. The role of each factor depends upon the composition and purity of the solutions and changes in time. It was established the maximal purity of solutions would be obtained at a certain duration of the preelectrolysis.

ОБ ИЗУЧЕНИИ СОРБЦИИ ВОДОРОДА НА НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ В 0,5 N РАСТВОРЕ КОН

Т. Сильк, К. Бергманн, Ю. Тамм, В. Паст

Кафедра неорганической химии

Изучена сорбция электролитического водорода на электрополированных никелевых электродах в 0,5 N растворе КОН. Обнаружена зависимость количества сорбированного водорода от структуры электрода, потенциала и времени катодной поляризации. При достаточной длительности поляризации общее количество сорбированного водорода стремится к некоторому пределу, зависящему от потенциала. Обнаружено влияние микроколичеств примесей на процессы, связанные с проникновением вещества в электроды.

Известно, что на никелевом электроде в щелочной среде присутствует адсорбированный атомарный водород, количество которого зависит от потенциала [1—4]. Показано также, что в присутствии каталитических ядов никель способен растворять значительные количества водорода при длительной катодной поляризации, особенно в кислых растворах [5, 6]. Об абсорбции водорода на никеле в случае щелочных растворов имеются лишь некоторые данные, полученные также в присутствии различных примесей [7, 8]. Интерес представляет изучение сорбции водорода на никелевых электродах в чистых щелочных растворах. Следует иметь в виду, что даже в тщательно очищенном растворе могут присутствовать примеси — продукты химического взаимодействия щелочи со стеклом [2, 9, 10]. Поэтому результаты измерений сорбции водорода могут зависеть от материала электрохимической ячейки.

Опыты были проведены на электрополированных электродах из карбонильного никеля; часть электродов была изготовлена из никеля электроннолучевой плавки. Подготовка электродов и растворов аналогична описанной в статье [9]. Длительность предварительной катодной очистки растворов составляла 30—40 часов.

Сорбцию катодного водорода на никелевых электродах из 0,5 *N* растворов КОН определяли по кривым изменения потенциала после переключения катодного тока на небольшой анодный согласно методике, предложенной в [4]. Количество электричества *Q*, соответствующее ионизации электрохимически активного вещества, вычисляли графическим интегрированием от данного катодного потенциала до значения $\varphi=0$ (по отношению к потенциалу равновесного водородного электрода в том же растворе) зависимостей емкости электрода *C* от потенциала φ . Определенное таким образом *Q* не дает абсолютного значения количества сорбированного водорода, поскольку часть этого водорода ионизируется при положительных значениях потенциала, а с другой стороны, уже при отрицательных потенциалах может начинаться некоторая адсорбция кислородосодержащих частиц (например ОН⁻). Однако полученные в настоящей работе значения *Q* весьма хорошо характеризуют изменение количества сорбированного водорода в зависимости от условий опыта.

Опыты были проведены в трех электрохимических ячейках (ячейка I, II и III). Ячейка I изготовлена из стекла ХУ-1, ячейка II — из стекла КС-35 и ячейка III — из фторопласта-4. Поляризационные измерения начинали спустя 2—3 часа после погружения электрода в раствор. Если при измерении полулוגарифмических поляризационных кривых (η , $\lg i$ -кривых) плотность катодного тока *i* не превышала 10^{-3} а/см² (соответствующее перенапряжение $\eta < 0,35$ в), то во всех ячейках получались результаты, совпадающие в пределах погрешности эксперимента. Наклон η , $\lg i$ -кривой *b* составлял 0,09—0,12 в в зависимости от величины η [11, 12] и экстраполированная плотность тока обмена *i*₀ была в пределах $2-5 \cdot 10^{-7}$ а/см². При высоких поляризациях ($\eta > 0,35$ в) в ячейке II наблюдалось постепенное повышение η при постоянной *i*, которое достигало нескольких десятков вольт в течение часа при $i = 7 \cdot 10^{-3}$ а/см². Повышение η во времени было особенно ярко выражено в случае электродов из карбонильного никеля. На η , $\lg i$ -кривых, измеренных после длительной поляризации при высоких плотностях тока в прямом и обратном направлениях, наблюдался существенный гистерезис. В других же ячейках наблюдался лишь незначительный рост η (порядка 0,01—0,02 в в течение часа).

Результаты определения количества электрохимически активного вещества, полученные в ячейке II, также отличались от полученных в других ячейках. Особенно наглядно различие видно на примере рассчитанных *C*, φ -кривых (рис. 1—4). На рис. 1 и 2 представлены результаты измерений в ячейке I на электродах из разных сортов никеля. Рассчитанные количества электрохимически активного вещества (сорбированного водорода) увеличивались как с повышением исходного значения перенапряжения $\eta_{и.}$ так и с продолжительностью времени катодной поля-

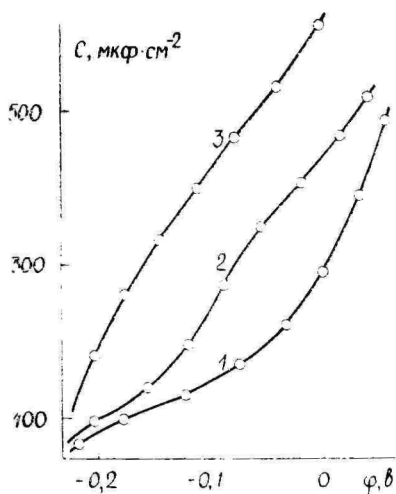


Рис. 1. C, φ -кривые на карбонильном никеле. Время поляризации 60 мин. 1 — $\eta_u = 0,35$; 2 — 0,38; 3 — 0,41 в.

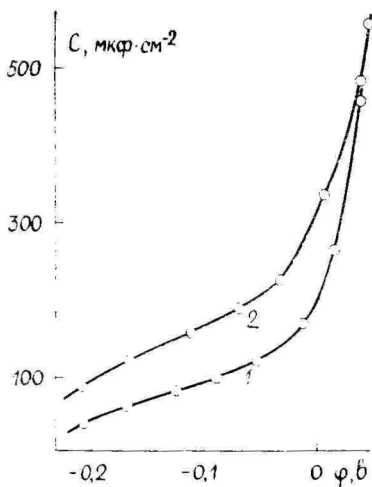


Рис. 2. C, φ -кривые на никеле электроннолучевой плавки, потенциал поляризации — 0,5 в. 1 — время поляризации 5 мин; 2 — 60 мин.

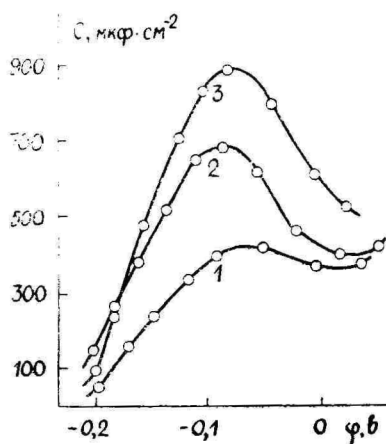


Рис. 3. C, φ -кривые на карбонильном никеле в ячейке II. Время поляризации 60 мин. 1 — $\eta_u = 0,35$; 2 — 0,38; 3 — 0,41 в.

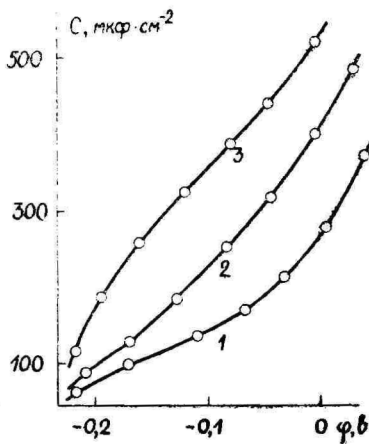


Рис. 4. C, φ -кривые на карбонильном никеле в ячейке III. Время поляризации 60 мин. 1 — $\eta_u = 0,35$; 2 — 0,38; 3 — 0,41 в.

ризации Δt . Влияние обоих факторов было значительно заметнее в случае электродов из карбонильного никеля. Например, для электродов из никеля электроннолучевой плавки в ячейке I величины Q , полученные при значениях $\Delta t=5$ и 60 мин, равнялись соответственно для $\eta_u=0,35$ в 6 и 16 мккул/см² и для $\eta_u=0,41$ в 13 и 24 мккул/см². Для электродов из карбонильного никеля в тех же условиях получены соответствующие величины 15 ; 31 и 35 ; 76 мккул/см². В ячейке III значения Q хорошо совпадали с результатами измерения в ячейке I при $\eta_u=0,35$ в, но при $\eta_u=0,41$ в были на 15 — 20% меньше. Погрешность определения приведенных значений Q равняется ± 2 мккул/см². Исходя из того, что электрод из никеля электроннолучевой плавки менее чувствителен к влиянию изменения условий опыта, объектом для дальнейшего исследования был избран карбонильный никель.

C , φ -кривые, полученные в измерениях в ячейке II, имели хорошо выраженный максимум псевдоемкости, высота которого увеличивалась как с повышением η_u , так и с ростом Δt (рис. 3). Выяснено также, что после длительной (до 60 мин) катодной поляризации весь сорбированный водород не ионизируется в течение одного переключения тока. Судя по форме C , φ -кривой, для этого требуется по меньшей мере 8 — 10 -кратное переключение тока. Величины Q , рассчитанные по первому переключению, были во всех случаях больше по сравнению с полученными в ячейке I, и разница увеличивалась с повышением η_u . При $\eta_u=0,35$ в получены в ячейке II при $\Delta t=5$ и 60 мин для Q значения 14 и 46 мккул/см², и при $\eta_u=0,41$ в Q равнялось соответственно 91 и 168 мккул/см².

Столь разное электрохимическое поведение электродов в двух ячейках при прочих одинаковых условиях может быть обусловлено влиянием материала ячейки на результаты исследования. Для проверки этого предположения был поставлен специальный опыт, в ходе которого в ячейке I проводились измерения в растворе, предварительно очищенном в течение 40 часов в ячейке II, и наоборот. При этом выяснилось, что количество сорбированного водорода, определенное в этом опыте в ячейке II, начало расти спустя 2 часа и после 5 — 6 часов заметно превышало величину, полученную в ячейке I.

Для оценки возможных примесей, которые могут попасть в раствор из стекла ячеек, был проведен спектральный анализ соответствующих стекол. Этот анализ показал, что стекло, из которого была изготовлена ячейка II, имеет значительно больше примесей, в том числе Zr, Ti, As. Есть основания считать, что растворимость стекла КС-35 в щелочных растворах в некоторой мере превышает растворимость стекла ХУ-1 [13], и поэтому не исключена возможность попадания имеющихся в стекле примесей в исследуемый раствор. Поскольку из обнаруженных примесей As

известен как хороший стимулятор наводороживания [5—7], были поставлены специальные опыты в ячейке I, в которой в раствор вводилось определенное количество As (порядка 10^{-9} — 10^{-7} моль/литр) в виде AsO_3^{3-} . Полученные в таких условиях C, ф-кривые были качественно похожи на кривые, представленные на рис. 3, если концентрация AsO_3^{3-} не превышала 10^{-8} моль/литр. На основе этих опытов нельзя заключить, что As является единственной примесью, обуславливающей расхождение в результатах по сорбции водорода, полученных в ячейках I и II, но она, несомненно, имеет существенное значение.

На основе полученного экспериментального материала можно сказать, что количество электрохимически активного вещества (сорбированного водорода) может существенным образом зависеть от условий опыта. Обстоятельство, что в случае электродов из никеля электроннолучевой плавки обнаружены меньшие количества сорбированного водорода, чем в случае карбонильного никеля, говорит о значении структуры металла. Никель электроннолучевой плавки обладает более компактной и плотной структурой, и проникновение водорода в глубь металла затруднено. Этим и объясняется относительно малое изменение количества сорбированного водорода при равных условиях по сравнению с карбонильным никелем. Изучение зависимости величины Q от Δt свидетельствует, что основная часть роста Q при постоянном η_u происходит в течение 20—30 минут и общее количество сорбированного водорода при каждом значении η_u стремится к некоторому пределу. Это показывает, что водород проникает в металл не глубоко, а остается в относительно тонком приповерхностном слое, который представляет при достаточно длительных поляризациях насыщенную в данных условиях фазу. Причиной малой глубины проникновения водорода в металл является разница в параметрах кристаллической решетки чистого никеля и гидрида никеля [14—15]. Несколько большее значение постоянной решетки гидрида никеля (соответственно 3,70 и 3,83 Å) достаточно для создания сильного внутреннего напряжения в поверхностном слое металла, которое противодействует дальнейшему проникновению водорода [16].

Следует также отметить, что в ряде случаев наблюдалось увеличение количеств сорбированного водорода после цикла катодно-анодных поляризаций в интервале потенциалов $-0,4 < \varphi < +0,2$ в. Это связано, видимо, с некоторой «разработкой» поверхности электрода, что приводит к возникновению более благоприятных условий для сорбционных процессов.

С экспериментальной точки зрения важным является существенное влияние растворения стекла в щелочном растворе на результаты электрохимических измерений. Аналогичная картина описана в [17], в которой было предположено, что основной примесью, влияющей на результаты измерения, были ионы Ca^{2+} .

В нашей работе [9], выполненной в ячейке из стекла ХУ-1, отмечено, что в этом случае возможно также загрязнение раствора примесями из стекла при длительном соприкосновении исследуемого раствора со стеклом. Видимо, этим и объясняются некоторые различия в результатах, полученных в ячейках I и III в области $\eta_u > 0,4$ в.

В заключение можно отметить, что при проведении электрохимических исследований в щелочной среде на металлах типа никеля нужно очень тщательно подбирать материал для изготовления ячейки. Наиболее надежным, конечно, является фторопласт-4, однако, и в ячейках из химически устойчивых стекол (ХУ-1) можно получить удовлетворительные результаты. Избегать надо тех сортов стекол, которые имеют малую химическую устойчивость, особенно стекол, предназначенных для нехимических работ (молибденовое и т. п.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Луковцев П., Левина С., Ж. Физ. химии, **21**, 599 (1947).
2. Паст В. Э., Иофа З. А., Ж. физ. химии, **33**, 1230 (1959).
3. Тохвер Л., Тамм Ю., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 255, 14 (1970).
4. Тохвер Л., Тамм Ю., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 289, 3 (1971).
5. Baranowski B., Bull. acad. Polonaise, Ser. sci. chim., geol. et geograph., **7**, 897 (1959).
6. Angerstein-Kozłowska H., Smiałowski M., J. Electrochem. Soc., **110**, 444 (1963).
7. Angerstein-Kozłowska H., Bull. acad. Polonaise, Ser. sci. chim. geol. et geograph., **7**, 62 (1959).
8. Лоодмаа В. Р., Паст В. Э., Электрохимия, **3**, 260 (1967).
9. Сильк Т., Тамм Ю., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 332, 25 (1974).
10. Паст В., Тоомсоо Т., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 95, 98 (1960).
11. Паст В., Тамм Ю., Тунгел С., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 37 (1968).
12. Тамм Ю., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 20 (1969).
13. Дуброво С. К., Стекло для лабораторных изделий и химической аппаратуры. «Наука», 1965.
14. Janko A., Michel P., C. R. Acad. Sci., **251**, 1601 (1960).
15. Baranowski B., Voehenska K., Roczniki chem., **38**, 1419 (1964).
16. Boniszewski T., Smith G. C., Phys. and Chem. Solids, **21**, 115 (1961).
17. Сафонов В. А., Петрий О. А., Васина С. Я., Колодыркина Т. Я., Дишель В. Д., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, III. Материалы симпозиума. Тарту, 1972, стр. 227.

Поступила: 23/IV 1973 г.

VESINIKU SORPTSIOONI UURIMISEST NIKKELELEKTROODIDEL 0,5 N KOH LAHUSES.

T. Silk, K. Bergmann, J. Tamm, V. Past

Resümee

Uuriti elektrolüütilise vesiniku sorptsiooni elektropoleeritud nikkelelektroodidel 0,5 N KOH lahuses. Leiti, et sorbeerunud vesiniku hulk sõltub elektroodi struktuurist, potentsiaalst ja polarisatsiooniajast. Sorbeerunud vesiniku üldhulk saavutab küllaldase polarisatsiooniaja jooksul teatava piirväärtuse, mis sõltub potentsiaalst. Samuti täheldati lisandi mikrohulkade mõju sorptsiooni suurusele.

ON THE STUDY OF HYDROGEN SORPTION ON NICKEL ELECTRODES IN 0,5 N KOH

T. Silk, K. Bergmann, J. Tamm, V. Past

Summary

The sorption of hydrogen on electropolished nickel electrodes in 0,5 N KOH has been studied. It has been found, that the amount of sorbed hydrogen depends upon electrode structure, potential and time. During long polarization the amount of sorbed hydrogen approaches the limiting value, that depends upon the electrode potential.

О НАКОПЛЕНИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НИКЕЛЯ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Т. Сильк, Ю. Тамм, В. Паст

Кафедра неорганической химии

По измерению хронопотенциометрических кривых переключения катодного тока на анодный определена емкость никелевого электрода при разных катодных потенциалах и рассчитано количество электричества, расходуемое на ионизацию накопленного на катоде электрохимически активного вещества. Объектом исследования служил электрополированный никелевый электрод из никеля электроннолучевой плавки в 0,05—1,6 *N* растворах LiOH, KOH, а также в растворах KOH, содержащих хлорид щелочного металла. Показано, что для объяснения всей совокупности данных о зависимости количества электрохимически активного вещества от состава и концентрации раствора необходимо наряду с катодным накоплением сорбированного водорода учитывать и возможность осаждения некоторого количества щелочных металлов (Li, Na) на никеле при высоких отрицательных потенциалах.

В нашей предыдущей работе [1] отмечено некоторое различие поведения никелевого электрода в присутствии различных катионов щелочных металлов. В литературе имеются данные, что при высоких отрицательных потенциалах на никелевых электродах возможен разряд щелочных катионов с последующим образованием поверхностных соединений с металлом электрода [2, 3]. Известно также, что при катодной поляризации на поверхности электрода накапливается адсорбированный водород, проявляющий электрохимическую активность при более низких перенапряжениях [4—7].

Цель настоящей работы заключается в изучении влияния состава и концентрации щелочного раствора на накопление электрохимически активных веществ (ЭАВ) на никелевых электродах при высоких отрицательных потенциалах.

Экспериментальная часть и обсуждение

Электроды изготовлялись из никеля высокой чистоты электронолучевой плавки, подготовка их проводилась по способу, изложенному ранее [1]. Все растворы делались на основе свежей тридистиллированной воды из реактивов квалификации «ос. ч.» и подвергались предварительной катодной очистке на серебряном электроде при плотности тока $5-7 \text{ ма/см}^2$ в течение $25-30$ часов. Электрод погружался в исследуемый раствор под катодным потенциалом, после чего измерительная часть ячейки насыщалась водородом в течение $3-5$ часов. В это время потенциал электрода поддерживался при $\varphi = -0,3 \div -0,35 \text{ в}$ относительно водородного электрода в том же растворе. После снятия поляризационных кривых в интервале плотностей тока от 10^{-7} до 10^{-2} а/см^2 приступали к хронопотенциометрическим измерениям. Для этого после выдерживания электрода в течение определенного времени при данном перенапряжении η (обычно $\eta = 0,5 - 0,55 \text{ в}$) катодный ток переключался на постоянный анодный ток и регистрировалось изменение потенциала электрода на экране осциллографа С1-19Б. Регистрируемый интервал потенциалов находился в пределах $-0,5 - +0,2 \text{ в}$. Из хронопотенциограмм по способу, описанному в [8], вычислялась емкость электрода в зависимости от потенциала.

Исследования проводились в растворах КОН (1,0; 0,5; 0,1; и 0,05 N), LiOH (1,6; 0,5; 0,1 и 0,05 N), а также в смесях КОН + KCl с общей концентрацией (c) $0,5 \text{ N}$, в $0,1 \text{ N LiOH} + 0,28 \text{ N LiCl}$ и в

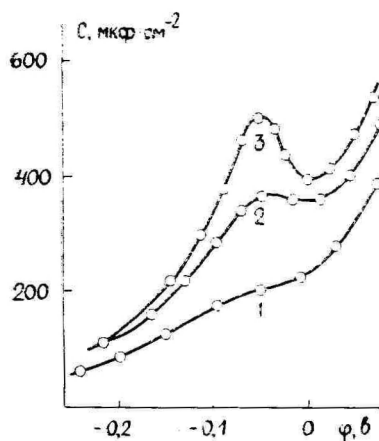


Рис. 1. C, φ -кривые в растворах КОН различной концентрации: 1 — 0,5; 2 — 0,1; 3 — 0,05 N. Время поляризации 15 минут.

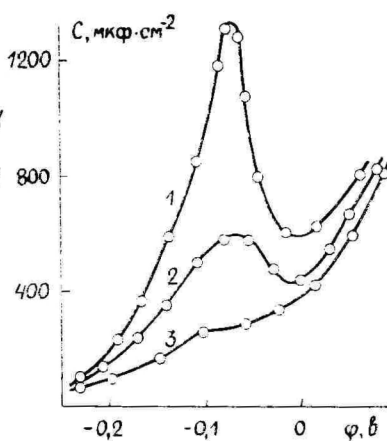


Рис. 2. C, φ -кривые в растворах LiOH различной концентрации: 1 — 0,5; 2 — 0,1; 3 — 0,05 N. Время поляризации 15 минут.

0,1 N LiOH + 4,9 N LiCl. Основную часть хронопотенциограмм регистрировали после 15-минутной поляризации электрода током постоянной плотности при $\eta \approx 0,55$ в. Во время первого цикла поляризации на данном электроде перенапряжение повышалось на 10—15 мв. После снятия хронопотенциограммы η оказывалась ниже первоначальной величины на 50—70 мв, однако прежнее значение η восстанавливалось весьма быстро (в течение 5—7 минут), после чего изменения перенапряжения уже не наблюдалось. Плотность переключаемого анодного тока равнялась в большинстве случаев 100 мка/см².

На рассчитанных кривых зависимости емкости C от φ наблюдался максимум псевдоемкости, но для этого в некоторых случаях требовалась «разработка» электрода. Эта «разработка» состояла из цикла коротких катодно-анодных поляризаций в интервале потенциалов $0,2 > \varphi \geq -0,55$ в. Как видно из рис. 1, в чистых растворах КОН расположение и форма C, φ -кривой зависят от концентрации КОН. Результаты, полученные в растворах LiOH, представлены на рис. 2. Здесь отмечается обратная по отношению к рис. 1 зависимость C от концентрации щелочи, поскольку большая псевдоемкость обнаруживается в более концентрированных растворах LiOH. Количество электричества, соответствующее ионизации ЭАВ в данном интервале потенциалов, вычислялось по площади под C, φ -кривыми до потенциала $\varphi = 0$ при учете расхода электричества на перезарядку двойного электрического слоя. Емкость двойного слоя определялась в начале опыта по кривым спада перенапряжения при достаточно

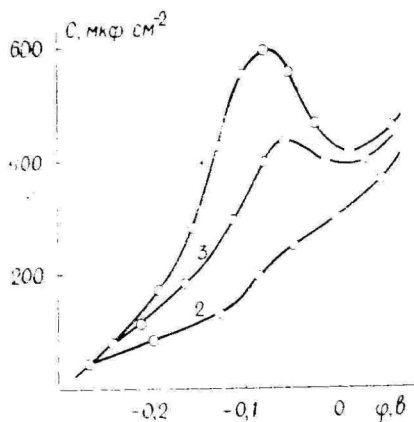


Рис. 3. C, φ -кривые в 0,1 N растворе LiOH: 1 — после 15-минутной поляризации; 2 — снято через 10 сек после 1; 3 — снято через 30 сек после 2.

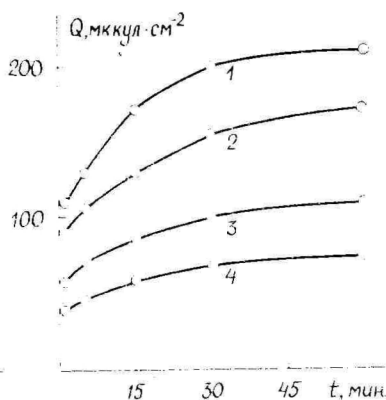


Рис. 4. Зависимость количества ЭАВ от времени поляризации в различных растворах: 1 — 0,1 N KOH + 0,9 N LiCl; 2 — 0,1 N KOH + 0,9 N NaCl; 3 — 0,1 N KOH + 0,9 N CsCl; 4 — 0,1 N KOH + 0,9 N KCl.

высоких отрицательных потенциалах, когда не наблюдалось побочных процессов. Полученное числовое значение емкости 18—22 мкф/см² показывает, что коэффициент шероховатости довольно близок к 1 и при вычислении количества ЭАВ различие в видимой и истинной поверхности электрода не учтено. Результаты 15-минутной поляризации представлены в таблице. Измерения, проведенные в растворах КОН+КСl, свидетельствуют о том, что количество ЭАВ, выраженное в электрических единицах, было в пределах $Q=50-60$ мккул/см². В случае 0,1 N LiOH + 0,28 N LiCl $Q=140$ и 0,1 N LiOH + 4,9 N LiCl $Q=190$ мккул/см². Что касается накопления ЭАВ на электроде во времени, то в растворах, содержащих только K⁺, этот процесс требует гораздо больше времени, чем в растворах LiOH. В последнем случае, как видно из рис. 3, количество ЭАВ восстанавливается почти полностью в течение примерно полминуты.

Т а б л и ц а

КОН		LiOH	
<i>c</i> , г-экв/л	<i>Q</i> , мккул/см ²	<i>c</i> , г-экв/л	<i>Q</i> , мккул/см ²
1,0	20—25	1,6	160—180
0,5	30	0,5	170—190
0,1	50	0,1	80
0,05	55—60	0,05	40—45

Различия, обнаруженные в поведении электродов в растворах КОН и LiOH, пробудили нас к изучению растворов, содержащих катионы других щелочных металлов. Эти исследования были проведены в растворах 0,1 N КОН+0,9 N MCl, где M=Li, Na, K, Cs. Как видно из рис. 4, в зависимости от длительности поляризации количество ЭАВ увеличивается во времени и при достаточно больших временах поляризации (30—60 мин) приближается к некоторому пределу, зависящему от природы преобладающего в растворе щелочного катиона. Если сравнить количества ЭАВ в растворах 0,1 N КОН+0,9 N MCl, соответствующие 15-минутной поляризации, с соответствующими величинами для чистых 0,1 N щелочей, то для КОН совпадение хорошее, а для LiOH полученная величина примерно в 2 раза меньше. Влияние плотности анодного тока исследовалось в пределах 20—2000 мка/см². Иллюстративно это показано на рисунке 5. При увеличении плотности анодного тока i_a количество электричества, затрачиваемое на ионизацию ЭАВ, вначале возрастает и достигает максимального значения при $i_a=100-200$ мка/см², а при дальнейшем увеличении i_a величина Q остается постоянной или незна-

чительно уменьшается. При измерении хронопотенциограмм в сторону уменьшения плотностей применяемого анодного тока количества ЭАВ получаются несколько больше, но общая картина остается той же.

Представление о накоплении ЭАВ на катодно поляризованном никелевом электроде в щелочных растворах основано в значительной степени на результатах измерения кривых спада перенапряжения после выключения тока [4, 6—9]. Метод измерения кривых переключения тока, применяемый в настоящей и в наших предыдущих работах [5, 8], позволяет следить за изменением потенциала во всей области катодных потенциалов вплоть до потенциалов начала образования $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [5].

Источником псевдоемкости могут служить примеси катионов электроотрицательных металлов в щелочном растворе. Влияние таких примесей нужно, по-видимому, учитывать при оценке количественных данных, однако очевидно, что предположение о действии примесей не позволяет объяснить увеличение емкости и появление максимума на C, φ -кривых при переходе к разбавленным растворам КОН (рис. 1).

В ряде работ [4—9] показано, что появление псевдоемкости никелевого электрода в щелочной среде обусловлено накоплением на электроде при катодной поляризации некоторого количества сверхравновесного водорода, способного ионизоваться при понижении перенапряжения с заметной скоростью. Кроме водорода, адсорбированного на поверхности никеля, в результатах измерения спада перенапряжения методом переключения тока должна отразиться и ионизация некоторого количества электрохимически активного водорода из поверхностного слоя металлической фазы [5]. Можно предположить, что количество водорода, сорбированного никелем, с уменьшением концентрации раствора КОН увеличивается, чем и объясняется приведенная на рис. 1 зависимость псевдоемкости никелевого электрода от концентрации КОН. Это можно заключить и на основе работ [10, 11], где изучено влияние диффундирующего через электрод атомарного водорода на потенциал диффузионной стороны. Отмечено, что увеличение прочности связи металл—водород уменьшает диффузию в электрод и облегчает выход атомарного водорода из металлической фазы. Вместе с обстоятельством, что энергия связи металл—водород увеличивается с повышением рН [12], это и объясняет полученную зависимость. Следует отметить, что общее количество электрохимически активного сорбированного водорода, ионизованного в условиях измерения кривых переключения тока, относительно небольшое. Из таблицы видно, что при разбавлении раствора Q доходит до величины 50—60 $\text{мккул}/\text{см}^2$. Известно, что ионизации моноатомного слоя адсорбированного водорода на никеле соответствует количество электричества 240 $\text{мккул}/\text{см}^2$. Возможно, часть водорода, нахо-

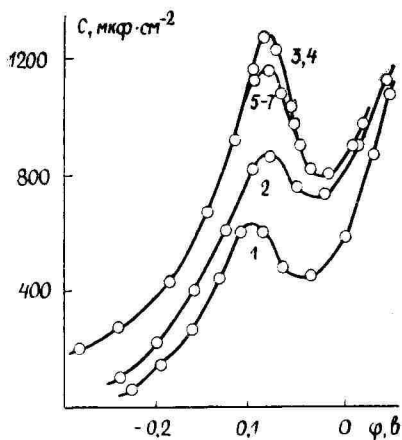


Рис. 5. Зависимость C , ф-кривых от плотности анодного тока в $0,5 N$ $LiOH$: 1 — $i_a=20$, 2 — 50, 3 — 100, 4 — 200, 5 — 500, 6 — 1000, 7 — 2000 $\mu ka/cm^2$.

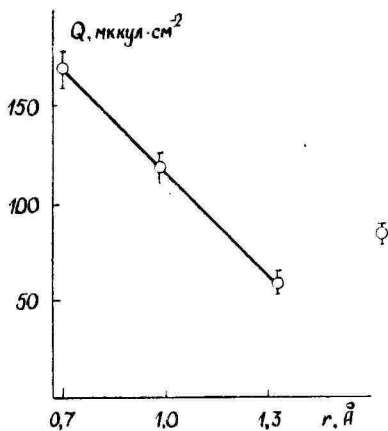


Рис. 6. Зависимость количества ЭАВ от радиуса щелочного катода. Время поляризации 15 минут.

дающегося в металлической фазе, не выходит из никеля в условиях измерения кривых переключения тока до потенциала равновесного водородного электрода в данном растворе.

В присутствии ионов Li^+ были обнаружены заметно более высокие значения псевдоемкости, увеличивающиеся с ростом концентрации катионов щелочного металла в растворе (рис. 2). Возможно, что здесь на кинетике спада η сказывается ионизация некоторого количества щелочного металла, накопленного на электроде при высоких отрицательных потенциалах. Некоторая доля может быть обусловлена и ионизацией сорбированного водорода, однако это маскируется доминирующим влиянием щелочного металла.

Зависимость количества ЭАВ от плотности анодного тока (рис. 5) указывает на механизм химического удаления атомов щелочного металла, так как Q вначале увеличивается с ростом i_a (что характерно для упомянутого механизма), и на незначительное влияние диффузионных ограничений [13]. Вместе с обстоятельством, что количество ЭАВ довольно быстро восстанавливается при катодной поляризации, это указывает на образование приповерхностных комплексов щелочного металла с электродом. Это не тождественно интерметаллическим соединениям, образованным в более жестких условиях (концентрация растворов до $10 N$, длительные поляризации), так как в этих случаях на хронопотенциограммах наблюдались длительные задержки, потенциалы которых отвечают индивидуальным соединениям и

зависят от природы щелочного металла [14, 15]. Установить зависимость потенциала максимума от состава раствора LiOH в наших опытах не удалось.

Если составить зависимость количества ЭАВ от радиуса присутствующего в избытке щелочного катиона, получается график, изображенный на рис. 6. Все количество электричества Q отвечает как щелочному металлу, так и сорбированному водороду. Известно, что внедрение щелочного металла зависит от его радиуса [16]. Не исключено, что и в данном случае образование приповерхностных комплексов щелочного металла с никелем зависит аналогичным образом от радиуса катиона и поэтому в ряду $Li > Na > K, Cs$ Q уменьшается. В последнем случае Q отвечает почти полностью водороду, а при наличии Li^+ и Na^+ в растворе основную роль в образовании максимума псевдоемкости играет нонизация щелочного металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сильк Т., Тамм Ю., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 332, 25 (1974).
2. Ohmori T., Matsuda A., Shokubai, **8**, 289 (1966).
3. Yamasita D., Ohata I., J. Chem. Soc. Jap. Ind. Chem. Sec., **73**, 1964, A 108 (1970).
4. Тохвер Л., Тамм Ю., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 265, 14 (1970).
5. Тамм Ю. К., Сильк Т. Г., Тохвер Л. В., Паст В. Э., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, III. Материалы симпозиума. Тарту, 1972, 237.
6. Ohmori T., Matsuda A., J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., **15**, 201 (1967).
7. Matsuda A., Ohmori T., J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., **10**, 203, 215 (1962).
8. Тохвер Л., Тамм Ю., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 289, 3 (1971).
9. Паст В., Тамм Ю., Тунгел С., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 37 (1968).
10. Багоцкая И. А., Ковба Л. Д., Оше А. И., Ж. физ. химии, **34**, 1508 (1960).
11. Багоцкая И. А., Ж. физ. химии, **36**, 2667 (1962).
12. Паст В. Э., Иофа З. А., Ж. физ. химии, **33**, 1230 (1959).
13. Томашова Н. Н., Киселева И. Г., Кабанов Б. Н., Электрохимия, **8**, 112 (1972).
14. Кабанов Б. Н., Астахов И. И., Киселева И. Г., Успехи химии, **34**, 1813 (1965).
15. Кабанов Б. Н., Киселева И. Г., Астахов И. И., Электрохимия, **8**, 955 (1972).
16. Томашова Н. Н., Астахов И. И., Киселева И. Г., Кабанов Б. Н., Электрохимия, **4**, 1260 (1968).

Поступила: 27/II 1973 г.

ELEKTROKEEMILISELT AKTIIVSE AINE KOGUNEMISEST NIKLI KATOODESEL POLARISATSIOONIL LEELISELISTES LAHUSTES

T. Silk, J. Tamm, V. Past

Resümee

Kronopotsiomeetriliste ümberlülituskõverate alusel määrati nikkelelektroodi mahtuvus ning leiti elektrokeemiliselt aktiivse aine ionisatsiooniks kulunud elektrihulk. Näidati, et eksperimentaalsete andmete seletamisel tuleb lisaks vesiniku sorptsioonile arvestada ka leelismetallide sadenemist kõrgetel katodpotentsiaalidel.

ON THE ACCUMULATION OF ELECTROCHEMICALLY ACTIVE SUBSTANCES AT THE CATHODIC POLARIZATION OF NICKEL IN ALKALINE SOLUTIONS

T. Silk, J. Tamm, V. Past

Summary

By means of the switch-over method the capacity of a nickel electrode and the quantity of electrochemically active substances have been determined. It is shown that in addition to the hydrogen sorption one has to take into consideration the alkali metal deposition at high cathodic potentials to explain the experimental data.

К ЗАКОНОМЕРНОСТЯМ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ВИСМУТЕ ПРИ НИЗКИХ ПЛОТНОСТЯХ ТОКА

Т. Тенно, У. Пальм

Кафедра неорганической химии

Изучено катодное выделение водорода в растворах HClO_4 на висмутовом электроде с гладкой оплавленной поверхностью в области низких плотностей тока. Показано, что наблюдаемые различными исследователями резкие отклонения от плавного хода поляризационных кривых при низких плотностях тока обусловлены следами растворенного кислорода в изучаемом растворе. Определено исправленное на влияние диффузности двойного слоя значение тока обмена для 0,1 и 1 N растворов HClO_4 .

При изучении катодного выделения водорода на висмутовом электроде в растворах различных кислот в области низких плотностей тока i неоднократно обнаружено крутое снижение перенапряжения η , т. е. резкое увеличение наклона поляризационной кривой b [1—4]. Для объяснения этого явления выдвинуто несколько гипотез, как образование гидрида [1], переориентация недиссоциированных дипольных молекул кислоты [3, 4] или воды [5] в двойном слое вблизи потенциала нулевого заряда $\varphi_s=0$, влияние специфической адсорбции анионов или восстановление растворенного кислорода или посторонних примесей [2]. В дополнение наших более ранних работ [6—9] в данном сообщении основное внимание уделяется методическим деталям проведения поляризационных измерений и условиям получения хорошо воспроизводимых значений η и тока обмена i_0 при низких плотностях тока ($i < 10^{-6}$ a/cm^2). Основные моменты методики, очистки реактивов и проведения измерений описаны в работах [6—9].

Измерения проводились в 0,1 и 1,0 N растворах HClO_4 при температуре 20 °С. Как правило, поляризационные измерения проводились в растворах, очищенных от примесей длительной предварительной катодной поляризацией (80—100 час) в отдель-

вой части ячейки на меняемых висмутовых электродах при $i = 10^{-2} \text{ а/см}^2$ в условиях постоянного пропуска чистого газообразного водорода через раствор. Измерения показали, что форма полулוגарифмических поляризационных кривых сильно зависит от продолжительности продувания водорода через исследуемый раствор. На рис. 1 приведены η , $\lg i$ -кривые, снятые после различной продолжительности продувания исследуемого раствора газообразным водородом. Из рисунка видно, что на пер-

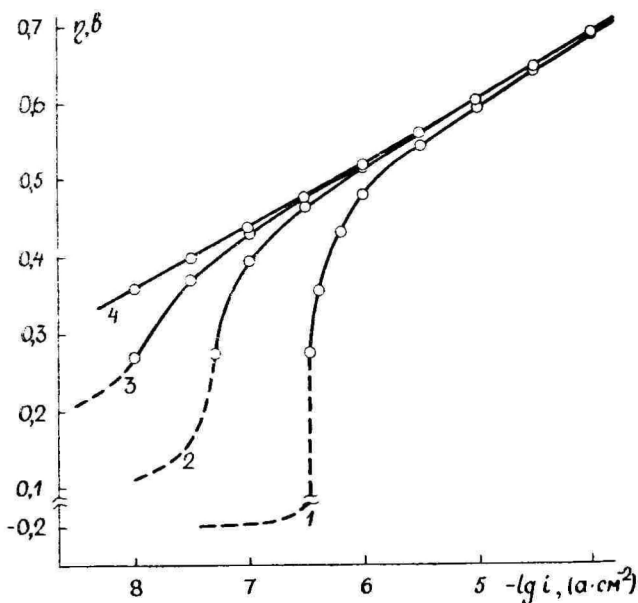


Рис. 1. Поляризационные кривые выделения водорода на висмуте в 0,1 *N* растворе HClO_4 , снятые в различные моменты после погружения изучаемого электрода в раствор: 1 — через 0,5 часа; 2 — через 3 часа; 3 — через 10 часов; 4 — через 17 часов.

вых η , $\lg i$ -кривых, снятых при относительно непродолжительном продувании исследуемого раствора водородом, наблюдается резкий спад перенапряжения в области $i < 10^{-6} \text{ а/см}^2$. Потенциал исследуемого электрода может принимать даже более положительные значения, чем потенциал равновесного водородного электрода в том же растворе. Совершенно аналогичное явление было ранее обнаружено на висмуте с механически подготовленной поверхностью в растворах HCl , H_2SO_4 и HClO_4 [2]. Согласно рис. 1, при увеличении продолжительности вытеснения растворен-

ного в исследуемом растворе кислорода продуванием водорода перепад на η , $\lg i$ -кривой смещается в сторону более низких i и амплитуда перепада становится все меньше.

При достаточно длительном пропускании водорода через раствор (около 20 час) перепад на η , $\lg i$ -кривой исчезает полностью, кривая становится плавной и ее характеристики при низких токах перестают изменяться при дальнейшем продувании раствора водородом (кривая 3). Если в случае кривых 1 и 2 в области перегиба наблюдался гистерезис между прямым и обратным ходом η , $\lg i$ -кривой, то в случае кривой 3 значения η при данном i не зависели от направления проведения измерений. Прямые и обратные ходы η , $\lg i$ -кривых совпадали с точностью до 1—3 мв. Описанное резкое снижение η при $i < 10^{-5}$ а/см² имело место также в метанольных растворах HClO₄ и наблюдаемые отклонения уменьшались также с ростом продолжительности пропускания водорода через раствор, т. е. они были связаны с неполным обескислороживанием исследуемого раствора.

Поэтому можно считать, что обнаруженные в данной работе резкие отклонения от плавного хода η , $\lg i$ -кривых при низких i , а также найденные в более ранних работах [1—4] перепады на поляризационных кривых в растворах кислот на висмуте обусловлены деполаризующим влиянием следов растворенного кислорода, т. е. неполным обескислороживанием исследуемых растворов. Следовательно, действительной поляризационной кривой катодного выделения водорода, не искаженной влиянием побочных процессов, является в данном растворе кривая 3. Эта кривая имеет некоторую аналогию с результатами Батлера [10, 11], полученными при исследовании катодного выделения водорода на Ga, In и на амальгамах Ga-In в условиях повышенных температур. Как нами показано [6—9], ее параметры определены спецификой закономерностей катодного выделения водорода на висмуте и влиянием диффузности двойного слоя на скорость разряда ионов гидроксония.

Поскольку η , $\lg i$ -кривая является на висмутовом электроде кривой линией, то прямое графическое определение значения тафелевской постоянной a , также как и тока обмена i_0 , затруднено. Значение a , полученное экстраполяцией к $i=1$ а/см², является непостоянным и зависит от выбора интервала экстраполяции, тем самым изменяется и ток обмена i_0 . Для определения значения тока обмена, не зависящего от изменения строения двойного электрического слоя с перенапряжением при постоянной концентрации H₃O⁺-ионов ($c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \text{const}$), основное уравнение теории замедленного разряда [12] целесообразно переписать в виде

$$\eta - \frac{1-a}{a} \psi_1 = a_1^* + \frac{2,3RT}{aF} \lg i. \quad (1)$$

где $a^* = a_1 - \frac{1-a}{\alpha} \frac{2,3RT}{F} \lg c_{H_2O^+}$. Из константы a^* можно определить экспериментальное значение тока обмена, исправленное на диффузность двойного электрического слоя

$$\lg i_0^* = -\frac{a^* \alpha F}{2,3RT} = -\frac{\alpha F a_1}{2,3RT} + (1-a) \lg c_{H_2O^+}. \quad (2)$$

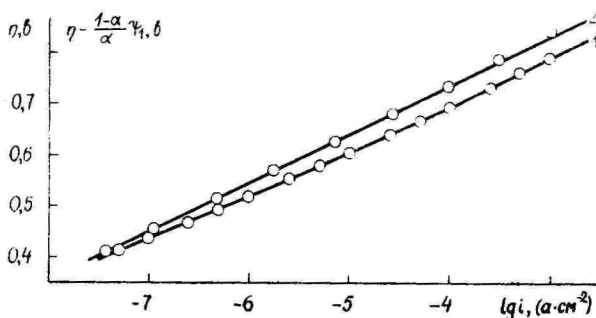


Рис. 2. Поляризационная кривая выделения водорода в 0,1 N HClO₄ на висмуте (1). Зависимость величины $(\eta - \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1)$ от $\lg i$ для 0,1 N раствора HClO₄ (2).

На рис. 2 приведена зависимость величины $(\eta - \frac{1-a}{\alpha} \psi_1)$ от $\lg i$ и η , $\lg i$ -кривая в 0,1 N растворе HClO₄. Как видно из рис. 2, экспериментальная кривая и исправленная тафелевская зависимость сближаются при приближении к точке нулевого заряда висмута. В точке нулевого заряда они должны пересекаться, так как поправка на диффузность двойного слоя в этой точке становится равной нулю. Из постоянной a^* в 1,0 N растворе HClO₄ получается для тока обмена i_0^* значение около $5 \cdot 10^{-12} \text{ a/cm}^2$ и в 0,1 N растворе HClO₄ — соответственно $2 \cdot 10^{-12} \text{ a/cm}^2$. Эти значения хорошо согласуются с требованиями уравнения (2), согласно которому 10-кратное уменьшение концентрации кислоты сопровождается снижением тока обмена i_0^* в 2,5 раза при экспериментальном значении $\alpha = 0,61$.

Аналогичным образом для 0,3 N раствора HClO₄ в метаноле было получено $i_0^* = 1,1 \cdot 10^{-11} \text{ a/cm}^2$, что примерно в 20 раз больше, чем i_0^* в водной среде. Следует отметить, что оба значения почти на порядок величины ниже, чем обычно получается для i_0 при использовании постоянной a при $i = 1 \text{ a/cm}^2$ и наклона линейного участка η , $\lg i$ -кривой $b \approx 0,1$ [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Piontelli R., Peraldo B. L., La Vecchia A., Atti Acad. naz. Lincei, Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., **28**, 777 (1960).
2. Пальм У. В., Паст В. Э., Ж. физ. химии, **38**, 773 (1964).
3. Климиник А. Б., Ротинян А. Л., Электрохимия, **5**, 1034 (1969).
4. Ротинян А. Л., Климиник А. Б., Левин Е. Д., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, II. Материалы симпозиума. Тарту, 1970, 321.
5. Trasatti S., J. Electroanalyt. Chem., **33**, 351 (1971).
6. Tenno T. T., Пальм У. В., Электрохимия, **8**, 1301 (1972).
7. Tenno T., Пальм У., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 302, 28 (1972).
8. Palm U., Tenno T., J. Electroanalyt. Chem., **42**, 457 (1973).
9. Tenno T. T., Пальм У. В., Электрохимия, **9**, 1545 (1973).
10. Butler J. N., Meethan M.-L., Trans. Faraday Soc., **62**, 3524 (1966).
11. Butler J. N., Dienst M., J. Electrochem. Soc., **112**, 226 (1965).
12. Frumkin A., Adv. in Electrochemistry and Electrochem. Eng-ng, Vol. I, Interscience, New York, 1961, p. 65.

Поступила: 30/XI 1973 г.

VESINIKU KATOODSE ERALDUMISE SEADUSPÄRASUS- TEST VISMUTIL MADALATEL VOOLUTIHEDUSTEL

T. Tenno, U. Palm

Resümee

Uuriti vesiniku katoodset eraldumist sulatatud pinnaga vismutelektroodil HClO_4 lahustes madalate voolutiheduste piirkonnas. On näidatud, et rea autorite poolt täheldatud järsk ülepinge langus madalatel voolutihedustel on tingitud lahustunud hapniku jälgede esinemisest uuritavas lahuses. Määrati elektrilise kaksikihhi difuussust arvestavad vahetusvoolu parandatud väärtused 0,1 ja 1 A perkloorhappe lahustes.

KINETICS OF HYDROGEN EVOLUTION ON BISMUTH AT LOW CURRENT DENSITIES

T. Tenno, U. Palm

Summary

Experimental Tafel curves of hydrogen evolution on a bismuth electrode in acid solutions are nonlinear. Traces of oxygen in the solution cause a sharp decrease of overvoltage in the region of lower current densities ($i < 10^{-6} \text{ A/cm}^2$). A corrected exchange current is determined for aqueous and methanolic solutions of HClO_4 .

РАСЧЕТ НАКЛОНА ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ВИСМУТЕ

У. Пальм

Кафедра неорганической химии

Подстановкой в кинетическое уравнение теории замедленного разряда основной формулы теории диффузного слоя для ψ_1 -потенциала выведены соотношения для расчета наклона полулогарифмической поляризационной кривой катодного выделения водорода на основе опытных значений коэффициента переноса, дифференциальной емкости и заряда электрода. Показано, что полученные формулы хорошо применимы в случае катодного выделения водорода на висмуте.

Результаты изучения закономерностей катодного выделения водорода из кислой среды на висмутовом электроде показали, что изменение диффузности двойного электрического слоя в области близких к точке нулевого заряда ($\varphi_{e=0}$) потенциалов приводит к заметной зависимости наклона полулогарифмической поляризационной кривой b от перенапряжения η [1—3]. Поскольку в кислых водных растворах лимитирующей скоростью катодного выделения водорода на висмуте является стадия разряда ионов гидроксония [1—3, 4], то зависимость скорости этого процесса i от η и от других факторов может быть выражена основным уравнением теории замедленного разряда

$$\eta = a_1 + \frac{1 - \alpha}{\alpha} \psi_1 - \frac{1 - \alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln c_{\text{H}_3\text{O}^+} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i + g_{\text{H}}, \quad (1)$$

где a_1 является постоянной, ψ_1 — потенциал в плоскости расположения центра заряда разряжающихся ионов H_3O^+ , α — коэффициент переноса, $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ — концентрация ионов гидроксония в изучаемом растворе, g_{H} — стандартная свободная энергия адсорбции атомов водорода на электроде [5]. В работах [1—3] показано, что в кислых растворах, не содержащих поверхностно-активных ионов, экспериментальные данные зависимости η от

$\lg i$, а также от рН и концентрации нейтральной соли в растворе могут быть количественно описаны уравнением (1) в области $\eta \leq 0,75 - 0,80$ в при предположении равенства ψ_1 -потенциала и потенциала внешней плоскости Гельмгольца ψ_0 . Необходимые для теоретического расчета η , $\lg i$ -кривой значения ψ_0 -потенциала были определены по теории диффузного слоя [6] из данных емкостных измерений в изучаемых растворах [1—3]. Однако такой путь требует весьма точного определения слагаемых $a_1 + g_H = \text{const}$ в уравнении (1), так как совпадение экспериментальных и рассчитанных η , $\lg i$ -кривых зависит от точности установления этой постоянной. В работах [1—3] упомянутое слагаемое в уравнении (1) найдено из исправленных тафелевских зависимостей.

Второй и несколько менее трудоемкой возможностью выяснения применимости уравнения (1) для количественного объяснения влияния диффузного строения двойного электрического слоя на кинетику протекающих электродных процессов является сопоставление экспериментальных и рассчитанных теоретически значений наклона η , $\lg i$ -кривой при различных потенциалах φ . Основное преимущество этой возможности состоит в том, что она не требует дополнительного определения постоянной $a_1 + g_H = \text{const}$ в уравнении (1). При расчете теоретического значения наклона $b_{\text{теор}}$ из уравнения (1) мы лишь предполагаем, что величина g_H не зависит в рассматриваемом интервале от η . Поскольку наши выводы касаются относительно узкого интервала η поблизости потенциала нулевого заряда металла $\varphi_{\epsilon=0}$, то это предположение, видимо, не вносит в наши рассуждения существенных ошибок.

В случае разбавленных растворов минеральных кислот, ионы которых не адсорбируются на рассматриваемом электроде специфически, при $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \text{const}$ и $g_H = \text{const}$ уравнение (1) дает для наклона η , $\ln i$ -кривой выражение

$$b_{\text{теор}} = \left(\frac{\partial \eta}{\partial \ln i} \right)_c = \frac{1 - \alpha}{\alpha} \left(\frac{\partial \psi_1}{\partial \ln i} \right)_c + \frac{RT}{\alpha F}. \quad (2)$$

В формуле (2) η целесообразно выразить через потенциал φ_a , отсчитанный от $\varphi_{\epsilon=0}$ и связанный с перенапряжением соотношением

$$\eta = -\varphi_{\epsilon=0} - \varphi_a + \frac{RT}{F} \ln c_{\text{H}_3\text{O}^+}. \quad (3)$$

Приравнявая $\psi_1 = \psi_0$ и учитывая, что на основании выражения (3) $d\eta = -d\varphi_a$, формулу (2) можно переписать в виде

$$b_{\text{теор}} = - \left(\frac{\partial \varphi_a}{\partial \ln i} \right)_c = \frac{1 - \alpha}{\alpha} \left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \varphi_a} \right)_c \cdot \left(\frac{\partial \varphi_a}{\partial \ln i} \right)_c + \frac{RT}{\alpha F}. \quad (4)$$

Из последнего уравнения получается

$$-\left(\frac{\partial \varphi_a}{\partial \ln i}\right)_c = \frac{RT/aF}{1 + \frac{1-a}{a} \left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \varphi_a}\right)_c} = \frac{RT}{F} \frac{1}{a + (1-a) \left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \varepsilon}\right)_c \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi_a}\right)_c}, \quad (5)$$

где ε обозначает плотность заряда поверхности электрода. В полученном уравнении $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi_a}\right)_c$ равняется дифференциальной емкости C , т. е.

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi_a}\right)_c = C. \quad (6)$$

Интересно отметить, что близкая к уравнению (5) формула была предложена нами для объяснения низких значений наклона η , $\lg i$ -кривых на висмуте уже в нашей ранней работе [7, 8], однако в силу отсутствия в то время данных о строении двойного слоя на висмуте и о $\varphi_{\varepsilon=0}$ эти исследования не нашли дальнейшего развития.

Согласно теории диффузного двойного слоя, потенциал внешней плоскости Гельмгольца ψ_0 выражается соотношением [6]

$$\psi_0 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arc sh} \left(\frac{\varepsilon}{2A\sqrt{c}} \right), \quad (7)$$

где постоянная $A = \sqrt{DRT/2\pi}$. Из последнего уравнения легко найти производное $\left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \varepsilon}\right)_c$, которое получается

$$\left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \varepsilon}\right)_c = \frac{2RT}{F} \frac{1}{\sqrt{4A^2c + \varepsilon^2}}. \quad (8)$$

Подстановка полученного выражения в уравнение (5) и учет формулы (6) дает для теоретического значения наклона полупологарифмической поляризационной кривой

$$b_{\text{теор}} = \left[\frac{aF}{RT} + \frac{2(1-a)C}{\sqrt{4A^2c + \varepsilon^2}} \right]^{-1}. \quad (9)$$

Из уравнения (9) видно, что в полном согласии с экспериментальными данными [1—3] увеличение диффузности двойного электрического слоя приводит к возрастанию слагаемого $2(1-\alpha)C/\sqrt{4A^2c+\epsilon^2}$ и к уменьшению наклона η , $\ln i$ -кривой. При $\varphi_{\epsilon=0}$ уравнение (9) принимает вид

$$b_{\text{теор}} = \left[\frac{\alpha F}{RT} + \frac{(1-\alpha)C}{A\sqrt{c}} \right]^{-1}, \quad (10)$$

откуда вытекает, что поправка на влияние диффузности двойного слоя определяется преимущественно отношением C/\sqrt{c} , так как коэффициент α реакции выделения водорода различается на различных металлах относительно мало. В растворах поверхностно неактивных электролитов, согласно представлениям Грэма [6],

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_s} + \frac{1}{C_D}, \quad (11)$$

где C_s — емкость плотной части двойного слоя, C_D — емкость диффузного слоя. C_D выражается соотношением

$$C_D = \frac{F}{2RT} \sqrt{4A^2c + \epsilon^2}, \quad (12)$$

принимаящим при $\epsilon=0$ вид

$$C_D = \frac{AF}{RT} \sqrt{c}. \quad (12a)$$

Подстановка (12a) в формулу (11) приводит к выражению

$$C = \frac{2AF\sqrt{c} \cdot C_s}{2AF\sqrt{c} + RTC_s}, \quad (13)$$

использование которого в уравнении (10) дает

$$b_{\text{теор}} = \left[\frac{\alpha F}{RT} + \frac{2(1-\alpha)C_s}{2A\sqrt{c} + \frac{2RT}{F}C_s} \right]^{-1}. \quad (14)$$

При $T=298^\circ\text{K}$ вместо последнего уравнения можно написать

$$b_{\text{теор}} = \left[\frac{\alpha F}{RT} + \frac{2(1-\alpha)C_s}{2A\sqrt{c} + 0,05C_s} \right]^{-1}. \quad (14a)$$

Из полученного уравнения видно, что наклон поляризационной кривой выделения водорода при строгом выполнении условий применимости формулы (14^a) должен зависеть от природы электродного металла и растворителя, так как емкость плотного слоя C_2 может существенно измениться при переходе от одних условий к другим. Так, например, при $\epsilon=0$ на висмутовом электроде $C_2 = 26,5 \text{ мкф/см}^2$, а на кадмии — $46,5 \text{ мкф/см}^2$ [9]. Такое изменение C_2 в случае 0,1 М раствора электролита сопровож-

дается увеличением коэффициента $\frac{C_2}{2A\sqrt{c}+0,05C_2}$ во втором

слагаемом формулы (14^a) от 5,2 для Вi до 7,8 на Сd. При одинаковом значении α упомянутое различие в величине C_2 приводит к разности наклона η , $\lg i$ -кривой, равной почти 10 мв. С другой стороны, значения C_2 могут на данном металле существенно зависеть от природы применяемого растворителя. На висмутовом электроде в водной среде $C_2 = 26,5 \text{ мкф/см}^2$, а в метаноле $C_2 = 15 \text{ мкф/см}^2$ [10] (при $\epsilon=0 \text{ мккул/см}^2$). В случае 0,1 М раст-

вора электролита в метаноле коэффициент $\frac{C_2}{2A\sqrt{c}+0,05C_2}$ имеет

значение 4,6. Этот результат говорит о том, что при одинаковом α^* наклон η , $\lg i$ -кривой должен быть в метаноле на 5—6 мв выше, чем в водной среде. В отличие от перехода от одного металла к другому в пределах данного растворителя, в случае замены растворителя на данном металле изменение постоянной A в уравнении (14^a) в значительной мере компенсирует влияние изменения C_2 на наклон поляризационной кривой. Разумеется, компенсирующий эффект переходит в усиливающий влияние диффузности двойного слоя на кинетику в неводных растворителях с высокой диэлектрической постоянной.

Следует отметить, что выводы, сделанные на основе уравнения (14^a) при $\epsilon=0$, сохраняют, в принципе, силу и при $\epsilon<0$, где согласно формуле (9) для наклона η , $\ln i$ -кривой получается

$$b_{\text{теор}} = \left[\frac{\alpha F}{RT} + \frac{2(1-\alpha)C_2}{\sqrt{4A^2c + \epsilon^2} + \frac{2RT}{F} C_2} \right]^{-1} \quad (15)$$

* В работе [11] установлено, что на висмутовом электроде коэффициент α в первом приближении остается неизменным при переходе от водных растворов к метанольным.

Однако значения C_2 различных металлов при увеличении $-\epsilon$ сильно уменьшаются, и поэтому влияние природы металла на наклон поляризационной кривой выделения водорода при высоких катодных потенциалах проявляется значительно меньше. На данном электроде при возрастании $-\epsilon$ из-за увеличения знаменателя второго слагаемого двойнослойная поправка в уравнении (15) уменьшается. При достаточно высоких $-\epsilon$ вторым слагаемым в формуле (15) можно пренебречь и наклон η , $\ln i$ -кривой приближается к предельному значению RT/af , не зависящему от строения двойного электрического слоя.

Весьма аналогичные выводы получаются и для положительно заряженной поверхности металла, где согласно уравнению (15) b имеет минимальное значение при $\epsilon=0$, а по мере роста положительных ϵ значения b начинают увеличиваться, приближаясь при $\epsilon \rightarrow \infty$ к RT/af . Следует лишь отметить, что при $\epsilon > 0$ значения C_2 на различных металлах и в различных растворителях отличаются заметно больше, чем при $\epsilon < 0$. Поэтому природа металла и растворителя должна бы проявиться в величинах b заметнее именно при выделении водорода на положительно заряженной поверхности. К сожалению, экспериментальная проверка этого положения на примере процесса катодного выделения H_2 на металлах с высоким перенапряжением оказывается по многим причинам практически не осуществимой.

Как уже отмечалось, для расчета $b_{теор}$ по уравнениям (9), (10) и (15) необходимо знать коэффициент переноса α , $\varphi_{\epsilon=0}$, зависимость C или C_2 от ϵ для изучаемого раствора в рассматриваемом интервале η . Для висмутового электрода эти величины установлены с достаточной для расчетов по (9), (10) и (15) точностью в работах [1—3, 12]. Согласно данным упомянутых работ, для водных растворов $HClO_4$ на висмуте $\alpha = 0,61 \pm 0,01$ и $\varphi_{\epsilon=0} = -0,40$ в. В таблице сопоставлены значения опытного ($b_{опыт}$) и теоретического наклона η , $\lg i$ -кривых в 0,1 и 1,0 N растворах $HClO_4$ на висмуте при различных η [2, 3, 13].

Таблица

$\eta, \text{ в}$	$b_{опыт}, \text{ мВ}$		$b_{теор}, \text{ мВ}$	
	0,1 N	1,0 N	0,1 N	1,0 N
0,4	81	86	82	88
0,5	82	87	84	88,5
0,6	85	88	87	90,5
0,7	87	89	89	91,5
0,8	99	95	91	92

Табличные данные свидетельствуют о том, что при $\eta < 0,8$ в согласии между опытом и расчетом является относительно хорошим, и наблюдающиеся расхождения, находящиеся в пределах 1,5—3 мв, наиболее вероятно связать с погрешностью определения соответствующих опытных величин, а, возможно, и с недостатками теории Гуи-Чапмена при использованных нами концентрациях. Существенные расхождения при $\eta \geq 0,8$ обусловлены, видимо, специфическими свойствами висмута, проявляющимися при высоких перенапряжениях [2, 3], и они не связаны с недостатками уравнения (9) или (15). Поэтому значительный интерес представляет проверка применимости этих формул и к другим электродам, однако в настоящее время отсутствие точных данных затрудняет проведение такой проверки. Влияние изменения диффузности двойного слоя на перенапряжение было установлено в трудах Батлера с сотрудниками [14—16] на Ga, In и сплавах галлия с индием и со ртутью при повышенных температурах, но отсутствие для этих условий емкостных данных не дает нам возможности проверить уравнения (9) и (15).

Формулы (9), (10) и (15) дают возможность оценить также влияние концентрации кислоты и добавки нейтральной соли на наклон η , $\lg i$ -кривой. Так как в растворах поверхностно-инактивных электролитов C_s не зависит от c , то, согласно формуле (14^a), десятикратное увеличение концентрации электролита в растворе приводит к возрастанию наклона η , $\lg i$ -кривой на висмутовом электроде на 8 мв, соответствующее опытное значение равняется 6—7 мв.

Приведенные в данной работе представления весьма близки к положениям, развитым для объяснения закономерностей электровосстановления анионов и окисления металлических катионов [17], но применительно к процессу катодного выделения водорода такой подход может представлять некоторый дополнительный интерес, поскольку он позволяет связать характеристики строения плотного слоя с кинетическими параметрами.

Пользуясь случаем, выражаю глубокую благодарность Б. Б. Дамаскину за ценные замечания при обсуждении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Генно Т. Т., Пальм У. В., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, III. Материалы симпозиума. Тарту, 1972, стр. 247.
2. Генно Т. Т., Пальм У. В., Электрохимия, 8, 1381 (1972).
3. Palm U., Tenno T., J. Electroanalyt. Chem., 42, 457 (1973).
4. Пальм У. В., Паст В. Э., Ж. физ. химии, 38, 773 (1964).
5. Frumkin A. N., Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 1, Interscience, New York, 1961, p. 65.
6. Grahame D. C., Chem. Reviews, 41, 441 (1947).
7. Пальм У. В., Паст В. Э., Электрохимия, 1, 602 (1965).
8. Пальм У. В., Кандидатская дисс., Тарту, 1964.

9. Лейкис Д. Н., Рыбалка К. В., Севастьянов Э. С., Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. Изд-во «Наука», М., 1972, стр. 5.
10. Петъярв Э., Кольк К., Пальм У., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 289, 22 (1971).
11. Пальм У. В., Тенно Т. Т., Электрохимия 10, 732 (1974).
12. Пальте К., Пальм У., Паст В., Пуллеритс Р., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 236, 57 (1969).
13. Тенно Т. Т., Кандидатская дисс., Тарту, 1973.
14. Butler J. N., Meehan M. L., Trans. Faraday Soc., 62, 3524 (1966).
15. Butler J. N., Meehan M. L., Makrides A. C., J. Electroanalyt. Chem., 9, 237 (1965).
16. Butler J. N., Dienst M., J. Electrochem. Soc., 112, 226 (1965).
17. Frumkin A., Nikolaeva-Fedorovich N., Progress in Polarography, Vol. 1, New York, Interscience, 1962 p. 223.

Поступила: 18/XII 1973 г.

POLARISATSIOONIKÕVERA TÕUSU ARVUTAMISEST VESINIKU KATOODESEL ERALDUMISEL VISMUTIL

U. Palm

Resümee

Lähtudes eeldusest, et vesiniku katoodsel eraldumisel happelistest pindinaktiivsete elektrolüütide lahustest ψ_1 -potentsiaal aeglase neutralisatsiooniteooria põhivõrrandis on asendatav välise Helmholtzi tasandi potentsiaaliga, on Gouy-Chapmani teooria põhjal tuletatud võrrand poollogaritmilise polarisatsioonikõvera tõusu arvutamiseks potentsiaali funktsioonina. On näidatud, et polarisatsioonikõvera tõus peab kahanema potentsiaali lähenemisel metalli null-jaengu punktile ning tõusu väärtused peavad sõltuma tiheda kihi mahtuvusest antud metallil ja ülekandekoefitsiendist. Võrrandist tulenevad järeldused on kooskõlas katseandmetega vesiniku katoode eraldumise kohta vismutil HClO_4 lahustest.

CALCULATION OF THE SLOPE OF POLARIZATION CURVES OF HYDROGEN EVOLUTION ON BISMUTH

U. Palm

Summary

Assuming that for the hydrogen evolution at high overvoltage metals the ψ_1 -potential in the basic equation of the slow discharge theory can be substituted by the outer Helmholtz potential the equations have been derived for calculation of the slope of pola-

rization curve on the basis of the diffuse layer theory. According to the formulae obtained in the paper the slope of the polarization curve of the cathodic hydrogen evolution depends on the diffuse structure and on the capacity of the inner part of the double layer. The verification of the formulae carried out on the basis of the data about the hydrogen evolution on bismuth electrode shows a rather good agreement between the theory and experiment.

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ КАТИОНОВ КАЛИЯ НА ВИСМУТЕ МЕТОДОМ СМЕШАННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА С ПОСТОЯННОЙ ИОННОЙ СИЛОЙ

М. Вяэртнуу, Э. Петъярв, У. Пальм

Кафедра неорганической химии

Методом измерения дифференциальной емкости изучена специфическая адсорбция катионов K^+ на висмуте из метанольных растворов постоянной ионной силы при общих концентрациях электролита 0,01 и 0,03 *M*. Рассчитанные по методу Гурвица—Парсона—Дуткиевича заряды специфически адсорбированных ионов K^+ , не зависящие от ионной силы раствора, сопоставлялись с различными изотермами. Установлено, что наиболее точно применима вириальная изотерма, содержащая потенциал внешней плоскости Гельмгольца. Сопоставлением закономерностей скачка потенциала в плотном слое с параметрами адсорбционной изотермы определены некоторые характеристики плотной части двойного слоя.

В работах [1, 2] показано, что при адсорбции катионов в случае отсутствия перезарядки поверхности и выполнения условия $(\epsilon + \epsilon_1)^2 \gg 4A^2c$ потенциал внешней плоскости Гельмгольца ψ_0 можно выразить приближенной формулой

$$\frac{F\psi_0}{RT} \approx -\ln \frac{(\epsilon + \epsilon_1)^2}{A^2} + \ln c, \quad (1)$$

где ϵ является плотностью заряда на поверхности электрода, ϵ_1 — заряд специфически адсорбированных катионов, c является суммарной концентрацией электролитов в растворе с постоянной ионной силой, $A = \sqrt{DRT/2\pi}$. Величины F , R и T имеют общепринятое значение, D — диэлектрическая постоянная растворителя. Если влияние электростатической энергии прохождения катиона через диффузный слой на энергию адсорбции иона

учитывать в изотерме адсорбции с помощью слагаемого $F\psi_0/RT$, то подстановка выражения (1) в изотерму [1—3]

$$\ln \frac{\epsilon_1}{mc} + \frac{F\psi_0}{RT} = \ln \beta - 2B\epsilon_1 \quad (2)$$

дает приближенное уравнение изотермы адсорбции

$$\ln \frac{\epsilon_1 A^2}{m(\epsilon + \epsilon_1)^2} = \ln \beta - 2B\epsilon_1, \quad (3)$$

которое тем лучше применимо к описанию специфической адсорбции катионов, чем точнее выполнено условие $(\epsilon + \epsilon_1)^2 \gg 4A^2c$. В формулах (2) и (3) величина β является константой адсорбционного равновесия, B — второй вириальный коэффициент, характеризующий отталкивательное взаимодействие между специфически адсорбированными ионами. Основным достоинством последнего уравнения по сравнению с формулой (2) можно считать то, что единственной концентрационной переменной в нем, определяющей специфическую адсорбцию ϵ_1 , является величина m . Уравнение (3) не содержит ионной силы раствора c , и для растворов с различной ионной силой дает совпадающие между собой значения $\ln \beta$. Поэтому значительный теоретический интерес представляет проверка применимости изотермы (3) к таким реальным системам, где условие $(\epsilon + \epsilon_1)^2 \gg 4A^2c$ выполнено, а значения ϵ_1 определены с достаточной для количественной интерпретации точностью.

Согласно нашим более ранним данным [4, 5], упомянутое выше условие хорошо выполняется при адсорбции катионов K^+ на висмутовом электроде из метанольных растворов с постоянной ионной силой $mc \text{ M KCl} + (1-m)c \text{ M LiCl}$, где Li^+ выбран как катион сравнения. В то же время экспериментальные значения ϵ_1 для катионов K^+ в метанольной среде достигают 4—6 мккул/см^2 и, за исключением самых низких m , определены достаточно точно (около 10%). Поэтому для более детального рассмотрения нами выбрана специфическая адсорбция катионов K^+ в приведенной выше системе.

Адсорбция катионов K^+ на висмуте из метанольных растворов смешанного электролита с постоянной ионной силой изучалась при двух ионных силах ($c = 0,01$ и $0,03 \text{ M}$) путем измерения зависимости дифференциальной емкости C от потенциала ϕ при температуре 25°C и частоте 210 гц . Относительно низкие значения c выбраны из-за низкой растворимости KCl в метаноле. Изучение частотной зависимости висмутового электрода в системе $mc \text{ M KCl} + (1-m)c \text{ M LiCl}$ показало, что при частотах $\omega \leq 500 \text{ гц}$ дисперсия емкости с частотой фактически отсутствует и, следовательно, полученные нами при 210 гц C , ϕ -кривые мож-

но считать равновесными. Согласно нашим данным, висмутовый электрод с оплавленной поверхностью обладает в указанной системе весьма близкими к идеальной поляризуемости свойствами в интервале $\varphi = -0,3 \div -1,9$ в. Подробности методики проведения измерений, очистки реактивов и расчета значений ϵ_1 методом графического дифференцирования $\Delta\xi$, $\ln m$ -кривых ($\Delta\xi$ — двумерное давление, обусловленное специфически адсорбированными катионами) описаны ранее [4—6].

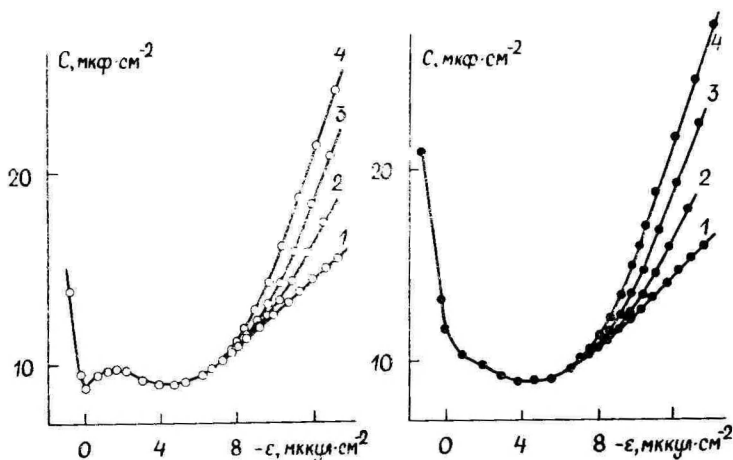


Рис. 1. Кривые зависимости дифференциальной емкости висмута от заряда поверхности в системе ms М КСl + $(1-m)s$ М LiCl для значений s 0,01 М (○) и 0,03 М (●) при относительной концентрации m : 1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 0,3; 4 — 1.

На рис. 1 представлены кривые зависимости емкости от заряда электрода для двух значений s . Из C, φ -кривых видно, что эффект повышения емкости $C = C_{\text{КСl}} - C_{\text{LiCl}}$ при $\epsilon = \text{const}$ в пределах точности измерений не зависит от s . Прямым следствием этого результата является независимость значений ϵ_1 от s при данном ϵ на рис. 2. Согласно данным рис. 2, заряд специфически адсорбированных катионов K^+ при $\epsilon = \text{const}$ однозначно определяется величиной m . Аналогичный результат был ранее установлен при изучении адсорбции Cs^+ из водных растворов на ртути [1, 7] и висмуте [2, 6], а также при адсорбции Cs^+ [2, 6] на висмуте из метанольной среды.

Как показано в работе [7], независимость ϵ_1 от s приводит к тому, что изменение ψ_0 -потенциала при переходе от соли LiCl к КСl, по-существу, не зависит от ионной силы раствора. Этот вывод, проиллюстрированный графически на рис. 3, является прямым следствием теории диффузного слоя при выполнении условий $|\epsilon_1| < |\epsilon|$ и $(\epsilon + \epsilon_1)^2 \gg 4A^2s$, так как в этом случае ψ_0

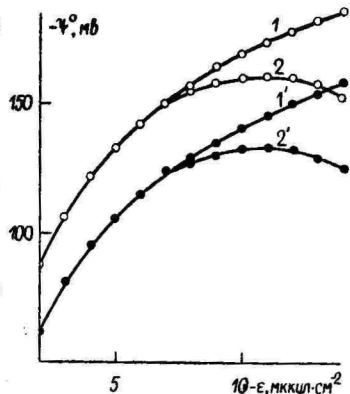
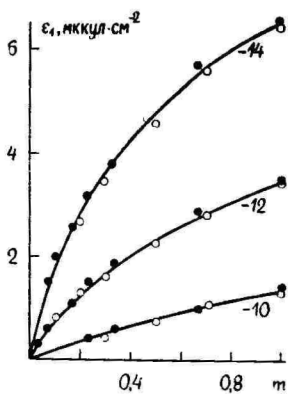


Рис. 2. Зивисимость заряда специфически адсорбированных катионов K^+ от m . Цифрами у кривых указан заряд висмута в $МККУЛ/СМ^2$.

Рис. 3. Зависимость потенциала внешней плоскости Гельмгольца ψ_0 от ϵ при $m=0$ (1, 1') и $m=1$ (2, 2').

определяется уравнением (1), а в отсутствии специфической адсорбции ($\epsilon_1=0$) ψ_0 в указанных условиях выражается формулой

$$\psi_0^{\epsilon_1=0} \approx -\frac{RT}{F} \left[\ln \frac{\epsilon^2}{A^2} - \ln c \right]. \quad (4)$$

Сопоставление уравнений (4) и (1) дает

$$\Delta\psi_0 = \psi_0^{\epsilon_1=0} - \psi_0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{(\epsilon + \epsilon_1)^2}{\epsilon^2}. \quad (5)$$

В полном согласии с данными рис. 3 и уравнением (5) скачок потенциала в плотном слое ψ^u при $\epsilon = const$ определяется только величиной ϵ_1 , и он не зависит от ионной силы раствора. Как видно из рис. 4, для данного ϵ зависимость ψ^u от ϵ_1 при различных c может быть изображена одной общей прямой линией. Совпадение ψ^u , ϵ_1 -прямых для различных c приводит также к одинаковым значениям таких параметров двойного электрического слоя, как интегральные емкости плотного слоя K_{12} и K_{02} , измеренные соответственно при $\epsilon = const$ и $\epsilon_1 = const$, и отношение $(x_2 - x_1)/x_2$, в котором x_1 и x_2 — расстояния от поверхности электрода соответственно до внутренней и внешней плоскостей Гельмгольца. Прямые на рис. 4 являются при различных ϵ почти параллельными друг другу линиями, однако все же наблюдается небольшая тенденция к уменьшению наклона при росте отрицательного заряда поверхности. В таблице 1 приведены значения K_{02} , K_{12} и $(x_2 - x_1)/x_2$ для различных ϵ , определенные по усредненным для различных c прямым на рис. 4.

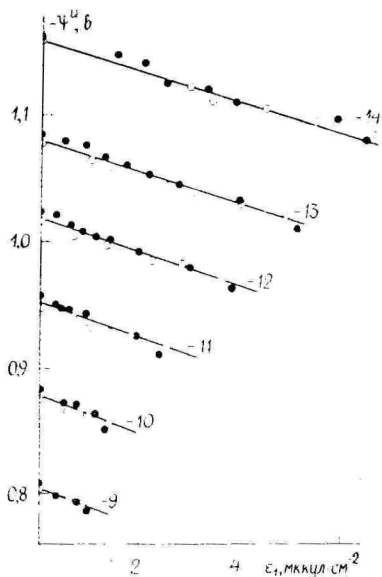


Рис. 4. Зависимость скачка потенциала в плотном слое φ^2 от ϵ_1 при различных зарядах электрода, указанных у прямых в $\text{мккул}/\text{см}^2$.

Таблица 1

$-\epsilon, \text{ мккул}/\text{см}^2$	$K_{02}, \text{ мкф}/\text{см}^2$	$K_{12}, \text{ мкф}/\text{см}^2$	$(x_2-x_1)/x_2$
9	11,1	72	0,15
10	11,3	73	0,15
11	11,5	78	0,15
12	11,7	83	0,14
13	12,0	86	0,14
14	12,3	91	0,14

Представленные в таблице 1 данные находятся в удовлетворительном согласии с нашими более ранними результатами, найденными для такой же системы при $c=0,033 \text{ M}$ [4, 5]. Следует отметить, что в работах [4, 5] нами приведены усредненные значения параметров K_{02} , K_{12} и $(x_2-x_1)/x_2$. Таблица 1 свидетельствует о закономерном возрастании всех параметров при увеличении $-\epsilon$. Значения K_{02} являются относительно низкими и практически не отличаются от интегральной емкости плотного слоя K_{ϵ} , полученной в работе [5] в метанольных растворах КФ. Увеличение $-\epsilon$ от 9 до 14 $\text{мккул}/\text{см}^2$ вызывает возрастание K_{02} примерно на 10%. Емкость K_{12} имеет значительно более высокие значения, чем K_{02} , и несколько сильнее зависит от ϵ . Судя по отношению $K_{12}/K_{02} \approx 6-7$, плоскость расположения центров специфически адсорбированных катионов K^+ (x_1) лишь на $\sim 15\%$

смещена от внешней плоскости Гельмгольца (x_2) в сторону поверхности висмута. Поэтому можно предположить, что специфически адсорбированные катионы K^+ десольватированы только частично со стороны поверхности висмута. В случае полной десольватации катионов со стороны металла емкость K_{12} должна бы быть значительно меньше, а отношение $(x_2 - x_1)/x_2$ существенно больше, чем нами получено. Поэтому в свете данных таблицы 1 наиболее вероятной причиной специфической адсорбции катионов можно считать действие сил зеркального изображения.

Неодинаковое относительное возрастание K_{02} и K_{12} с увеличением отрицательного заряда висмута указывает на то, что основной причиной роста их является некоторое уменьшение x_2 при повышении $-\varepsilon$, т. е. приближение внешней плоскости Гельмгольца к поверхности электрода. Если увеличение K_{02} и K_{12} с ростом $-\varepsilon$ было бы связано только с повышением эффективной диэлектрической постоянной плотного слоя D_{02} , то согласно формулам

$$K_{02} = \frac{D_{02}}{4\pi x_2} \quad \text{и} \quad K_{12} = \frac{D_{02}}{4\pi (x_2 - x_1)} \quad (6)$$

относительное возрастание K_{02} и K_{12} должно быть одинаковым. По-видимому, уменьшение размеров плотного слоя при увеличении $-\varepsilon$ связано с электрострикцией молекул CH_3OH в двойном слое под действием сильного электростатического поля [8].

На рис. 5 значения ε_1 (или $\Delta\xi$) сопоставлены с обычной вириальной изотермой

$$\ln \frac{\varepsilon_1}{mc} = \ln \beta - 2B\varepsilon_1, \quad (7)$$

с уравнением (2), с изотермой квадратного корня

$$\ln \frac{\Delta\xi}{mc^2} = \ln \beta - g\sqrt{\Delta\xi} \quad (8)$$

и с изотермой, учитывающей изменение концентрации ионов в объеме раствора в результате специфической адсорбции одного из них [6]

$$\begin{aligned} \ln \frac{\varepsilon_1}{mc^2} + (1-f) \left[\ln c + \frac{m}{2} \ln m + \frac{1-m}{2} \ln(1-m) \right] = \\ = \ln \beta - 2B\varepsilon_1. \end{aligned} \quad (9)$$

В формуле (8) g является параметром, описывающим отталкивательное взаимодействие между специфически адсорбированными ионами и связанным с коэффициентом B приближенным соотношением [при выполнении условия $\left(\frac{g}{2} \sqrt{\Delta\xi} \gg 1\right)$].

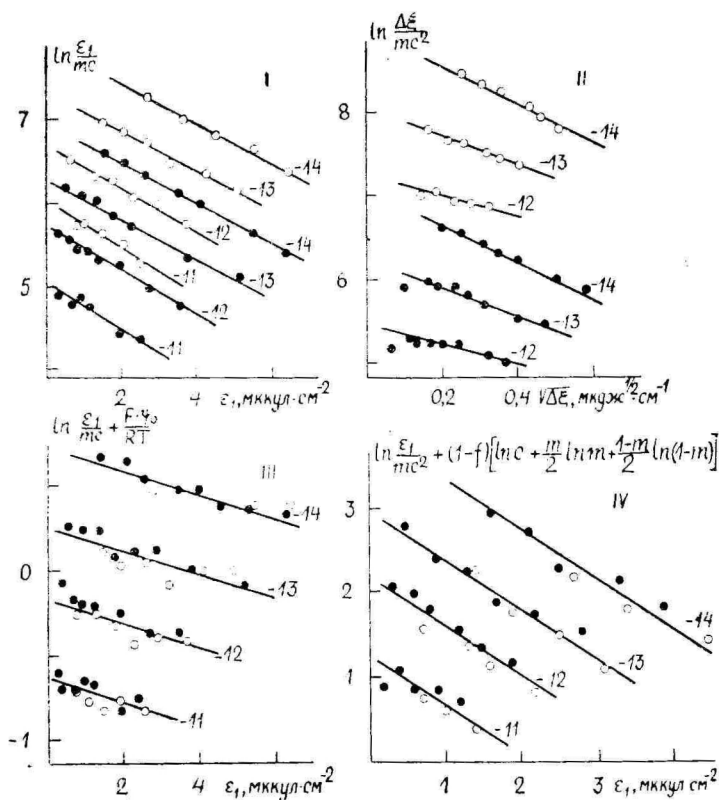


Рис. 5. Сопоставление значений ε_1 с различными изотермами адсорбции: I — ур. (7); II — ур. (8); III — ур. (2); IV — ур. (9). Заряд электрода указан цифрами на прямых в мкккул/см².

$$B \simeq g^2 RT/4. \quad (10)$$

Коэффициент $f = (\varepsilon + \varepsilon_1) / \sqrt{4A^2c + (\varepsilon + \varepsilon_1)^2}$.

Из рис. 5 видно, что в выбранных координатах при $\varepsilon = \text{const}$ в случае всех изотерм в первом приближении получаются прямые линии, лишь изотерма (8) приводит при низких $\sqrt{\Delta\xi}$ к некоторым отклонениям от прямой. В то же время параметры $\ln \beta$ и B (g) в случае различных изотерм существенно отличаются. Значения B зависят в пределах данной изотермы весьма мало от ε , наиболее сильная зависимость наблюдается в случае изотермы «корня квадратного». Экстраполяция полученных прямых линий к $\varepsilon_1 = 0$ ($\sqrt{\Delta\xi} = 0$) дает $\ln \beta$ при различных ε . В интервале

изученных зарядов все изотермы дают практически линейную зависимость $\ln \beta = a + b \epsilon$, где постоянные a и b зависят от вида изотермы. В таблице 2 приведены значения a , b , и для $\epsilon = -14$ мккул/см², величины B (г).

Таблица 2

Изотерма	a	b , см ² /мккул	B , А ² /ион
ур. (2)	-5,8	-0,48	65
ур. (9)	-8,8	-0,92	380
ур. (7) $c=0,01$ М $c=0,03$ М	-1,4 -2,5	-0,65 -0,67	190
ур. (8) $c=0,01$ М $c=0,03$ М	-3,0 -3,9	-0,85 -0,78	60 ($g=2,30$ см/мкдж ^{1/2})

Согласно данным таблицы 2, а также рис. 5 изотермы (7) и (8) приводят к несколько повышенным значениям энергии адсорбции при $\epsilon=0$, т. е. постоянной a . Величина b зависит несколько меньше, чем a от вида изотермы. Основным недостатком изотерм (7) и (8) является то, что они дают значительную зависимость $\ln \beta$ и a от общей ионной силы. Так, переход от $c=0,03$ М к $c=0,01$ М сопровождается почти двукратным повышением постоянной a в случае уравнения (7). Поскольку этот эффект лишен физического смысла, то применение изотерм (7) и (8) приводит к несколько искаженным адсорбционным параметрам. Из рисунка 5 наглядно видно, что изотермы (2) или (3) и (9) дают совпадающие при данном ϵ прямые линии для растворов с различной ионной силой. Анализ показал, что уравнения (2) и (3) дают совпадающие результаты и, следовательно, наблюдаемые отклонения от прямых линий не вызваны недостаточной строгостью выполнения условия $(\epsilon + \epsilon_1)^2 \gg 4A^2c$ и формулы (1), так как условие независимости ϵ_1 от c выполняется точно лишь в случае изотермы (3). Поэтому в пределах достигаемой точности определения ϵ_1 трудно судить, обусловлен ли наблюдаемый разброс точек при $\epsilon = \text{const}$ ошибками измерений или связан с определенными физическими причинами. На основе данных рис. 5 и таблицы 2 можно заключить, что физически наиболее обосновано использование уравнений (2) или (3) и (9) для описания адсорбции катионов K^+ на висмуте из метанольной среды. Имея в виду некоторые недостатки изотермы (9) [2], в дальнейшем мы остановимся лишь на данных, полученных с помощью уравнений (2) и (3).

Сопоставление экспериментальной величины $b = -0,48$ см²/мккул с формулой [1, 9]

$$b = -\frac{F}{RTK_{12}} \quad (11)$$

дает среднее значение для $K_{12} \sim 80$ мкф/см². Этот результат хорошо согласуется со значениями K_{12} в таблице 1. Экспериментальные значения $B = 65$ А²/ион и K_{12} в таблице 1 дают возможность рассчитать по соотношению [1, 2, 9]

$$B = \frac{\lambda F}{2RTK_{12}} \quad (12)$$

зависимость коэффициента λ от ϵ . Коэффициент λ характеризует дискретность заряда специфически адсорбированных ионов и равняется отношению микропотенциала к макропотенциалу. Результаты расчета зависимости λ от ϵ , сопоставленные с зависимостью $(x_2 - x_1)/x_2$ от ϵ , изображены на рис. 6. Из рисунка 6

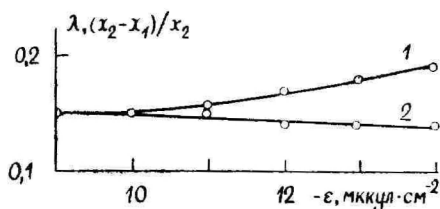


Рис. 6. Зависимость величин λ (1) и $(x_2 - x_1)/x_2$ (2) от ϵ .

видно, что при уменьшении отрицательного заряда висмута λ становится практически равным отношению $(x_2 - x_1)/x_2$, но при росте $-\epsilon$ значения λ несколько превышают $(x_2 - x_1)/x_2$. Такое соотношение величин λ и $(x_2 - x_1)/x_2$ находится в полном согласии с их физическим смыслом.

Следует также отметить, что представленные в таблице 2 различия в экспериментальных значениях B и b , полученных соответственно из изотерм (2) и (7), относительно хорошо соответствуют требованиям уравнений

$$b_v = b - \frac{2}{\sqrt[3]{4A^2c + (\epsilon + \epsilon_1)^2}} \quad (13)$$

$$B = B_v - \frac{1}{\sqrt[3]{4A^2c + (\epsilon + \epsilon_1)^2}}, \quad (14)$$

где величины b и B отвечают изотерме (2), b_v и B_v — вириальной изотерме (7). Так, при $\epsilon = -12$ мккул/см² и $c = 0,03$ М теоре-

гическое значение разности $b_v - b = -0,17 \text{ см}^2/\text{мккул}$ почти не отличается от соответствующей экспериментальной величины $-0,19 \text{ см}^2/\text{мккул}$ (таблица 2). Совершенно аналогично при $\epsilon = -12 \text{ мккул}/\text{см}^2$ результат расчета по уравнению (14) $B_v - B = 144 \text{ А}^2/\text{ион}$ весьма мало отличается от разности опытных величин $(B_v - B)_{\text{опыт}} = 136 \text{ А}^2/\text{ион}$.

Таким образом, при количественном описании адсорбции катионов на висмуте из метанольных растворов с постоянной нонной силой физически наиболее обоснованные результаты можно получить применением изотермы (2) и (3), однако при этом необходимо соблюдать строгое выполнение условий применимости этих уравнений (полное отсутствие одновременной адсорбции противоионов, выполнение условия $(\epsilon + \epsilon_1)^2 \gg 4A^2c$, высокая точность опытных данных).

ЛИТЕРАТУРА

1. Дамаскин Б. Б., Иванова Р. В., Электрохимия, **9**, 1569 (1973).
2. Damaskin B., Palm U., Petyärv E., Salve M., J. Electroanalyt. Chem., **51**, 179 (1974).
3. d'Alkaine C. V., Gonzales E. R., Parsons R., J. Electroanalyt. Chem., **32**, 57 (1971).
4. Петъярв Э. К., Кольк К. А., Пальм У. В., Электрохимия, **8**, 104 (1972).
5. Петъярв Э., Кольк К., Пальм У., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 289, 22 (1971).
6. Damaskin B., Palm U., Petyärv E., Salve M., J. Electroanalyt. Chem., **47**, 127 (1973).
7. Иванова Р. В., Электрохимия, **9**, 1565 (1973).
8. Graham D. C., Z. Elektrochem., **59**, 740 (1955).
9. Пальм У. В., Петъярв Э. К., Сальве М. А., Электрохимия, **10**, 452 (1974).

Поступила: 12/XII 1973 г.

KAALIUM-IOONIDE ADSORPTSIOONI UURIMINE KONSTANTSE IOONSE JÖUGA ELEKTROLÜÜDISEGUST

M. Väärtnõu, E. Petjärv, U. Palm

Resümee

Diferentsiaalmahtuvuse mõõtmise meetodil uuriti K^+ -ioonide adsorptsiooni vismutelektroodil konstantse ioonse jõuga elektrolyüdisegust $mc \text{ M KCl} + (1-m)c \text{ M LiCl}$ ($c = 0,01 \text{ M}$ ja $0,03 \text{ M}$) metanooli keskkonnas. Leiti, et spetsiifiliselt adsorbeerunud K^+ -ioonide laeng ϵ_1 on antud laengul üheselt määratud pindaktiivse iooni suhtelise kontsentratsiooniga m segus. Elektrilise kaksikkihi tiheda osa integraalsete mahtuvuste K_{02} ja K_{12} ning kaksikkihi

mõõtmel iseloomustava suhte $(x_2 - x_1)/x_2$ põhjal on näidatud, et K^+ -iooni adsorptsioon vismutil toimub vaid osalise K^+ -iooni desolvatatsiooniga ning tema adsorptsiooni füüsikaliseks põhjuseks võib lugeda peegeldusjõudude toimet. ϵ_1 väärtuste vastandamisel erinevate adsorptsiooniisotermidega leiti, et kõige täpsemini kirjeldab K^+ -ioonide adsorptsiooni metanooli keskkonnast elektrilise kaksikkihi difuusse osa energiat arvestav isotherm.

STUDY OF ADSORPTION OF POTASSIUM IONS ON BISMUTH FROM CONSTANT IONIC STRENGTH SOLUTIONS IN METHANOL

M. Väärtnõu, E. Petyärv, U. Palm

Summary

The structure of the electrical double layer and the adsorption of potassium cations on the bismuth electrode from methanolic solutions of constant ionic strength have been studied by means of the differential capacity measurements. The charge of specifically adsorbed potassium ions, ϵ_1 , has been calculated according to the method of Hurwitz, Parsons and Dutkiewicz. It was established that the values of ϵ_1 do not depend on the ionic strength of solution and that the best results could be obtained by fitting the experimental values of ϵ_1 to the adsorption isotherm including the potential of the outer Helmholtz plane. Some important quantities characterizing the structure of the inner part of the electrical double layer have been estimated by the analysis of the parameters of adsorption isotherm and of plots of the potential drop across the inner layer against ϵ_1 .

О ГРАНИЦАХ ИДЕАЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ВИСМУТА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

М. Сальве, У. Пальм

Кафедра неорганической химии

Для выяснения границ идеальной поляризуемости каплеводного висмутового электрода в водных растворах различных электролитов проведены емкостные измерения в широкой области потенциалов при частотах переменного тока от 110 до 11 000 *гц*. Установлено, что в растворах KF висмутовый электрод обладает свойствами идеальной поляризуемости (частотная дисперсия емкости не превышает 3—4%) в интервале потенциалов от $-0,3$ до $-1,9$ *в*, в растворах перхлоратов — от 0 до $-1,9$ *в* и в хлорной кислоте — от 0 до $-0,8$ *в* (нас. к. э.).

При изучении зависимости дифференциальной емкости C от частоты переменного тока ω в 0,01 и 1,0 *N* растворах KCl было установлено, что в интервале потенциалов $\varphi \approx -0,5 \div -1,6$ *в* (нас. к. э.) дисперсия емкости висмута при возрастании ω от 200 до 3000 *гц* не превышает 2—3% [1, 2]. В связи с необходимостью проведения точных емкостных измерений при количественном изучении адсорбции ионов и нейтральных органических молекул на висмутовом электроде как в области высокого отрицательного, так и положительного заряда поверхности ϵ нами было предпринято определение границ идеальной поляризуемости висмута в водных растворах различных электролитов.

Для выяснения области потенциалов, в которой граница оплавленного висмутового электрода с водными растворами различных электролитов обладает в первом приближении свойствами идеальной поляризуемости, с помощью импедансного моста P-568 были измерены C , φ -кривые Vi в 0,1 *N* растворах KF , $LiClO_4$, $HClO_4$ и $CsCl$ при различных ω в интервале от 110 до 11000 *гц*. Измерения проводились в области потенциалов от 0 до -2 *в**, в случае раствора $HClO_4$ — от 0 до $-0,8$ *в*. Темпера-

* Все значения потенциалов даны по отношению к насыщенному каломельному электроду.

тура измерений 25° С. В связи с необходимостью устранения возможных побочных процессов, являющихся источником дисперсии емкости с частотой, особое внимание было обращено на очистку применяемых реактивов. Все соли марки «ос. ч.» были дважды перекристаллизованы из специально очищенной бидистиллированной воды [3], затем прокалены при 600° С (KF и CsCl) или 200° С (LiClO₄). HClO₄ была дважды перегнана под пониженным давлением в атмосфере аргона высокой степени чистоты.

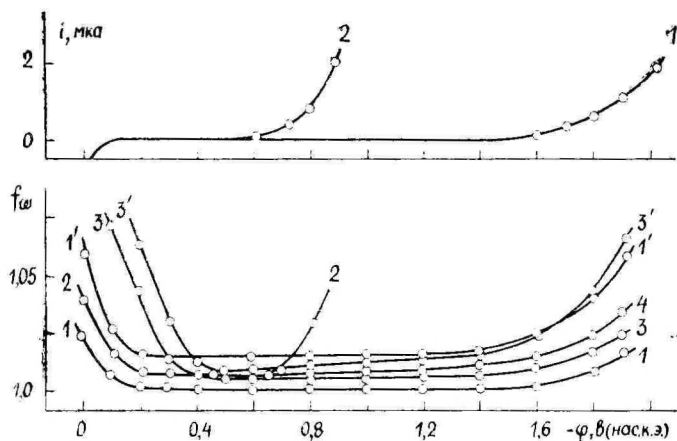


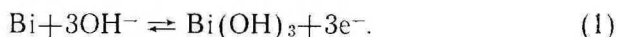
Рис. 1. Зависимость относительной емкости f_ω от потенциала электрода при $\omega = 1100$ гц (1, 2, 3, 4) и $\omega = 11000$ гц (1', 3'): — 1, 1' — LiClO₄; 2, — HClO₄; 3, 3' — KF; 4, — CsCl. Зависимость фарадеевского тока i от φ : 1 — LiClO₄; 2 — HClO₄.

Результаты емкостных измерений приведены на рис. 1 в виде кривых относительной емкости $f_\omega = C(\omega = 110 \text{ гц})/C(\omega)$ при частотах $\omega = 1100$ и 11000 гц. На этом же рисунке изображена зависимость фарадеевского тока i от φ . Из рисунка видно, что в области положительного заряда поверхности висмута коэффициент дисперсии емкости при $\omega = 1100$ гц $f_{1100} = C_{110}/C_{1100}$ в случае всех изученных солей весьма мало зависит от φ и до $\varphi = -1,9$ в его значение не превышает 1,03—1,05, т. е. 10-кратное возрастание ω практически не влияет на емкость электрода. При $-\varphi \geq 1,9$ в растворах KF и CsCl наблюдается заметное повышение f_{1100} , в случае 0,1 N LiClO₄ возрастание f_{1100} несколько менее выражено. Относительно небольшой является дисперсия C даже при 100-кратном повышении ω . Согласно рис. 1, в 0,1 N KF и LiClO₄ при $-\varphi \leq 1,8$ в $f_{11000} \leq 1,05$. При более высо-

ких $-\varphi$ значение f_{11000} начинает быстро увеличиваться. В растворах CsCl значение f_{11000} при $-\varphi \leq 1,7$ в на 2—3% выше, чем в случае 0,1 N KF и LiClO₄, но и в этом случае дисперсия емкости не превышает 5—6% до $-\varphi \leq 1,8$ в. Можно считать, что основной причиной возрастания дисперсии емкости при $-\varphi > 1,8$ —1,9 в является протекание реакции выделения водорода, так как при $-\varphi \geq 1,7$ —1,8 в на i , φ -кривой наблюдается резкий подъем тока. С другой стороны, при частоте $\omega = 11000$ гц некоторую роль в дисперсии C могут играть также геометрические причины.

В растворе HClO₄ дисперсия емкости не превышает 3—5% в интервале потенциала $0 \div -0,8$ в. При $-\varphi > 0,8$ в в силу интенсивного выделения водорода ($i > 5$ мка) наблюдается заметная зависимость C от ω .

В области $\epsilon > 0$ ($-\varphi < 0,6$ —0,7 в) в растворах KF и CsCl резкое возрастание коэффициента дисперсии имеет место при $-\varphi \leq 0,3$ в, что, видимо, связано с начинающимся окислением висмута по реакции [4]



При $-\varphi < 0,3$ в проходящий через ячейку ток становится анодным. В растворах перхлоратов поведение висмута остается близким к идеальной поляризуемости почти до $\varphi \approx 0$ в. Так, в растворе LiClO₄ при $\varphi = 0$ в $f_{1100} = 1,03$ и $f_{11000} = 1,07$. Анионы ClO₄⁻, по-видимому, ингибируют протекание реакции (1), и поэтому перхлоратные электролиты являются самыми подходящими для изучения явлений адсорбции и строения двойного слоя на висмуте при повышенных положительных зарядах поверхности.

На основе полученных результатов можно заключить, что висмутовый электрод обладает близкими к идеальной поляризуемости свойствами в интервале от 0 до -1,9 в (LiClO₄), а в растворах KF и CsCl — от -0,3 до -1,8 в.

В растворах KF была измерена серия C , φ -кривых для интервала концентрации $c = 0,001$ — 2 М, и на основе полученных данных была рассчитана зависимость дифференциальной емкости плотной части двойного слоя C_2 от ϵ , изображенная графически на рис. 2. Из рисунка 2 видно, что в широком интервале ϵ (от +8 до -20 мккул/см²) выполняется предположение Грэма о независимости C_2 от c при отсутствии специфической адсорбции ионов на электроде. В работе [5] обнаружена небольшая специфическая адсорбция катионов K⁺ на висмуте при $\epsilon \leq -12$ мккул/см². Возможно, в силу слабой специфической адсорбции K⁺ на C , φ -кривой при $-\epsilon > 10$ —12 мккул/см² точки, отвечающие более низким концентрациям KF в растворе, расположены несколько ниже, чем в растворах с более высоким c . Такая тен-

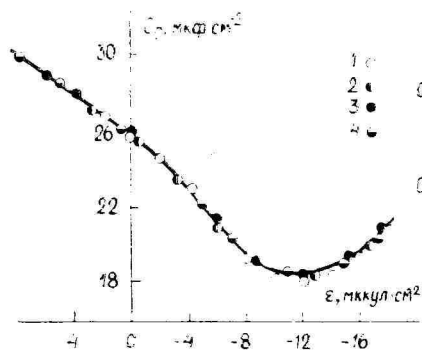


Рис. 2. Зависимость дифференциальной емкости плотной части двойного слоя от ϵ при следующих концентрациях КФ: 1 — 0,001; 2 — 0,01; 3 — 0,1; 4 — 2,0 М.

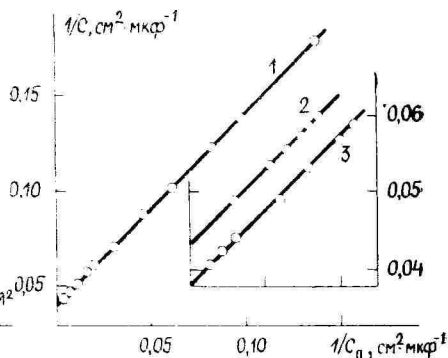


Рис. 3. Зависимость обратной дифференциальной емкости $1/C$ от обратной емкости диффузного слоя $1/C_d$ в интервале концентрации КФ от 0,001 до 2,0 М при различных ϵ : 1 — 0; 2 — -3; 3 — +2 мккул/см².

денция отсутствует в области $\epsilon > -10$ мккул/см². Однако упомянутый эффект является настолько низким, что не приводит к заметным отклонениям от предположения Грэма. Рис. 2 указывает на то, что наиболее значительный разброс значений C_c в растворах с различной c имеет место вблизи $\epsilon \approx 0$. В рамках имеющихся в настоящее время данных о строении плотного слоя на висмуте причины этого явления остаются открытыми. Не исключена возможность, что этот эффект может быть связан с полуметаллическими свойствами висмута. Следует отметить, что C_c , ϵ -кривая на рис. 2 хорошо совпадает с результатами, полученными при изучении емкости плотного слоя висмута от ϵ в растворах NaF [6].

На основе этой же серии C , ϕ -кривых в растворах КФ на рис. 3 построена зависимость обратной емкости $1/C$ от обратной емкости диффузного слоя $1/C_d$, рассчитанной при различных ϵ по формуле

$$C_d = 19,46 \sqrt{137c + \epsilon^2} \quad (2)$$

и отвечающей температуре 298° К и объемной диэлектрической постоянной $D = 78,25$. Как видно из рис. 3, зависимость $1/C$ от $1/C_d$ для широкого интервала концентраций КФ ($c = 0,001 - 2$ М) может быть изображена при различных ϵ прямыми линиями, обратное значение наклона k которых для интервала ϵ от -3 до +1 мккул/см² равно в среднем 1,01—1,02. Этот результат

говорит о том, что в изученном интервале ϵ КФ на висмуте специфически не адсорбируется и применяемая нами оплавленная висмутовая капля имеет совершенно гладкую поверхность, т. е. шероховатость отсутствует. Практическое отсутствие шероховатости поверхности оплавленной висмутовой капли находило неоднократное подтверждение в самых различных измерениях на этом электроде и является существенным преимуществом поликристаллического висмутового электрода перед другими металлами [7], в том числе и перед гранью (111) монокристалла висмута [8].

Отрезок на оси ординат, отсекаемый прямой линией на рис. 3 при $\epsilon=0$, дает для $C_s = 26,5 \text{ мкф/см}^2$, совпадающий почти точно со значением C_s при $\epsilon=0$ на рис. 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пальм У. В., Паст В. Э., Пуллеритс Р. Я., Электрохимия, 2, 604 (1966).
2. Пальм У., Паст В., Пуллеритс Р., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 63 (1968).
3. Березина Н. П., Николаева-Федорович Н. В., Электрохимия, 3, 3 (1967).
4. Schwabe K. pH Messtechnik. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig, 1963, 92.
5. Пальм У. В., Пальте К. А., Электрохимия, 7, 1312 (1971).
6. Пальте К., Пуллеритс Р., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 64 (1969).
7. Лейкис Д. И., Рыбалка К. В., Севастьянов Э. С., Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. Изд-во «Наука», М., 1972, 5.
8. Фрумкин А. Н., Пярноя М. П., Григорьев Н. Б., Пальм У. В., Электрохимия, 10, 1895 (1974).

Поступила: 30/XI 1973 г.

VISMUTELEKTROODI IDEAALSE POLARISEERITAVUSE PIIRID VESILAHUSTES

M. Salve, U. Palm

Resümee

Vismutelektroodi ideaalse polariseeritavuse piiride väljaselgitamiseks teostati diferentsiaalvõimsuse mõõtmised КФ, LiClO₄, HClO₄ ja CsCl lahustes laias potentsiaalide vahemikus vahelduvvoolu sagedustel 110 kuni 11000 Hz. Saadud tulemustest selgub, et КФ lahustes on vismutelektroodi ideaalse polariseeritavuse alaks -0,3 kuni -1,9 V, perkloraatide lahustes 0 kuni -1,9 V

ja perkloorhappes 0 kuni $-0,8$ V (küllastatud kalomelelektroodi suhtes).

Difuusse kaksikkihi andmetest tuleneb, et uuritava elektroodi pinna krobelisuse faktor on 1,01—1,02.

IDEAL POLARIZABILITY OF BISMUTH ELECTRODE IN AQUEOUS SOLUTIONS

M. Salve, U. Palm

Summary

The limits of the ideal polarizability of the bismuth drop electrode with mirror surface has been studied by the measurement of the frequency dispersion of differential capacity. It has been found that in the solutions of $0,1$ N KF the frequency dispersion of the capacity does not exceed 3—4% in the range of $0,3 \div -1,8$ V, in the $0,1$ N solution of LiClO_4 behaviour of the bismuth electrode is close to ideal polarizability between 0 and $-1,9$ V.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ СОЕДИНЕНИЙ БЕНЗОЛЬНОГО И НАФТАЛИНОВОГО РЯДОВ

А. Алумаа, У. Пальм

Кафедра неорганической химии

Методом измерения зависимости дифференциальной емкости от потенциала изучена адсорбция нафталина и ряда его производных на висмутовом электроде. Кривые емкости свидетельствуют об отсутствии заметной десорбции молекул соединений нафталинового ряда с положительно заряженной поверхности висмута из-за сильного π -электронного взаимодействия адсорбата с поверхностью электрода. Найдено, что взаимодействие соединений нафталинового ряда с висмутом заметно превышает взаимодействие соединений бензольного ряда. Усиление взаимодействия с поверхностью висмута при переходе от соединений бензольного ряда к нафталиновому сопровождается ослаблением аттракции между адсорбированными молекулами при потенциале максимальной адсорбции и изменением ориентации молекул в адсорбционном слое в более плоскую.

Специфика адсорбционного поведения ароматических соединений определена взаимодействием π -электронов с положительными зарядами на поверхности электрода [1, 2]. Это взаимодействие зависит как от строения (количество π -связей и функциональных групп), так и от природы материала электрода. В наших предыдущих работах [3—8] была изучена адсорбция простейших ароматических соединений бензольного ряда и были установлены основные особенности адсорбционного поведения ароматических соединений на висмуте. Значительный интерес представляет изучение на висмуте закономерностей адсорбции конденсированных ароматических соединений, в первую очередь производных нафталина, и сопоставления адсорбционного поведения соединений бензольного и нафталинового рядов.

Изучение адсорбции соединений нафталинового ряда на висмуте проводилось методом измерения зависимости дифференци-

альной емкости C от потенциала φ при частоте 210 $гц$ с помощью импедансного моста Р-568. Нами исследована адсорбция нафталина, α - и β -нафтола, α -нафтиламина и α -нафтойной кислоты из 0,1 N водных растворов KF (или K_2SO_4) и $HClO_4$ (анодная ветвь) [9] при температуре 20° C . Измерение катодной ветви C , φ -кривых в присутствии α -нафтойной кислоты, являющейся слабым электролитом, проводилось в подкисленном 0,1 N растворе K_2SO_4 ($pH=3,7$), причем частоту переменного тока повышали до 1000 $гц$ для подавления псевдоемкости катодного выделения водорода на висмуте. Для получения хорошо воспроизводимых и стабильных во времени значений емкости значительное внимание было обращено на очистку применяемых соединений. Исследованные органические вещества очищались дополнительно неоднократной возгонкой под вакуумом (β -нафтол) или перекристаллизацией из метилового спирта (нафталин), из бензола (α -нафтол), из разбавленного водой этилового спирта (α -нафтиламин) и из петролейного эфира (α -нафтойная кислота). Методика изготовления каплевидного висмутового электрода и проведения опытов описана ранее [9, 10].

Кривые дифференциальной емкости, полученные на висмуте в растворах с различными концентрациями (c) нафталина и α -нафтола, приведены на рис. 1 и 2. Из рисунков видно, что при высоких отрицательных зарядах поверхности ϵ , где C , φ -кривые совпадают с кривой фона, происходит полная десорбция органического вещества. Наблюдаемые при отрицательных ϵ максимумы, как и в случае соединений бензольного ряда, являются

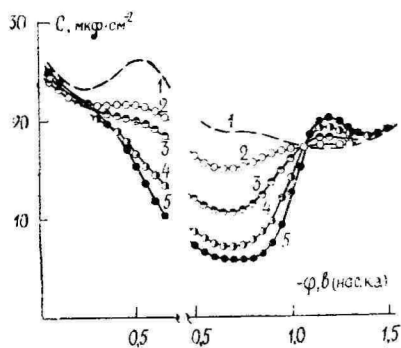


Рис. 1. C , φ -кривые в 0,1 N растворах KF и $HClO_4$ (анодная ветвь C , φ -кривой) с добавками нафталина: 1 — 0; 2 — $5 \cdot 10^{-5}$; 3 — $1 \cdot 10^{-4}$; 4 — $2 \cdot 10^{-4}$; 5 — $2,5 \cdot 10^{-4}$ M .

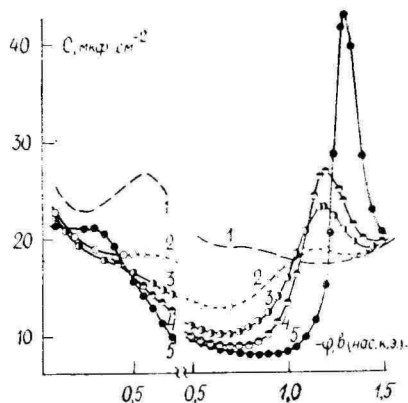


Рис. 2. C , φ -кривые в 0,1 N растворах KF и $HClO_4$ (анодная ветвь C , φ -кривой) с добавками α -нафтола: 1 — 0; 2 — $1 \cdot 10^{-4}$; 3 — $5 \cdot 10^{-4}$; 4 — $1 \cdot 10^{-3}$; 5 — $5 \cdot 10^{-3}$ M .

истинными адсорбционно-десорбционными максимумами. По высоте эти максимумы уступают максимумам адсорбции-десорбции соответствующих соединений бензольного ряда на отрицательно заряженном висмуте. Однако это еще не означает, что взаимодействие между молекулами соединений нафталинового ряда при высоких отрицательных ϵ значительно слабее, чем между молекулами бензольного ряда. Следует иметь в виду, что C, φ -кривые в растворах соединений нафталинового ряда, особенно в растворе самого нафталина, сильно неравновесны. Для оценки неравновесности полученных емкостных кривых отметим, что величины $n = (\Gamma_m/c) \sqrt{2\omega/D}^*$ [11] в случае $2,5 \cdot 10^{-4} M$ раствора нафталина достигает 40, в то время как при таком же заполнении поверхности бензолом при потенциале максимальной адсорбции φ_m n равна 0,6.

Сопоставление C, φ -кривых висмута при положительных ϵ в растворах соединений бензольного ряда, с одной стороны, и в растворах соединений нафталинового ряда, с другой, указывает на существенные расхождения. Если при адсорбции бензола на положительно заряженной поверхности Bi [5] наблюдаются истинные адсорбционно-десорбционные максимумы (полная десорбция) и при адсорбции его монофункциональных производных [6, 7] дополнительная емкость, обусловленная частичной десорбцией молекул адсорбата, выражается в виде невысоких горбов над C, φ -кривой фона, то в случае нафталинового ряда (рис. 1 и 2) анодная ветвь кривой емкости находится во всем изученном интервале потенциалов ниже кривой фона. Такой ход C, φ -кривых висмута наблюдается у производных бензола только при наличии в молекуле двух полярных групп (гидрохинон, резорцин, пирокатехин [3]). Из рис. 1 и 2 следует, что при высоких положительных ϵ , когда поверхность заполнена расположенными плоско молекулами адсорбата уже при относительно малой степени насыщения раствора органическим веществом, дифференциальная емкость почти не зависит от c и по величине близка к емкости электрода в растворе фона.

Полученные при положительных ϵ C, φ -кривые в растворах соединений нафталинового ряда указывают на отсутствие заметной десорбции молекул адсорбата как под действием электрического поля, так и в процессе переориентации их в более плоское расположение по мере увеличения положительного заряда поверхности. Незначительная десорбция молекул адсорбата при положительных ϵ висмута происходит, видимо, лишь в случае растворов, близких к насыщению органическим веществом. Тогда C, φ -кривая при малых положительных ϵ либо круто поднима-

* Γ_m обозначает максимальную адсорбцию, ω — круговую частоту переменного тока и D — коэффициент диффузии.

ется и пересекает емкостные кривые, измеренные в более разбавленных растворах органического вещества (рис. 1, кривые 5), либо проходит через максимум (рис. 2, кривая 5). Таким образом, десорбция молекул нафталинового ряда с положительно заряженной поверхности висмута выражена значительно слабее, чем десорбция молекул бензольного ряда. Особенно ярко это различие проявляется у неполярных соединений этих рядов, соответственно у бензола и нафталина.

Наблюдаемое различие в адсорбционном поведении соединений нафталинового и бензольного рядов на положительно заряженной поверхности висмута говорит об усилении взаимодействия адсорбата с поверхностью при увеличении числа ароматических колец в его молекуле. Для подтверждения этого вывода был рассчитан выигрыш свободной энергии адсорбции ΔG_A при переходе от границы раствора с воздухом к границе раствора с висмутом. Значения величины ΔG_A , являющиеся мерой взаимодействия адсорбата с поверхностью электрода, были рассчитаны

по формуле $\Delta G_A = RT \ln \frac{c_1}{c_2}$ [12], где c_1 и c_2 — концентрации органического вещества, вызывающие одинаковое (1 дин/см) понижение пограничного натяжения $\Delta\sigma$ на границах незаряженной поверхности раствор/висмут (c_1) и раствор/воздух (c_2).

$\Delta\sigma$, lg c -изотермы для проведения расчета ΔG_A были получены в случае границы раздела раствор/висмут двукратным интегрированием C, φ -кривых [13] в 0,1 N растворах KF (K_2SO_4) (катодная ветвь), а в случае границы раствор/воздух определялись сталагмометрически. $\Delta\sigma, \lg c$ -кривые приведены на рис. 3.

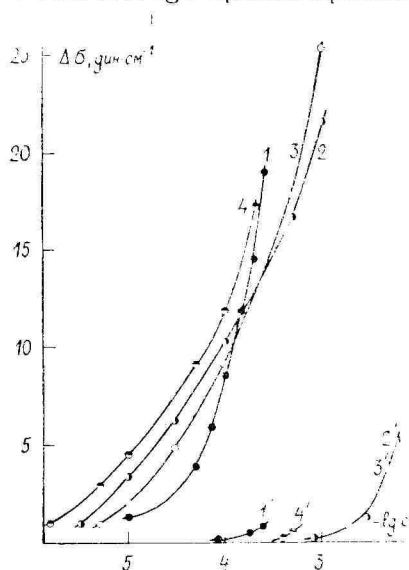


Рис. 3. Зависимость $\Delta\sigma$ границы раздела висмут/0,1 N KF (K_2SO_4) (1, 2, 3, 4) и воздух/0,1 N KF (K_2SO_4) (1', 2', 3', 4') от логарифма концентрации нафталина (1, 1'), α -нафтала (2, 2'), α -нафтиламина (3, 3') и α -нафтойной кислоты (4, 4').

Результаты расчета ΔG_A показывают (таблица), что энергия взаимодействия соединений нафталинового ряда с висмутом превышает энергию взаимодействия соответствующих соединений бензольного ряда с висмутом больше, чем на 2 ккал/моль. Если в случае бензола $\Delta G_A = 0$, т. е. на висмуте и на границе раздела воздух/раствор адсорбционная активность является одинаковой, то у нафталина $\Delta G_A = -2,2$ ккал/моль, а у его производных значения ΔG_A доходят до $-3,9$ ккал/моль. Таких высоких значений $-\Delta G_A$ не наблюдается даже при дифункциональных производных бензола. Таким образом, энергия дополнительного π -электронного взаимодействия при включении в молекулу второго бензольного кольца превышает энергию взаимодействия функциональной группы ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) с поверхностью висмута.

Сравнение адсорбционной активности производных нафталина на висмуте с их активностью на других электродах затруднено, так как в литературе отсутствуют систематические данные по снижению поверхностной энергии $\Delta\sigma$ на других электродах. По [14] можно, однако, предположить, что аналогично соединениям бензольного ряда [8] нафталин и его производные на ртути более активные, чем на висмуте. Так, при адсорбции α -нафтола из $7 \cdot 10^{-5} M$ раствора (фон $1 M \text{H}_2\text{SO}_4$) на ртути $\Delta\sigma = 21$ дин/см, в то время как на висмуте $\Delta\sigma$ не превышает 10 дин/см (рис. 3). По работам [14—16] нафталин и его производные, также как и в случае висмута, не десорбируются с положительно заряженной поверхности ртути.

Адсорбционное поведение соединений нафталинового ряда на отрицательно заряженной поверхности висмута можно охарактеризовать параметрами, рассчитанными на основе двух параллельно соединенных конденсаторов и изотермы Фрумкина [11]. Результаты расчета приведены в таблице, в которую включены также значения адсорбционных характеристик соответствующих соединений бензольного ряда [4—7]. Приведенные в таблице параметры были рассчитаны следующим образом: предельная емкость электрода при полном заполнении поверхности органическим веществом C' — экстраполяцией значений емкости в минимуме C , φ -кривых к $1/c = 0$; предельный скачок адсорбционного потенциала φ_x — из ϵ , φ -кривых; аттракционная постоянная a — из ширины катодных максимумов на C , φ -кривых и наклона кривой зависимости потенциала максимума $\varphi^{\text{макс}}$ от $\lg c$, а также из опытной изотермы адсорбции при φ_m и заполнении $\theta = 0,5$; Γ_m — из зависимости $\varphi^{\text{макс}}$ от $\lg c$ (α - и β -нафтол и α -нафтиламин) и из уравнения состояния поверхностного слоя при φ_m (нафталин, α -нафтольная кислота). Для оценки ориентации адсорбированных молекул из значений Γ_m были выведены значения площади S , приходящейся на одну адсорбированную молекулу. Теоретические значения площади $S_{\text{теор}}$, занимаемой молекулами в вертикальном или плоском положениях, взяты из работ [15, 17].

Как видно из таблицы, при переходе от соединений бензольного ряда к нафталиновому наблюдается значительное уменьшение аттракционной постоянной a_0 при точке нулевого заряда (т. н. з.). Это явление следует считать результатом усиления π -электронного взаимодействия при возрастании числа бензольных ядер в молекуле. Аналогично полярным производным бензола, аттракция между адсорбированными на висмуте молекулами нафталинового ряда существенно зависит от потенциала. При этом абсолютное значение наклона этой зависимости $|\beta|$ в случае соединений нафталинового ряда заметно больше, чем у соответствующих производных бензола. Этот результат и отсутствие заметной десорбции молекул производных нафталинового ряда с положительно заряженной поверхности висмута указывают на смещение области потенциалов переориентационных процессов к более отрицательным потенциалам, чем в случае соединений бензольного ряда.

Таблица

Соединение	a_0	$\beta, \text{в}^{-1}$	$C, \frac{\text{мкф}}{\text{см}^2}$	$\eta, \text{в}$	$\Gamma_m \cdot 10^{10}, \frac{\text{мо.лб}}{\text{см}^2}$	$S, \text{А}^2$	$S_{\text{теор}}, \text{А}^2$		$\Delta G_A, \frac{\text{ккал}}{\text{мо.лб}}$
							плос-ко	вер-тик.	
Нафталин	0.8	—	4.3	-0.03	6.1	27.4	49	22	-2.2
Бензол	1.6	0	2.8	0.08	6.5	25.6	34	18	0
α -нафтол	-1.2	-3.1	7.6	-0.16	3.1	53.2	66	26	-3.9
β -нафтол	-1.0	-2.8	7.3	-0.16	3.1	53.2	66	26	-3.6
Фенол	0	-1.4	6.9	-0.14	4.5	36.8	48	20	-1.0*
Гидрохинон	-0.5	—	13.6	-0.16	2.3	72.3	55	20	-2.8*
α -нафталин	-0.9	-2.3	6.0	-0.01	2.8	59.4	68	26	-3.6
Антрацен	0.65	-0.6	6.3	0.035	5.1	32.6	50	20	-1.2*
α -нафтойная кислота	-1.4	—	4.4	-0.25	3.9	42.5	75	26	-3.6
Бензойная кислота	-0.2	-2.6	5.1	-0.24	5.0	33.2	56	20	-1.3*

* Рассчитано при $\Delta \sigma = 5$ дин см.

Судя по значениям S , а также другим параметрам, ориентация молекул соединений нафталинового ряда на отрицательно заряженной поверхности висмута является наклонной. Однако по сравнению с соответствующими соединениями бензольного ряда вертикальный компонент ориентации играет у них несколько меньшую роль. Как известно [5], ориентация бензола на висмуте, как при положительных ϵ , так и отрицательных ϵ , оказалась близкой к вертикальной, в силу чего адсорбция бензола не вызвала характерного для ароматических соединений сдвига т.н.з. в отрицательную сторону. Как видно из рис. 4, при адсорбции нафталина на висмуте в результате π -электронного взаимодей-

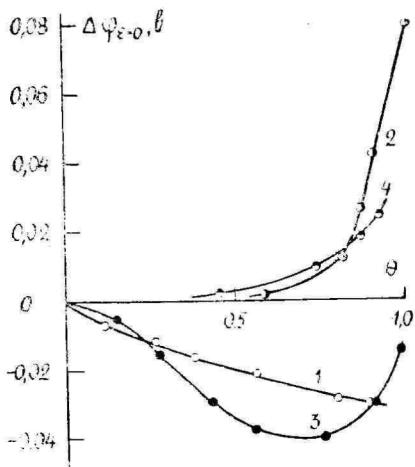


Рис. 4. Зависимость адсорбционного скачка потенциала от заполнения поверхности висмута нафталином (1), бензолом (2), α -нафтиламином (3) или анилином (4).

ствия адсорбата с поверхностью при наклонной ориентации его молекул т. н. з. смещается в отрицательную сторону. В различном направлении смещают т. н. з. (рис. 4) также анилин (в положительную) и α -нафтиламин (в отрицательную). Ориентация монофункциональных производных нафталина на отрицательно заряженном висмуте, видимо, заметно более плоская, чем у самого нафталина. Однако, аналогично производным бензола, она все же отличается от плоской ориентации, которая, например, наблюдается при адсорбции гидрохинона на висмуте. Подобно соединениям бензольного ряда, ориентация молекул производных нафталина изменяется на отрицательно заряженной поверхности в результате как изменения потенциала, так и заполнения поверхности органическим веществом. Этот вывод подтверждается формой кривой зависимости сдвига т. н. з. в растворах α -нафтиламина от θ (рис. 4). Ориентация молекул нафталина на отрицательно заряженном висмуте является, видимо, более устойчивой. На это указывает незначительное изменение потенциала максимальной адсорбции (рис. 1) при увеличении c . Как видно из рис. 2, у производных нафталина φ_m заметно зависит от концентрации органического вещества в растворе. Таким образом, если адсорбционное поведение изученных нами соединений нафталинового ряда на положительно заряженной поверхности висмута оказалось близким к дифункциональным производным бензола, то на отрицательно заряженной поверхности они ведут себя подобно соответствующим монофункциональным производным бензола.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герович М. А., Ольман О. Г., Ж. физ. химии, **28**, 19 (1954).
2. Герович М. А., ДАН СССР, **105**, 1278 (1955).
3. Алумаа А. Р., Пальм У. В., Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, II. Материалы симпозиума. Тарту, 1970, стр. 64.
4. Алумаа А., Пальм У., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 289, **41**, 62 (1971).
5. Алумаа А. Р., Пальм У. В., Электрохимия, **8**, 471 (1972).
6. Алумаа А. Р., Пальм У. В., Электрохимия, **8**, 790 (1972).
7. Алумаа А. Р., Пальм У. В., Электрохимия, **8**, 1852 (1972).
8. Алумаа А. Р., Пальм У. В., Электрохимия, **9**, 396 (1973).
9. Пуллерите Р. Я., Пальм У. В., Паст В. Э., Электрохимия, **4**, 728 (1968).
10. Пальм У., Паст В., Пуллерите Р., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 249, **63** (1968).
11. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батраков В. В., Адсорбция органических соединений на электродах. Изд-во «Наука», М., 1968, стр. 124.
12. Фрумкин А. Н., Каганович Р. Н., Бит-Попова Э. С., ДАН СССР, **141**, 670 (1961).
13. Дамаскин Б. Б., Дяткина С. Л., Электрохимия, **7**, 260 (1971).
14. Meibuhr S. G., Electrochim. Acta, **10**, 215 (1965).
15. Blomgren E., Bockris J. O'M., Jesch C., J. Phys. Chem., **65**, 2000 (1961).
16. Baikerikar K. G., Sathyanarayana S., J. Electroanal. Chem., **24**, 333 (1970).
17. Dahms H., Green M., J. Electrochem. Soc., **110**, 1075 (1963).

Поступила: 10/XII 1972 г.

BENSEENI- JA NAFTALIINIREA ÜHENDITE ADSORPTSIOONI VÖRDLEV UURIMINE

A. Aluma, U. Palm

Resümee

Naftaliini ja tema derivaatide adsorptsiooni vismutelektroodil uuriti diferentsiaalmahtuvuse potentsiaalset sõltuvuse mõõtmise meetodil. Mahtuvuse kõverate analüüs näitab, et naftaliinirea ühendite ja vismuti pinna positiivsete laengute vahelise tugeva π -elektroonse toime tõttu naftaliin ja tema derivaadid ei desorbeeru positiivselt laetud vismutelektroodi pinnalt. Naftaliinirea ühendid toimivad vismuti pinnaga märgatavalt tugevamini, kui benseenirea derivaadid, kuid samal ajal maksimaalse adsorptsiooni potentsiaalil on atraktsiooniline toime naftaliinirea korral nõrgem, kui benseenirea ühenditel. Naftaliini ja tema derivaatide molekulid on adsorbses kihis vismutil orienteeritud vähem vertikaalselt, kui benseenirea ühendite molekulid. On näidatud, et kõik põhilised erinevused nimetatud kahe ühenditerea puhul on tingitud π -elektronide arvu järsust suurenemisest üleminekul benseeni derivaatidelt naftaliinirea ühenditele.

COMPARATIVE STUDY OF ADSORPTION OF BENZENE AND NAPHTHALENE DERIVATIVES

A. Alumaa, U. Palm

Summary

The adsorption of naphthalene and its derivatives has been studied on solid bismuth electrode by the differential capacitance measurement method. The parameters characterizing the structure of adsorbed layer of the molecules of naphthalene and its derivatives on bismuth have been calculated by means of Frumkin-Damaskin adsorption theory. It was found that the π -electronic interaction between the molecules of naphthyl compounds and bismuth is rather stronger and exceeds by more than 2 kcal/mole the interaction in the case of benzene series. Because of the strong π -electronic interaction the naphthyl compounds do not desorb from the surface of positively charged bismuth. At the potential of maximum adsorption the attraction between the molecules of naphthyl compounds is weaker than in the case of benzene derivatives and the orientation of the adsorbed naphthyl molecules is more horizontal than the orientation of molecules of benzene compounds. The differences in the adsorption behaviour of naphthyl compounds and derivatives of benzene can be explained on the basis of different number of π -electron bonds in both cases.

АДСОРБЦИЯ КУМАРИНА И МОДЕЛЬ ТРЕХ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ

А. Алумаа, У. Пальм

Кафедра неорганической химии

С точки зрения модели трех параллельных конденсаторов проанализированы кривые дифференциальной емкости висмута и ртути в растворах кумарина, адсорбирующегося на электродах в двух различных положениях. Проведенный анализ утвердил вывод о том, что два положения адсорбированных на висмуте молекул кумарина различаются гораздо меньше, чем на ртути. Установлены общие закономерности влияния варьирования некоторых адсорбционных параметров на форму кривой емкости.

Молекулы кумарина адсорбируются на ртути [1], а также на висмуте [2] в двух различных положениях: в вертикальном при высоких отрицательных зарядах и в наклонном вблизи точки нулевого заряда (т. н. з.). Области потенциалов адсорбции молекул этого соединения в различных положениях хорошо выражены на кривых зависимости дифференциальной емкости C от потенциала φ (рис. 1). При этом на ртути [1] эти области разделены узким пиком переориентации, в то же время на висмуте [2] максимум переориентации сильно подавлен. Как следует из рис. 1, невысокий горб на C, φ -кривой висмута вблизи т. н. з., выражающий незначительную десорбцию молекул адсорбата в процессе их переориентации, наблюдается лишь в случае растворов, близких к насыщению по отношению к кумарину. Таким образом, в отличие от ртути переориентация адсорбированных на висмуте молекул кумарина происходит без заметного изменения поверхностного избытка адсорбата. На основе этого в нашей предыдущей работе [2] высказано предположение, что два положения адсорбированных на висмуте молекул кумарина различаются значительно меньше, чем на ртути. Для теоретического обоснования этого предположения значительный интерес представляет теоретический анализ экспериментальных C, φ -кривых с точки зрения модели трех параллельных конденсаторов.

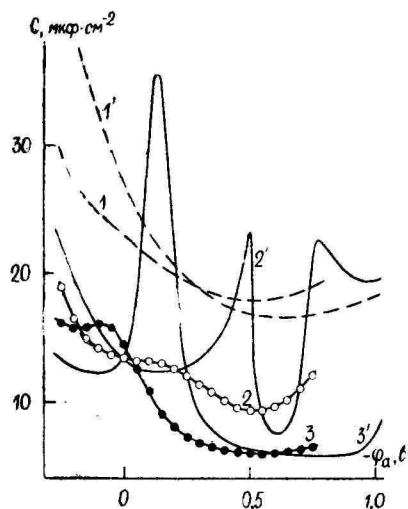


Рис. 1. Кривые дифференциальной емкости висмута (1, 2, 3) и ртути (1', 2', 3') в 1*N* растворах K_2SO_4 (Ві) и Na_2SO_4 (Hg) с добавкой кумарина: 1, 1' — 0; 2, 2' — $7 \cdot 10^{-4}$; 3, 3' — $5 \cdot 10^{-3}$ М. (Потенциал электрода выражен относительно т. н. з.).

Если молекулы адсорбата могут располагаться на поверхности электрода в двух различных положениях, то адсорбционное равновесие выражается следующей системой уравнений [3]:

$$B_1(\varphi) \cdot c = \frac{\theta_1}{n_1 \cdot (1 - \theta_1 - \theta_2)^{n_1}} \exp(-2n_1 a_1 \theta_1 - 2n_1 a_3 \theta_2) \quad (1)$$

$$B_2(\varphi) \cdot c = \frac{\theta_2}{n_2 \cdot (1 - \theta_1 - \theta_2)^{n_2}} \exp(-2n_2 a_2 \theta_2 - 2n_2 a_3 \theta_1),$$

где B_1 и B_2 — константы адсорбционного равновесия при адсорбции молекул соответственно в первом (вертикальном) и во втором (плоском) положениях; c — концентрация органического вещества в растворе; θ_1 и θ_2 — заполнения поверхности электрода; n_1 и n_2 — отношения площади, которую занимает молекула адсорбата в вертикальном или в плоском положениях, к площади, приходящейся на ассоциат адсорбированных молекул воды; a_1 — аттракционное взаимодействие между вертикально ориентированными молекулами; a_2 — аттракционное взаимодействие между плоско ориентированными молекулами; a_3 — аттракционное взаимодействие между вертикально и плоско ориентированными молекулами. Константы адсорбционного равновесия B_1 и B_2 являются функциями потенциала:

$$B_1 = B_{01} \exp \left[- \frac{\int_0^{\varphi} \epsilon_0 d\varphi + C_1 \varphi (\varphi_{N1} - \varphi/2)}{A/n_1} \right],$$

$$B_2 = B_{02} \exp \left[- \frac{\int_0^{\varphi} \epsilon_0 d\varphi + C_2 \varphi (\varphi_{N2} - \varphi/2)}{A/n_2} \right]. \quad (2)$$

Здесь B_{01} и B_{02} — значения B_1 и B_2 при $\varphi=0$; ϵ_0 — заряд электрода в растворе фона; C_1 и C_2 — предельная емкость соответственно при $\theta_1=1$ и $\theta_2=1$; φ_{N1} и φ_{N2} — предельный адсорбционный скачок потенциала соответственно при θ_1 и θ_2 ; $A = n_1 RT \Gamma_1 = = n_2 RT \Gamma_2$ (Γ_1 и Γ_2 — предельные адсорбированные количества для молекул соответственно в вертикальном и плоском положениях). Задавая адсорбционным параметрам значения, можно по уравнениям (1) и (2) вычислить зависимость θ_1 и θ_2 от потенциала, а подстановка ее в уравнение для расчета полной кривой дифференциальной емкости двойного слоя

$$C = C_0(1 - \theta) + C_1\theta_1 + C_2\theta_2 + \{M_1^2 x_1 [x_2 + (1 - \theta)(1 - 2a_2 x_2)] - - 2M_1 M_2 x_1 x_2 [1 - 2a_3(1 - \theta)] + M_2^2 x_2 [x_1 + (1 - \theta)(1 - 2a_1 x_1)]\} / / A \{ (x_1 + x_2) + (1 - \theta) [1 - 2a_1 x_1 - 2a_2 x_2 + 4x_1 x_2 (a_1 a_2 - a_3^2)] - - 2x_1 x_2 (a_1 + a_2 - 2a_3) \} \quad (3)$$

приводит к теоретическим C, φ -кривым. В уравнении (3) $x_1 = n_1 \theta_1$; $x_2 = n_2 \theta_2$; $M_1 = \epsilon_0 + C_1(\varphi_{N1} - \varphi)$; $M_2 = \epsilon_0 + C_2(\varphi_{N2} - \varphi)$; $\theta = \theta_1 + \theta_2$. Так как графический метод расчета θ_1 и θ_2 в зависимости от φ [1] очень трудоемкий, то в настоящей работе расчет теоретических C, φ -кривых был проведен при помощи электронной вычислительной машины. На основе рассчитанных таким образом теоретических емкостных кривых нами были изучены общие закономерности влияния варьирования некоторых адсорбционных параметров на форму C, φ -кривой.

На рис. 2 представлены рассчитанные C, φ -кривые при разных значениях n_1 и n_2 . В расчетах были приняты следующие значения параметров: $C_0 = \text{const} = 20 \text{ мкф/см}^2$; $C_1 = 5 \text{ мкф/см}^2$; $C_2 = = 13 \text{ мкф/см}^2$; $A = 1 \text{ мкдж/см}^2$; $\varphi_{N1} = 1,3 \text{ в}$; $\varphi_{N2} = 0$; $B_{01} \cdot c = 0,3$; $B_{02} \cdot c = 1,5$; $a_1 = 1,3$; $a_2 = 0,5$; $a_3 = 0,8$. При выборе этих величин мы исходили из значений параметров, определенных из экспериментальных C, φ -кривых висмута в растворах кумарина [2]. Как следует из рис. 2, емкостная кривая, в том числе и пик переориентации при т. н. з., мало чувствительна к значениям n_2 . Пик переориентации при обоих значениях n_2 подавлен подобно C, φ -кривым висмута в растворах кумарина [2]. Значительное возрастание высоты пика переориентации наблюдается при увеличении значения n_1 (рис. 2). Этот эффект, однако, не может быть использован для объяснения различия между C, φ -кривыми висмута и

ртути. По физическим соображениям, а также по данным, вытекающим из экспериментальных C, φ -кривых [1], не реально, что количество адсорбционных мест, занимаемых молекулой кумарина в вертикальном положении, возрастает при переходе от висмута к ртути.

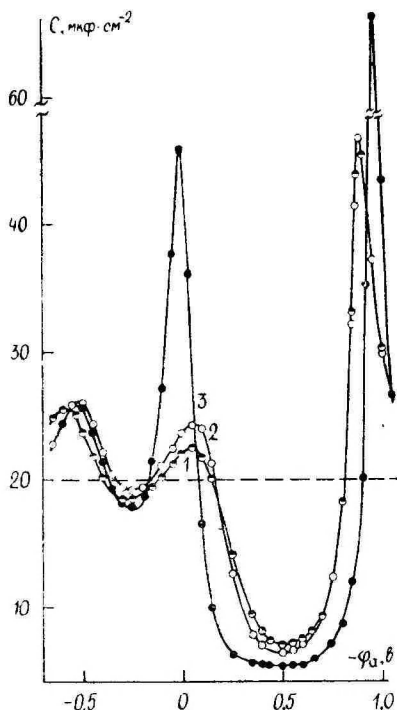


Рис. 2. Теоретические C, φ -кривые при $n_1=1$ и $n_2=2$ (1); $n_1=1$ и $n_2=3$ (2); $n_1=2$ и $n_2=3$ (3).

Величиной, непосредственно зависящей от ориентации полярной адсорбированной молекулы, является адсорбционный скачок потенциала. В связи с этим нами было изучено влияние значения предельного адсорбционного скачка потенциала при плоской ориентации адсорбированной молекулы φ_{N2} на форму C, φ -кривой. Значения φ_{N2} варьировались от $-0,2$ в до $+0,1$ в (рис. 3). Другие параметры имели следующие значения: $n_1=1$; $n_2=2$; $C_0 = \text{const} = 20 \text{ мкф/см}^2$; $C_1 = 5 \text{ мкф/см}^2$; $C_2 = 10 \text{ мкф/см}^2$; $A = 1 \text{ мкдж/см}^2$; $\varphi_{N1} = 1,3$ в; $B_{01} \cdot c = 0,3$; $B_{02} \cdot c = 1,5$; $a_1 = 1,3$; $a_2 = 0,5$; $a_3 = 0,8$. Как следует из рис. 3, пик переориентации заметно зависит от φ_{N2} . Увеличение отрицательного значения φ_{N2} , вызванного при адсорбции кумарина π -электронным взаимодействием адсорбата с поверхностью, приводит к возрастанию высоты пика переориентации при т. н. з. Из экспериментальных данных

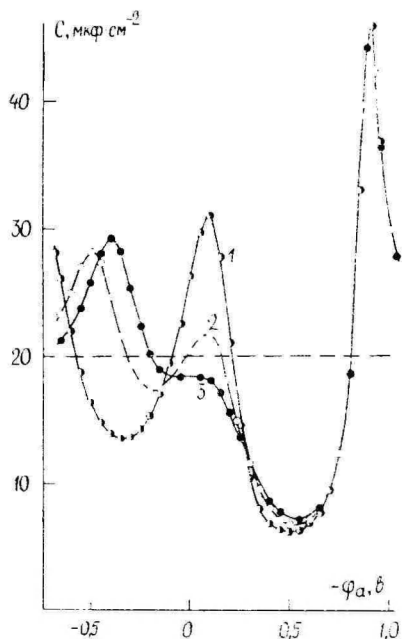


Рис. 3. Теоретические C, φ -кривые при $\varphi_{N2} = -0,2$ в (1); $\varphi_{N2} = 0$ (2); $\varphi_{N2} = 0,1$ в (3).

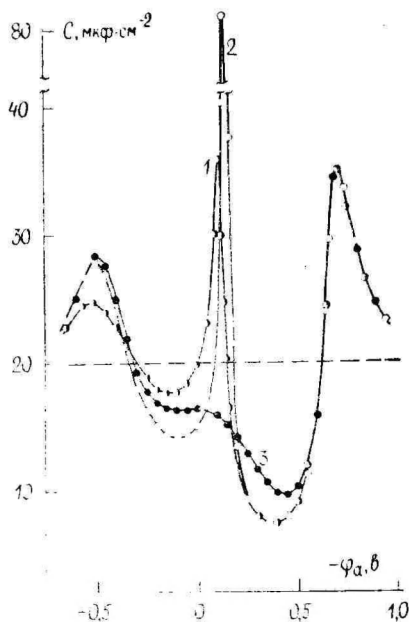


Рис. 4. Теоретические C, φ -кривые при $a_1 = 1,3, a_2 = 0$ и $a_3 = 0$ (1); $a_1 = 1,3, a_2 = 0,5$ и $a_3 = 0$ (2); $a_1 = 1,3, a_2 = 0,5$ и $a_3 = 0,8$ (3).

известно, что кумарин смещает т. н. з. висмута [2] в положительную сторону, в то время как т. н. з. ртути не изменяется под действием адсорбции кумарина [4]. Из этого нами сделан вывод, что ориентация молекул кумарина при т. н. з. на висмуте более вертикальна, чем на ртути [2]. Таким образом, одним из факторов, приводящих к подавлению пика переориентации при т. н. з. висмута, является более положительное значение φ_{N2} по сравнению с этой же величиной на ртути.

Наиболее чувствительной оказалась форма C, φ -кривой к аттракции между адсорбированными молекулами. На рис. 4 представлены рассчитанные при разных значениях a_2 и a_3 теоретические емкостные кривые. При расчетах было принято $n_1 = 1; n_2 = 2; C_0 = const = 20 \text{ мкф/см}^2; C_1 = 5 \text{ мкф/см}^2; C_2 = 10 \text{ мкф/см}^2; A = 1 \text{ мкдж/см}^2; \varphi_{N1} = 1,0 \text{ в}; \varphi_{N2} = 0; B_{01} \cdot c = 0,3; B_{02} \cdot c = 1,5; a_1 = 1,3$. Как следует из рис. 4, при сильном притягательном взаимодействии между вертикально ориентированными молекулами ($a_1 = 1,3$), что имеет место при адсорбции кумарина на ртути [1] и висмуте [2], и в случае $a_2 = 0; a_3 = 0$ при т. н. з. наблюдается относительно высокий максимум переориентации (рис. 4, кривая 1).

По расположению и высоте этот максимум напоминает пик переориентации на С,φ-кривой ртути (рис. 1). Усиление аттракции между плоско ориентированными молекулами (a_2) без изменения a_3 приводит к резкому возрастанию высоты этого максимума (рис. 4, кривая 2). В то же время максимум переориентации подавлен (как это имеет место при адсорбции кумарина на висмуте) в случае усиления аттракции между плоско и вертикально ориентированными молекулами (a_3) (рис. 4, кривая 3). Этот эффект становится возможным при уменьшении различий в двух положениях, которые могут занимать молекулы адсорбата на поверхности электрода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дамаскин Б. Б., Дяткина С. Л., Петроченко С. И., Электрохимия, 5, 935 (1969).
2. Алумаа А. Р., Пальм У. В., Электрохимия, 10, 234 (1974).
3. Дамаскин Б. Б., Электрохимия, 5, 346 (1969).
4. Griffiths V. S., Westmore J. B., J. Chem. Soc., 1704 (1962); 4941 (1963).

Поступила: 6/XII 1973 г.

KUMARIINI ADSORPTSIOON JA KOLME PARALLEELSE KONDENSAATORI MUDEL

A. Alumaа, U. Palm

Resümee

Kolme paralleelse kondensaatori mudeli seisukohalt on analüüsitud diferentsiaalmahtuvuse potentsiaalset sõltuvuse kõveraid kumariini adsorptsiooni korral vismutil ja elavhõbedal. Etteantud parameetrite väärtustel arvutatud teoreetiliste mahtuvuse kõverate võrdlemisel leiti, et kaks asendit, millistes adsorbeerub kumariini molekul vismutil, erinevad teineteisest tunduvalt vähem, kui kumariini vastavad adsorptsioonilised asendid elavhõbedal. On määratud mõningate adsorptsiooniliste parameetrite varieerumise mõju mahtuvuse kõvera kujule.

ADSORPTION OF COUMARIN AND THREE PARALLEL CAPACITORS MODEL

A. Alumaa, U. Palm

Summary

The capacity of bismuth-solution and mercury-solution interface has been analyzed on the basis of a model of three capacitors in parallel representing the surface with adsorbed molecules of coumarin oriented in two ways. It has been established that two different orientations of adsorbed molecules of coumarin differ from each other on the surface of bismuth much less than on mercury. The general relationships of the influence of varying adsorption parameters on the shape of capacity curves has been given.

ИЗУЧЕНИЕ ВНЕДРЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОЛОВЯННЫЙ ЭЛЕКТРОД

Ю. Кукк, В. Паст

Кафедра неорганической химии

Скорость внедрения щелочных и щелочноземельных металлов (ЩМ и ЩЗМ) в олово из водной щелочной среды может регулироваться в больших пределах. Для снятия высокого перенапряжения внедрения выглаженного оплавленном электрода из Sn могут быть применены два способа: катодная поляризация при высоких плотностях тока i и обработка электрода в режиме периодического прекращения i на короткие промежутки времени. Во втором случае при образовании катодного интерметаллида (КИ) Sn-ЩМ (Li, Na, K) или Sn-ЩЗМ (Ca, Sr, Ba) шероховатость электрода не изменяется и проявляется малая электрохимическая активность КИ при более отрицательных потенциалах φ , чем их равновесные потенциалы. Значения стандартных потенциалов индивидуальных КИ — Sn-Ca — $-1,16$, Sn-Sr — $-1,18$, Sn-Ba — $-1,21$ и $-1,25$ и Sn-K — $-1,29$ в (н. в. э.) — указывают на то, что энтальпия образования КИ олова достигает величины порядка 20 ккал на g -атом. Термодинамическая возможность внедрения ЩМ и ЩЗМ в Sn может быть отражена на диаграмме Пурбэ.

Предположение о возникновении на поверхности катода сплава из материала электрода (Pb, Sn, Bi, Tl и др.) и катиона щелочного металла из щелочного водного раствора было высказано Ф. Хабером, Г. Бредигом и М. Заком при изучении явления распыления твердых катодов [1—4]. Указанная мысль решительно оспаривалась Х. Сольцбергом с сотр., также изучавшими распыление поверхности оловянного [5, 6], свинцового [7, 8] и других [6, 9] катодов. Последние авторы объясняли полученные ими экспериментальные данные с точки зрения гидридного механизма распыления электродов. По мнению Ю. Д. Кудрявцова и др. [10], разрушение оловянного и свинцового катодов может быть связано с образованием гидрида. Однако механизм катодного разрушения электродов, предложенный Сольцбергом, противоречит результатам работ [11, 12] по исследованию катодного распыления свинца в щелочной среде. Реальность разряда ионов щелочного и щелочноземельного металлов (ЩМ и ЩЗМ) из водных раство-

ров на твердых катодах с образованием интерметаллических соединений обоснована термодинамически [11] и в случае разряда катионов ЩМ на ряде металлов, в том числе и на олове, показана экспериментально [13—15]. В литературе имеются данные о четком дискретном изменении потенциала электрода из препаративного сплава олова с кальцием в зависимости от состава сплава [16, 17]. В работах [18, 19] обнаружено электрохимическое внедрение ЩЗМ кальция, стронция и бария и оловянный катод. Необходимость учета особых свойств образующегося на катоде интерметаллида олово-ЩМ подчеркивается при объяснении неустойчивости активности оловянного катода в реакциях электровосстановления органических соединений [20, 21]. Можно полагать, что определенную роль играет явление электрохимического внедрения ЩМ и ЩЗМ в электросинтезе оловоорганических соединений, ибо образование металлоорганических веществ весьма специфично для оловянного электрода в щелочной среде [22, 23], а химические реакции для получения этих соединений на сплавах олова с литием, калием и натрием широко распространены [24].

При исследовании катодного поведения олово в щелочных и близких к нейтральным растворах, содержащих катионы ЩМ и ЩЗМ, установлено, что скорость процесса электрохимического внедрения, протекающего на фоне выделения водорода, может регулироваться в больших пределах [25]. На выглаженной оплавлением поверхности олова внедрение в течение длительного времени при малых и средних плотностях катодного тока практически не имеет места из-за отлнчительно высокого перенапряжения внедрения. На таких электродах исследованы кинетика катодного выделения водорода [26, 27] и специфическое воздействие катионов ЩМ и ЩЗМ на разряд протона из молекулы воды на олове [28]. Для реализации заметной скорости внедрения достаточно устранить начальное высокое перенапряжение внедрения, присущее оплавленной поверхности олова.

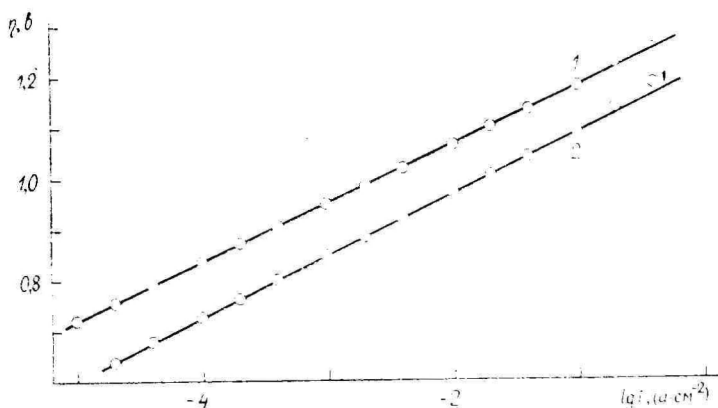


Рис. 1. Перенапряжение водорода на олове в 1 N КОН при 20° С: 1 — кривая перенапряжения, измеренная быстро в области $i > 1 \cdot 10^{-1}$ а/см²; 2 — кривая перенапряжения после выдерживания (5 мин) электрода при $i > 1 \cdot 10^{-1}$ а/см².

Одним из способов создания условий для заметного внедрения ЦМ и ЦЗМ является длительная поляризация высокогладкого олова в сравнительно концентрированных щелочных растворах при высоких катодных плотностях тока.

На рис. 1 представлены поляризационные кривые выделения водорода на олове в 1 N КОН: кривая 1, быстро измеренная в области высоких плотностей тока ($i \sim 1 \cdot 10^{-1} \text{ а/см}^2$), и кривая 2, снятая после относительно продолжительного выдерживания электрода при высоких плотностях тока. На рис. 2 приведены осциллографические кривые спада перенапряжения водорода η в первом (кривая 1) и втором (кривая 2) случаях. η_t на рис. 2 обозначает изменяющееся во времени перенапряжение водорода после выключения катодного тока. При переходе от прямой 1 к 2 (рис. 1) электрод теряет зеркальный блеск. При более длительном электролизе поверхность олова сильно разрыхляется.

Как видно из рис. 2, началу разрыхления поверхности сопутствует появление характерной задержки (при перенапряжении водорода $\eta_z \sim 0,50 \text{ в}$) на кривых спада η после выключения поляризующего тока (кривая 2), практически отсутствующей в случае прямой 1. Аналогичные задержки в спадах потенциала возникают в щелочных растворах, содержащих Li^+ и Na^+ . Зависимость длительности задержки от времени поляризации при дан-

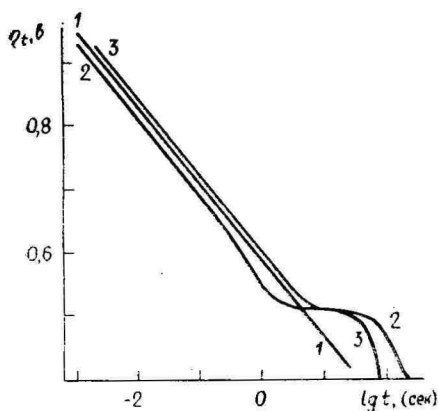


Рис. 2. Спад потенциала оловянного катода после выключения поляризующего тока в 1 N КОН: 1 — после продолжительной поляризации при $i \ll 1 \cdot 10^{-1} \text{ а/см}^2$ и после непродолжительной поляризации при $i > 1 \cdot 10^{-1} \text{ а/см}^2$; 2 — после поляризации (5 мин) при $i > 1 \cdot 10^{-1} \text{ а/см}^2$; 3 — после создания зачатков внедрения и продолжительной поляризации при $i \ll 1 \cdot 10^{-1} \text{ а/см}^2$.

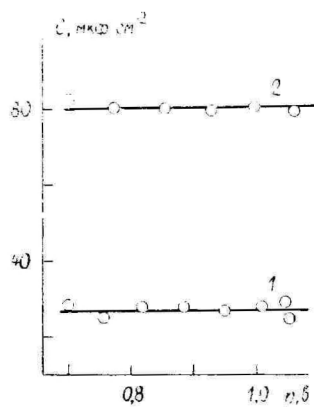


Рис. 3. Дифференциальная емкость оловянного катода в 1 N КОН: 1 — после непродолжительной поляризации при $i > 1 \cdot 10^{-1} \text{ а/см}^2$; 2 — после поляризации (5 мин) при $i > 1 \cdot 10^{-1} \text{ а/см}^2$.

ном составе раствора и данной i близка к линейной вплоть до достижения сильного разрыхления электрода. В работах [11, 29] доказано, что подобные задержки при принудительном спаде катодного потенциала способны образовать с ЦМ интерметаллиды металлов соответствуют разложению интерметаллидов металл электрода-ЦМ. Параметры задержек служили для определения количества внедрившегося лития в олово [14, 30].

Дифференциальная емкость катода в процессе разрыхления поверхности возрастает, но практически не зависит от η при перенапряжениях $\eta > \eta_z$ и при данной длительности предварительной поляризации при высоких i . Как видно из рис. 3, оловянный катод, первоначально имеющий в 1 N КОН емкость, близкую к двойнослойной (нижний уровень), после пятиминутной поляризации при $i > 1 \cdot 10^{-1}$ а/см² приобретает емкость 80 мкф/см² (верхний уровень). Такое значение емкости C электрода, однако, кажущееся, так как при его вычислении из линейной части полулогарифмической кривой спада потенциала по известному уравнению не учитывается возрастание коэффициента шероховатости электрода. Можно предполагать, что емкость катода на величину истинной поверхности после умеренного разрыхления все же близка к двойнослойной. Из рис. 2 следует, что сдвиг поляризационных кривых (рис. 1) при умеренном разрыхлении электрода не сводится к простому развитию поверхности, а связан с некоторой активацией поверхности для реакции выделения водорода, ибо спад электрода, на котором началось разрыхление, происходит при более положительных потенциалах (кривая 2 на рис. 2), чем в случае гладкого и однородного электрода (прямая 1 на рис. 2).

Таким образом выясняется, что описанному методу исследования явления внедрения при высоких i присущ недостаток, заключающийся в необратимых, трудно контролируемых и не поддающихся точному воспроизведению изменениях в состоянии поверхности электрода в процессе электролиза.

Более успешно осуществляется изучение явления внедрения ЦМ и ЦЗМ с применением обработки выглаженной оплавленным поверхности олова в режиме периодического (5—10 раз) включения и выключения тока на короткие промежутки времени (порядка 3 сек), что также устраняет высокое начальное перенапряжение внедрения. Этот способ подготовки электрода может быть условно назван созданием зачатков внедрения.

На рис. 2 изображена полулогарифмическая зависимость спада потенциала электрода, предварительно подвергнутого упомянутой обработке, в растворах 1 N КОН (кривая 3). Как видно из рисунка, на кривой спада потенциала такого электрода после длительной поляризации при средних i также появляется характерная задержка ($\eta_z \sim 0,50$ в), отсутствующая на кривой спада потенциала электрода до применения режима коротких выключений.

чений тока. Особенно четко проявляется задержка потенциала оловянного катода в щелочных растворах, содержащих катионы ЩЗМ (рис. 4). Отличительным достоинством электродов, на которых после создания зачатков внедрения образуется интерметаллид, является сохранение зеркального блеска электрода. При объяснении отсутствия в данных условиях дезинтеграции

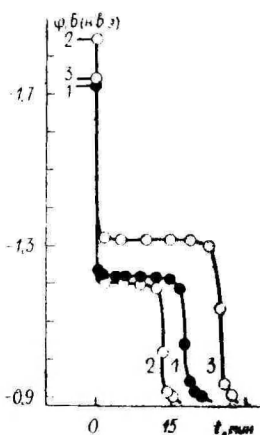


Рис. 4. Спад потенциала оловянного катода после создания зачатков внедрения и поляризации: 1 — 30 мин при $i = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2$ в $0,02 \text{ N Ca(OH)}_2$; 2 — 10 мин при $i = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ а/см}^2$ в 1 N SrCl_2 ; 3 — 40 мин при $i = 9,2 \cdot 10^{-4} \text{ а/см}^2$ в $0,033 \text{ N Ba(OH)}_2$.

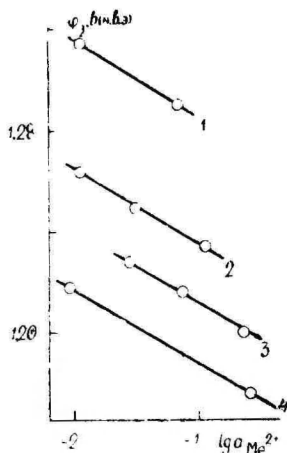


Рис. 5. Зависимость потенциала задержки $\phi_{н.з.}$ от логарифма активности катионов ЩЗМ в растворе при 20° C : 1 — Sn-Ba (I); 2 — Sn-Ba (II); 3 — Sn-Sr; 4 — Sn-Ca.

поверхности электрода в качестве одной из причин следует иметь в виду сдвиг потенциала нулевого заряда оловянного электрода в сторону более отрицательных потенциалов от значения $\phi_{н.з.}(\text{Sn}) = -0,38 \text{ в}$ (н. в. э.) [31] при внедрении в олово ЩМ и ЩЗМ. Вывод о том, что образование соединения щелочного металла с металлом катода (Pb, Cd, Sn и др.) может привести к значительному сдвигу $\phi_{н.з.}$ электрода в отрицательную сторону потенциалов, был сделан Л. И. Антроповым с сотр. [32, 33], а сдвиг $\phi_{н.з.}$ препаративного сплава Pb с Na по отношению $\phi_{н.з.}$ (Pb) доказан в [34]. Вычисленная по линейным участкам полулогарифмической кривой спада (кривая 3 на рис. 2) дифференциальная емкость оловянных электродов, в которые внедрен ЩМ или ЩЗМ, низка и соответствует нижнему уровню на рис. 3. Это свидетельствует о том, что изменения в шероховатости поверхности электрода при внедрении ЩМ и ЩЗМ незначительны, а электрохимическая активность интерметаллидов при более отрицательных потенциа-

лах по сравнению с η_3 весьма мала. Внедрение малого количества ЩМ и ЩЗМ в олово несколько уменьшает скорость разряда протона из молекул воды при данном потенциале, чему соответствует повышение перенапряжения водорода на электроде, не превышающее 10 мв. Этим объясняется и некоторое расхождение линейных участков полулогарифмических кривых спада I и \mathcal{E} выше η_3 на рис. 2. При внедрении в олово значительного количества ЩЗМ происходит существенное изменение природы поверхности, и перенапряжение водорода на интерметаллиде становится более низким по сравнению с перенапряжением водорода на однородной поверхности олова.

Результаты изучения внедрения калия в олово из растворов, в которых активность иона калия K^+ близка к единице, позволяют дать величину стандартного потенциала φ_0 , катодно полученного из водных растворов интерметаллида Sn-K — $-1,29$ в (н. в. э.). Появления четкой задержки в спаде потенциала оловянного катода в растворах солей рубидия и цезия не было обнаружено, что и естественно, учитывая большие размеры соответствующих атомов [35]. По-видимому, для заметного внедрения цезия и рубидия необходима весьма длительная высокая катодная поляризация олова после создания зачатков внедрения. В то же время были получены данные о том, что присутствие в растворе Cs^+ способствует внедрению калия в олово. Нельзя также упустить наблюдение, что скорость процесса внедрения ЩМ в олово при данной активности ионов ЩМ в растворе в одинаковых условиях из растворов чистых гидроокисей больше по сравнению со скоростью внедрения из защелаченных растворов соответствующих солей. Это согласуется с данными о зависимости скорости внедрения натрия в свинец от анионного состава раствора [36].

Результаты изучения внедрения ЩЗМ были в основной их части трактованы в работе [19].

Если применить полученные экстраполяцией прямых на рис. 5 значения стандартных потенциалов φ_0 интерметаллидов Sn-Ca — $-1,16$ в, Sn-Sr — $-1,18$ в, Sn-Ba — $-1,21$ в (II) и $-1,25$ в (I) и значение φ_0 для интерметаллида Sn-K — $-1,29$ в (н. в. э.) для оценки свободной энергии образования интерметаллических соединений, то может быть получен и результат, что энтальпия образования катодных интерметаллидов олово-ЩМ и олово-ЩЗМ достигает величины порядка 20 килокалорий на грамм-атом металла. Такое значение хорошо согласуется с существующими в литературе разрозненными калориметрическими данными об энтальпии образования интерметаллидов олова с ЩМ и ЩЗМ (например, олово-стронций [37]).

На основе полученной в [19] зависимости равновесного потенциала φ_3 индивидуальных интерметаллидов олово-ЩЗМ от состава щелочного раствора

$$\varphi_{(s)} = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Me^{2+}}$$

напрашивается еще один вывод. Как хорошо известно, диаграмма Пурбэ олова [38] передает взаимодействие олова с водой, кислотами (H^+) и щелочами (OH^-), а также в некоторой степени с водородом. Весьма полезно отразить еще одно взаимодействие, а именно: взаимодействие олова с катионом щелочи, зависящее от природы металла катиона. На рис. 6 представлена часть диа-

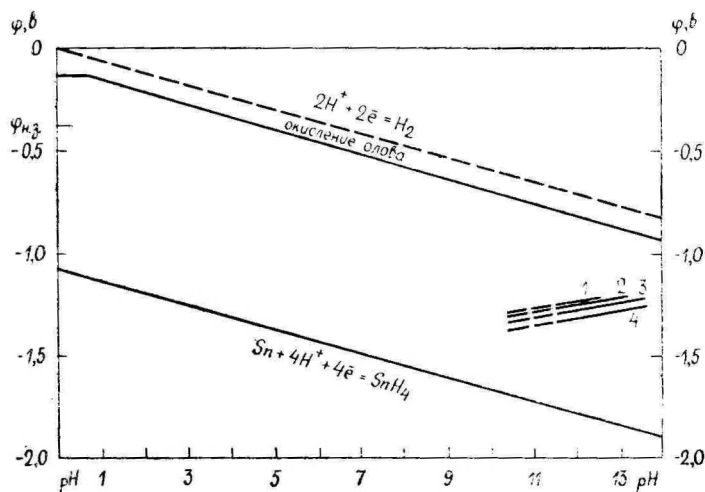


Рис. 6. Равновесные потенциалы катодно-образующихся интерметаллидов Sn-ШЗМ на диаграмме Пурбэ олова: 1 — Sn-Ca; 2 — Sn-Sr; 3 — Sn-Ba (II); 4 — Sn-Ba (I).

граммы Пурбэ олова с указанием линий равновесных потенциалов катодных интерметаллидов Sn-Ca (1), Sn-Sr (2) и двух различных интерметаллидов (II и I) Sn-Ba (3 и 4). Учитывая высокое перенапряжение водорода на олове в щелочной среде и достаточно низкое перенапряжение внедрения ШМ и ШЗМ при подходящей обработке поверхности олова, из рис. 6 очевиден вывод о том, что электрохимическое внедрение ШМ и ШЗМ в катодном поведении олова в щелочной среде имеет принципиальное значение. Интерес представляет дальнейшее уточнение диаграммы на рис. 6, не упуская из виду при экстремальных скоростях катодного выделения водорода, т. е. при практически неизученных потенциалах возможность возникновения и разложения смешанных гидридных образований олово-ШМ-водород и олово-ШЗМ-водород, не обязательно имеющих заметную электрохимическую активность.

В заключение нельзя не остановиться на вопросе о катодном образовании гидроксида олова. Как показывает анализ литературных данных [25], возможность образования станнана в щелочной среде экспериментально выявлена в работах [39, 40] на основе мизерного переноса олова с поверхности электрода весьма неопределенного состояния в газ, выходящий из католита. Следует подчеркнуть, что скорость образования станнана на оплавленном олове вплоть до предела изученных потенциалов $-2,1$ в (н. в. э.) ничтожно мала не только по сравнению со скоростью катодного выделения водорода, но и со скоростью внедрения ЦМ и ЩЗМ в оловянный электрод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bredig G., Haber F., Berichte, **31**, 2741 (1898) [1899].
2. Haber F., Trans. Amer. Electrochem. Soc., **2**, 189 (1902).
3. Haber F., Sack M., Z. Elektrochem., **8**, 245 (1902).
4. Sack M., Z. anorgan. Chem., **34**, 286 (1903).
5. Salzberg H. W., Mies F., J. Electrochem. Soc., **105**, 64 (1958).
6. Salzberg H. W., Goldschmidt B., J. Electrochem. Soc., **107**, 348 (1960).
7. Salzberg H. W., J. Electrochem. Soc., **100**, 146, 589 (1953).
8. Gastwirt L. W., Salzberg H. W., J. Electrochem. Soc., **104**, 701 (1957).
9. Salzberg H. W., Andreatch A. J., J. Electrochem. Soc., **101**, 528 (1954).
10. Кошелев А. И., Кудрявцев Ю. Д., Семченко Д. П. Материалы Всесоюзной конференции по электрохимии. Теория электроосаждения и электрорастворения металлов, Днепропетровск, 1967, стр. 63.
11. Кабанов Б. Н., Астахов И. И., Киселева И. Г., Успехи химии, **34**, 1813 (1965).
12. Кабанов Б. Н., Черноморский А. И., Электрохимия, **8**, 140 (1972).
13. Киселева И. Г., Электрохимия, **3**, 275 (1967).
14. Кабанов В. Н., Electrochim. Acta, **13**, 19 (1968).
15. Хага М. Э., Кукк Ю. А., Паст В. Э., в сб.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы I симпозиума, Тарту, 1968, стр. 166.
16. Kremann R., Preßfreund K., Z. Metallk., **13**, 19 (1921).
17. Kremann R., Müller R., Elektromotorische Kräfte, Akad. Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig, 1930.
18. Кукк Ю. А., Паст В. Э., в сб.: Влияние органических веществ на катодное выделение и анодную ионизацию металлов, Днепропетровск, 1970, стр. 67.
19. Кукк Ю. А., Паст В. Э., Электрохимия, **7**, 11863 (1971).
20. Авруцкая И. А., Фиошин М. Я., Кабанова С. Д., Герасимова Л. Е., Электрохимия, **5**, 951 (1969).
21. Фиошин М. Я., Авруцкая И. А., Герасимова Л. Е., Нгуэн ван Тхань, Электрохимия, **5**, 1371 (1969).
22. Томилов А. П., Каабак Л. В., Ж. прикл. химии, **32**, 2300 (1959).
23. Каабак Л. В., Томилов А. П., Ж. общ. химии, **33**, 2808 (1963).
24. Кочешков К. А., Землянский Н. Н., Шевердина Н. И., Панов Е. М., Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец, Изд-во «Наука», М., 1968.
25. Кукк Ю. А., Диссертация, Тарту, 1972.
26. Кукк Ю., Роос А., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 265, **20** (1970).

27. Кукк Ю. А., Паст В. Э., *Электрохимия*, 7, 1860 (1971).
28. Кукк Ю. А., Паст В. Э., в сб.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы II симпозиума. Тарту, 1970. стр. 216.
29. Киселева И. Г., Томашова Н. Н., Кабанов Б. Н., Мешко В. Д., *Электрохимия*, 5, 466 (1969).
30. Киселева И. Г., *Электрохимия*, 3, 275 (1967).
31. Эрлих Т., Кукк Ю., Паст В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 289, 9 (1971).
32. Смирнова М. Г., Смирнов В. А., Антропов Л. И., Тр. Новочеркасск. политехн. ин-та, 79, 43 (1959).
33. Смирнова М. Г., Смирнов В. А., в сб.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы I симпозиума. Тарту, 1968, 149.
34. Киселева И. Г., Лейкис Д. И., Кабанов Б. Н., *Электрохимия*, 8, 250 (1972).
35. Томашова Н. Н., Астахов И. М., Киселева И. Г., Кабанов Б. Н., *Электрохимия*, 4, 1260 (1968).
36. Кабанов Б. Н., Томашова Н. Н., Киселева И. Г., *Электрохимия*, 6, 612 (1970).
37. Морозова М. П., Ли Мяо-сю, Голомолзина М. В., Вестник Ленингр. ун-та, № 10, 83 (1959).
38. Pourbaix M. et al., Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C, Gauthier-Villars, Paris, 1963.
39. de Zoubov N., Deltombe E., Proc. 7th Meeting CITCE, Lindau, 1955, Butterworths, London, 1957, p. 240.
40. Томилов А. П., Ж. общ. химии, 38, 214 (1968).

Поступила: 18/XII 1973 г.

LEELIS- JA LEELISMULDMETALLIDE SISSETUNGIMINE TINAELEKTROODI

J. Kukk, V. Past

Resüme e

Leelis- ja leelismuldmetallide (LM ja LMM) katoodse sissetungimise kiirus leeliselisest vesikeskkonnast tinaelektroodi on reguleeritav. Sulatamisega siledaks muudetud tinapinnale iseloomulikkude kõrget sissetungimise ülepinget võib vähendada kahel viisil: elektroodi pikaajalisel katoodisel polariseerimisel kõrgetel voolutihedustel ja elektroodi allutamiseга lühikeste voolukatkestuste režiimile. Teise viisi kasutamisel katoodse intermetalliidi Sn-LM (Li, Na, K) või Sn-LMM (Ca, Sr, Ba) moodustumisel ei muutu elektroodi pinna siledus. Intermetalliidide elektrokæemiline aktiivsus tasakaalipotentsiaalid negatiivsematel potentsiaalidel on väike. Individuaalsete katoodsete intermetalliidide Sn-LM ja Sn-LMM standardpotentsiaalide väärtused Sn-Ca — -1,16, Sn-Sr — -1,18, Sn-Ba — -1,21 ja -1,25 ja Sn-K — -1, 29 V (n.v.e.) näitavad, et nende tekkimise entalpia ulatub 20 kcal/g-atom. LM ja LMM sissetungimise termodünaamiline võimalikkude tinal on kajastatav Pourbaix' diagrammil.

EMBEDDING OF ALKALI AND ALKALINE EARTH METALS INTO TIN ELECTRODE

Y. Kukk, V. Past

Summary

The rate of the cathodic embedding of alkali and alkaline earth metals (AM and AEM) into tin from alkaline aqueous medium may be regulated within a large range. The intrinsic high embedding overvoltage of tin electrode smoothed by melting can be lowered in two ways: the prolonged cathodic polarization of tin in the region of very high current densities or the treatment of cathode at low or moderate current densities by periodic current interruptions for a short time. In the latter case the roughness factor of surface does not undergo changes during the formation of cathodic intermetallic compounds (CIC) Sn-AM (Li, Na, K) and Sn-AEM (Ca, Sr, Ba) on the electrode. The electrochemical activity of CIC is small in the region of the potentials more negative than the equilibrium potential of the CIC. The values of the standard potentials of the CIC-s Sn-Ca — -1.16 , Sn-Sr — -1.18 , Sn-Ba — -1.21 and -1.25 and Sn-K — -1.29 V (n.h.e.) suggest the enthalphy of the formation of the CIC attains 20 kcal per gram-atom. The thermodynamic characteristics of the embedding of AM and AEM into tin may be expressed upon the Pourbaix diagram.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА СЕРЕБРЕ

Х. Кейс, В. Паст

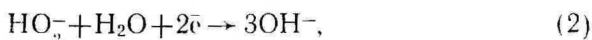
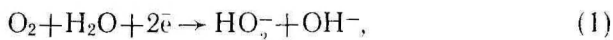
Лаборатория электрохимии,
Кафедра неорганической химии

На установке вращающегося дискового электрода исследовано электрохимическое восстановление кислорода в различных растворах и при разной подготовке поверхности серебра. Установлен оптимальный режим для проведения четырехэлектронной реакции восстановления кислорода на серебре в щелочном растворе. В гальваническом датчике концентрации кислорода, где применяются полимерные мембраны для создания селективного диффузионного слоя, определена зависимость выходного тока датчика (скорости диффузии кислорода в мембране) от температуры, парциального давления кислорода в газе, материала и толщины мембраны. Вычислены энергии активации процесса проникновения кислорода через фторопластовую и полиэтиленовую мембраны.

Большой интерес к исследованию реакции восстановления кислорода на серебре [1—4] обусловлен тем, что в щелочных растворах серебро ведет себя как кислородный электрод и тем самым находит широкое применение в качестве материала для электродов топливных элементов. Кроме трудностей, общих для твердых электродов (шероховатость и неоднородность поверхности), изучение реакции ионизации кислорода на серебре, как и на многих твердых металлах, осложнено существенной адсорбцией кислорода на электроде в области потенциалов ионизации O_2 .

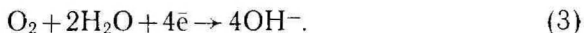
Из литературных данных [4—6] следует, что реакция восстановления кислорода протекает через многие промежуточные стадии, вклад которых в суммарную скорость процесса определяется природой металла и состоянием его поверхности. Использование вращающегося дискового электрода с кольцом установлено,

что в щелочной среде можно выделить две основных ступени процесса:



что приводит к появлению двух волн на полярограмме в случае ртутного или амальгамированного медного электрода [6].

При реакции восстановления кислорода на серебре наблюдается обычно лишь одна полярографическая волна, соответствующая суммарному процессу



Отдельными авторами [7] наблюдались две волны на полярограмме, а также предполагалось протекание процесса (1) и (2) на серебре с общим количеством передаваемых электронов меньше 4 [8]. Различия в экспериментальных данных разных авторов еще раз указывают на значение состояния поверхности электрода, зависящего в первую очередь от поверхностной концентрации кислорода, адсорбированного на серебряном электроде.

Известны гальванические датчики для определения концентрации молекулярного кислорода по величине предельного диффузионного тока электрохимического восстановления кислорода на серебре в щелочной среде [9]. В настоящей работе проведено более подробное исследование работы индикаторного серебряного электрода гальванического датчика с целью дальнейшего усовершенствования конструкции датчика и повышения стабильности его работы.

Изучение влияния состояния поверхности серебряного электрода на реакцию восстановления кислорода проводилось на установке вращающегося дискового электрода в интервале скоростей вращения электрода от 1400 до 5000 *об/мин*. Электрод представлял собой цилиндр из серебра чистотой 99,99%, запрессованный в фторопластовую трубку так, чтобы рабочая часть электрода имела форму диска с поверхностью 0,20 *см*². Изменение концентрации кислорода в растворе осуществлялось продуванием раствора в ячейке газовыми смесями кислорода и азота с содержанием кислорода 17,2±0,2; 20,9±0,2 и 27±0,2% по объему. Контроль за концентрацией кислорода в растворе проводился гальваническим датчиком концентрации кислорода УТ-7302 с точностью до ±0,1 *мг* *О*₂/*л*. Поляризационные кривые снимались с помощью потенциостата П-5827 М и регистрировались двухкоординатным потенциометром ПДП4-002.

Исследование реакции ионизации кислорода на серебряном электроде проводилось в растворах 0,1 *N* *Na*₂*SO*₄, 1 *N* *K*₂*CO*₃, 0,1 *N* *KOH* и 27% (6,15 *N*) *KOH*. Перед опытом электрод полировался механически специально приготовленным стеклянным по-

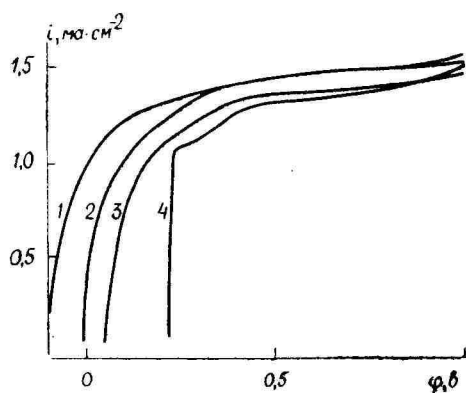


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления кислорода на серебре в растворах: 1 — $10^{-1} N$ Na_2SO_4 ; 2 — $1 N$ K_2CO_3 ($[\text{O}_2]=8,2 \text{ мг/л}$); 3 — $10^{-1} N$ KOH ; 4 — $6,15 N$ KOH ($[\text{O}_2]=7,8 \text{ мг/л}$). $m=5000$ об/мин.

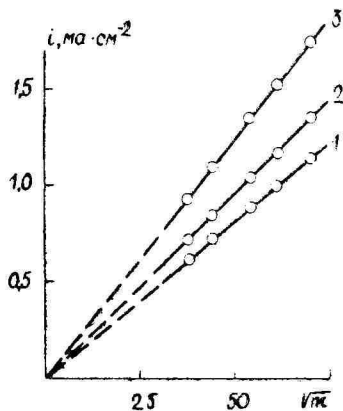


Рис. 2. Зависимость скорости процесса от скорости вращения электрода при $\varphi=-0,8 \text{ в}$. Концентрация кислорода: 1 — $6,6$; 2 — $7,8$; 3 — $9,9 \text{ мг/л}$.

рошком, затем подвергался катодной поляризации при потенциале $\varphi=-1,0 \text{ в}$ (н. в. э.) в течение 5 мин . Затем снималась поляризационная кривая в сторону менее отрицательных значений потенциала.

Во всех растворах наблюдалась одна волна восстановления кислорода (рис. 1). Зависимость предельных токов от скорости вращения электрода m в степени $0,5$ выражается прямой линией, которая при продлении ее к нулевой скорости проходит через начало координат (рис. 2), что согласно уравнению для вращающегося дискового электрода

$$i=0,62 \cdot n \cdot F \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot \nu^{-\frac{1}{6}} \cdot m^{\frac{1}{2}} [\text{O}_2] \quad (4)$$

свидетельствует о диффузионной природе предельных токов.

В уравнении (4) применяются следующие обозначения: i — плотность тока, n — количество передаваемых в элементарном акте реакции электронов, F — число Фарадея, D — коэффициент диффузии O_2 в растворе, ν — кинематическая вязкость раствора, $[\text{O}_2]$ — концентрация кислорода в объеме раствора, которая пропорциональна парциальному давлению O_2 над раствором.

Полученная нами линейная зависимость величины предельного тока от концентрации кислорода также удовлетворяет соотношению (4). В таком случае справедливо провести расчет по уравнению (4) количества участвующих в реакции электронов.

Найденное по наклону зависимостей в координатах $i - \sqrt{t}$ значение n близко к 4. Это означает, что процесс ионизации кислорода на серебре протекает согласно уравнению (3).

Потенциал начала волны, а также ее форма зависят от состава раствора (рис. 1): с увеличением значения рН волна сдвигается в сторону более отрицательных φ и при потенциалах, соответствующих выходу тока на предельное значение, величина тока несколько уменьшается. В этой же области потенциалов на поляризационных кривых, снятых в сторону более высоких отрицательных значений φ со скоростью развертки больше

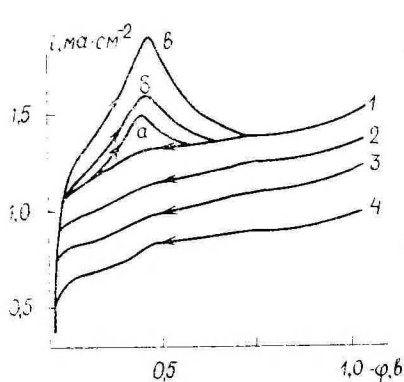


Рис. 3. Поляризационные кривые восстановления кислорода на серебре в 6,15 *N* растворе КОН при различных *m*: 1 — 5000; 2 — 3700; 3 — 2800; 4 — 1900 об/мин и обратного хода со скоростями развертки: а — 10; б — 20 и в — 40 мв/сек при *m* = 5000 об/мин, $[O_2] = 7,8$ мг/л.

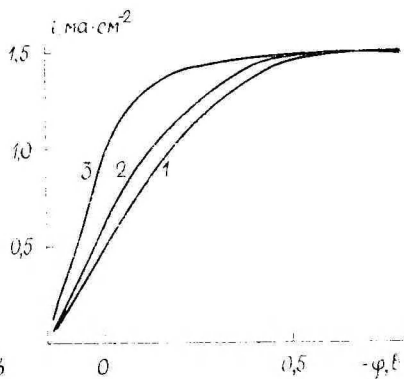


Рис. 4. Поляризационные кривые восстановления кислорода на воздушно-окисленном (1), химически травленном (2) и восстановленном при $\varphi = -1,0$ в серебряном электроде (3) в 10^{-1} *N* Na_2SO_4 при *m* = 5000 об/мин $O_2 = 8,2$ мг/л.

1 мв/сек, появляется горб (рис. 3), высота которого возрастает с увеличением скорости изменения потенциала. После поляризации электрода при $\varphi = -1,0$ в течение 5 мин воспроизводится первоначальная i, φ -кривая. Наблюдаемые различия прямого и обратного ходов поляризационных кривых могут быть объяснены, если предположить, что в области потенциалов начала полярографической волны в щелочных растворах серебро окисляется при подходе со стороны отрицательных потенциалов, и на кривой обратного хода φ происходит снятие окисной пленки с поверхности электрода, что и приводит к появлению горба на поляризационной кривой.

Сопоставление поляризационных кривых восстановления кислорода, снятых на серебряном электроде с различной подготовкой поверхности (рис. 4), свидетельствует о том, что механиче-

ски полированные (воздушно-окисленные) и травленные химически в 1:1 HNO₃ электроды после катодной поляризации в течение 5 мин при $\varphi = -1,0$ в ведут себя одинаково. В 6,15 M растворе KOH форма i, φ -кривых практически не зависит от способа подготовки электрода, что может быть объяснено, если предположить, что в растворах с высоким рН скорость процесса в области потенциалов выхода тока на предельное значение определяется не только ионизацией O₂, но и образованием кислородной пленки на серебре. Об этом свидетельствует также увеличение наклона волны с ростом значения рН раствора.

Из полученных данных следует, что в целях осуществления реакции (3) наиболее целесообразно поддерживать потенциал серебряного электрода около $-0,8$ в, при котором на электроде практически отсутствует окисная пленка и единственным процессом в данных системах является реакция ионизации кислорода. Такое значение потенциала серебряного катода можно реализовать в гальваническом элементе серебро-кадмий [9], где потенциал катода практически равен стандартному потенциалу окисления кадмия в щелочном растворе ($-0,81$ в).

Определение зависимости скорости диффузии кислорода через полимерную мембрану, покрывающую серебряный катод, от температуры, парциального давления кислорода в газе, материала и толщины мембраны проводилось по выходному току гальванического датчика концентрации кислорода.

Поскольку сама реакция электровосстановления кислорода в гальваническом датчике концентрации кислорода протекает при потенциалах ($\varphi \sim -0,8$ в), соответствующих области предельного тока диффузии, значительно быстрее по сравнению с переносом реагирующих молекул кислорода через полупроницаемую мембрану к электроду, то основные характеристики датчика определяются свойствами пленки.

Если скорость электродного процесса определяется скоростью диффузии через мембрану, то величину тока I между электродами можно выразить через количество продиффундирующих к катоду за единицу времени молекул кислорода согласно уравнению:

$$I = n \cdot F \cdot A \cdot D_m \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (5)$$

где n — число электронов, участвующих в элементарном акте реакции (в данном случае $n=4$), A — величина рабочей поверхности мембраны, D_m — коэффициент диффузии кислорода в мембране и $\frac{\partial c}{\partial x}$ — градиент концентрации кислорода в мембране.

В случае стационарной диффузии с учетом уравнения Генри:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{k}{b} p_0, \quad (6)$$

где k — коэффициент распределения, b — толщина мембраны и p_0 — парциальное давление кислорода. Подставив последнее выражение в исходное уравнение (5), получим

$$I = n \cdot F \cdot A \frac{D_m k}{b} p_0 = n \cdot F \cdot A \frac{P_m}{b} p_0, \quad (7)$$

где коэффициент проницаемости мембраны $P_m = k \cdot D_m$. Таким образом, ток датчика должен линейно зависеть от парциального давления кислорода (p_0) в газе:

$$I = K_k \cdot p_0. \quad (8)$$

Многочисленные экспериментальные данные, полученные на гальваническом датчике с полиэтиленовой или фторопластовой пленкой разной толщины, подтверждают выражение (8). В соответствии с уравнением (7) коэффициент пропорциональности K_k равен

$$K_k = n \cdot F \cdot A \frac{P_m}{b}. \quad (9)$$

Проведенные нами исследования свидетельствуют о значительном влиянии температуры на K_k (от температуры зависит P_m). Материал пленки и ее толщина также отражаются на величине K_k , однако количественное сопоставление значений K_k все же затруднено, поскольку величину рабочей поверхности A не удается сохранить строго постоянной для разных датчиков.

Сильная зависимость тока датчика от температуры обусловлена, в первую очередь, температурной чувствительностью газопроницаемости полимерной мембраны. Полиэтилен в качестве материала пленки применим только до температур около $+40^\circ\text{C}$. С точки зрения термической стойкости фторопласт имеет значительные преимущества перед полиэтиленом. Температурную зависимость тока датчика с фторопластовой оболочкой можно измерять до температуры $+80^\circ\text{C}$.

Известно [10], что коэффициент проницаемости газов через полимерные мембраны растет экспоненциально с повышением температуры:

$$P_m = P_m^0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (10)$$

где E обозначает энергию активации процесса проникновения, P_m^0 — стандартный коэффициент проницаемости, R — универсальная газовая постоянная и T — абсолютная температура.

Если иметь в виду, что другие величины в правой части соотношения (9), кроме P_m , не зависят от температуры, то при логарифмировании уравнения (10) и на основании (9) при постоянном парциальном давлении кислорода

$$\lg I = B - \frac{E}{2,3RT}, \quad (11)$$

где B — постоянная.

Экспериментальные данные (рис. 5) служат подтверждением приведенных уравнений. Зависимость $\lg I$ от $1/T$ является прямо-

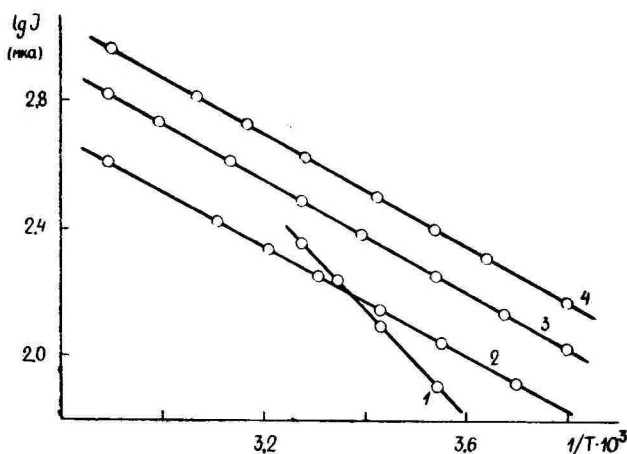


Рис. 5. Зависимость логарифма тока датчика от обратной температуры. Материал мембраны: 1 — полиэтилен (80 мкм); 2 — фторопласт неориентированный (60 мкм); 3 — фторопласт ориентированный (20 мкм); 4 — фторопласт ориентированный (10 мкм).

линейной во всем интервале исследуемых температур. Замечателен факт, что наклон $\lg I - 1/T$ прямых практически не зависит от толщины пленки. Так, например, для фторопластовой пленки толщиной 10, 20, 40 и 60 мкм величина наклона меняется лишь от $1,1 \cdot 10^{-3}$ до $1,05 \cdot 10^{-3}$, а в случае полиэтиленовой пленки (60 и 80 мкм) она равна $5,5 \cdot 10^{-4}$.

Из приведенных величин на основании уравнения (11) были рассчитаны энергии активации процесса проникновения кислорода через полимерные мембраны. При этом получено $E = 4300$ кал/моль для фторопласта и $E = 8400$ кал/моль для полиэтилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Красильщиков А. И., Ж. физ. химии, **21**, 849 (1947).
2. Сивер Г., Кабанов Б. Н., Ж. физ. химии, **22**, 53 (1948).
3. Красильщиков А. И., Ж. физ. химии, **26**, 216 (1952).
4. Шумилова Н. А., Жутаева Г. В., в сб.: Топливные элементы. Изд-во «Наука», М., 1968, стр. 138.
5. Багоцкий В. С., Некрасов Л. Н., Шумилова Н. А., Успехи химии, **34**, 1697 (1965); Некрасов Л. Н., в сб.: Топливные элементы. Изд-во «Наука», М., 1968, стр. 122.
6. Багоцкий В. С., Яблокова И. Е., Ж. физ. химии, **27**, 1663 (1953); Мотов Д. Л., Багоцкий В. С., Докл. АН СССР, **51**, 501 (1950).
7. Мазитов Ю. А., Розенталь К. И., Веселовский В. И., Электрохимия, **1**, 36 (1965).
8. P. Delahay, J. Electrochem. Soc., **97**, 198 (1950).
9. Марвет Р., Раудсепп И., Тенно Т., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 94 (1969).
10. Нолланов Ю. М., Физические и механические свойства полиэтилена и полипропилена. Изд-во «Знание», М., 1966, стр. 219.

Поступила: 18/XII 1973 г.

HAPNIKU ELEKTROKEEMILISE TAANDAMISE UURIMINE HÖBEDAL

H. Keis, V. Past

Resümee

Uuriti hapniku elektrokeemilist taandamist pöörlevai hõbeketaselektroodil erinevates lahustes ja hõbeda erineva pinnatöötuse korral. Tehti kindlaks optimaalsed tingimused hapniku 4-elektroonse taandamisreaktsiooni kulgemiseks hõbedal leeliselises lahuses. Uuriti selliste faktorite nagu temperatuuri, hapniku partsiaalrõhu, membraani materjali ja paksuse mõju galvaanilises hapnikuanalüsaatoris tekkivale voolule tingimustes, kus hapniku taandamise reaktsioon analüüseris on difusioonikontrollija statsionaarne protsess. Difusioonivoolu temperatuuriolenevuse põhjal arvutati hapniku läbimise aktiveerimisenergiad polüetüleenist ja tefloonist membraanidest.

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF OXYGEN AT SILVER

H. Keis, V. Past

Summary

The electrochemical reduction of oxygen at rotating silver disk electrode in different solutions has been studied in case of different preparation of the electrode surface. The optimum conditions

for the realization of four-electronic reduction of oxygen at silver in alkaline solution have been found. The influence of factors such as temperature, partial pressure of oxygen in gaseous phase, membrane material and thickness on the current generated in a galvanic cell oxygen analyzer has been investigated in the case of proceeding of the oxygen reduction reaction in the analyzer with diffusion control at steady state. The activation energy of permeation of oxygen through polyethylene and teflon membranes has been evaluated from the temperature dependence of the diffusion current.

ДИСТАНЦИОННЫЙ ЭЛЕКТРОТЕРМОМЕТР ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗАТОРА РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА

И. Раудсепп

Кафедра неорганической химии

Разработана схема и конструкция портативного транзисторного электротермометра к электрохимическому анализатору кислорода. Прибор дает возможность измерять в воде одновременно концентрацию кислорода и температуру в пределах от 0° до 30°С с точностью до $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Принцип работы термометра заключается в изменении эмиттерного перехода транзистора в зависимости от температуры.

При определении концентрации растворенного в воде кислорода с помощью электрохимического анализатора кислорода [1, 2] необходимо одновременно измерять температуру воды.

Сконструированный нами прибор, который состоит из анализатора растворенного кислорода и электротермометра, позволяет измерять одновременно концентрацию кислорода и температуру на большой глубине под поверхностью воды.

Датчик температуры является малогабаритным транзистором в латунной трубке, которая размещена в корпусе анализатора кислорода (рис. 1).

Принцип работы данного термометра основан на зависимости параметров транзистора от температуры [3]. В приборе использован германиевый транзистор, температурный коэффициент которого выше, чем у кремниевого транзистора. Изменение температуры влияет на эмиттерный переход, что вызывает изменение силы тока в эмиттер-коллекторной цепи. Последнее может быть рассмотрено как изменение сопротивления в эмиттер-коллекторной цепи транзистора.

Схема установки приведена на рис. 2. Чувствительный к изменениям температуры транзистор ТР является одним из плеч неуравновешенного моста Уитстона, остальные плечи состав-

Рис. 1. Устройства датчика кислорода. 1 — тефлоновая втулка; 2 — трубка для датчика температуры; 3 — тефлоновый корпус (перфорированный) датчика.

лены из сопротивлений R_6 , R_{10} и R_{12} . Напряжение смещения базы транзистора подается от делителя напряжения, который состоит из сопротивлений R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 . Источником питания моста служат три последовательно соединенных батареи КБС-Л-0,5 с напряжением около 13,5 вольт. Напряжение питания дважды стабилизировано кремниевыми стабилитронами D_1 , D_2 и сопротивлениями R_{11} и R_{14} . Двукратная стабилизация обеспечивает стабильную работу прибора даже при разрядке источника питания до 10 вольт. В качестве индикаторного прибора в диагонали моста используется милливольтмиллиамперметр М 254 или М 1109 в диапазоне измерения 0,15 *ма*. Данный измерительный прибор служит одновременно и индикатором тока датчика кислорода (D_{O_2}).

Переключение производят с помощью многопозиционного переключателя (a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , a_5 , a_6). В положении переключателя 1 (O_2) определяется концентрация кислорода, в положении 2 (U_B) проверяется напряжение источника питания. Положения 3—5 предназначены для измерения температуры: в

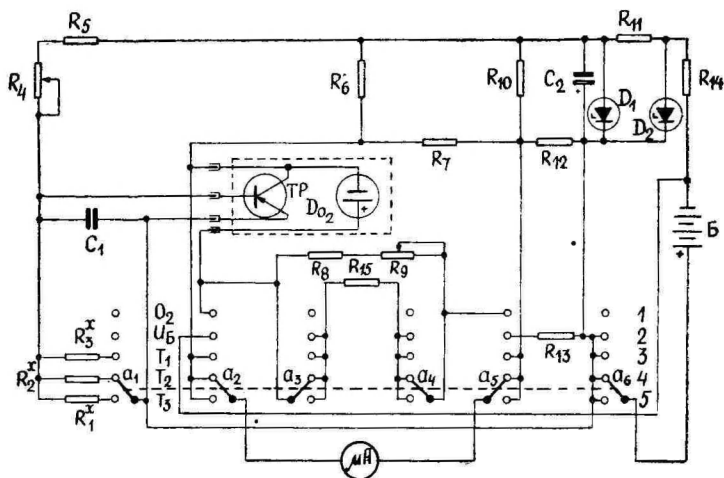
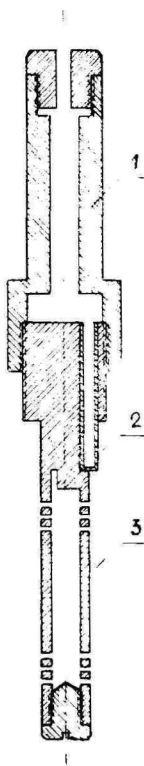


Рис. 2. Принципиальная схема транзисторного электрометра и схема подключения датчика кислорода.

положении 3 — от 20°С до 30°С; 4 — от 10°С до 20°С; 5 — от 0°С до 10°С.

Транзистор, вмонтированный в датчик кислорода, позволяет измерять температуру в месте определения концентрации кислорода с точностью до $\pm 0,2^\circ\text{C}$ в интервале температур от 0° до 30°С.

Поскольку параметры транзисторов со временем меняются, то время от времени следует проверять показание датчика температуры с помощью нормального термометра при какой-нибудь постоянной температуре в интервале от 0° до 30°С. Показания прибора приводят в соответствие с показанием термометра при помощи потенциометра R_4 .

При измерении сигналов датчика температуры клеммы датчика кислорода замыкаются сопротивлением (R_{15}) такой же величины, как и внутреннее сопротивление прибора. Такой прием обеспечивает высокую стабильность работы датчика концентрации кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марвет Р., Раудсепп И., Тенно Т., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 235, 94 (1969).
2. Марвет Р., Раудсепп И., Тенно Т., Авторское свидетельство № 296022, 1970 г.
3. Алексеев Н. Г., Прохоров В. А., Чмутов К. В., Современные приборы и схемы в физико-химическом исследовании. Изд. «Химия», М., 1971.

Поступила: 28/II 1973 г.

DISTANTSELEKTROTERMOMEETER ELEKTROKEEMILISELE HAPNIKUANALÜSAATORILE

J. Raudsepp

Resümee

On kirjeldatud transistortermomeetrit, mille temperatuurindur on kokku monteeritud elektrokeemilise hapnikuanalüsaatoriga. Seadmega on võimalik määrata samaaegselt hapniku kontsentratsiooni ja keskkonna temperatuuri vahemikus 0°С kuni 30°С täpsusega $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

DER DISTANZELEKTROTHERMOMETER FÜR DEN ELEKTROCHEMISCHEN SAUERSTOFFANALÜSATOR

J. Raudsepp

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird ein Transistortemperaturmessgerät beschrieben, dessen Temperaturgeber in einen Sauerstoffanalysator eingebaut ist. Mit diesem Messgerät kann man gleichzeitig die Konzentration des Sauerstoffes und die Temperatur im Intervalle 0°C bis 30°C mit der Genauigkeit $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ messen.

ТЕРМИЧЕСКИ НЕПОЛНОСТЬЮ ВОССТАНОВЛЕННЫЙ ОКИСНОСЕРЕБРЯНЫЙ ЭЛЕКТРОД

Т. Какум, П. Тоомик, А. Тюйр, В. Лоодмаа

Кафедра неорганической химии

Изучены электрические характеристики электродов, прессованных из Ag_2O . Перед измерениями электроды прокаливались при разных температурах. Наилучшие результаты дали электроды с пятипроцентным содержанием V_2O_5 , спеченные при 300°C .

От положительных окисносеребряных электродов щелочных аккумуляторов требуется высокое значение коэффициента использования активной массы электрода КИ при циклировании. Значение КИ зависит от многих факторов, в том числе и от дисперсности активной массы [1]. Коэффициент использования активной массы электрода и степень дисперсности прессованных из Ag_2O электродов имеют более высокие значения, чем при электродах, приготовленных из серебряного порошка [2]. Повышение дисперсности электрода, с одной стороны, влечет за собой более глубокое окисление зерен активной массы, но, с другой, является причиной ухудшения электрического контакта между частицами. КИ может, следовательно, иметь максимальное значение при определенной степени дисперсности электрода. Показано, что значение КИ зависит от выбора исходного материала и формирочных условий электрода [3]. Значительное влияние на электрические характеристики серебряного электрода имеют некоторые примеси. Ранее нами получены положительные результаты с добавкой V_2O_5 [4].

Целью настоящей работы являлось изучение зависимости КИ электродов, прессованных из полуокиси серебра, от их термической обработки, а также от режима заряда и примесей в электроде. Так как при нагревании происходит восстановление Ag_2O до серебра, путем умеренного прокаливания может быть изменена степень дисперсности электрода.

Использованные электроды готовились прессованием порошка полуокиси серебра на смоченную в 5 *N* растворе КОН посеребренную медную сетку под давлением 590 кг/см². Загладка электродов составляла в среднем 4,5 г/см³. Методика гальваностатических измерений была аналогична описанной ранее [4, 5]. Температура прокаливании электродов варьировалась от 200 до 450°С. Два первых цикла считались формирующими, плотность тока заряда $i_{зар}$ равнялась в этих циклах 6 ма/см². В первом цикле электроды заряжались до 150, в остальных — до 110% от теоретической емкости.

На основе результатов, полученных нами ранее [4], представлялось интересным исследовать влияние температуры спекания на электродах с пятипроцентной добавкой оксида бора. Так как значения КИ электрода зависят и от $i_{зар}$, и от номера цикла *n*, в таблице значения КИ даны для пятого цикла при $i_{зар} = 16$ ма/см².

Таблица

Температура спекания, °С	—	200	250	300	400	450
КИ, %	82,4	85,4	86,6	88,8	78,2	66,5

Как показывают приведенные данные, прокалывание электродов при температурах до 300°С увеличивает КИ. Это может быть связано с оптимизацией структуры электрода. Частичное восстановление Ag₂O при прокалывании способствует улучшению контактов между зернами и увеличению размеров зерен до оптимальных. Наряду с этим происходит взаимное растворение и реагирование В₂О₃ и Ag₂O при нагревании, что тоже может улучшать электрические характеристики электрода. Прокалывание электродов при 400 и 450°С уже нарушает их структуру.

Прокалывание при 300°С электродов без примесей или с пятипроцентной добавкой ZrO₂ не дало столь заметных эффектов. При этом влияние ZrO₂ исчезало уже в формирующих циклах. Сравнительные данные о влиянии В₂О₃ представлены на рис. 1. Приведенные данные показывают, что электрод с добавкой В₂О₃, прокаленный при 300°С, сохраняет при циклировании высокое значение КИ.

Известно [5], что прессованные из порошка серебра электроды имеют максимальное значение КИ при $i_{зар}$ около 4 ма/см². Представлялось интересным изучить такую же зависимость в случае электродов, приготовленных из Ag₂O. Исследовались также электроды с пятипроцентным содержанием В₂О₃ и однопроцентным содержанием тонких графитовых ниток. Можно предположить, что графитовые нитки увеличивают электропровод-

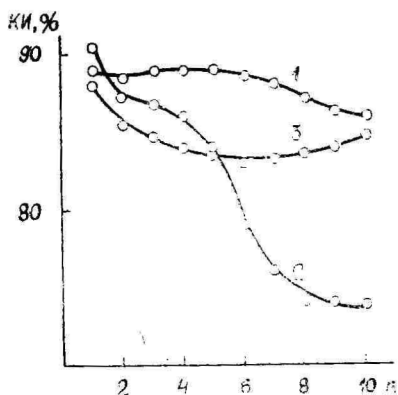


Рис. 1. Зависимость коэффициента использования активной массы электрода КИ от номера цикла заряда-разряда электрода n при плотности тока заряда 4 ма/см^2 . 1 — электрод с пятипроцентной добавкой V_2O_5 , спеченный в течение 15 мин при 300°C ; 2 — электрод с пятипроцентной добавкой ZrO_2 ; 3 — электрод без примесей.

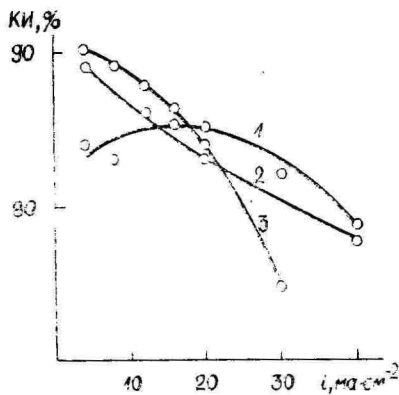


Рис. 2. Зависимость коэффициента использования активной массы электрода КИ в пятом цикле от плотности зарядного тока $i_{\text{зар}}$. 1 — Ag_2O электрод без примесей; 2 — электрод с однопроцентной добавкой графитовых ниток; 3 — электрод с пятипроцентной добавкой V_2O_5 , спеченный в течение 15 мин при температуре 300°C .

ность порошкового Ag_2O электрода. Полученные результаты приведены на рис. 2. Из полученных результатов выясняется, что изучаемые электроды без примесей имеют максимальное значение КИ при $i_{\text{зар}} \approx 16 \text{ ма/см}^2$. В случае электродов с примесями КИ возрастает равномерно с уменьшением $i_{\text{зар}}$. Добавка V_2O_5 оказывается полезным при низких значениях $i_{\text{зар}}$, а добавка графитовых ниток при используемых плотностях тока заметного эффекта не дает. Можно отметить, что в случае электрода, прессованного из серебряного порошка, добавка графитовых ниток дала при $i_{\text{зар}} = 40 \text{ ма/см}^2$ повышение КИ на 2—3% по сравнению с электродом без примесей. На основании этого можно ожидать положительного влияния добавки графита в случае электродов, работающих при форсированных режимах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Архангельская З. П., Березина Н. В., Шувалова И. Н. Исследования в обл. хим. ист. тока. Новочеркасск, 1966, стр. 105
2. Неуворуева Е. М., Сборник работ по хим. ист. тока, вып. 3. Изд. «Энергия», Л., 1968, стр. 245.
3. Неуворуева Е. М., Новое в производстве аккумуляторов, вып. 2. Изд. ВНИИЭМ, М., 1964, стр. 31.

4. Вееман Г., Калдалу А., Тюйр А., Лoodmaa В. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 302, 48 (1972).
5. Loodmaa В., Puusepp M., Roos A. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 275, 28 (1970).

Поступила: 8/II 1973 г.

TERMILISEL TEEL OSALISELT REDUTSEERITUD HÕBEOKSIID-ELEKTROOD

T. Kakum, P. Toomik, A. Tüür, V. Loodmaa

Resümee

On uuritud Ag_2O pulbrist pressitud ning kuumutamisel osaliselt metalliliseks hõbedaks redutseeritud elektroodi elektrokeemilist käitumist. On näidatud, et suurimat elektrilist mahtuvust väikestel laadimisvoolutihedustel omab viieprotsendilise B_2O_3 lisandiga 300°C juures paagutatud elektrood.

THERMALLY INCOMPLETELY REDUCED SILVER OXIDE ELECTRODE

T. Kakum, P. Toomik, A. Tüür, V. Loodmaa

Summary

The efficiency of charging of the electrode pressed from Ag_2O powder has been studied. The results of measurements showed that the electrode containing 5 per cent B_2O_3 and sintered at 300°C had the greatest efficiency of charging if the charging current density had not been high.

МИКРОЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗВЕШЕННЫХ ЧАСТИЦ В ВОДЕ

А. Кооритс

Кафедра неорганической химии

Микроэлектрофоретическим методом исследована взвесь каолина с добавкой гуминовых веществ и окислителей. Показано, что гуминовые вещества (гуминовые кислоты, фульвокислоты) адсорбируются на частицах каолина и значительно затрудняют их коагуляцию. Окислители (ClO_2 , O_3) благоприятствуют коагуляции, вызывая частичное разрушение адсорбированных гуминовых веществ на низкомолекулярные соединения.

В работе [1] на основе анализа кривых распределения было показано, что содержащиеся в природной воде коллоидные и грубодисперсные частицы по значению электрокинетического (ζ -) потенциала можно делить на две группы — частицы с низкими и высокими значениями ζ -потенциала. Для более глубокого изучения природы обеих групп в данной работе микроэлектрофоретическим методом были изучены частицы минерального происхождения (каолин) с добавками гуминовых веществ, окислителей и коагулянта.

Исследовалась взвесь каолина в воде, содержащей добавки гуминовых кислот в количестве до 11 мг на литр и фульвокислот (до 7 мг/л). В качестве окислителя применялся ClO_2 или O_3 . Коагулянтом служил $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Микроэлектрофоретическим методом, описанным в работе [1], был определен ζ -потенциал частиц. Результаты измерений представлены на рисунках 1—3 в виде зависимости относительного содержания частиц (%) от ζ -потенциала.

ζ -потенциал частиц каолина находится в пределах от -25 мв до -75 мв (рис. 1). Хотя эти частицы имеют довольно высокие значения ζ -потенциала, прибавление небольших количеств коагулянта (2,62 мг/л в пересчете на Al_2O_3) вызывает заметное сни-

жение (в среднем на 50—60 мв) электрокинетического потенциала и приводит также к перезарядке частиц (рис. 1).

Если к взвеси каолина добавить гуминовую кислоту, то ζ -потенциал частиц понижается и находится в пределах от 0 до —50 мв. Как видно из рисунка 1, кривая распределения в этой системе практически совпадает с кривой распределения частиц в коллоидном растворе гуминовой кислоты. Коагуляция частиц

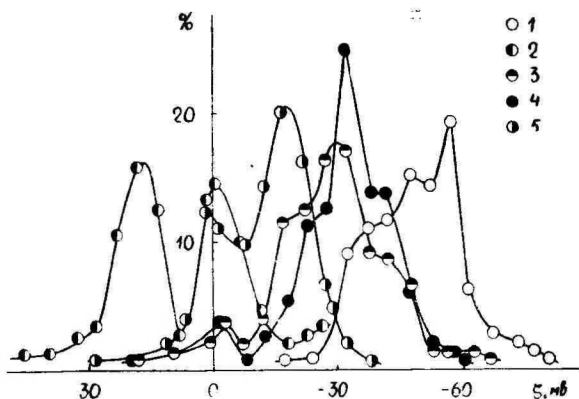


Рис. 1. Кривые распределения в системе каолин + гуминовые кислоты.

1 — взвесь каолина в воде; 2 — взвесь каолина + коагулянт (2,62 мг/л); 3 — гуминовая кислота (10,82 мг/л); 4 — взвесь каолина + гуминовая кислота (10,82 мг/л); 5 — взвесь каолина + гуминовая кислота + коагулянт (2,62 мг/л).

каолина после добавления гуминовых кислот затрудняется. При дозе коагулянта 2,62 мг/л ζ -потенциал понижается в среднем только на 10—15 мв, т. е. он приблизительно в 5 раз меньше, чем в чистой взвеси каолина.

Из сказанного следует, что гуминовая кислота адсорбируется на частицах каолина и определяет электрокинетические свойства частиц. Для коагуляции таких частиц нужно увеличить дозу коагулянта до 6—8 мг/л. Учитывая, что гуминовая кислота обладает гидрофильными свойствами, такой эффект становится вполне понятным.

Прибавление фульвокислот к взвеси каолина вызывает небольшой сдвиг (~ 5 мв) ζ -потенциала в отрицательную сторону (рис. 2), и коагуляция заметно затрудняется. Как видно из рисунка 2, под действием коагулянта (доза 2,62 мг/л) электрокинетический потенциал частиц понижается только на 15—20 мв,

то есть значительно меньше, чем в взвеси каолина. Следовательно, и фульвокислоты адсорбируются на частицах каолина, придавая им явно гидрофильные свойства и вызывая заметное увеличение необходимой дозы коагулянта (иногда до 15 мг/л).

Из вышеизложенного следует, что имеющиеся в природной воде минеральные частицы (в основном глина) всегда в большей или меньшей мере покрыты адсорбционными слоями гуминовых веществ, так как последние всегда содержатся в природной воде. Если среди гуминовых веществ преобладает гуминовая кислота, то коагуляция частиц совершается при умеренных

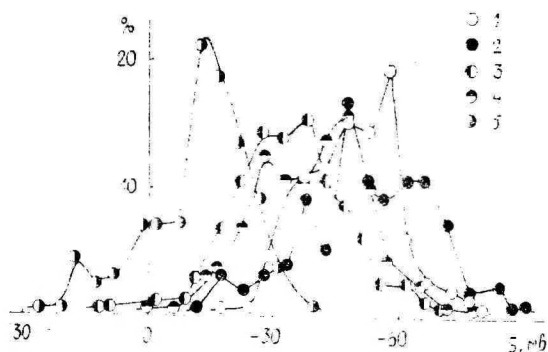


Рис. 2. Кривые распределения в системе каолин + фульвокислоты.

1 — взвесь каолина в воде; 2 — взвесь каолина + фульвокислоты (7,0 мг/л); 3 — взвесь каолина + фульвокислоты (7,0 мг/л) + коагулянт (2,62 мг/л); 4 — взвесь каолина + фульвокислоты (7,0 мг/л) + ClO_2 (3,52 мг/л); 5 — взвесь каолина + фульвокислоты (7,0 мг/л) + ClO_2 (3,52 мг/л) + коагулянт (2,62 мг/л).

дозах коагулянта (до 8 мг/л), но при значительном содержании фульвокислоты коагуляция частиц протекает трудно (доза коагулянта до 15 мг/л).

По литературным данным [13], распределение гуминовых веществ на гуминовые и фульвокислоты зависит в природных водах от времени года. В зимние времена наблюдается максимум содержания фульвокислот, летом максимум гуминовых кислот. Следовательно, можно ожидать, что зимой частицы имеют более высокий электрокинетический потенциал и их коагуляция протекает труднее. Круглогодичные измерения электрокинетических показателей, проведенные нами в воде озера Юлемисте [1], подтверждают этот вывод. Данные этой работы убедительно показывают, что коагулируемость частиц в природной воде определяется адсорбцией гуминовых веществ.

Для уменьшения дозы коагулянта целесообразно прибавлять окислители (ClO_2 , O_3). Эти вещества применяются обычно как бактерицидные агенты и как вещества, позволяющие устранить запах и цветность воды [2—12]. В то же время окислители влияют и на электрокинетические свойства взвешенных частиц, что отражается в форме кривых распределения (рис. 2 и 3). Кривые распределения, приведенные на рисунке 2, показывают, что под действием коагулянта (доза 2,62 мг/л) после обработки

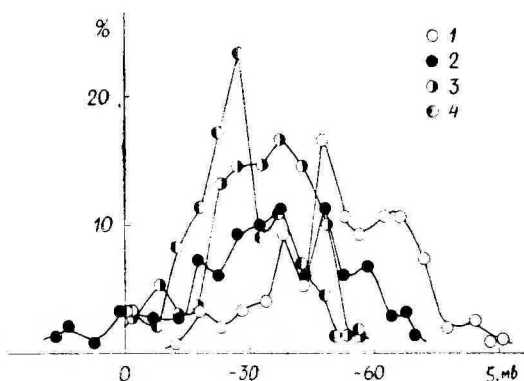


Рис. 3. Кривые распределения в системе каолин + фульвокислоты.

1 — взвесь каолина + фульвокислоты (7,0 мг/л);
 2 — взвесь каолина + фульвокислоты (7,0 мг/л) + O_3 (5,0 мг/л);
 3 — взвесь каолина + фульвокислоты (7,0 мг/л) + O_3 (5,0 мг/л) + коагулянт (2,62 мг/л);
 4 — взвесь каолина + фульвокислоты (7,0 мг/л) + коагулянт (2,62 мг/л) + O_3 (5,0 мг/л).

двуокисью хлора электрокинетический потенциал частиц понижается в среднем на 40—50 мВ, а в системе без обработки — только на 15—20 мВ.

В работе [12] было установлено, что гуминовые вещества окисляются в воде под действием ClO_2 до низкомолекулярных соединений. Можно было ожидать, что ClO_2 частично окисляет и адсорбированные гуминовые вещества. Тем самым создаются условия, благоприятствующие коагуляции. Кривые распределения (рис. 2) показывают, что после обработки ClO_2 коагулируемость частиц заметно улучшается.

Под действием озона электрокинетическое поведение частиц зависит от последовательности прибавления озона и коагулянта (рис. 3). Если коагулянт прибавлен после озонирования, то ζ -потенциал понижается лишь на 20 мВ. В случае, когда коагулянт

прибавлен до озонирования, электрокинетический потенциал понижается 30—40 мв. Таким образом, с точки зрения очистки воды лучшие результаты получаются в том случае, если сначала к воде прибавлен коагулянт, а затем она озонирована. На основе проведенных опытов это явление трудно объяснить — вопрос требует дальнейшего исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коорите А., Пальм У., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 265, 61 (1970).
2. Bernarde M. A., Israel B. M., Olivieri N. P., Ganstrom M. L., *Appl. Microbiol.*, **13**, 776 (196).
3. Carelli A., *Riv. ital. igine*, **15**, 781 (1955).
4. Cardey F., *Eau*, **40**, 75 (1953).
5. Berndt H., *Arch. Hyg. und Bakteriol.*, **149**, 10 (1965).
6. Staquet M., *Techn. eau*, № 276, 35 (1969).
7. Palin A. T., *Water*, **57**, 271 (1953).
8. O'Donovan D. C., *J. Amer. Water Works Assoc.*, **57**, 1167 (1965).
9. Guillard J. R., *Tehn. et sci. municip.*, **63**, 279 (1968).
10. Hallopeau J., *Chem. Rundschau*, **19**, 827 (1966).
11. Lingel E. W., *Public Works*, **85**, 156 (1954).
12. Коорите А., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 302, 58, (1972).
13. Кульский Л. А., *Химия и технология обработки воды*. Изд. АН УССР, Киев, 1960.

Поступила: 26/II 1973 г.

VEES HÖLJUVATE OSAKESTE MIKROELEKTROFOREETI- LINE UURIMINE

A. Koorits

Resümee

Mikroelektroforeetilisel meetodil uuriti kaoliini suspensiooni vees. Suspensioonile lisati humiinaid (humiinhapped, fulvohapped) ja oksüdeerijaid (ClO_2 , O_3). Näidati, et humiinaid adsorbeeruvad kaoliini osakestel ning takistavad nende koagulatsioon. Oksüdeerijate toimel koaguleeritavus paraneb, sest adsorbeerunud humiinaid osaliselt lagunevad madalamolekulaarseks ühenditeks.

ANWENDUNG DER MIKROELEKTROPHORESE ZUR UNTERSUCHUNG VON KAOLIN-SUSPENSIONEN IM WASSER

A. Koorits

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Mikroelektrophorese lässt es sich zeigen, dass Huminstoffe (Huminsäuren, Fulvosäuren) durch ihre Adsorption die Koagulation in wässrigen Kaolin-suspensionen merklich behindern. Durch teilweise Zerstörung der adsorbierten Huminstoffen mittels Einwirkung von Oxydatoren wie ClO_2 , O_3 kann die Koagulation verbessert werden.

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА ВЫХОДНЫЕ КРИВЫЕ

Х. Лаанпере

Кафедра неорганической химии

В настоящей работе на примере выходных кривых показано влияние процесса комплексообразования на динамику ионного обмена.

Комплексообразование оказывает заметное влияние на динамику процесса регенерации катионитов [1—4]. В связи с этим представляет интерес построение и сопоставление рассчитанных и экспериментальных выходных кривых.

Для расчета теоретических выходных кривых применялась общеизвестная схема [5—11]. Катионит КУ-2 в ионитовой колонке образует только один слой. Катионит применялся в форме двухвалентных катионов (Me^{2+}) переходных металлов (медь и цинк). Регенерирующими растворами служили растворы тартрата и нитрата натрия.

Если допустить, что при протекании раствора через слой катионита наступает равновесие, то можно составить систему уравнений для первой порции раствора.

$$\frac{s_{21}^2}{s_{11}} = K \frac{c_{21}^2}{c_{11}}, \quad (1)$$

$$s_{11} + s_{21} = S_m, \quad (2)$$

$$c_{11} + c_{21} = c, \quad (3)$$

где s_{11} — равновесная концентрация ионов Me^{2+} в фазе катионита ($мг-экв/г$); s_{21} — равновесная концентрация ионов Na^+ в фазе катионита ($мг-экв/г$); c_{11} — равновесная концентрация ионов Me^{2+} в растворе ($мг-экв/см^3$); c_{21} — равновесная концентрация ионов Na^+ в растворе ($мг-экв/см^3$); $S_m = 4,2$ $мг-экв/г$, об-

менная емкость катионита; K — коэффициент селективности. При этом

$$\left. \begin{aligned} c_{11} &= c - c_{21} = c_{20} - c_{21} = \frac{g}{v} (s_{21} - s_{20}) \\ c_{21} &= c_{20} - \frac{g}{v} (s_{21} - s_{20}) \\ s_{11} &= S_m - s_{21} \end{aligned} \right\}, \quad (4)$$

где g — вес катионита в колонке (в пересчете на сухое вещество) в g ; v — объем между зернами катионита ($см^3$); c_{20} — исходная концентрация ионов Na^+ в регенерирующем растворе ($мг-экв/см^3$); s_{20} — исходная концентрация ионов Na^+ в фазе ионита ($мг-экв/г$). Подставив (4) в уравнение (1), получаем

$$\frac{s_{21}^2}{S_m - s_{21}} = K \frac{c_{20} - \frac{g}{v} (s_{21} - s_{20})^2}{\frac{g}{v} (s_{21} - s_{20})}. \quad (5)$$

Уравнение (5) решалось по отношению к s_{21} методом итерации [12].

K зависит от степени насыщенности катионита двухвалентным катионом. Поэтому прежде всего определялись числовые значения K [13].

В условиях опыта отношение $\frac{g}{v} = const$, численно равное единице.

Для первой порции регенерирующего раствора, то есть при полном насыщении катионита двухвалентными ионами, $s_{20} = 0$. Расчет упрощается.

В вышеуказанных формулах первый индекс показывает катион, где (1) — двухвалентный катион и (2) — ион Na^+ ; а второй — номер порции.

При второй порции раствора равновесная концентрация первой порции является исходной.

В качестве примера расчета выходных кривых применялся катионит КУ-2 (8—10% ДВБ) и Zn^{2+} -форме. Регенерирующим раствором служил 0,25 N раствор тартрата натрия.

Для первой порции $s_{21} = 0,25$ $мг-экв/г$. Используя формулы (4), рассчитаем s_{11} и c_{21} .

$$\begin{aligned} s_{11} &= 4,2 - 0,25 = 3,95 \text{ мг-экв/г катионита,} \\ c_{21} &= 0,25 - 1(0,25 - 0) = 0. \end{aligned}$$

В растворе ионы Na^+ отсутствуют, все они заменены ионами Zn^{2+} с катионита.

Далее рассчитывали процент вымывания (регенерации): $\frac{0,25 \cdot 100}{4,2} = 5,95\%$ всего содержащегося в колонке количества двухвалентных ионов.

Для второй порции $s_{22} = 0,5 \text{ мг-экв/г}$, $s_{12} = 3,7 \text{ мг-экв/г}$ и $c_{21} = 0$. Получается совершенно аналогичная картина. Для второй порции процент регенерации равен $11,9\%$. Для третьей порции $s_{23} =$

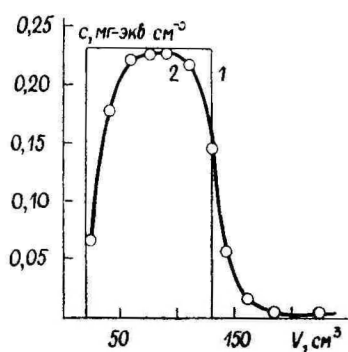


Рис. 1. Зависимость концентрации цинка (мг-экв/см^3) в фильтрате от количества регенерирующего раствора. Катионит насыщен цинком 100% . $0,25 \text{ N}$ раствор тартрата натрия: 1 — рассчитанная кривая; 2 — экспериментальная кривая.

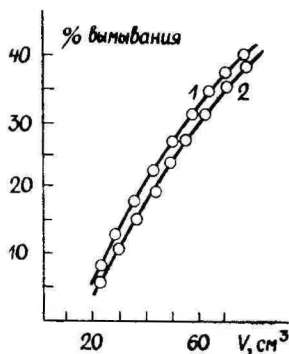


Рис. 2. Зависимость процента вымывания от количества регенерирующего раствора. Катионит насыщен цинком 100% . $0,25 \text{ N}$ раствор нитрата натрия: 1 — рассчитанная кривая; 2 — экспериментальная кривая.

$= 0,75 \text{ мг-экв/г}$, $s_{13} = 3,45 \text{ мг-экв/г}$ и процент регенерации составляет $17,85\%$.

Картина не изменяется до тех пор, пока все адсорбированные катионы не будут заменены на катионы Na^+ .

Рассчитанные и экспериментальные выходные кривые, выражающие зависимость концентрации извлекаемого катиона от количества регенерирующего раствора приведены на рисунке 1. Как видно из рисунка, получается прямоугольник. Отличие рассчитанной кривой от экспериментальной объясняется, вероятно, действием кинетических факторов. Процесс ведет к обострению фронта.

В случае $0,25 \text{ N}$ раствора нитрата натрия в качестве регенерирующего раствора рассчитанная кривая не выражается ломаной линией, меняющей направление под углом в 90° . На рисунке 2 приведены экспериментальные и рассчитанные выходные кривые, выражающие зависимость процента вымывания от количества регенерирующего раствора.

Начало рассчитанной кривой смещено по отношению к началу координат на величину объема воды между зернами катионита. Процесс идет размыванием фронта в ионообменной колонке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаанпере Х. В., Шемякин Ф. М., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 193, 10 (1966).
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, 19 (1966).
4. Лаанпере Х. В., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 127 (1968).
5. Гапон Е. Н., Гапон Т. Б., Ж. прикл. химии, 21, 937 (1947).
6. Гапон Е. Н., Гапон Т. Б., Ж. физ. химии, 22, 979 (1948).
7. Гапон Е. Н., Гапон Т. Б., Ж. физ. химии, 22, 859 (1948).
8. Рачинский В. В., ДАН СССР, 88, 701 (1953).
9. Рачинский В. В., Ж. прикл. химии, 17, 831 (1954).
10. Рачинский В. В., в сб.: Исследование в области ионообменной хроматографии. Изд-во АН СССР, М., 1957, стр. 5.
11. Рачинский В. В., Рустамов С. М., Ионный обмен и хроматография. Изд-во Воронежск. гос. ун-та, 1965, стр. 4.
12. Бронштейн И. Н., Семендеев К. А., Справочник по математике. Гос. изд-во техн.-теоретич. лит., М., 1956, стр. 14.
13. Лаанпере Х., Суйт Л., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 116 (1968).

Поступила: 19/III 1973 г.

KOMPLEKSIMOODUSTAMISE MÕJU VÄLJUMISKÕVERATELE

H. Laanpere

Resümee

Kompleksimoodustamine avaldab märgatavat mõju kationiitide regenereerimisprotsessi dünaamikale. See ilmneb teoreetiliselt leitud ja eksperimentaalsete väljumiskõverate võrdlemisel.

ÜBER DEM EINFLUß VON KOMPLEXBILDERN AUF DIE ELUTIONSKURVEN

H. Laanpere

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung des Einflusses von Komplexbildern auf die Dynamik des Regenerierungsvorgangs mit der Methode der Elutionskurven.

Es wird gezeigt, daß die berechneten und experimentale Elutionskurven merkbar unterschiedenen sind.

ОБМЕН ИОНОВ ЖЕЛЕЗА(III), МЕДИ(II) И ВОДОРОДА НА КАТИОНИТЕ КБ-4-Na

М. Риканд, X. Вахеметс, Л. Суйт

Кафедра аналитической химии

Изучены процессы сорбции и десорбции микроколичеств ионов железа(III) и меди(II) на натриевой форме катионита КБ-4 с целью очистки растворов электролитов методом ионного обмена.

Селективные к переходным элементам монофункциональные карбоксильные катиониты [1—4] представляют интерес с точки зрения очистки электролитов. В доступной нам литературе этим вопросам уделено еще мало внимания [5—6].

В настоящей работе излагаются результаты, полученные при изучении обмена ионов железа(III), меди(II) и водорода на катионите КБ-4-Na.

Экспериментальная часть

Для опытов образец КБ-4 диаметром зерна 0,50—1,00 мм очищался раствором соляной кислоты (ос. ч.) и переводился в натриевую форму действием 0,5*N* раствора гидроокиси натрия. Полная обменная емкость подготовленного ионита $S_m = 10,0 \pm \pm 0,1$ мг-экв/г ($\alpha = 0,90$; $n = 6$).

Натриевая форма ионита оказалась весьма устойчивой к сохранению. Степень гидролиза ее

$$h = \frac{v([\text{OH}] - [\text{OH}]^0)}{S_m g}$$

где $[\text{OH}]$ и $[\text{OH}]^0$ — соответственно равновесная и исходная концентрация щелочи в растворе (г-экв/л), v — объем раствора (мл), g — навеска сухого ионита (г), $\leq 0,003$ после одномесячного и $\leq 0,02$ (т. е. 2% от S_m) — после девятимесячного выдержива-

ния в 1 *N* растворе хлорида натрия. В воде ионит гидролизуеться быстрее и больше ($h=0,05$ через 14 суток). Константа равновесия гидролиза [7]

$$K_c = \frac{(1-h)[OH]}{h} = 0,42 \pm 0,02 \quad (\text{при } \alpha = 0,90; n = 14).$$

Процессы сорбции и десорбции ионов изучались в статистических условиях после однократного двухсуточного контактирования фаз. Во всех опытах было использовано 5 мл влажного

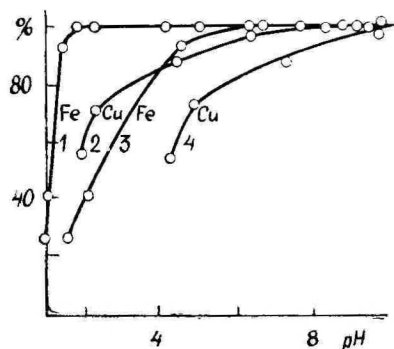


Рис. 1. Зависимость процента поглощения примесей из систем $5 \cdot 10^{-4} N$ $FeCl_3 - H^+ - H_2O$ и $3 \cdot 10^{-4} N$ $CuCl_2 - H^+ - H_2O$ от pH исходного и равновесного растворов (по данным отфильтрованных растворов).

1, 2 — равновесные растворы; 3, 4 — исходные растворы.

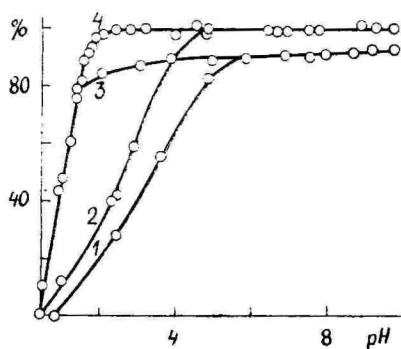


Рис. 2. Зависимость процента поглощения примесей из систем $5 \cdot 10^{-4} N$ $FeCl_3 - 3 \cdot 10^{-4} N$ $CuCl_2 - H^+ - H_2O$ (I) и $5 \cdot 10^{-4} N$ $FeCl_3 - 3 \cdot 10^{-4} N$ $CuCl_2 - 1,0719 N$ $NaCl - H^+ - H_2O$ (II) от pH исходного (кривые 3 и 4) и равновесного (кривые 1 и 2) растворов (по данным отфильтрованных растворов).

1, 3 — медь(II) из II системы; 2, 4 — железо(III) из I—II и медь(II) из I системы.

(или $2,08 \pm 0,02$ г абсолютно сухого) катионита и 100 мл раствора определенного состава. Содержание кислоты определялось с помощью pH-метра ЛПУ-01 (или титрометрически, если $[H] \geq 10^{-1}$ г-экв/л), содержание железа(III) и меди(II) — с применением соответственно 1,10-фенантролина [8] и хлороформенного раствора диэтилдитиокарбамината свинца [9—10]. Количество поглощенных ионов вычислялось из разности.

Экспериментальные результаты, полученные по сорбции ионов тяжелых металлов порядка $n \cdot 10^{-4}$ г-экв/л и $[H^+]$ до 1,2839 *N* концентрации, представлены в табл. 1 и на рис. 1—3. Мы видим, что обмен ионов тяжелых металлов сопровождается ростом pH

Таблица 1

Образование малорастворимых продуктов гидролиза примесей в зависимости от условий обмена

Состав исходной системы	pH раствора		равновесного	% малорастворимых продуктов гидролиза (при $\alpha = 0,80$)		Число параллельных опытов
	исходного	исходного		железо (III)	медь (II)	
$5 \cdot 10^{-4} N$ $FeCl_3-H^+-H_2O$	0,97	1,60		2 ± 4		2
	$1,27 \leq pH \leq 6,35$	$4,53 \leq pH \leq 8,63$		18 ± 5		8
	9,03	9,49		33 ± 1		2
$3 \cdot 10^{-4} N$ $CuCl_2-H^+-H_2O$	1,91	4,30			3 ± 10	2
	$2,23 \leq pH \leq 9,71$	$4,88 \leq pH \leq 9,82$			18 ± 10	8
	11,40	11,12			88 ± 2	2
$5 \cdot 10^{-4} N$ $FeCl_3-3 \cdot 10^{-4} N$ $CuCl_2-H^+-H_2O$	1,18 ≤ pH ≤ 2,46	3,07 ≤ pH ≤ 6,90		21 ± 11	17 ± 13	14
	5,00	10,20		94 ± 7	31 ± 3	2
	0,61 ≤ pH ≤ 1,20	0,87 ≤ pH ≤ 3,88		4 ± 2	4 ± 3	4
$5 \cdot 10^{-4} N$ $FeCl_3-3 \cdot 10^{-4} N$ $CuCl_2-H^+-1,0719 N$ NaCl	1,94	4,95		36 ± 2	4 ± 2	2
	$4,74 \leq pH \leq 9,85$	$7,85 \leq pH \leq 8,80$		47 ± 8	42 ± 18	4
	12,05	11,96		78 ± 5	76 ± 3	2

раствора и выделением малорастворимых соединений, содержащих примеси. Количество образовавшегося осадка зависит от иона и рН раствора (табл. 1). Путем сочетания обмена с фильтрованием раствора можно достигнуть весьма высокой степени очистки раствора от примесей (рис. 1—2). Междофазное распределение примесей сильно зависит от того, поглощаются одна или обе примеси. Так, например, в системе $5 \cdot 10^{-4} N \text{ FeCl}_3 - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ионы железа(III) хорошо поглощаются при исходном $\text{pH} \geq 1,7$ (рис. 1, кривая 4). Максимальный процент поглощения ионов меди(II) из системы $3 \cdot 10^{-4} N \text{ CuCl}_2 - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ достигается при исходном $\text{pH} \geq 6,5$ (рис. 1, кривая 3). Наиболее благоприятным рН равновесных растворов является $\text{pH} > 6$ для железа(III) и $\text{pH} > 10$ — для меди(II) (рис. 1, кривые 1—2). В этих условиях в равновесном растворе доминируют малорастворимые продукты гидролиза (табл. 1). В условиях одновременной сорбции процессы поглощения примесей находятся в зависимости друг от друга — характерное поведение ионов меди(II) вообще не проявляется (рис. 2). Присутствие хлорида натрия, даже при концентрациях, близких к насыщению, практически не отражается на степени поглощения ионов железа(III) и водорода. Сорбируемость ионов меди(II) несколько подавляется (рис. 2, кривые 1 и 3). Присутствие соли способствует коагуляции осадка примесей (табл. 1).

На основе расчетов, проведенных с использованием функции закомплексованности

$$c_M = [M] \left(\sum_{i=0}^{z-1} \frac{K_i}{[H]^i} + \sum_{j=1}^N \beta_j [Cl]^j \right),$$

где c_M — аналитическая концентрация иона примеси M^{z+} в растворе, K_i — полная константа диссоциации катионной кислоты типа $[M(\text{OH})_x]^{z+}$ по i -ступени, β_j — полная константа устойчивости комплекса $[MCl_j]^{z-j}$, N — максимальное координационное число комплексобразователя, можно доказать, что процесс очистки растворов электролитов с применением катионита КБ-4-На очень тесно связан с гидролизом примесей. Результаты расчетов показывают, что гидроксокомплексы железа(III) доминируют в растворах при $\text{pH} \geq 2$, а меди(II) — при $\text{pH} \geq 5$. Труднорастворимые гидроокиси могут образоваться соответственно при $\text{pH} \geq 2,5$ и $\geq 6,7$. Исходя из этого, своеобразное поведение ионов меди(II) в растворах, содержащих обе примеси, можно объяснить явлением соосаждения ионов меди(II) с гидроксидом железа(III). Рассмотренные примеси относятся по-разному также к присутствию хлоридных ионов. В нейтральных и слабощелочных растворах хлорида натрия гидроксокомплексы меди(II) легко превращаются в хлоридные. В случае железа(III)

хлоридные комплексы возникают трудно (даже при $[Cl] > 1$ г-экв/л). Это обуславливает также уменьшение сорбируемости ионов меди(II) из растворов хлорида натрия (рис. 2, кривые 1 и 3). Все расчеты проведены исходя из допущения, что полимерных гидроксокомплексов в данных концентрационных условиях не образуется [11—13].

Величины коэффициентов селективности, рассчитанные по уравнению

$$K_{Na}^M = \left(\frac{S_{Na}}{[Na]} \right)^2 \frac{[M]}{S_M},$$

являются переменными. При прочих равных условиях $K_{Na}^{Fe} > K_{Na}^{Cu}$.

На зависимостях $\lg \frac{[M]}{S_M} - \lg \frac{[Na]}{S_{Na}}$ можно выделить отдельные

прямолинейные участки.

Обмен H^+ происходит быстро и независимо от обмена примесей. Доля образовавшейся Н-формы определяется начальным содержанием кислоты в растворе (табл. 1, рис. 3). Исправленное уравнение Гендерсона-Хасселбаха [14]

$$\lg \frac{1-a}{a} = \frac{1}{n} (pK_0 - b \lg \mu - pH)$$

дает удовлетворительные результаты при вычислении доли оставшейся солевой формы (a), исходя из ионной силы (μ) и рН равновесного раствора.

Величина коэффициента K_{Na}^H , выраженная аналогично предыдущему коэффициенту, зависит от содержания кислоты в исходном растворе. При $[H]^0 < 0,16 \cdot 10^{-2}$ г-экв/л K_{Na}^H резко возрастает с уменьшением $[H]^0$. В интервале $1,16 \cdot 10^{-2} \geq [H]^0 \geq 1,2389$ г-экв/л упомянутая тенденция тоже проявляется, но несколько слабее: $K_{Na}^H = 1,9 \pm 1,3$ ($a=0,90$; $n=5$). Зависи-

мость $\lg \frac{[H]}{S_H} - \lg \frac{[Na]}{S_{Na}}$ в последнем интервале изображается прямой с наклоном $\lg \gamma = 2,3$, пересекающей ось ординат при $\lg \frac{[H]}{S_H} = -6,8$. Учитывая эквивалентность обмена $Na^+ - H^+$, можно составить зависимости

$$(S_H - S_H^0)g = ([Na] - [Na]^0)v$$

$$(S_{Na}^0 - S_{Na})g = ([H]^0 - [H])v,$$

где S_{Na}^0 и S_{H}^0 — исходное и S_{Na} и S_{H} — равновесное содержание ионов Na^+ и H^+ в фазе ионообменника (*мг-экв/г*). Если на этот процесс накладывается равновесие образования протонных комплексов в фазе ионита, то

$$\lg K_{\text{Na}}^{\text{H}} = \lg \frac{S_{\text{H}}}{v} - \lg \beta_{\text{H}},$$

где β_{H} — константа устойчивости протонного комплекса ионита. Вычисления по графически найденной величине $\lg K_{\text{Na}}^{\text{H}}$ и экспериментально установленным S_{H} дают $\lg \beta_{\text{H}} = 6,4 \pm 0,1$ ($\alpha = 0,90$; $n = 12$). Полученный результат достаточно хорошо согласуется с литературными данными [1, 2, 15]. Таким образом, обмен H^+ связан с образованием малодиссоциирующей формы ионита. Последний процесс, являясь очень быстрым, обуславливает гидролиз ионов примесей и сорбцию их в гидролизованном виде. Результаты исследования кинетики и сорбции примесей подчеркивают влияние многостадийности процесса гидролиза на степень поглощения ионов тяжелых металлов. В области благоприятной кислотности равновесное распределение примесей между фазами достигается в течение нескольких суток, вне этой области — быстрее, но в значительно меньших количествах. С точки зрения практического применения важно, чтобы при $\text{pH} > 1$ $S_{\text{Na}} \gg S_{\text{H}}$.

Данные по кинетике (рис. 4) и равновесию десорбции примесей (табл. 2) получены с применением образцов, содержащих ионы железа (III) и меди (II) в пределах $n \cdot 10^{-2} \%$ от S_m иони-

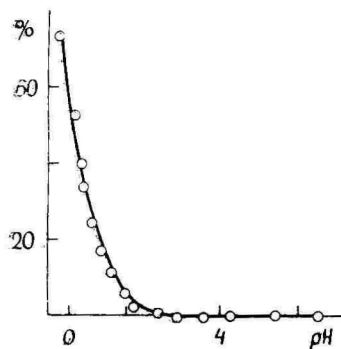


Рис. 3. Зависимость доли образовавшейся H-формы ионита от pH исходных систем типа $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ и систем, содержащих примеси (при их отдельной и одновременной сорбции).

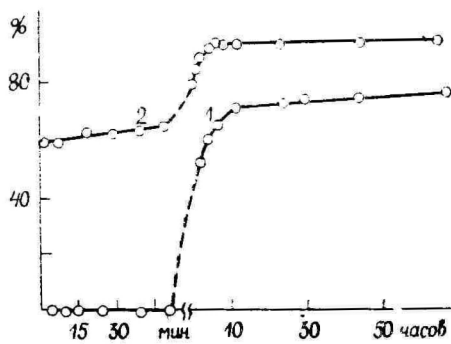


Рис. 4. Зависимость процента десорбции ионов железа (III) (кривая 1) и меди (II), (кривая 2) от времени контактирования фаз в 1,1528 N растворе соляной кислоты.

Таблица 2

Десорбция ионов железа(III) при $(3,2-3,4) \cdot 10^{-2}\%$ -ном и меди(II) при $(2,2-2,4) \cdot 10^{-2}\%$ -ном содержании от S_m из КБ-4-На

Условия десорбции		Процент десорбции (при $\alpha=0,80$ и $n=1-2$)	
Реагент	Концентрация (г-экв/л)	железо(III)	медь(II)
Хлорид натрия	0,2696	2	1
	0,5392	1	1
	0,8088	2	2
	1,0789	2	6
Оксалат натрия	$2 \cdot 10^{-3}$	23	3 ± 1
	$1,9 \cdot 10^{-2}$	30 ± 7	3 ± 1
	$4,8 \cdot 10^{-2}$	18 ± 6	42 ± 12
	$9,6 \cdot 10^{-2}$	23 ± 5	69 ± 9
	$1,44 \cdot 10^{-1}$	30 ± 17	75 ± 24
	$1,91 \cdot 10^{-1}$	27 ± 6	75 ± 10
Соляная кислота	0,0500	0	2 ± 7
	0,1000	10 ± 2	85 ± 23
	0,1156	12 ± 2	66 ± 1
	0,2000	55 ± 8	64 ± 16
	0,2311	55 ± 16	67 ± 14
	0,2500	53 ± 10	61 ± 4
	0,2530	62 ± 16	
	0,2889	55 ± 1	82 ± 2
	0,4730	68 ± 1	83 ± 2
	0,5764	72 ± 2	87 ± 10
	0,6917	67 ± 1	
	0,7430	68 ± 0	90 ± 2
	1,1528	70 ± 4	90 ± 5

та, т. е. при степени насыщения ионита, полученной в настоящей работе после полной сорбции ионов. Интервал исходного pH раствора составлял при подготовке образцов для опытов по десорбции 1,95—1,98. Согласно полученным результатам, ионы железа(III) вытесняются труднее и медленнее. По сравнению с сильнокислотным катионитом КУ-2-На [16—17] при прочих равных условиях обе примеси вытесняются труднее. Одностадийная регенерация КБ-4-На с применением хлорида и оксалата натрия практически не осуществима. Неионный характер связи ионов примесей с карбоксильными группами оказывает существенное влияние. Наилучшим десорбентом является соляная кислота. Максимальный процент вымывания примесей ($\sim 70\%$ железа(III) и $\sim 90\%$ меди(II)) достигается с применением децинормальных растворов кислоты (табл. 2). Следова-

тельно, процесс образования Н-формы ионита является значительно более важным фактором, чем образование устойчивых оксалатных комплексов [11] в водной фазе.

Во всех описанных экспериментах десорбция ионов железа (III) и меди(II) проводилась по истечении 2 суток после приведения ионита в исходное состояние. При более длительным «старением» ионита рассматриваемые ионы тяжелых металлов извлекаются из ионита медленнее.

В заключение следует отметить, что при исходном содержании ионов примесей порядка $n \cdot 10^{-3}$ — $n \cdot 10^{-4}\%$ (в пересчете на сухую соль) хлорид натрия можно очищать с помощью катионита КБ-4-На. Уже однократное установление равновесия обмена и сопутствующих побочных процессов с отфильтрованием продуктов гидролиза примесей позволяет достигать ~ 100 -кратной очистки соли, если рН исходного раствора > 6 и отношение $v_{\text{раствор}} : v_{\text{ионит}} = 20$. На основе полученных данных нетрудно выбрать исходные условия для очистки упомянутого электролита методом равновесного противоточного ионного обмена. Регенерацию ионита в этом случае целесообразно проводить в две стадии: с применением 1) раствора соляной кислоты и 2) раствора гидроксида натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юфрякова Н., Назаров П., Чувелева Э., Чмутов К., Ж. физ. химии, **44**, 970 (1970).
2. Gustafson R., Lirio J., J. Phys. Chem., **69**, 2849 (1965).
3. Суздаев И., Плагинда А., Макаров Е., Долгополов В., Ж. физ. химии, **41**, 2831 (1967).
4. Юфрякова Н., Чувелева Э., Назаров П., Чмутов К., Ж. физ. химии, **44**, 1767 (1970).
5. Салдадзе К., Шейнина Е., Хроматография, ее теория и применение. Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 33.
6. Шейнина Е., Салдадзе К., Ионнообменные сорбенты в промышленности. Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 153.
7. Солдатов В., Бесполько М., Ж. физ. химии, **40**, 486 (1966).
8. Fortune W., Mellon M., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **10**, 60 (1938).
9. Kovarik M., Vinš V., Z. analyt. Chem., **147**, 401 (1965).
10. Claassen A., Basting L., Z. analyt. Chem., **153**, 30 (1956).
11. Sillen L., Martell A., Stability Constant of Metal Ion Complexes. Special Publication Nr. 17, London. The Chem. Soc., 1964.
12. Milburn R., Vosburgh W., J. Am. Chem. Soc., **77**, 1352 (1955).
13. Bereski-Biedermann C., Arkiv kemi, **9**, 175 (1956).
14. Табидзе З., Яхонтова Л., Брунс Б., Салдадзе К., Пластические массы, **3**, 33 (1963).
15. Назаров П., Чувелева Э., Чмутов К., Ж. физ. химии, **43**, 2096 (1969).
16. Вахеметс Х., Шемякин Ф., Суйт Л., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 131 (1968).
17. Вахеметс Х., Лейс Л., Риканд М., Л. Суйт, Шемякин Ф., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 302, 69 (1972).

Поступила: 06/ХІІ 1972 г.

RAUD(III)-, VASK(II)- JA VESINIKIOONIDE VAHETUSEST KATIONIIDIL KБ-4-Na

M. Rikand, H. Vahemets, L. Suit

Resümee

Uuriti raud(III)-, vask(II)- ja vesinikioonide sorptsiooni- ja desorptsioonitasakaale ning kineetikat naatriumvormis monofunktsionaalsel kationiidil KБ-4.

EXCHANGE OF IRON(III), COPPER(II) AND H⁺ ON THE CATION EXCHANGER KБ-4-Na

M. Rikand, H. Vahemets, L. Suit

Summary

The equilibrium and kinetics of some ion exchange processes on the monofunctional carboxylic cation exchanger KБ-4-Na has been studied.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ МАРГАНЦА В СОЕДИНЕНИЯХ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

И. Кильк, М.-Л. Аллсалу

Кафедра аналитической химии

Предложен метод количественного определения микроколичеств марганца в водных растворах ($1 \cdot 10^{-9}$ — $3 \cdot 10^{-6}$ г) и в соединениях щелочноземельных металлов ($3 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-5}$ г) на основе кристаллофосфора Sb_2O_4 -Mn. При определении в солях щелочноземельных металлов марганец предварительно отделяют от мешающих элементов (тяжелые металлы, щелочные и щелочноземельные металлы) экстракцией с теноилтрифторацетоном. Относительная ошибка определения 20%.

Методы количественного люминесцентного анализа основываются на изменении относительной интенсивности люминесценции в зависимости от концентрации определяемого элемента. Наиболее чувствительными и селективными при этом являются реакции с применением кристаллофосфоров.

При определении микроколичеств марганца с применением кристаллофосфора Sb_2O_4 -Mn достигнута чувствительность в 10^{-11} г [1, 2]. Нанесением исследуемого раствора микропипеткой на поверхность тетраокиси сурьмы с последующим прокаливанием шихты при $1080^\circ C$ и измерением интенсивности оранжево-красного свечения (макс. полосы излучения 640 нм [3]) можно определить 10^{-11} — 10^{-6} г марганца.

В настоящей работе для повышения точности определения «поверхностный метод» был заменен методом введения активатора на весь образец путем тщательного смешивания основы люминофора с водным раствором марганца. Приведенный метод позволяет использовать весь исследуемый раствор, устраняя ошибки пересчетов, возникающие при частичном использовании микроколичеств раствора. В качестве основы люминофора на-

ряду с тетраоксидом сурьмы была исследована возможность использования тетраоксида сурьмы с добавкой 10 мольн. % V_2O_5 (введение V_2O_5 увеличивает яркость свечения кристаллофосфоров Sb_2O_4 -Mn [4]). Указанным методом определяли марганец в соединениях щелочноземельных металлов, в частности в сульфиде кальция высокой степени чистоты, приготовленного по методике, разработанной на кафедре аналитической химии ТГУ [5].

Экспериментальная часть

Исходными реактивами при синтезе кристаллофосфоров служили:

- а) Sb_2O_4 , полученный из специально очищенного гидрата Sb_2O_5 прокаливанием при $900^\circ C$ в течение 9 часов [6, 7];
- б) Sb_2O_4 , содержащий 10 м% V_2O_5 (ос. ч.);
- в) стандартный раствор марганца (1 мг/мл), приготовленный из $MnSO_4$ (ч. д. а). Растворы с меньшим содержанием марганца готовились путем разбавления этого раствора.

Возбуждение люминофоров проводили монохроматическим светом при 313 нм от осветителя ОИ-18 с монохроматором СФ-4. Излучение регистрировали через фильтр ОС-14 фотоумножителем ФЭУ-51 с усилителем постоянного тока.

При определении марганца применялся метод калибровочного графика, для построения которого в кварцевые микроступки вводили по 0,1 г Sb_2O_4 или $Sb_2O_4 + 10$ мольн. % V_2O_5 и добавляли марганец в виде раствора, так что получалась шкала стандартов, содержащая $1 \cdot 10^{-10} - 1 \cdot 10^{-4}$ г марганца. Образцы тщательно перемешивали, высушивали при $110 - 120^\circ C$ и после растирания прокалывали в кварцевых микротиглях при температуре $1080^\circ C$ в течение 10 минут (при выбранном режиме потеря веса на сублимацию основы не превышала 5—7 вес. % [2]). Интенсивность люминесценции полученных образцов измеряли фотоэлектрическим способом, приведенным выше. Результаты измерений представлены на рисунке 1 в виде зависимости относительной интенсивности свечения (средние значения пяти параллельных проб) от c_{Mn} (г). При всех концентрациях интенсивность свечения образцов с добавкой бора выше (рис. 1, кривые 1 и 2) и обусловлена, очевидно, улучшением кристаллической структуры Sb_2O_4 , обладающего в чистом состоянии малой кристаллизационной способностью. При обоих методах реагент сам светится слабым оранжево-красным светом (содержание следов марганца), причем из-за минерализующего действия интенсивнее светится проба с добавкой бора.

Прямолинейная зависимость существует в пределах $1 \cdot 10^{-9} - 6 \cdot 10^{-7}$ г марганца (рис. 1). При более высоких содержаниях

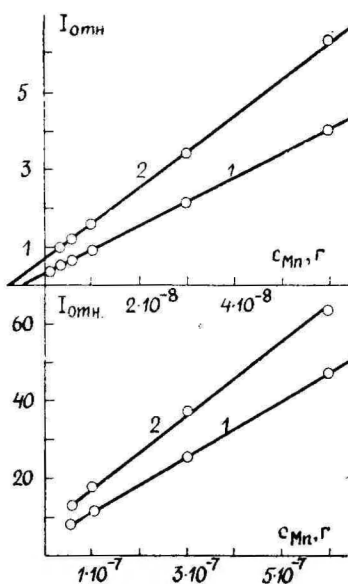


Рис. 1. Зависимость интенсивности свечения кристаллофосфоров от содержания марганца (z)
 1 — реактив Sb_2O_4 ; 2 — реактив $Sb_2O_4 + 10$ мольн % V_2O_5 .

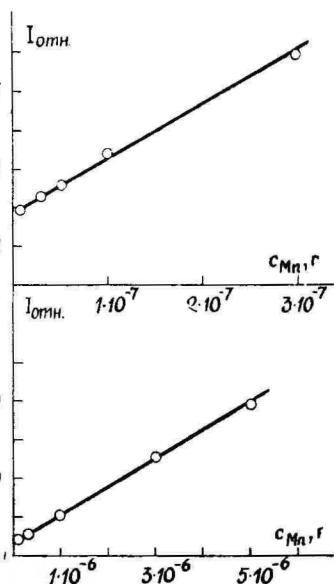


Рис. 2. Зависимость интенсивности свечения кристаллофосфоров Sb_2O_4 -Mn от содержания марганца (z) при предварительном экстракции марганца из растворов сульфида кальция.

марганца увеличение яркости свечения отстает от роста содержания марганца из-за начинающегося концентрационного тушения люминесценции. Чувствительность определения ограничивается наличием марганца в исходной шихте (на рис. 1 $a \sim 5 \cdot 10^{-9}$ г) и составляет $3 \cdot 10^{-9}$ г.

Для определения марганца в растворе готовят люминесцирующий образец, измеряют интенсивность свечения и по калибровочному графику находят его содержание. Относительная ошибка при разных концентрациях марганца до его содержания $1 \cdot 10^{-8}$ г не превышает 20% (данные приведены в таблицах 1 и 2).

Из приведенных в таблицах 1 и 2 данных следует, что введение V_2O_5 в основу люминофора не увеличивает точности определения и не имеет преимуществ для применения в качестве основы кристаллофосфора.

Наряду с марганцем в растворах обыкновенно присутствуют и другие ионы, часто мешающие проведению анализа. Хотя другие элементы и не являются активаторами для тетраоксида сурьмы, однако многие из них оказывают гасящее действие на свечение. Сильными гасителями являются тяжелые металлы

Таблица 1

Определение марганца в растворах на основе кристаллофосфора Sb_2O_4 -Mn

Число определений, n	Среднее арифметическое найденных значений (\bar{x}), ϵ	Дисперсия, S^2	Точность, $\epsilon_{0,95}$	Относительная ошибка, %
5	$6,10 \cdot 10^{-2}$	$1,55 \cdot 10^{-18}$	$1,54 \cdot 10^{-9}$	25
5	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$2,90 \cdot 10^{-18}$	$1,70 \cdot 10^{-9}$	20
5	$2,97 \cdot 10^{-3}$	$2,67 \cdot 10^{-18}$	$2,33 \cdot 10^{-9}$	8
5	$1,04 \cdot 10^{-7}$	$0,11 \cdot 10^{-16}$	$4,13 \cdot 10^{-9}$	4
5	$2,95 \cdot 10^{-7}$	$5,53 \cdot 10^{-16}$	$2,93 \cdot 10^{-8}$	10
5	$0,97 \cdot 10^{-3}$	$0,55 \cdot 10^{-14}$	$1,21 \cdot 10^{-7}$	13

Таблица 2

Определение марганца в растворах на основе кристаллофосфора Sb_2O_4 (10 мольн. % V_2O_5)-Mn

Число определений, n	Среднее арифметическое найденных значений (\bar{x}), ϵ	Дисперсия, S^2	Точность, $\epsilon_{0,95}$	Относительная ошибка, %
5	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$3,66 \cdot 10^{-18}$	$2,18 \cdot 10^{-9}$	29
5	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$1,78 \cdot 10^{-18}$	$1,65 \cdot 10^{-9}$	16
5	$2,95 \cdot 10^{-3}$	$13,4 \cdot 10^{-18}$	$4,55 \cdot 10^{-9}$	15
5	$0,96 \cdot 10^{-7}$	$2,11 \cdot 10^{-16}$	$1,80 \cdot 10^{-8}$	19
5	$3,12 \cdot 10^{-7}$	$12,7 \cdot 10^{-16}$	$4,43 \cdot 10^{-8}$	14
5	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$2,41 \cdot 10^{-14}$	$2,01 \cdot 10^{-7}$	19

(Fe, Pb, Cu и др.). Как показали наши исследования, при суммарном содержании тяжелых металлов $\geq 10^{-3}$ вес. % в кристаллофосфоре интенсивность свечения Sb_2O_4 -Mn начинает падать. Гасящее действие оказывают также щелочные и щелочноземельные металлы.

В связи с необходимостью разработки метода контроля содержания марганца в сульфиде кальция высокой степени чистоты, приготовленном на кафедре аналитической химии ТГУ, нами исследованы возможности использования с этой целью вышеприведенного люминесцентного метода. Для устранения мешающего действия других ионов, а также концентрирования марганца мы провели предварительное отделение марганца. Ввиду отсутствия (по литературным данным) селективного коллектора для соосаждения марганца был выбран метод экстракции теноилтрифторацетоном, который при pH 6—10 реагирует в присутствии тартрата только с кобальтом и марганцем [8, 9]. При одно-

временном введении триэтилентетрамина, маскирующего кобальт, реакция становится специфичной для марганца.

Для устранения ошибок при экстракционно-люминесцентном определении калибровочный график строили в условиях проведения анализа. С целью определения чувствительности метода был проведен глухой опыт. Как показали результаты измерений, во многих партиях сульфида кальция содержание марганца не превышало свечения глухого опыта. Такой сульфид и был выбран для построения калибровочного графика. Стандартные растворы с содержанием марганца $1 \cdot 10^{-8}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ г добавляли к сульфиду кальция (1 г) перед растворением. После растворения сульфида кальция в соляной кислоте прибавляли винную кислоту (10 мг), $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (10 мг) и устанавливали pH раствора ~ 8 . Полученный раствор переводили в делительную воронку (объем ~ 50 мл), прибавляли 1 мл 0,11 М раствора теноилтрифторацетона в смеси ацетона и бензола (оптимальное соотношение ацетона и бензола 1:1 для экстракции малых количеств марганца [10]) и встряхивали в течение 5 мин. Экстракцию повторяли трижды новыми порциями раствора теноилтрифторацетона. Объединенные экстракты подвергали промыванию водой при pH 8 для дополнительного отделения мешающих элементов и переносили в кварцевую микроступку, в которой уже находилась тетраокись сурьмы (0,1 г). После выпаривания раствора под инфракрасной лампой сухой остаток разводили водой до получения густой кашицы, тщательно перемешивали, высушивали и после растирания прокаливали в кварцевых микроиглях при 1080°C в течение 10 минут и измеряли интенсивности свечения стандартных образцов. Результаты измерений приведены на рисунке 2. Заметное повышение интенсивности начинается с содержания марганца $1 \cdot 10^{-8}$ г, что является нижним пределом определения. Приготовленные стандартные образцы весьма устойчивы и могут применяться без дополнительной обработки при последующих определениях в течение нескольких лет.

Для определения марганца в различных партиях сульфида кальция готовили кристаллофосфор аналогично стандартным образцам и по свечению люминофора находили содержание марганца. В большинстве партий содержание марганца было $< 5 \cdot 10^{-6}\%$.

Для определения точности анализа в случае различных концентраций марганца при большом содержании его к сульфиду кальция прибавляли определенные количества раствора марганца, проводили экстракционно-люминесцентное определение и полученные данные подвергали статистической обработке (табл. 3).

Разработанным экстракционно-люминесцентным методом определяли марганец также в хлориде кальция и стронция.

Содержание марганца, найденное по калибровочному графику, составляет:

$$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ «х. ч.»} - 1,9 \cdot 10^{-4} \% ;$$

$$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ «ч. д. а.»} - 0,5 \cdot 10^{-3} \% .$$

Таблица 3

Определение марганца в сульфиде кальция на основе кристаллофосфора $\text{Sb}_2\text{O}_4\text{-Mn}$ после экстракции его с теноилтрифторацетоном

Число определений, n	Среднее арифметическое найденных значений (\bar{F}), %	Дисперсия, S^2	Точность, $\epsilon_{0,95}$	Относительная ошибка, %
6	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$8,84 \cdot 10^{-16}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$	28
6	$0,99 \cdot 10^{-8}$	$2,07 \cdot 10^{-14}$	$1,51 \cdot 10^{-7}$	15
6	$0,98 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-12}$	$1,08 \cdot 10^{-6}$	11

ЛИТЕРАТУРА

1. Аллсалу М.-Л. Ю., Кильк И. Р., Ж. аналит. химии, **22**, 167 (1967).
2. Аллсалу М.-Л., Кильк И., Керикмяе М., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 168 (1968).
3. Кильк И. Р., Аллсалу М.-Л. Ю., Материалы XIX совещания по люминесценции, II, Рига, 1970, стр. 105.
4. Аллсалу М. Л. Ю., Кильк И. Р., Изв. АН СССР. Серия физическая, **30**, 1433 (1966).
5. Педак Э., Кантер М., Аллсалу М.-Л., Когер А., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 179 (1968).
6. Аллсалу М.-Л. Ю., Труды Института физики и астрономии АН ЭССР, № 7, 49 (1958).
7. Аллсалу М.-Л. Ю., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 95, 198 (1960).
8. Cheng K. L., Analyt. Chem., **33**, 783 (1961).
9. Золотов Ю. А., Экстракция внутрикомплексных соединений. Изд. «Наука», М., 1968, стр. 171.
10. De Anil K., Rahaman Md. Syeder, Analyt. Chem., **35**, 159 (1963).

Поступила: 14/1 1973 г.

MANGAANI MIKROHULKADE MÄÄRAMINE LEELISMULD-METALLSOOLADES LUMINESTSENTSMETODIL

I. Kilk, M.-L. Allsalu

Resümee

Töös on esitatud mangaani mikrohulkaade määramise metoodika vesilahustes ($1 \cdot 10^{-9} \text{ g} - 3 \cdot 10^{-6} \text{ g}$) ja leelismuldmetallide soolades ($3 \cdot 10^{-8} \text{ g} - 5 \cdot 10^{-5} \text{ g}$) kristallfosfoori $\text{Sb}_2\text{O}_4\text{-Mn}$ alusel.

Määramisel leelismuldmetallide soolades mangaan eraldatakse eelnevalt ekstraheerimise teel tenoültrifluoratsetooniga. Suhteline viga määramisel on 20%.

A LUMINESCENT DETERMINATION OF MICROAMOUNTS OF MANGANESE IN THE COMPOUNDS OF ALKALINE EARTH METALS

I. Kilk, M.-L. Allsalu

Summary

A new luminescent method on the basis of crystallophosphore $Sb_2O_4 \cdot Mn$ is proposed for quantitative determination of manganese in aqueous solutions, not containing other ions ($1 \cdot 10^{-9}$ — $3 \cdot 10^{-6}$ g Mn) and in the compounds of alkaline earth metals ($3 \cdot 10^{-8}$ — $5 \cdot 10^{-5}$ g Mn). In the latter case manganese was previously separated by extraction with thenoyltrifluoroacetone to avoid the interfering influence of metal ions. The relative error of determination is 20%.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА В ЗУБАХ

И. Кильк, М.-Л. Аллсалу, Л. Паама, Н. Вихм

Кафедра аналитической химии

Предложен люминесцентный метод для количественного определения микроколичеств марганца в зубах человека на основе кристаллофосфора Sb_2O_4-Mn . Марганец предварительно соосаждают щавелевокислым кальцием для устранения мешающего действия фосфат-ионов и отделяют от гасителей люминесценции экстракцией теноилтрифтороацетоном. Относительная ошибка определения при четырех параллельных пробах 35%. Одновременно проведено и химико-спектральное определение с применением в качестве основы эталонов специально очищенного фосфорнокислого кальция с добавкой примесей, содержащихся в зубах человека. Содержание марганца в исследуемой группе интактных зубов составляет $(1-1.9) \cdot 10^{-4}\%$ в дентине и $(1,7-2,8) \cdot 10^{-4}\%$ в эмали.

Микроэлементы организма человека оказывают большое влияние на характер и течение физиологических процессов. В тканях организма содержатся строго определенные количества микроэлементов. Отклонения в количественном содержании их обуславливают многие патологические состояния. В последние годы внимания исследователей привлекает вопрос о роли микроэлементов в патогенезе и профилактике кариеса зубов [1—7 и др.]. Изучение количественного содержания микроэлементов в зубах в норме и при кариесе позволяет сделать некоторые выводы об участии и значении тех или иных микроэлементов в процессе обмена веществ в зубных тканях как в норме, так и при патологии. Так, по литературным данным, некоторым микроэлементам (фтор, ванадий, молибден) приписывают противокариозное действие, другим же (селен, кадмий) — способствующее кариозному поражению влияние. Биологическая роль марганца в минерализации зубов и резистентности их к кариесу изучена недостаточно. Это, по-видимому, связано с расходящимися дан

Таблица 1

Содержание марганца в intactных зубах, %		Содержание марганца в кариозных зубах, %		Метод определения	Литература
молочные зубы	постоянные зубы	молочные зубы	постоянные зубы		
$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$		$1 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-3}$		химико-спектральный	[6]
$6,8 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$ — $1,2 \cdot 10^{-3}$	колориметрический	[4]
	$(5,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-4}$ — возраст 26—50 лет $(4,3 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ — возраст 51—60 лет		$8 \cdot 10^{-4}$ — $1,2 \cdot 10^{-3}$	колориметрический	[5]
	$1,2 \cdot 10^{-3}$ — $1,5 \cdot 10^{-3}$		$6,9 \cdot 10^{-4}$ — $8,6 \cdot 10^{-4}$	химико-спектральный	[7]
	$4,9 \cdot 10^{-3}$ (в золе зуба)		$2,1 \cdot 10^{-3}$ (в золе зуба)	полюрографический	[2]

ными о содержании марганца как в интактных, так и в кариозных зубах (таблица 1).

Из таблицы 1 следует, что данные разнятся в отношении не только содержания, но и изменения содержания марганца в интактных и кариозных зубах. Так, по [2] и [7] в зубах, пораженных кариесом, содержание марганца уменьшается, а по [4—6], наоборот, увеличивается.

Для определения марганца в зубах нами разработана методика с использованием свечения кристаллофосфора Sb_2O_4 -Mn, являющегося наиболее чувствительным реактивом на марганец [8—10]. Параллельно для сравнения полученных результатов проведено спектральное определение марганца с применением в качестве основы эталонов синтезированного на кафедре аналитической химии ТГУ фосфата кальция с добавлением примесей в количествах, содержащихся в зубах. Объектом анализа служили интактные постоянные зубы.

Применяемые реактивы:

1) $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$, «х. ч.»; 2) $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, «х. ч.»; 3) теонилтрифторацетон, «ч.»; 4) бензол, «ч. д. а.»; 5) ацетон, «ч. д. а.»; 6) Sb_2O_4 , получается из Sb_2O_5 (ос. ч.) прокаливанием при $900^\circ C$; 7) стандартный раствор марганца (1 мг/мл), приготовленный из $MnSO_4$ (ч. д. а.); растворы с меньшим содержанием марганца готовились путем разбавления этого раствора; 8) $Ca_3(PO_4)_2$, синтезированный по [11, 12] из специально очищенного $CaHPO_4$; 9) KCl «ос. ч.»; 10) $NaCl$ «ос. ч.»; 11) K_2SO_4 «ос. ч.»; 12) NaF «ос. ч.».

При определении марганца на основе кристаллофосфора Sb_2O_4 -Mn следует учитывать гасящее действие тяжелых метал-

Таблица 2

Элемент или соединение	Содержание в эмали, %	Содержание в дентине, %
Вода	2,3	13,2
Органические вещества	1,7	17,5
Зола	95,0	69,3
Ca	35,1	35,3
P	17,3	17,1
CO ₂	3,0	4,0
Mg	0,5	1,2
Na	0,2	0,2
K	0,3	0,07
Cl	0,3	0,03
S	0,1	0,2
Cu	0,01	—
Si	0,003	—
Fe	0,0025	—
Zn	0,016	0,018
F	0,016	0,017

лов (при их суммарном содержании $\geq 10^{-3}\%$ в кристаллофосфоре интенсивность свечения Sb_2O_4 -Мп начинает падать [10]), а также щелечных и щелечноземельных металлов. Содержание химических компонентов в зубах человека по [13] приведено в таблице 2.

Из приведенных данных следует, что для определения марганца в зубах на основе кристаллофосфора Sb_2O_4 -Мп нужно провести предварительное отделение его от гасителей люминесценции. Отделение целесообразно проводить путем экстракции теноилтрифторацетоном, который в присутствии тартрата при рН 6—10 реагирует только на марганец и кобальт [14, 15]. При отсутствии в зубах мешающего количества кобальта (по нашим данным спектрального анализа $< 10^{-5}\%$) реакция является специфичной для марганца. Экстракционное отделение марганца усложняется объектом анализа: основная масса зуба состоит из фосфорнокислого кальция (89,65% в эмали и 66,7% в дентине по [13]), нерастворимого в нейтральной и слабощелочной среде. Для устранения мешающего действия фосфат-ионов мы провели соосаждение марганца щавелевокислым кальцием при рН 4—5 (при малых концентрациях происходит количественное соосаждение [16, 17]). Ввиду присутствия кальция в самом зубе, для осаждения использовался раствор щавелевокислого аммония. После осаждения и фильтрования для разложения оксалатов кварцевые тигли с осадками прокаливали при $700^\circ C$, осадки растворяли в соляной кислоте, отделяли марганец экстракцией теноилтрифторацетоном при рН 6,5—7,5 и синтезировали кристаллофосфоры Sb_2O_4 -Мп по приводимой ниже методике. С целью выяснения оптимального количества раствора щавелевокислого аммония для соосаждения марганца использовались следующие количества 4,5%-ного раствора: 5, 10, 15*, 20, 25 мл. Зависимость интенсивностей свечения от количества оксалат-ионов представлена в таблице 3.

Из таблицы следует, что наиболее полное соосаждение марганца происходит при некотором избытке оксалат-ионов.

Таблица 3

Объем добавляемого 4,5%-ного раствора $(NH_4)_2C_2O_4$, мл	Относительная интенсивность свечения полученного кристаллофосфора
5	30
10	53
15	76
20	84
25	80

* Стехиометрическое количество к кальцию в зубе навеской 0,5 г.

Методика определения. Для определения исследуемую пробу (дентин или эмаль: 0,5 г) растворяют при нагревании в соляной кислоте (1:4). Прибавлением раствора аммиака доводят рН раствора до 4—5 и соосаждают марганец щавелево-кислым кальцием путем прибавления 20 мл 4,5%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Полученный осадок фильтруют, промывают разбавленным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и прокаливают в течение 30 минут при 700°C . Остаток растворяют в соляной кислоте (1:1), переводят в делительную воронку, добавляют 10 мг винной кислоты и 10 мг $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. Добавлением раствора ам-

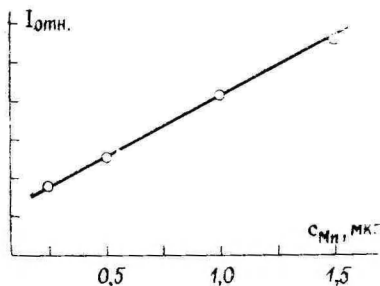


Рис. Зависимость интенсивности свечения от содержания марганца.

миака доводят рН раствора до 6,5—7,5, прибавляют 1 мл 0,11 М раствора теноилтрифторацетона в смеси ацетона и бензола (1:1) и встряхивают в течение 5 мин. После трехкратной экстракции и промывания соединенных экстрактов водой органическую фазу переводят в кварцевую ступку, в которую ранее помещена 0,1 г Sb_2O_4 . После выпаривания органической фазы под инфракрасной лампой к полученной смеси добавляют воду до получения густой кашицы, тщательно перемешивают в течение 10 минут и высушивают при 120°C . Полученную шихту переводят в кварцевый микроцигель и прокаливают на протяжении 10 минут при 1080°C . Интенсивности свечения полученных кристаллофосфоров измеряют фотоэлектрически по методике, приведенной в [10].

Аналогичным образом приготавливают образцы для калибровочного графика, добавляя к растворам после осаждения и отделения марганца стандартные растворы марганца и эквивалентное к осажденному из зубов количество кальция в виде хлорида кальция. Далее поступают согласно вышеприведенной методике.

По данным измерения интенсивностей свечения стандартных образцов строят калибровочный график (рис. 1), по которому находят содержание марганца в исследуемых образцах. Содержание марганца в отдельных зубах, найденное по этому графику, представлено в таблице 4.

Таблица 4

№ пробы	Найдено марганца люминесцентным методом, %		Найдено марганца химико-спектральным методом, %	
	эмаль	дентин	эмаль	дентин
1	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	
2	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$		
3	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$		$1.0 \cdot 10^{-4}$
4	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$		$1.5 \cdot 10^{-4}$
5	$2.7 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$		$1.6 \cdot 10^{-4}$
6	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$0.7 \cdot 10^{-4}$
7	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$		
8	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$0.8 \cdot 10^{-4}$
9	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$		$0.9 \cdot 10^{-4}$
10	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$		

Для выяснения ошибки определения готовили раствор из разных зубов (дентины) и в равных его частях (соответствующих содержанию 0,5 г зуба) определяли содержание марганца. Данные подвергнуты статистической обработке (табл. 5).

Таблица 5

Число определений, <i>n</i>	Среднее арифметическое из найденных значений, (\bar{x}), %	Дисперсия, S^2	Точность, $\%_{0,95}$	Относительная ошибка, $\%_0$
4	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$0.08 \cdot 10^{-8}$	$0.45 \cdot 10^{-4}$	35

Для количественного спектрального определения содержания микроэлементов в зубе требуется создание эталона, содержащего те же основные соединения, что и исследуемые образцы, с последующим добавлением известных концентраций микроэлементов. Создание такой чистой основы довольно затруднительно из-за отсутствия высокочистых синтетических апатитов. Поэтому для выяснения возможностей спектрального определения микроэлементов в зубах нами в качестве основы эталонов использован фосфат кальция, синтезированный на кафедре аналитической химии ТГУ, с добавлением примесей натрия, калия, хлора, фтора и серы в количествах, встречающихся в зубах. Содержание марганца в приготовленных эталонах $2 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$ вес. % (по данным спектрального анализа приготовленная основа содержит марганца $< 2 \cdot 10^{-5} \%$).

Перед анализом пробы зубов озоляли в кварцевых чашках. Для спектрографирования исследуемые образцы и эталоны переносили в кратеры угольных электродов (ос. ч. 7—4), высушивали под инфракрасной лампой и подвергали спектрографированию при помощи кварцевого спектрографа ИСП-28 (сила тока 12 а, время экспозиции 30 сек). Для фотографирования использовались фотопластинки «изоортохроматические» с чувствительностью 90 ед ГОСТ. Содержание марганца в исследуемых образцах устанавливалось по градуировочному графику в координатах $S - \lg c$ (S — почернение, c — концентрация марганца). Полученные данные представлены в таблице 4.

Из таблицы 4 следует, что содержание марганца в исследуемой группе зубов $(1-1,9) \cdot 10^{-4}\%$ в дентине и несколько выше в эмали: $(1,7-2,8) \cdot 10^{-4}\%$. Сравнительно хорошее совпадение данных двух разных методов подтверждает правильность полученных данных и позволяет применять приготовленную основу эталонов для дальнейшего спектрального определения по крайней мере микроколичеств марганца в зубах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новик И. О., Тезисы докладов IV Всесоюзного съезда стоматологов. М., 1962, стр. 41.
2. Новик И. О., Труды IV Всесоюзного съезда стоматологов. М., 1964, стр. 146.
3. Неживенко Л. Н., Стоматология, № 1, 32 (1961).
4. Вихм Н. А., Лазарев Л. Н. и др., Тезисы докладов IV Всесоюзного съезда стоматологов. М., 1962, стр. 44.
5. Серебрякова Н. Н., Стоматология, № 1, 40 (1963).
6. Кодола Н. А., Вопросы терапевтической стоматологии детского возраста. Киев, 1968, стр. 117.
7. Белехова В. А., В сб.: Карнес зуба и реактивность организма. Казань, 1966, стр. 108.
8. Аллсалу М.-Л. Ю., Кильк И. Р., Ж. аналит. химии, 22, 167 (1967).
9. Аллсалу М.-Л. Ю., Кильк И. Р., Керикмяе М. П., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 168 (1968).
10. Кильк И. Р., Аллсалу М.-Л. Ю., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 332, 139 (1974).
11. Frölich H. C., Margolis J. M., J. Electrochem. Soc., 98, 10, 400 (1951).
12. Uehara Y., Kobuke I., Masuda J., J. Electrochem. Soc., 106, 3, 200 (1959).
13. Вайс С. И., Терапевтическая стоматология. М., 1965, стр. 44.
14. Cheng K. L., Analyt. Chem., 33, 783 (1961).
15. Золотов Ю. А., Экстракция внутрикомплексных соединений. Изд. «Наука», М., 1968, стр. 171.
16. Коренман И. М., Заводская лаборатория, 22, 146 (1956).
17. Стадлер Л. Г., Бессонов И. М., Заводская лаборатория, VI, 1138 (1937).

Поступила: 11/1 1973 г.

MANGAANI MIKROHULKADE MÄÄRAMINE HAMMASTES LUMINESTSENTSMEETODIL

I. Kilk, M.-L. Allsalu, L. Paama, N. Vihm

Resüme e

Töös on esitatud mangaani mikrohulkaade määramise metoodika inimese hammastes kristallfosfoori Sb_2O_4 -Mn alusel. Määramise käigus mangaan eelnevalt sadestatakse kaasa kaltsiumoksaaladiga fosfaatiooni segava mõju kõrvaldamiseks ja eraldatakse luminescentsi kustutajatest ekstraheerimisel tenoüültrifluor- atsetooniga. Määramise suhteline viga nelja paralleelproovi korral on 35%. Paralleelselt viiakse läbi mangaani spektraalne määramine, kasutades etaloonide alusena $Ca_3(PO_4)_2$ koos lisanditega vastavalt nende sisaldusele hammastes. Mangaani sisaldus dentiinis on $(1-1,9) \cdot 10^{-4}\%$ ja vaabas $(1,7-2,8) \cdot 10^{-4}\%$.

DETERMINATION OF MANGANESE IN TEETH BY LUMINESCENT METHOD

I. Kilk, M.-L. Allsalu, L. Paama, N. Vihm

Summary

A luminescent method on basis of the crystallophosphore Sb_2O_4 -Mn is elaborated for quantitative determination of manganese in teeth. Manganese is previously coprecipitated with CaC_2O_4 and separated from interfering ions by extraction with thenoyltrifluoroacetone. The relative error of determination is 35%. Parallel spectroscopic determination of manganese with $Ca_3(PO_4)_2$ serving as standard basis was carried out.

It was established, that the content of manganese in the dentine is $(1-1,9) \cdot 10^{-4}\%$ and in the enamel $(1,7-2,8) \cdot 10^{-4}\%$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ СЕРЕБРА В МОНОКРИСТАЛЛАХ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Х. Кокк, Л. Пунг, М. Пиррипуу

Кафедра аналитической химии

Найдено, что фотометрическому определению серебра от 3 до 120 $\mu\text{кг}/25 \text{ мл}$ в виде сульфида не мешает присутствие до 3 г галогенидов щелочных металлов. Определение следует проводить в аммиачном растворе с применением в качестве фотометрического реагента водно-глицеринового раствора Na_2S . Разработан метод для определения микроколичеств серебра в монокристаллах галогенидов щелочных металлов с чувствительностью $1 \cdot 10^{-4}\%$.

При различных исследованиях в области физики твердого тела широко применяют щелочногалогенидные монокристаллы, активированные серебром [1—6]. При этом часто возникает необходимость в определении серебра в синтезированных монокристаллах, так как введение заданных количеств серебра в их состав с достаточной точностью в процессе синтеза и активирования весьма затруднительно.

Определение серебра в активированных серебром щелочногалогенидных монокристаллах NaCl , KCl , KBr и KI проводится активационным анализом [3] и фотометрическим методом с помощью дитизона [3, 7]. Однако в то время, как активационный анализ мало доступен, фотометрические методы определения серебра дитизином [8] или другими наиболее часто применяемыми органическими реагентами — *n*-диэтил- или *n*-диметиламинобензилиденроданином [9—12] — в присутствии больших количеств галогенидов слишком трудоемки. Так при фотометрическом определении серебра дитизином в присутствии больших количеств хлорид-ионов серебро сначала отделяют в виде AgCl . В отделенном осадке серебро восстанавливают до металла; восстановленное серебро растворяют в HNO_3 и только после этого производят его определение [8].

Нами найдено, что фотометрическому определению серебра в виде сульфида в аммиачном растворе и в присутствии стабилизатора (глицерина) не мешает присутствие до 3 г NaCl, NaBr, NaI, KCl, KBr, KI, LiCl, LiBr, LiI, RbCl, RbBr и RbI, благодаря чему при определении серебра в этих материалах нет необходимости в предварительном его отделении. В результате этого разработан метод для определения серебра в синтезированных из указанных материалов монокристаллах, который выгодно отличается от описанных в литературе.

Выбор оптимальных условий определения серебра в виде сульфида. В качестве фотометрического реагента был применен водноглицериновый раствор сульфида натрия, который ранее [13] использовался для косвенного определения хлорид-ионов по серебру. Водно-глицериновый раствор сульфида натрия готовят растворением 15 г $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ марки «ч. д. а.» (ГОСТ 2053-66) в 30 мл двукратно дистиллированной воды с прибавлением 90 г глицерина (марки «ч. д. а.», ГОСТ 6258-52). Приготовленный таким образом раствор сохраняют в посуде из темного стекла.

Исследования проводили при постоянных концентрациях сульфид-ионов ($5 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л) и глицерина ($7,7 \cdot 10^{-2}$ г-моль/л) при приготовлении фотометрируемых растворов в мерных колбах объемами 25 мл и измерением оптических плотностей этих растворов при 430 нм на спектрофотометре СФ-10 (толщина поглощающего слоя 50 мм).

Было установлено, что выбранные концентрации сульфид-ионов и глицерина являются оптимальными,* и определение серебра приготовленным по приведенной выше прописи фотометрическим реагентом может быть выполнено как в кислой, так и в щелочной среде в пределах от 3 до 150 мкг/25 мл. Лучшие результаты были получены при определении серебра в аммиачном растворе (в мерную колбу емкостью 25 мл вводят 2 мл концентрированного водного раствора аммиака). В этом случае присутствие в фотометрируемом растворе галогенидов щелочных металлов определению серебра не мешает. Однако так как присутствие галогенидов способствует образованию взвеси сульфида серебра и увеличивает устойчивость коллоидного раствора, то их прибавление желательно и при построении калибровочного графика. Определению серебра в этих условиях не мешает и присутствие до 50 мг ртути(II), олова(II), сурьмы(III) и кадмия, а также ряда комплексообразователей, как комплексон III, тартрат натрия, цитрат натрия, тиосульфат натрия и фторид натрия в концентрациях до $5 \cdot 10^{-2}$ г-моль/л. Определению серебра мешают ионы кобальта, никеля, свинца, меди, висмута и

* В мерную колбу емкостью 25 мл берут 0,2 мл водно-глицеринового раствора сульфида натрия.

железа (III) Однако возможности применения комплексообразователей для устранения влияния мешающих определению серебра ионов в данной работе не изучались, так как активированные серебром монокристаллы обычно не содержат этих ионов в мешающих определению серебра количествах.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы объемами 25 мл вводят 0,1 г хлорида натрия (марки «ос. ч.», МРТУ 6-09-4518-67)* и рассчитанные количества стандартного раствора серебра, так чтобы количества ионов серебра в мерных колбах составляли от 3 до 120 мкг. Исходный стандартный раствор (1 мг $\text{Ag}^+/\text{мл}$) готовят из нитрата серебра, перекристаллизованного и высушенного при 150°С до постоянного веса. Исходный стандартный раствор подкисляют прибавлением концентрированной азотной кислоты (1 мл на 1 л стандартного раствора) и хранят в склянке из темного стекла. Рабочие стандартные растворы (10 мкг $\text{Ag}^+/\text{мл}$ и 50 мкг $\text{Ag}^+/\text{мл}$) готовят непосредственно перед употреблением путем разбавления исходного стандартного раствора. В мерные колбы прибавляют 10 мл двукратно дистиллированной воды, 2 мл концентрированного водного раствора аммиака (марки «ос. ч.», МРТУ 6-09-3266-66) и 0,2 мл водно-глицеринового раствора сульфида натрия. Растворы в мерных колбах тщательно перемешивают, колбы заполняют водой до меток, снова перемешивают и по истечении 3 мин измеряют их оптические плотности при 430 нм относительно нулевого раствора, приготовленного аналогично эталонным растворам. По полученным результатам строят калибровочный график, который может быть применен как при определении серебра в NaCl , так и при определении серебра в других галогенидах щелочных металлов.

Определение серебра в монокристаллах NaCl , NaBr , NaI , KCl , KBr , KI , LiCl , LiBr , LiI , RbCl , RbBr и RbI . Предварительно измельченные анализируемые пробы (0,1—3 г в зависимости от содержания серебра) вводят в мерные колбы объемами 25 мл и растворяют прибавлением 10 мл воды и 2 мл концентрированного водного раствора аммиака. В дальнейшем подготовка растворов проводится аналогично эталонным растворам. После измерения их оптических плотностей содержание серебра находят по калибровочному графику. Некоторые результаты определения серебра в галогенидах щелочных металлов приведены в таблице.

Как видно из таблицы, относительная ошибка определения до 3 мкг серебра лежит в пределах 4,3—40%.

* Ход калибровочного графика не зависит от прибавляемого галогенида и NaCl может быть заменен другим галогенидом такой же квалификации.

Введено серебра, мкг	Найдено серебра, мкг			
	Среднее арифметическое из 3 определений, мкг	Дисперсия, S^2	Точность, $\pm \delta_{0,95}$, мкг	Относительная ошибка, Δ %
3	3	0,3	1,2	40,0
10	10	1,1	2,6	26,0
30	30	1,0	2,5	8,3
50	50	2,5	3,9	7,8
100	100	6,5	4,3	4,3

ЛИТЕРАТУРА

1. Лущик Ч. Б., Труды ИФА АН ЭССР, № 31, 19 (1966).
2. Кац М. Л., Люминесценция и электронно-дырочные процессы в фотохимически окрашенных кристаллах щелочноалюидных соединений. Изд-во Саратовского гос. ун-та, Саратов, 1960.
3. Fussgaenger K., Martienssen W., Bilz H., Phys. stat. sol., 12, 383 (1965).
4. Etzel H., Schulman J., J. Chem. Phys., 22, 1549 (1954).
5. Золотарев Г. К., Труды ИФА АН ЭССР, № 30, 42 (1964).
6. Лущик Ч. Б., Васильченко Е. А., Лущик Н. Е., Пунг Л. А., Труды ИФА АН ЭССР, № 39, 3 (1971).
7. Maenhout W., Physica, 24, 996 (1958).
8. Иванчев Г., Дитизон и его применение. Изд-во ин. лит., М., 1961, 159.
9. Sandell E. B., Neumayer J. J., Anal. Chem., 23, 1863 (1951).
10. Dicker E. S., Johnson E. A., Analyst, 82, 285 (1957).
11. Ringbom, A., Linko E., Anal. Chim. Acta, 9, 80 (1953).
12. Мурано М., РЖХ, 9 Г 71, 1963; Japan Analyst, 11, 735 (1962).
13. Кадлинки И. П., Алесковский В. Б., Изв. ВУЗ СССР. Химия хим. технология, 6, 553 (1963).

Поступила: 24/XII 1973 г.

HÖBEDA MIKROHULKADE MÄÄRAMINE LEELISMETALLIDE HALOGENIIDIDE MONOKRISTALLIDES

H. Kõkk, L. Pung, M. Pirnipuu

Resümee

Antud töös on esitatud meetod hõbeda määramiseks leelis- metallide halogeniidide monokristallides. Meetodi tundlikkus ulatub kuni $1 \cdot 10^{-4}$ %, kusjuures suhteline viga moodustab 4,3—40%. Meetod on kasutatav hõbedaga aktiveeritud monokristallide saamisvõimaluste uurimisel.

DETERMINATION OF SILVER IN THE MONOCRYSTALS OF HALOGENS OF ALKALI METALS

H. Kokk, L. Pung, M. Pirnipuu

Summary

A method for determination of silver in the monocrystals of halogens alkali metals has been presented. The sensitivity of this method approaches $1 \cdot 10^{-4} \%$ while the relative error of determination is within the limits 4.3—40%. The method can be used to search suitable methods for preparing silver activated monocrystals.

ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ СМЕСЕЙ ТУМАНА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ С ВОЗДУХОМ

Х. Кокк, Ю. Аннист

Кафедра аналитической химии

Разработан динамический метод получения смесей тумана серной кислоты с воздухом с концентрациями серной кислоты от 0,6 до 34 мг/м³. Воздушные смеси с постоянными во времени концентрациями серной кислоты необходимы при разработке аналитических методов определения тумана серной кислоты в воздухе. Их получают в специально собранной установке, описание которой приведено ниже.

При разработке методов определения токсичных веществ в атмосферном воздухе одной из наиболее трудных задач является приготовление воздушных смесей с известным содержанием определяемых компонентов. Особенно большие сложности встречаются при приготовлении воздушных смесей с известными содержаниями туманов и дымов. В то время как газо-воздушные и паро-воздушные смеси легкоиспаряющихся жидкостей получают обычно относительно простым статическим методами [1—3], в случае необходимости приготовления воздушных смесей туманов эти методы не применимы. Так как вследствие коагуляции и осаждения частиц смеси туманов с воздухом быстро изменяют свою концентрацию, то их приготовление при разработке методов анализа воздуха возможно только динамическими методами с применением достаточно сложной аппаратуры.

В литературе описаны методы получения дыма окиси цинка [4—6] и тумана хромовой кислоты [7]. Однако эти методы непосредственно не могут быть применены для получения туманов серной кислоты с необходимыми при разработке методов анализа концентрациями, температурой и относительной влажностью.

Нами разработан динамический метод получения смесей

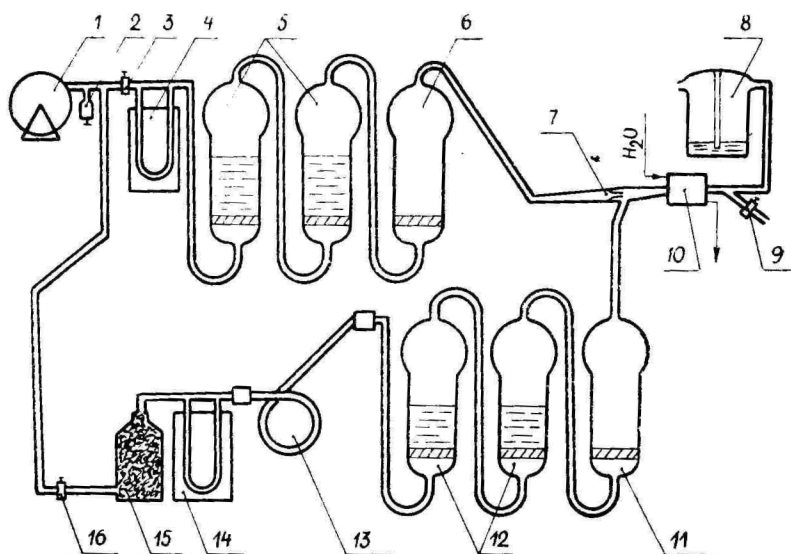


Рис. Схема установки для получения смесей тумана серной кислоты с воздухом.

тумана серной кислоты с воздухом с концентрациями серной кислоты от 0,6 до 34 мг/м³. Воздушные смеси с температурой от 10 до 30° С, относительной влажностью до 90% и концентрациями серной кислоты, лежащими в указанном пределе, получают в установке, собранной на основе мембранного компрессора для зуботехнических работ (Киевского завода медицинской аппаратуры, МРТУ 64-1-1816-62) и стандартных поглотительных приборов с пластинок из пористого стекла (ГИПС № 2). В качестве исходного вещества применяют смесь олеума (марки «х. ч.», МРТУ 6-09-1970-64) с концентрированной серной кислотой (марки «х. ч.», ГОСТ 4204-66) в объемных отношениях 1 : 1.

Схема установки приведена на рисунке.

Мембранным компрессором для зуботехнических работ 1 воздух через предохранительный клапан 2, регулировочный кран 3 и реометр 4 со скоростью 3,5—30 л/мин подается в основное направление установки. По основному направлению воздух проходит через стандартные поглотительные приборы 5 с насыщенными растворами смесей различных неорганических веществ [8] для создания необходимой относительной влажности. Далее воздух поступает в пустой стандартный поглотительный прибор 6, играющий роль каплеуловителя, и через дозатор 7 в стеклянную спираль, находящуюся в сосуде с термостатированной водой 10. Параллельно к основному направлению воздух по вспо-

могательной линии через регулировочный кран 16, сосуд с хлористым кальцием 15 и реометр 14 со скоростью 20—210 мл/мин дозируется в стандартные поглотительные приборы 12, содержащие смесь олеума с концентрированной серной кислотой (1:1). Подача воздуха в поглотительные приборы производится через тонкий полиэтиленовый рюж 13, длиной 500 мм и диаметром 2—2,5 мм.

Проходя поглотительные приборы со смесью олеума и серной кислоты, воздух в вспомогательной линии проходит пустой поглотительный прибор 11, служащий каплеуловителем и также поступает в термостатированную спираль, являющуюся одновременно и смесительной камерой. Через кран 9 определенное количество воздушной смеси вытягивают из системы для химического анализа и для калибровки при разработке новых методов (с помощью медицинского шприца или стандартного газоанализатора УГ-2). Основная часть воздушной смеси поступает в склянку Тищенко 8 с водным раствором гидроксида натрия, и очищенный воздух затем выходит из системы.

Необходимые концентрации серной кислоты в полученной смеси устанавливаются регулированием скоростей воздуха в основной и вспомогательной линиях установки согласно таблице.

Таблица

Зависимость концентрации серной кислоты от скоростей воздуха в основной и вспомогательной линиях

Скорость воздуха в основной линии, л/мин	Скорость воздуха в вспомогательной линии, мл/мин	Концентрация в смеси, мг/м ³
3.5	85	17
3.5	55	13
3.5	30	10
3.5	20	7
5.5	210	34
5.5	118	20
5.5	85	13
5.5	55	7
5.5	30	3
6.0	166	10
10.0	166	7
12.0	166	5
20.0	166	3
10.0	30	2
20.0	30	1
30.0	30	0.6

Приведенные в таблице скорости являются ориентировочными. Хотя и при постоянных скоростях воздуха в основной и вспомогательной линиях концентрации серной кислоты постоянны во времени и их постоянство достигается через 10 мин после отрегулирования установки, точные концентрации серной кислоты следует установить подходящим аналитическим методом [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Филянская Е. Д., Козляева Т. Н., Ворохобин И. Г., Линейно-колориметрический метод анализа вредных газов и паров в воздухе промышленных предприятий. Изд-во ВЦСПС, 1958.
2. Перегуд Е. А., Быховская М. С., Гернет Е. В., Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе. Изд-во «Химия», М., 1970.
3. Юдилович М. М., Немиров Г. В., Гигиена и санитария, № 8, 81 (1972).
4. Гернет Е. В., Гигиена и санитария, № 2, 77 (1958).
5. Torre P. L., Silverman L., Arch. Ind. Health, 11, 243 (1955).
6. Fitzgerald J., Detwiler C., Am. Ind. Hyg. Assoc. Quart., 16, 123 (1955).
7. Silverman L., Ege J., Ind. Hyg. a. Toxicol., 29, 136 (1947).
8. Справочник химика. 5. Изд-во «Химия», М.—Л., 1966, 32.
9. Кокк Х. Ю., Аннист Ю. В., Заводск. лаборатория (в печати).

Поступила: 17/XII 1973 г.

VÄÄVELHAPPE UDU JA ÕHU SEGUDE SAAMISE DÜNAAMILINE MEETOD

H. Kokk, J. Annist

Resümee

Antud töös on esitatud dünaamiline meetod väävelhappe udu ja õhu segude saamiseks väävelhappe kontsentratsioonide piirkonnas 0,6 kuni 34 mg/m^3 . Selles piirkonnas asetsevate püsivate väävelhappe kontsentratsioonidega õhuproovide saamine osutub vajalikuks meetodite väljatöötamisel õhu analüüsiks, kuid on raskendatud sobiva saamisviisi puudumise tõttu.

THE DYNAMIC METHOD FOR PREPARING MIXTURES OF AIR AND SULFURIC ACID FOG

H. Kokk, J. Annist

Summary

The dynamic method for preparing mixtures of air and sulfuric acid fog has been presented for the interval of concentrations of sulfuric acid from 0.6 to 34 mg/m^3 . These mixtures can be used for development of methods for analysis of air.

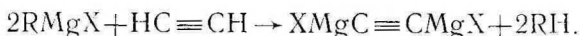
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ АМИНОВ НА СИНТЕЗ ДИМАГНИЙДИБРОМАЦЕТИЛЕНА

В. Пялли, А. Ляэне

Кафедра органической химии

Измерена скорость поглощения ацетиленом 1,9 М эфирным раствором бромистого фенилмагния при 0°С в присутствии каталитических количеств аминов $(C_2H_5)_nNH_{3-n}$ (n от 0 до 3). Показано, что диэтиламин и триэтиламин существенно ускоряют образование димагнийдибромацетиленов в реакции $2C_6H_5MgBr + HC \equiv CH \rightarrow BrMgC \equiv CMgBr + 2C_6H_6$. Аммиак и этиламин мало влияют на скорость реакции. Определены числовые значения наблюдаемых констант скорости первого порядка. Константа скорости реакции линейно зависит от количества добавленного диэтиламина. Описывается простая аппаратура для автоматической регистрации поглощения газообразного реагента раствором.

Димагнийдибромацетилен (комплекс Иоцича) является важным реагентом при синтезе ацетиленовых соединений [1]. По существующим методикам димагнийдибромацетилен получают насыщением реактива Гриньяра ацетиленом по общей схеме



Для приготовления комплекса Иоцича из ацетиленом и бромистого этилмагния в среде диэтилового эфира требуется около 20 часов [1, 2], а из бромистого фенилмагния — 40—60 часов. Низкая скорость образования комплекса Иоцича является серьезным недостатком метода, и зачастую по этой причине отказываются от его применения.

При изучении возможности ускорения процесса приготовления димагнийдибромацетиленом наше внимание привлекли некоторые данные о действии аминов в аналогичных случаях. Так, например, при реакции бромистого этилмагния с гексином-1 в среде диэтилового эфира добавление третичных алифатических

аминов в количестве 0,25 моля на 1 моль бромистого этилмагния повышает скорость образования бромистого гексинилмагния до 6 раз [3]. Добавление 0,25—1,0 моля триэтиламина на моль бромистого этилмагния ускоряет реакцию в 4,6—8,4 раза [4], а в среде чистого триэтиламина реакция ускоряется 4,7 раза [4] по сравнению с реакцией в диэтиловом эфире. Каталитические количества первичных и вторичных аминов сильно ускоряют образование $\text{LiAl}(\text{C}\equiv\text{CR})_4$ в реакции LiAlH_4 с ацетиленом и алкилацетиленами [5—7]. Существует ряд данных о том, что вследствие сольватации некоторыми аминами увеличивается нуклеофильность и соответствующая реакционная способность литийорганических соединений [8]. Вышеизложенное позволяет предположить, что добавки аминов должны ускорять также реакцию ацетилена с реактивами Гриньяра.

В настоящей работе изучено влияние добавок аммиака, этиламина, диэтиламина и триэтиламина на скорость образования димагнийдибромацетиленов в реакции бромистого фенилмагния с ацетиленом в диэтиловом эфире при 0°C .

Аппаратура и методика эксперимента. Реакция бромистого фенилмагния с ацетиленом проводилась в термостатированной конической колбе (250 мл) с отводом и краном для подачи ацетилена и металлической притертой пробкой с нормальным шлицом (14,5), снабженной резиновой мембраной, через которую при помощи медицинского шприца вводился катализатор. Перемешивание реакционной смеси в колбе осуществлялось быстродействующей магнитной мешалкой. В колбу подавался ацетилен (через осушительные колонки с безводным хлористым кальцием и гидроокисью калия) из градуированного стеклянного газометра типа газового колокола объемом 4 литра, в котором в качестве жидкости применялся насыщенный водный раствор хлористого натрия. Плавающая часть газового колокола была механически связана с движком на добавочном реохорде, с которого снималось электрическое напряжение, пропорциональное степени наполнения газометра, и подавалось на электронный самопишущий потенциометр ЭПП-09М2. Изменение объема ацетилена в газометре в ходе реакции записывалось на ленту самопишущего прибора с точностью до $\pm 1\%$.

Для проведения реакции и измерения поглощения ацетилена в реакционную колбу в атмосфере азота заливали 100 мл 1,9 М раствора бромистого фенилмагния и кипятили с обратным холодильником в течение 5 минут для вытеснения инертного газа, затем, продолжая кипячение, быстро заменяли обратный холодильник на металлическую пробку с резиновой мембраной, охлаждали колбу и помещали ее в термостат. Колбу присоединяли к наполненному газометру, и после установления температуры опыта включали самопишущий прибор, открывая кран подачи ацетилена. Вначале регистрировался объем ацетилена, ушедший

на заполнение колбы, а после включения мешалки записывалось потребление ацетилена на насыщение раствора и на начальный период медленной некаталитической реакции. С помощью медицинского шприца через резиновую мембрану вводили рассчитанное количество амина и записывали график дальнейшего поглощения ацетилена. Некоторые типичные кривые изображены на рис. 1.

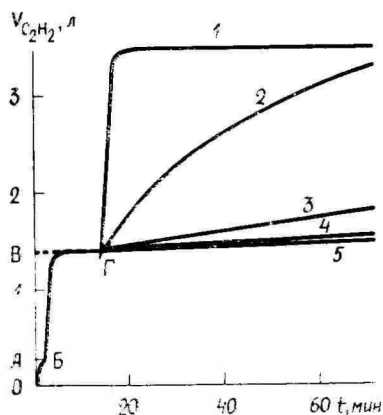


Рис. 1. Кривые поглощения ацетилена 1,9 М раствором бромистого фенилмагниия (100 мл) при 0° С в присутствии аминов в концентрации 0,19 М. Добавлено: 1 — триэтиламин, 2 — диэтиламин, 3 — этиламин, 4 — аммиак, 5 — без добавки. АБ — наполнение колбы ацетиленом; Б — включение мешалки; АВ — объем растворенного ацетилена; Г — добавление амина.

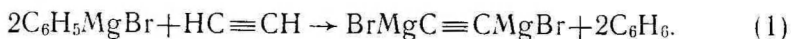
Реактивы. Бромистый фенилмагниий готовился по стандартной методике [2] из магниевых стружек и очищенного по Фогелю [9] бромбензола в среде диэтилового эфира. Перед употреблением эфир абсолютизировался над пятиокисью фосфора и перегонялся. Бромбензол был хроматографически чист. Концентрация раствора бромистого фенилмагниия определялась титрованием кислотой [10].

Ацетилен (из баллона для автогенной сварки) очищался пропусканием через склянки с концентрированной серной кислотой и водой. Перед поступлением из газометра в реакционный сосуд ацетилен сушился в колонках с плавленым хлористым кальцием и гидроокисью калия.

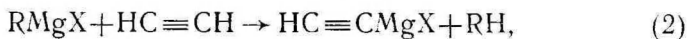
Амины сушили над гидроокисью калия и перегоняли, их чистота определялась газохроматографически на колонке с 26,7%-ной смесью диноилфталата и триэтанолamina (3:1) на целите [11]. Этиламин (чистота 97,2%) содержал 2,8% диэтиламина. В диэтиламине установлено 0,9% этиламина, других примесей не обнаружено. Триэтиламин (чистота 96,7%) содержал примеси этиламина (2,2%) и диэтиламина (1,1%). Аммиак применялся в виде насыщенного эфирного раствора, его концентрация определялась титрованием кислотой.

Результаты и их обсуждение. Кривые, записанные на ленте самопишущего прибора, характеризуют начиная с

точки Γ (см. рис. 1) суммарное расходование ацетилен в брутто-реакции



В ходе изучения кинетики реакции бромистого этилмагния с ацетиленом Клайнфеллер и Ломан [12] пришли к предположению, что димагнийдибромацетилен образуется в две стадии:



Первичным продуктом реакции реактива Гриньяра с ацетиленом является магнийбромацетилен, который затем диспропорционируется с образованием димагнийдибромацетилена.

В действительности картина реакции сложнее, поскольку реакция (3) обратима [1] и продукт всегда содержит некоторое количество магнийбромацетилена в равновесии с димагнийдибромацетиленом; а также как следствие этого, ацетилен расходует несколько больше, чем по стехиометрии реакции типа (1).

В наших экспериментах при проведении реакции в присутствии катализатора количество поглощенного ацетилен мало отличалось от рассчитанного, и продукт реакции имел все при-

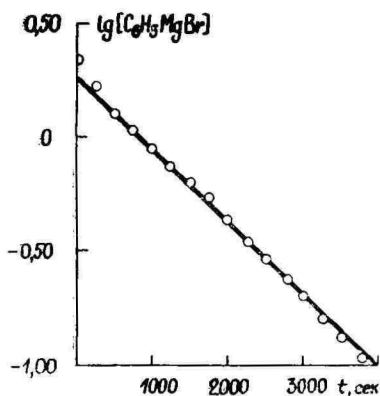


Рис. 2. Зависимость $\lg[\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}]$ от времени реакции (опыт 6).

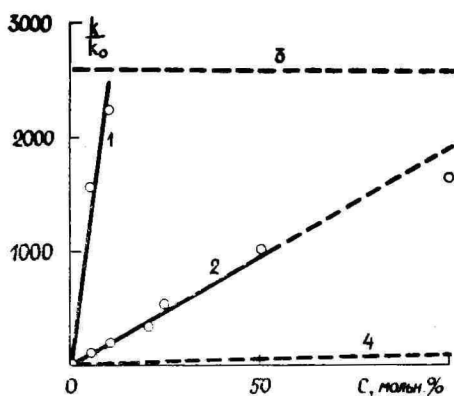


Рис. 3. Влияние количества добавленного амина (c) на относительную скорость реакции бромистого фенилмагния с ацетиленом. 1 — триэтиламин; 2 — диэтиламин; 3 — относительная скорость диффузии ацетилен в жидкую фазу; 4 — влияние добавок триэтиламина на скорость реакции гексина-1 с бромистым этилмагнием [4].

знаки диметилдибромацетилен (выделялся в конце реакции в виде желтоватой нерастворимой в эфире жидкости [1]). С учетом реакции (1) кривые поглощения ацетилен можно считать также кинетическими кривыми расходования бромистого фенилмагниция или образования диметилдибромацетилен. По данным поглощения ацетилен для каждого опыта были построены графики зависимости $\lg[C_6H_5MgBr]$ от времени реакции, которые представляли собой прямые линии с небольшими отклонениями в начале и конце реакции. Отклонения были больше в отсутствии катализатора или в присутствии малоактивного катализатора, но уменьшались с увеличением активности каталитической системы. Типичная зависимость изображена на рис. 2.

Линейная зависимость логарифма концентрации бромистого фенилмагниция от времени реакции показывает, что реакция (1) при постоянной концентрации ацетилен может быть охарактеризована константой скорости первого порядка, числовое значение которой легко рассчитать из наклона прямой. Вычисленные таким образом константы скорости вместе с условиями проведения эксперимента представлены в таблице.

Таблица

Влияние добавок аминов на скорость реакции бромистого фенилмагниция с ацетиленом в среде диэтилового эфира при 0°C

№ опытов	Амин	Количество амина, мольн. % ^а	Константа скорости $k_{набл.}$ сек ⁻¹	Относительная скорость реакции ^б
1	—	—	$3,99 \cdot 10^{-6}$	1
2	Аммиак	10	$4,57 \cdot 10^{-6}$	1,20
3	Этилзамин	10	$1,31 \cdot 10^{-5}$	3,36 ^в
4	Диэтилзамин	1	$6,00 \cdot 10^{-5}$	15,4
5	Диэтилзамин	5	$3,68 \cdot 10^{-4}$	94,5
6	Диэтилзамин	10	$7,27 \cdot 10^{-4}$	186
7	Диэтилзамин	20	$1,32 \cdot 10^{-3}$	338
8	Диэтилзамин	25	$2,00 \cdot 10^{-3}$	513
9	Диэтилзамин	50	$3,38 \cdot 10^{-3}$	853 ^г
10	Диэтилзамин	100 ^д	$6,17 \cdot 10^{-3}$	1580 ^г
11	Триэтилзамин	5	$6,07 \cdot 10^{-3}$	1550 ^г
12	Триэтилзамин	10	$8,5 \cdot 10^{-3}$	2180 ^г

а — по отношению к бромистому фенилмагницию;

б — отношение константы скорости рассматриваемой реакции к константе скорости реакции без добавки амина;

в — каталитический эффект может быть обусловлен примесями диэтил-амина в этиламине;

г — скорость реакции в заметной степени лимитируется диффузией ацетилен в жидкую фазу. Постоянство температуры реакционной среды нарушено вследствие быстрого выделения теплоты реакции;

д — продукт реакции выделялся в виде белого сыпучего порошка.

Из таблицы и рисунка 1 видно, что добавление аммиака и этиламина мало влияет на скорость реакции, однако к добавкам диэтиламина и триэтиламина реакция очень чувствительна. Рисунок 3 показывает, что относительная скорость реакции (1) линейно зависит от количества добавленного диэтиламина:

$$k_{\text{набл.}} = k_0(1 + 18.5c),$$

где k_0 — наблюдаемая константа скорости в отсутствии амина, c — количество добавленного диэтиламина в мольных процентах по отношению к бромистому фенилмагнию.

Приведенное выражение характеризует зависимость скорости реакции от концентрации диэтиламина в интервале от 0 до 50 мольных процентов. Определение зависимости скорости реакции при дальнейшем увеличении концентрации представляет большой интерес, однако использованная в настоящей работе методика не позволяет исследовать более быстрые реакции из-за недостаточной скорости перехода ацетилен из газовой фазы в реакционную смесь. Из отрезка *БГ* (на рис. 1) была определена константа скорости первого порядка диффузии ацетилен в условиях опыта, колеблющаяся в пределах $1,0 \cdot 10^{-2} - 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ сек}^{-1}$ для разных опытов. При этом, однако, ясно, что реакция зависит от диффузии ацетилен уже при значительно меньших скоростях.

Добавки третичного амина (триэтиламина) особенно сильно сказываются на скорости реакции ацетилен с бромистым фенилмагнием. Даже небольшие количества триэтиламина (5 мольн. %) повышают скорость реакции до значения, определяемого диффузией ацетилен в раствор. Чувствительность скорости в реакционной смеси бромистый фенилмагни ацетилен к примесям триэтиламина выше таковой для пары бромистый этилмагний — гексин-1 [4] более чем в 1000 раз (прямые 1 и 4 на рис. 3). Работа по изучению зависимости скорости реакции ацетилен от природы и количества добавленного амина продолжается.

Относительно механизма каталитического действия аминов можно предположить, что в случае диэтиламина катализ осуществляется через промежуточное образование соответствующего магнизиламина [13], а в случае триэтиламина определяющее значение имеет пересольватация реактива Гриньяра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бергельсон Л. Д., Реакции и методы исследования органических соединений, т. 4. Госхимиздат, М., 1956, стр. 9.
2. Иоффе С. Т., Несмеянов А. Н., Методы элементоорганической химии. Магний, бериллий, кальций, стронций, барий. Изд-во АН СССР, М., 1963.

3. Wotiz J. H., Hollingsworth C. A., Simon A. W., *J. Org. Chem.*, **24**, 1202 (1959).
4. Wotiz J. H., Hollingsworth C. A., Dessy R. E., Lung Ching Lin, *J. Org. Chem.*, **23**, 228 (1958).
5. Захаркин Л. И., Гавриленко В. В., *Изв. АН СССР, ОХН*, **1963**, 1146.
6. Иванов Л. Л., Гавриленко В. В., Захаркин Л. И., *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **1964**, 1989.
7. Rodder S. K., Teng-Mei Hu, Hollingsworth C. A., *J. Org. Chem.*, **28**, 2144 (1963).
8. Талалаева Т. В., Кочешков К. А., *Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий*. Изд-во «Наука», М., 1971.
9. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э., *Органические растворители*. Изд-во «ИЛ», М., 1958, 387.
10. Gilman H., Wilkinson P. D., Fisheland W. P., Meyers C. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 150 (1923).
11. Janak J., Novak J., Zöllner G., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **27**, 2628 (1962).
12. Kleinfeller H., Lohmann H., *Berichte*, **71**, 2608 (1938).
13. Петюнов П. А., *Успехи химии*, **31**, 194 (1962).

Поступила: 21/XII 1972 г.

AMIINIDE KATALÜÜTILINE MÕJU DIMAGNEESIUM-DIBROOMATSETÜLEENI SÜNTEESILE

V. Pällin, A. Lääne

Resümee

Käesolevas töös uuriti atsetüleeni neeldumise kiirust 1,9 M fenüülmagneesiumbromiidi eetrilahuses 0°C juures amiinide $(C_2H_5)_nNH_{(3-n)}$ ($n=0-3$) juuresolekul. Leiti, et dietüülamiini ja trietüülamiini katalüütilised kogused reaktsioonisegus kiirendavad tunduvalt reaktsiooni $2C_6H_5MgBr + HC \equiv CH \rightarrow BrMgC \equiv \equiv CMgBr + 2C_6H_6$, kuna aga etüülamiini ja ammoniaagi lisand reaktsiooni kiirust praktiliselt ei mõjuta. Määrati esitatud reaktsiooni näivat esimest järku kiirusekonstantide arvulised väärtused, millised dietüülamiini korral sõltusid lineaarselt lisatud amiini kogusest. Töös on kirjeldatud lihtne automaatne aparatuur gaasiliste reagentide neeldumise registreerimiseks.

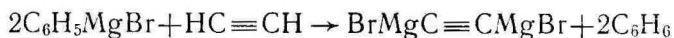
CATALYTIC ACTION OF AMINES ON THE SYNTHESIS OF ETHYLENEBISBROMOMAGNESIUM

V. Pällin, A. Lääne

Summary

The rate of consumption of acetylene by 1.9 M solution of phenylmagnesium bromide in ethyl ether at 0°C in the presence of catalytic amounts of amines $(C_2H_5)_nNH_{(3-n)}$ ($n=0-3$) has been

investigated. Significant catalytic activity of diethylamine and that of triethylamine (both as additives) in the reaction



have been demonstrated. For example, addition of diethylamine or triethylamine (0.1 *mol per mol* phenylmagnesium bromide) enhanced the reaction rate 186 and 2180 times, respectively. The first-order rate constants of the reaction in the presence of amines and without any catalyst are presented in the Table. A linear relationship between the relative rates of the reaction and the concentrations of diethylamine (up to 1 *M*) has been established as shown in Figure 3 (line 2). A simple apparatus for recording the consumption of gaseous reagents by a solution is described.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ТИОЭФИРОВ

Ю. Лангель, Я. Ярв, А. Аавиксаар

Кафедра органической химии

Описан спектрофотометрический метод определения концентрации фосфорорганических тиоэфиров по образующемуся при их щелочном гидролизе меркаптану. Для определения последнего использовалась *n*-хлормеркурибензойная кислота. Установлено, что с меркаптидами *n*-хлормеркурибензоата в щелочной среде при избытке *n*-хлормеркурибензоата происходит реакция, ведущая к увеличению оптической плотности раствора и, тем самым, к изменению кривой титрования меркаптана. Скорость этой реакции пропорциональна концентрации щелочи и зависит от заместителя X в меркаптани XSH. Определены разности между молярными экстинкциями некоторых меркаптитов *n*-меркурибензоата и экстинкцией *n*-хлормеркурибензоата ($\Delta\epsilon$). Найдена линейная корреляция между $\Delta\epsilon$ и pK_a меркаптанов XSH. Приведены данные определения чистоты препаратов некоторых тиоэфиров O-алкилметилфосфоновых кислот.

В настоящем сообщении описан спектрофотометрический метод определения концентрации фосфорорганических соедине-

ний типа $\begin{matrix} A \\ \diagdown \\ P \\ \diagup \\ B \end{matrix} \begin{matrix} O \\ // \\ SX \end{matrix}$ по образующемуся при их гидролизе

меркаптану XSH. Для определения последнего использовалась *n*-хлормеркурибензойная кислота [1].

Тиоэфир гидролизуют в щелочном растворе в присутствии избытка *n*-хлормеркурибензоата. Концентрацию образовавшегося меркаптана рассчитывают по формуле:

$$c_{XSH} = \frac{\Delta D}{\Delta\epsilon \cdot l},$$

где ΔD — прирост оптической плотности раствора *n*-хлормеркурибензоата при присоединении к ним XSH, $\Delta \epsilon$ — разность молярных экстинкций соответствующего меркаптида и *n*-хлормеркурибензоата, l — толщина слоя в кювете.

Величины $\Delta \epsilon$ при $X = C_4H_9^-$, $C_2H_5SCH_2^-$, $C_2H_5S(CH_2)_2^-$ и $C_2H_5S(CH_2)_4^-$ были получены из данных спектрофотометрического титрования меркаптанов с использованием *n*-хлормеркурибензоата. При этом исследовалась применимость титрования в сильнощелочной среде.

Фосфорорганические тиоэфиры $(C_2H_5O)(CH_3)P(O)SC_4H_9$, $(C_2H_5O)(CH_3)P(O)SCH_2SC_2H_5$, $(C_4H_9O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_2 \cdot SC_2H_5$ и $(C_2H_5O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_4SC_2H_5$ синтезированы Н. Н. Годовиковым с сотр. в Институте элементоорганических соединений АН СССР и описаны ранее [2].

n-Хлормеркурибензойная кислота — препарат фирмы «Chemapol» — использовался после трехкратного переосаждения из раствора КОН нейтрализацией с HCl.

L-Цистеин — из набора аминокислот для хроматографического анализа, МРТУ 6-09-2530-65.

Глютацион восстановленный — препарат фирмы «Reanal». КОН — reinst.

Концентрацию *n*-хлормеркурибензоата в щелочном (КОН) исходном растворе определяли путем измерения экстинкции при $\lambda = 232$ нм, используя значение $\epsilon^* = 1,69 \cdot 10^4$ [3]. Специальными опытами было установлено, что ϵ_m не зависит от концентрации щелочи.

Для приготовления реакционной смеси в мерную колбу (25 мл) пипетировали исходный раствор *n*-хлормеркурибензоата, прибавляли нужное количество водного раствора фосфорорганического тиоэфира и разбавляли водой до метки. После полного гидролиза * соединения из этой смеси отбирали пробы, в которых измеряли оптическую плотность при $\lambda = 250$ нм. Компенсационный раствор приготавливали в мерной колбе из того же исходного раствора *n*-хлормеркурибензоата.

В случае SH-реагентов *L*-цистеина и глютамина оптическую плотность измеряли непосредственно после перемешивания растворов.

Для титрования SH-групп при pH=7 исходный раствор *n*-хлормеркурибензоата готовили в фосфатном буфере.

Спектрофотометрические измерения проводили в термостатированных при 25,0 °С кварцевых кюветах на спектрофотометре «Perkin Elmer 402».

* Время, необходимое для 100%-ного гидролиза использованных тиоэфиров определяли из значений констант скорости щелочного гидролиза [4].

Кривая титрования цистеина *n*-хлормеркурибензоатом в 0,55 М растворе КОН изображена на рисунке 1. Значение $\Delta D_{\text{макс}}$ на плато определено концентрацией *n*-хлормеркурибензоата и значением $\Delta \epsilon$ образовавшегося меркаптида. Значение $\Delta \epsilon = 7,55 \cdot 10^3$ в 0,55 М растворе КОН, рассчитанное из $\Delta D_{\text{макс}}$, совпадает с $\Delta \epsilon = 7,6 \cdot 10^3$, приведенной в литературе [3] для меркаптида цис-

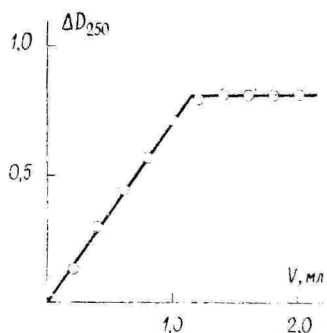


Рис. 1. Спектрофотометрическое титрование цистеина с *n*-хлормеркурибензоатом в 0,55 М растворе КОН. Отсчеты ΔD снимали через 30 минут после смешивания реагентов.

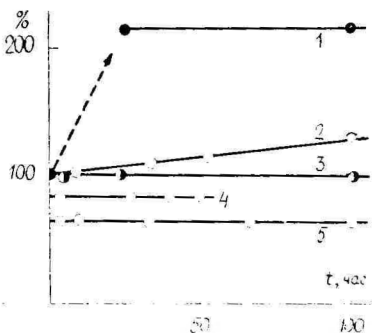


Рис. 2. Изменение во времени результатов титрования SH-соединений: 1 — глутатион в 0,55 М растворе КОН; 2 — цистеин в 0,55 М растворе КОН; 3 — глутатион в фосфатном буфере при pH=7,0; 4 — $C_2H_3S(CH_2)_2SH$ в 0,45 М растворе КОН; 5 — C_4H_9SH в 0,7 М растворе КОН.

теина в фосфатном буфере при pH=7,0. Видимо, $\Delta \epsilon$ не зависит от концентрации гидроксильных ионов.

Содержание цистеина в навеске препарата, найденное из данных титрования, составляет 99,6%.

При определении концентрации фосфорорганического тиоэфира возникает вопрос об устойчивости меркаптида, образующегося в ходе реакции щелочного гидролиза. В случае меркаптидов, соответствующих исследованным тиоэфиром, титрования, проведенные через разные промежутки времени после окончания гидролиза, дали совпадающие результаты. Однако в случае цистеина и глутатиона наблюдалось увеличение оптической плотности щелочного раствора меркаптида во времени. При этом содержание SH-соединения в навеске препарата, рассчитанное по данным титрования, превышало 100% (см. рис. 2), что указывает на дальнейшее превращение меркаптида в соединение, обладающее большим значением $\Delta \epsilon$.

Изменение формы кривой титрования глутатиона отражено на рисунке 3. Возможно, что причиной увеличения оптической

плотности до эквивалентной точки является реакция между меркаптидом и находящимся в избытке *n*-хлормеркурибензоатом с образованием, например, соединения $-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Hg}-\text{S}-\text{Hg}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^-$.

Установлено, что скорость возрастания ΔD пропорциональна концентрации щелочи.

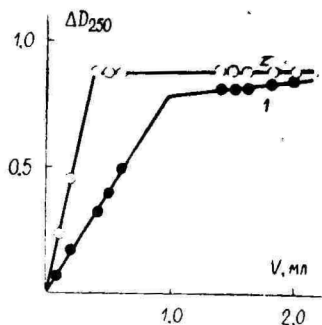


Рис. 3. Титрование глутатиона в 0,55 *M* растворе KOH. Отсчеты снимали в течение 30 минут (●) и через 22 часа (○) после смешивания растворов.

При $\text{pH}=7,0$ указанный процесс не обнаруживался, и хранение раствора в течение 100 часов не влияло на результат титрования (см. рис. 2). Из этого рисунка видно также, что в случае меркаптана $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ вышеописанное побочное явление не проявляется даже в 0,7 *M* растворе KOH. Следовательно, скорость превращения меркаптида зависит от строения заместителя X в меркаптане XSH.

Кривые титрования фосфорорганических тиоэфиров приведены на рисунке 4. Видно, что до эквивалентной точки отсчеты оптической плотности, полученные через 3 и 46 часов после нача-

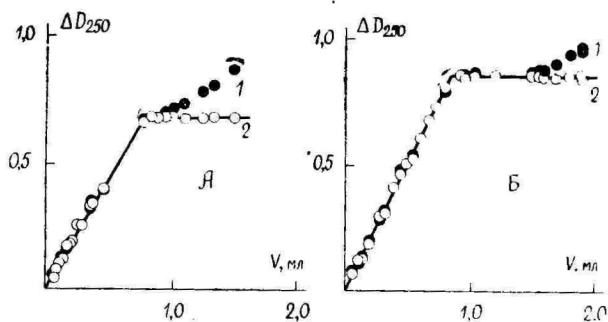


Рис. 4. Кривые титрования $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{SC}_4\text{H}_9$ (А) (0,7 *M* KOH) и $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SC}_2\text{H}_5$ (Б) (0,45 *M* KOH). Отсчеты ΔD снимали через 3 часа (●) и через 46 часов (○) после смешивания растворов.

ла гидролиза, ложатся на общую прямую. После эквивалентной точки наблюдается несовпадение ΔD , измеренных через разные промежутки времени. Оптическая плотность приобретает постоянное значение, соответствующее теоретическому, только через некоторое время. Установлено, что это изменение ΔD связано с окислением избытка меркаптид-анионов, поглощающихся при длине волны $\lambda = 250$ нм (значения $\lambda_{\text{макс}}$ для $C_4H_9S^-$ и $C_2H_5S(CH_2)_2S^-$ составляют 240 и 236 нм) [5]. Аналогичное явление имеет место и в случае глутатиона (см. рис. 3).

Из вышесказанного следует, что при определении $\Delta \epsilon$ из значений $\Delta D_{\text{макс}}$ необходимо убедиться в отсутствии поглощения меркаптид-анионов.

Значения $\Delta \epsilon$ для меркаптидов, соответствующих уходящим группам исследованных фосфорорганических тиоэфиров, приведены в таблице, где указаны также значения pK_a этих меркапта-

Таблица

Разности коэффициентов экстинкции ($\Delta \epsilon$) меркаптидов $-OOC-C_6H_4-Hg-S-X$ и *п*-хлормеркурибензоата $-OOC-C_6H_4-Hg-Cl$ при $\lambda = 250$ нм и pK_a из работы [4] для меркаптанов XSH

X	$\Delta \epsilon_{250} \cdot 10^{-3}$	pK_a
$C_4H_9^-$	7,24	10,80
$C_2H_5S(CH_2)_4^-$	7,73	10,40
$C_2H_5S(CH_2)_2^-$	9,11	9,48
$C_2H_5SCH_2^-$	10,47	8,38

нов. Как видно из рисунка 5, между $\Delta \epsilon$ и pK_a имеет место линейная зависимость:

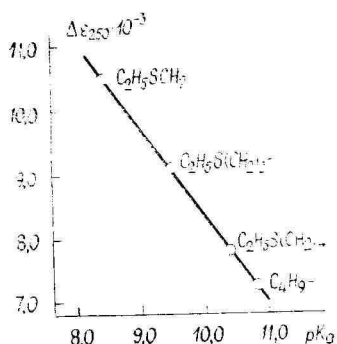
$$\Delta \epsilon = (2,18 \pm 0,04) \cdot 10^4 - (1,35 \pm 0,04) \cdot 10^3 pK_a.$$

Это уравнение позволяет оценивать $\Delta \epsilon$, исходя из pK_a соответствующих меркаптанов.

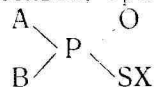
Концентрации меркаптанов, образовавшихся при полном гидролизе исследованных соединений, дали следующие содержания тиоэфиров в препаратах (указаны отклонения арифметического среднего трех измерений):

$(C_2H_5O)(CH_3)P(O)SCH_2SC_2H_5$	$(63 \pm 2)\%$
$(C_4H_9O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_2SC_2H_5$	$(84 \pm 1)\%$
$(C_2H_5O)(CH_3)P(O)S(CH_2)_4SC_2H_5$	$(79 \pm 3)\%$
$(C_2H_5O)(CH_3)P(O)SC_4H_9$	$(62 \pm 2)\%$

Рис. 5. Зависимость между $\Delta \epsilon$ для меркаптидов $-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{HgSX}$ относительно $-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{HgCl}$ и pK_a соответствующих меркаптанов. XSH.



Полученные данные указывают на разложение препаратов при хранении, что согласуется с отмеченным ранее [6] уменьшением антихлоротрициновой активности соединения $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) \cdot (\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ при его длительном хранении при температуре $+4^\circ\text{C}$. Следовательно, при работе с фосфорорганическими соединениями типа



необходимо проверять концентрацию P—S связей в растворе, так как расчет концентрации тиоэфира, исходя из навески препарата, может привести к систематической ошибке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Торчинский Ю. М. Сульфгидрильные и дисульфидные группы белков, гл. III. Изд-во «Наука», 1971.
2. Годовиков Н. Н. Автореф. докт. дисс., М., 1969.
3. Boyer P. D., J. Am. Chem. Soc., **76**, 4331 (1954).
4. Ярв Я. Л., Аавиксаар А. А., Годовиков Н. Н., Морозова Н. А., Реакционная способность орг. соединений, **9**, вып. 3(33), 813 (1972).
5. Ярв Я. Л., Аавиксаар А. А., Реакционная способность орг. соединений, **8**, вып. 4(30), 965 (1971).
6. Сикк П. Ф., Аавиксаар А. А., Годовиков Н. Н., Морозова Н. А., Пальм В. А., Реакционная способность орг. соединений, **7**, вып. 4(26), 986 (1970).

Поступила: 17/II 1973 г.

FOSFORORGAANILISTE TIOESTRITE KONTSENTRATSIOONI SPEKTROFOTOMEETRILINE MÄÄRAMINE

Ü. Langel, J. Järv, A. Aaviksaar

Resümee

Töös on toodud spektrofotomeetriline meetod fosfororgaaniliste tioestrite kontsentratsiooni määramiseks nende ühendite leelisel hüdroolüüsil tekkiva merkaptani järgi. Merkaptaanide määramiseks kasutati *p*-kloorelavhõbebensoehapet. On näidatud, et mõnede *p*-elavhõbebensoaadi merkaptiididega toimub leelises lahuses vaba *p*-kloorelavhõbebensoaadi juuresolekul täiendav reaktsioon, mis viib lahuse optilise tiheduse kasvule ning põhjustab sellega tiitrimiskõvera kaju muutumist. Selle reaktsiooni kiirus on võrdeline leelise kontsentratsiooniga ning sõltub asendusrühmast X merkaptaanis XSH. Töös on määratud rea merkaptaanide jaoks *p*-elavhõbebensoaadi merkaptiidide molaarse ekstinktsiooni erinevus *p*-kloorelavhõbebensoaadi omast, $\Delta\epsilon$, ning leitud lineaarne korrelatsioon $\Delta\epsilon$ ja merkaptaanide pK_a vahel. On toodud andmed mõnede O-alküül-metüülfosfoonhapete tioestrite preparaate puhtuse kohta.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF THE CONCENTRATION OF ORGANOPHOSPHORUS THIOESTERS

Ü. Langel, J. Järv, A. Aaviksaar

Summary

The concentrations of organophosphorus thioesters have been determined through the mercaptanes, which are released in their alkaline hydrolysis. The mercaptanes were determined by the *p*-chloromercurybenzoic acid method. It was shown that some mercaptides of *p*-mercurybenzoate gave in alkaline solution in the presence of free *p*-chloromercurybenzoate a reaction, which resulted in an additional increase in optical density. The rate of the reaction was proportional to the concentration of alkali and depended upon the substituent X in XSH. A possible mechanism for the process has been suggested. The differences, $\Delta\epsilon$, between the molar extinction coefficients of some mercaptides of *p*-mercuribenzoate, and the *p*-chloromercurybenzoate, have been determined. A linear correlation between $\Delta\epsilon$ obtained and the pK_a values for the mercaptanes, XSH, was observed. The purities of some organophosphorus thioesters were determined.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЯДА КОБРЫ МЕТОДАМИ ИОНОФЕРЕЗА И ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Э. Сийгур, Т. Илометс, П. Сикк*, Р. Раба, М. Ныммеотс

Кафедра органической химии

Яд кобры (*Naja naja oxiana*) разделяли на КМ-целлюлозе ($[\text{PO}_4^{3-}]$ 0,02 М, рН 6,25; $[\text{NaCl}]$ 0 → 0,25 М) на 6—7 фракций, три из которых обладали эстеразной и ацетилхолинэстеразной активностью. Ионофорезом того же яда (0,01 М CH_3COOH , рН 3,5) удалось отделить низкомолекулярные компоненты от высокомолекулярных с 80%-ным сохранением АХЭ-активности.

Настоящая работа является продолжением цикла исследований, проводимых нами в области яда кобры (*Naja naja oxiana*). Задачей этой работы было поставлено препаративное выделение из цельного яда низкомолекулярных компонентов с одновременным сохранением активности высокомолекулярных компонентов. Для этого проводились: 1) ионообменная хроматография на КМ-целлюлозе как метод, позволяющий простым способом отделить основные компоненты от остальных белков [1, 2], 2) ионофорез яда в кислой среде, позволяющий за короткое время отделить низкомолекулярные компоненты от высокомолекулярных с одновременным сохранением АХЭ-активности [3].

Хроматография на КМ-целлюлозе

Хроматографию на КМ-целлюлозе (Марка «Рэанал») проводили в 0,02 М фосфатном буфере (рН 6,25). Фракции, не связывающиеся с карбоксиметильными группами носителя, элюировались сразу же после подачи буфера в колонку (240 × 15 мм); для элюции основных фракций применялся градиент концентрации NaCl от 0 до 0,25 М. Фракции по 3—4 мл собирали при помощи автоматического коллектора и измеряли их оптическую плот-

* Академия наук ЭССР, Инстит. кибернетики, Таллин.

ность спектрофотометрически при 280 *н.м.* Во фракциях определяли АХЭ и эстеразную активность. АХЭ-активность определялась титрованием освобождающейся кислоты при реакции с ацетилхолином. Реакцию проводили на рН-стате («Radiometer») в 0,2 М КСl при рН 7,5 и температуре 25°С. Концентрация ацетилхолина в реакционной смеси $6 \cdot 10^{-3}$ М. Эстеразная активность определялась относительно индоксиллацетата [4]. Поглощение образовавшегося индиго измеряли при 375 *н.м.* Белок определяли по Лоури [5].

Ионофорез

Ионофорез проводили на многоячеечном аппарате фирмы «Labor» ОЕ-101. Охлаждение ионофоретических камер осуществляли при помощи криостата смесью спирта и глицерина (1:1) до температуры +1 — +5°С. Сосуд для ионофореза разделялся целлофановыми мембранами (целлофан для искусственной почки) на 9 камер, в каждую из которых вносилось по 25 *мл* 0,01 М СН₃СООН (рН 3,5). Раствор яда (35 *мл* в 25 *мл* 0,01 М СН₃СООН) вносили в третью камеру (нумерация камер от анода к катоду). Время ионофореза 120 *мин*, 500 *в*, 20—40 *мА*. После окончания эксперимента жидкость удаляли из камер, нейтрализовали 0,2 М NaOH, упаривали в ротационном испарителе и лиофилизировали.

Хроматографией на КМ-целлюлозе яд кобры делился на 6—7 фракций, расположение которых зависело от партии яда. Нами использовались яды, собранные соответственно в декабре 1971 г. и в июне 1972 г. в Институте зоологии и паразитологии АН УзССР (Ташкент). Яд, собранный в июне, имел 2—3 фракции (35% общего количества выделенных компонентов), выходящие с колонки при элюции с буфером, и 4 фракции, выходящие в градиенте концентрации хлористого натрия. АХЭ-активность локализовалась, главным образом, в первой-второй фракции (0-фракция), но часть этой активности оказывалась как будто связанной с основными компонентами яда и наблюдалась в IV и VII фракциях. Яд кобры, собранный в декабре, отличался от предыдущего расположением главной АХЭ-активной фракции. При элюции с буферным раствором выходила фракция, составляющая около 10% общего количества белковых компонентов и лишенная АХЭ-активности. Главная АХЭ-активная фракция выходила только после наложения градиента хлористого натрия. В расположении и количестве сильно основных фракций различий не отмечалось.

Таким образом, полученные нами данные выявили отличие основности АХЭ различных партий одного и того же яда и в этом смысле согласуются с мнением Бьерка и Бумана [6] о невоспроизводимости результатов исследования разных партий биологического материала.

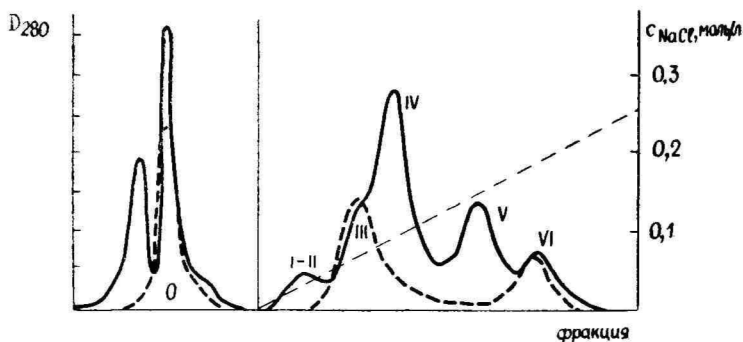


Рис. 1. Разделение яда кобры (июнь 1972 г.) на КМ-целлюлозе. Элюция фосфатным буфером (0,02 М; pH = 6,25) при градиенте концентрации NaCl 0 → 0,25 М. Сплошная линия — белок; пунктир — активность АХЭ.

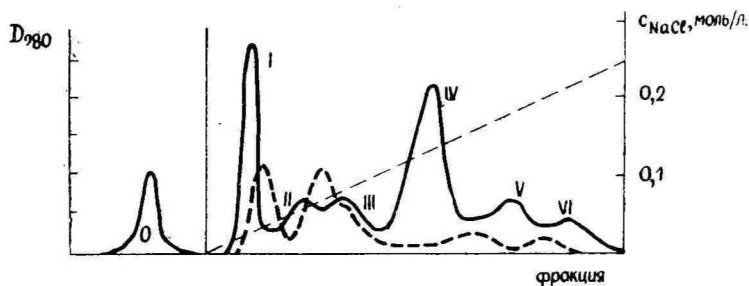


Рис. 2. Разделение яда кобры (декабрь 1971 г.) на КМ-целлюлозе. Элюция фосфатным буфером (0,2 М; pH = 6,25) при градиенте концентрации NaCl 0 → 0,25 М. Сплошная линия — белок; пунктир — активность АХЭ.

Ионофорез, проведенный нами с целью быстрого отделения низкомолекулярных компонентов (которых по данным диализа в яде кобры *Naja nivea* 70—80% [7]) от высокомолекулярных при наблюдении АХЭ-активности, дал следующие результаты. В течение двух часов через мембраны прошло 30—40% (в зависимости от диаметра пор использованных мембран) общего количества белка, а АХЭ-активность в стартовой камере сохранялась в среднем на 80%. В остальных восьми камерах АХЭ-активности не наблюдалось.

Подытоживая результаты ионофореза и колоночной хроматографии, можно прийти к выводу, что ионофорез является впол-

не подходящим методом для быстрого выделения низкомолекулярных компонентов. Хроматография на КМ-целлюлозе также применима для этих целей, но полученные низкомолекулярные фракции в какой-то (довольно низкой) степени загрязнены холинэстеразой.

Факт появления АХЭ-активности в трех фракциях может быть, по-видимому, объяснен образованием комплексов между АХЭ и основными низкомолекулярными фракциями в нейтральных и слабощелочных растворах [8, 9] и отсутствием их в кислой среде [3].

Существование АХЭ-активности в трех фракциях согласуется также с полученными нами ранее данными о наличии трех эстеразно активных фракций при электрофорезе в крахмальном геле [10] и двух АХЭ-активных фракций при разделении яда на КМ-сефадексе [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Riesen W. H., Gross A. M., Hawrylewicz E. J., *Biochim. Biophys. Acta*, **90**, 383 (1964).
2. Cooper D., Reich E., *J. Biol. Chem.*, **247**, 3008 (1972).
3. Mohamed A. H., Hanna M. M., Selim R., *Toxicol.*, **9**, 197 (1971).
4. Сафонов В. И., Сафонова М. П. в сб.: Биохимические методы в физиологии растений. «Наука», М., 1971, стр. 113.
5. Lowry O. H., Rosebrough N. J., Farr A. L., Randall R. J., *J. Biol. Chem.*, **193**, 265 (1951).
6. Björk W., Wotan H. G., *Biochim. Biophys. Acta*, **34**, 503 (1959).
7. Raudonat H. W., *Naturwiss.*, **42**, 648 (1955).
8. Meldrum B. S., *Brit. J. Pharmacol.*, **25**, 197 (1965).
9. Ficher G. A., Kabara J. J., in: *Animal Toxins* (Russell, F. E., Saunders, P. R., Eds.), Oxford, Pergamon Press, 1967, P. 283.
10. Сийгур Э., Илометс Т., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. **302**, 102 (1972).
11. Сийгур Э., Илометс Т., Регуляция ферментных систем (Тезисы докладов симпозиума 5—6 окт. 1972 г.), Таллин, 1972, стр. 43.

Поступила: 15/1 1974 г.

KOBRA MÜRGI UURIMINE IONOFREETILISEL JA IOONVAHETUSKROMATOGRAAFILISEL MEETODIL

E. Siigur, T. Ilomets, P. Sikk, R. Raba, M. Nõmmeots

Resümee

Käesolevas töös uuriti kobra (*Naja naja oxiana*) mürkioforeetilisel ja ioonvahetuskromatograafilisel meetodil. Ioonvahetajana kasutati CM-tselluloosi, millel mürk lahutus 6—7 fraktsiooniks. Olenevalt nähtavasti mürgi kogumise ajast, on frakt-

siooniline koostis erinev nõrgalt aluseliste komponentide osas, ühesugune aga tugevalt aluseliste komponentide osas. Atsetüülkoliinesteraasne aktiivsus esineb kolmes fraktsioonis: ühes nõrgalt aluselises (põhiline AKE-fraktsioon) ja kahe tugevamalt aluselise komponendi juures.

Ionoforeesil eraldub läbi tsellofaanmembraani kahetunnilise ionoforeesimise järel maksimaalselt 30—40% madalamolekulaarseid komponente. AKE-aktiivsus lähterakus säilib keskmiselt 80%-liselt.

INVESTIGATION OF COBRA (*NAJA NAJA OXIANA*) VENOM BY IONOPHORESIS AND ION-EXCHANGE CHROMATOGRAPHY

E. Siigur, T. Ilomets, P. Sikk, R. Raba, M. Nõmmeots

Summary

Cobra (*Naja naja oxiana*) venom has been examined by means of ionophoresis and ion-exchange chromatography. 6—7 main fractions have been detected on the CM-cellulose cationite. Three of them had acetylcholineesterase (ACHE) activity. Ionophoresis has been found to be a convenient method to separate low molecular weight constituents (30—40%) from that of high molecular weight. The activity of ACHE was about of 80%.

ОБ АЛКИЛИРОВАНИИ НАТРИЕВОЙ СОЛИ 9-НИТРОФЛУОРЕНА

Э. Мыттус, Т. Илометс, У. Мязорг, А. Линдсаар, Э. Лоодмаа

Кафедра органической химии

Действием натриевой соли 9-нитрофлуорена на различные α , β -ненасыщенные бромиды получены соответствующие альдегиды и флуореноноксим, а также продукты С-алкилирования. В случае ениновых альдегидов метод имеет препаративное значение, так как реакция протекает в мягких условиях, а выход альдегидов достигает 50% и больше. Главным препятствием к увеличению выхода альдегидов является большая доля продуктов С-алкилирования. Изолировать из реакционной смеси 2-гептинал не удалось. Изолированы соответствующий продукт С-алкилирования и нитроновый эфир.

Образование альдегидов и оксимов в результате диспропорционирования нитроновых эфиров давно известно [1]. Для препаративных целей применялись главным образом эфиры диалкилнитроновых кислот, получаемых алкилированием солей нитроновых кислот щелочноземельных металлов соответствующих вторичных нитросоединений, например, 2-нитропропана и нитроциклогексана. Соли нитроновых кислот, соответствующих таким нитросоединениям, образуются только под действием сильных оснований, таких как алкогольаты натрия или концентрированный этанольный раствор едкого кали.

Алкилировать соли нитроновых солей в таких условиях можно только со сравнительно устойчивыми галогенидами, например бензилбромидом. Кроме того, образовавшийся альдегид загрязняется различными продуктами разложения исходного галогенида и самого альдегида.

Поэтому нам представлялось интересным изучить возможность применения солей сильных нитроновых кислот для синтеза альдегидов. Наиболее перспективными из таких соединений нам кажутся соли 9-нитрофлуорена. Для решения этой пробле-

мы в первую очередь следует определить количество продуктов С- и О-алкилирования в послереакционной смеси:



Выход альдегида зависит и от реакции диспропорционирования нитронового эфира. Наверное, в случае эфиров нитрофлуорена возможны и другие продукты разложения, кроме оксима и альдегида. Так, во всех случаях в продуктах алкилирования (1) был обнаружен флуоренон.

В литературе описано алкилирование калиевой соли 9-нитрофлуорена различными галогенидами [2]. При проведении реакции в 70%-ном этаноле продуктов С-алкилирования не обнаружено.

Мы использовали в качестве растворителя 96%-ный этанол. Со всеми использованными бромидами образовались и продукты С-алкилирования (таб.).

Т а б л и ц а

№ соединения	Галонид	% С-алкилирования	Препарат. выход альдегида, %
II, а	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$	8	—
II, б	$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$ (<i>транс</i>)	более 35	—
II, в	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C} \equiv \text{CCH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ (<i>транс</i>)	23	53,6
II, г	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$ (<i>транс</i>)	22	47,7
II, д	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$	14,8	48,2

Все продукты С-алкилирования имели типичные для 9,9-двузамещенных флуоренов УФ спектры с характерным поглощением в области 225—245 нм и максимумом при 270—275 нм [3].

Изолированный 2-гептин-1-иловый эфир 9-аци-нитрофлуорена имел в УФ области характерный для флуоренилидена максимум при 257 нм. Этим он отличается от спектра аци-нитрофлуорена (максимум поглощения 238, 257, 268 и 338 нм).

Все УФ спектры сняты на спектрофотометрах Specord UV-VIS или Hitachi EPS 3T в этаноле, если растворитель не указан.

ИК спектры сняты на приборах ИКС-14 или Spektro MOM-2000. Флуореноноксим доказан во всех опытах по температуре плавления (литературная т. пл. 196°С [4]), по УФ и ИК спектрам. Для получения аналитически чистых образцов его перекристаллизовали из дихлорэтана.

Натриевая соль 9-нитрофлуорена (I). К 1 молью амида натрия, приготовленного в 1 литре жидкого аммиака, добавляли в течение 1 часа раствор 166 г (1 М) флуорена в 2,5 л эфира. После часового перемешивания в реакционную смесь вводили 146 г (1,1 М) *изо*-амилнитрата. На следующий день образовавшуюся натриевую соль отфильтровывали, промывали эфиром, высушивали на воздухе и перекристаллизовывали из воды. Выход 183 г (78,5% теоретического).

Элементарный анализ удовлетворяет формуле $C_{13}H_8NO_2Na$; в УФ спектре имеется максимум поглощения при 247 нм (43400) и 376 нм (12700).

2-гексен-4-ин-1-ол. К ацетилениду натрия, приготовленному из 46 г (2 г-экв) металлического натрия в 3 литрах жидкого аммиака в течение 1 часа добавляли 284 г (2М) метилнодид. Пропин, улетающий вместе с парами аммиака, улавливали 2 молями амида лития, приготовленного в двух литрах жидкого аммиака. Затем растворы пропина и амида лития соединяли и в течение 1 часа вводили 185 г (2М) эпихлоргидрина. На следующий день к реакционной смеси добавляли раствор 105 г сульфата аммония в 2 литрах воды. Водный слой экстрагировали эфиром, эфирные экстракты промывали последовательно водой, раствором бикарбоната натрия, водой и высушивали на сульфате натрия. После разгонки получали 16 г (8,3% теоретического) 2-гексен-4-ин-1-ола, т. кип. 110°С (45мм рт. ст.). Лит. 60°С (2 мм рт. ст.) $n_D^{20} = 1,5015$ [5], $n_D^{22} 1,4974$ $\lambda_{\text{макс}}$ 225 нм (7500) ИК спектр: -ОН (3400 $см^{-1}$), -СН=СН- (920 и 1624 $см^{-1}$) С≡С (2280 $см^{-1}$).

3-гидрокси-1-нонен-4-ин получен аналогично описанной в литературе [6] методике из гексинилмагнийбромида и акролеина, $n_D^{20} = 1,4655$, $d_4^{20} = 0,8865$, т. кип. 74—75°С (1 мм рт. ст.).

1-бromo-2-гексен-4-ин (II, б) и 1-бromo-2-нонен-4-ин (II, в) синтезированы из вышеописанных спиртов

путем воздействия трехбромистым фосфором в абсолютном эфире [7]. Выходы 80—85%. (II, б) имел т. кип. 79—81°С (22 мм рт. ст.), n_D^{22} — 1,5472, d_4^{20} — 1,3605, $\lambda_{\text{макс}}$ 246 нм (13600). (II, в) имел т. кип. 104—105°С (1 мм рт. ст.), n_D^{22} — 1,5200, $\lambda_{\text{макс}}$ 245 нм (13200).

5-фенил-1-пентен-4-ин-3-ол получен по опубликованной в литературе методике [7] из акролеина и фенилэтинилмагнийбромида. Вещество имело т. кип. 107°С (1 мм рт. ст.), n_D^{21} — 1,5710, $\lambda_{\text{макс}}$ 241 нм (18200) и 251 нм (16300). В литературе т. кип. 100—104°С (1 мм), n_D^{23} — 1,5740 [7].

1-бromo-5-фенил-2-пентен-4-ин (II, г) получен из фенилпентенинола с трехбромистым фосфором аналогично предыдущим ениновым бромидам. Выход 84,6%; т. кип. 107—111°С (1 мм рт. ст.), d_4^{20} — 1,2631; n_D^{20} — 1,6398 (литературный n_D — 1,6450—1,6465) [7]), $\lambda_{\text{макс}}$ 280 нм (19000), в гексане 280 нм (22500).

1-бromo-2-гептин (II, а) синтезирован по опубликованной методике [8] и имел т. кип. 107°С (50 мм рт. ст.), n_D^{20} — 1,4860 d_4^{20} — 1,2422, $\lambda_{\text{макс}}$ 217 нм (3200), в литературе т. кип. 104—105°С (при 56 мм рт. ст.) [8], n_D^{25} — 1,4878 [9].

Алкилирование натриевой соли 9-нитрофлуорена (I) бромогептином (II, а). К суспензии 11 г (0,054 м) I в 50 мл этанола при температуре 60°С прибавляли 9,4 г (0,054 м) (II, а). Смесь перемешивали в течение 1,5 часа, охлаждали и прибавляли 200 мл воды и 100 мл гептана. Образовавшийся флуореноноксим отфильтровывали (выход 8 г, 76% теоретического), органический слой отделяли, высушивали на сульфате натрия и отгоняли в вакууме растворитель. Получить альдегид из смеси перегонкой в вакууме (0,1 мм, темп. 60°С) не удалось, но из реакционной смеси был выделен динитрофенилгидразон 2-гептиналя. (т. пл. 69°С) (т. пл. динитрофенилгидрозола 2-гептиналя, полученного окислением соответствующего спирта. 74°С).

Разделением полученной после перегонки смеси на нейтральной окиси алюминия со смесью бензола и петролейного эфира (1:1) выделены: 1,3 г (7,9% теоретического) 9-(2-гептин-1-ил)-9-нитрофлуорена (III, $R_2 = n - C_4H_9C \equiv C -$); 0,4 г флуоренона и 0,8 г (5% теоретического) 2-гептин-1-илового эфира 9-нитрофлуорена (IV, $R_2 = n - C_4H_9C \equiv C -$).

Продукт С-алкилирования представлял затвердевшую при стоянии жидкость. Элементарный анализ удовлетворял формуле $C_{20}H_{19}NO_2$, $\lambda_{\text{макс}}$ 227 нм (24 000) 235 нм (21 900) 266 нм (16 000) ИК спектр: $-NO_2$ (15400 и 1340 cm^{-1}) $-C \equiv C-$ (2225 cm^{-1}), флуорен (735, 1603 cm^{-1}). При нагревании выше 150°С он разлагался на флуоренон.

Нитроновый эфир имел типичные для флуоренилидена максимумы поглощения при 248 *нм* (36000), 257 *нм* (49500) 351 *нм* (11500) ИК спектр: C=N (1645 *см*⁻¹), флуорен (730, 1603 *см*⁻¹), —C≡C— (2225 *см*⁻¹). Элементарный анализ: 78,4% С; 6,47% Н; 4,12% N; 11,3% O, выч. для C₂₀H₁₉NO₂; 78,69% С; 6,22% Н; 4,59% N; 10,49% O. При нагревании в декане на водяной бане нитроновый эфир разлагался, образуя флуореноноксим.

Разложение нитронового эфира в присутствии КОН. 200 *мг* полученного нитронового эфира растворяли в 50 *мл* этанола, добавляли водный раствор КОН до pH 10 и кипятили на водяной бане в течение 3 часов. Раствор разбавляли водой, образовавшийся осадок флуореноноксима отфильтровывали. Выход 100 *мг* (86% теоретического)

Алкилирование (I) с 1-бromo-2-нонен-4-ина (II, в). К суспензии 40 *г* (0,17 *М*) (I) в 185 *М* этанола при температуре 45°С добавляли 33 *г* (0,165 *М*) (II, в). После 45-минутного перемешивания к реакционной смеси добавляли 300 *мл* воды и 300 *мл* петролейного эфира. Образовавшийся осадок флуореноноксима отфильтровывали, от фильтрата отделяли фракцию петролейного эфира, водный слой экстрагировали циклогексаном (2 раза по 75 *мл*). Органические фракции соединяли, промывали водой и высушивали на сульфате натрия. При стоянии на холоде из полученного раствора выпадало в осадок еще 0,9 *г* флуореноноксима. Общий выход флуореноноксима составил 45,7% теоретического.

После отделения оксима из фильтрата в вакууме отгоняли растворитель и перегонкой получили 12 *г* (53,6%) 2-нонен-4-иналя, т. кип. 60°С (0,1 *мм рт. ст.*), *n*_D²² — 1,5078, *d*₄²⁰ — 0,9907, *λ*_{макс} 253 *нм* (13500). ИК спектр C=O (1680 *см*⁻¹), —CH=CH— (1600, 960 *см*⁻¹) —C≡C— (2280 *см*⁻¹), динитрофенилгидрозон: т. пл. 129—130°С; анализ 56,9% С; 18,4% N; 5,06% H; 20,33% O, выч. для C₁₅H₁₂N₄O₄ 57,61% С; 5,08% H; 18,53% N; 20,36% O.

Из 2,36 *г* остатка после отгонки альдегида хроматографией на Al₂O₃ с бензолом получили 1,81 *г* 9-(2-гептен-4-ин-1-ил)-9-нитрофлуорена (III, R₂ = H — C₄ H₉ C = C — CH = CH —), *n*_D²⁰ — 1,5890, *d*₄²⁰ — 1,1061, *λ*_{макс} 228 *нм* (22000); 236 *нм* (21200); 272 *нм* (10500), ИК спектр: NO₂ (1545, 1340 *см*⁻¹); —CH=CH— (930 *см*⁻¹) C≡C— (2280 *см*⁻¹); флуорен (745 *см*⁻¹). Продукт С-алкилирования при нагревании выше 150°С разлагался с образованием окислов азота и флуоренона.

Алкилирование (I) с 1-бromo-2-гексен-нином (II, б) проводили аналогично предыдущему. Из эквимолекулярных количеств (0,04 *М*) реагентов в 60 *мл* этанола получили около 50% теоретического флуореноноксима. Выделить альдегид из реакционной смеси перегонкой в вакууме при температуре до 65°С не удалось, но из реакционной смеси был выделен 2,7-динитрофенилгидразон 2-гептен-4-ин-1-ола (т. пл. 103°С).

Из остатка после вакуумной перегонки перекристаллизацией из этанола было получено 4 г 9-(2-гептен-4-ин-1-ол)-9-нитрофлуорена (т. пл. 128—129°). ИК спектр: NO_2 (1540 и 1395 см^{-1}) — $\text{CH}=\text{CH}-$ (930 см^{-1}) — $\text{C}\equiv\text{C}-$ (2280 см^{-1}), флуорен (740 см^{-1}), $\lambda_{\text{макс}}$ 238 (31000) и 272 нм (12100). Элем. анализ 78,4% С; 4,9% N; 5,24% H. Вычислен для $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{NO}_2$ 78,9% С; 4,84% N; 5,19% H.

При нагревании выше 150° С вещество разлагалось, образуя флуоренон.

Алкилирование (I) с 1-бromo-5-фенил-2-пентен-4-ином (II, г). К суспензии 22,5 г (0,09 M) (I) в 100 мл этанола при температуре 70° С в течение 30 минут добавляли 21,2 г (II, г). Реакционную смесь перемешивали еще в течение получаса, затем добавляли 150 мл циклогексана. При охлаждении выпадал осадок бромида натрия и 2,2 г продукта С-алкилирования, т. пл. 102—104° С (характеристики см. ниже). От фильтрата отгоняли в вакууме растворитель и добавляли 70 мл дихлорэтана. При стоянии выделялось 10,8 г (58,0% теоретического) флуореноноксима. От фильтрата после отделения оксима отгоняли растворитель, после чего было получено 26,2 г продукта. Из 10 г этого продукта при темп. 114° С (2 мл рт. ст.) отгоняли 2,8 г (47% теоретического) 5-фенил-2-пентен-4-иналя, $n_D^{21} - 1,653$, $d_4^{23} - 1,0490$, т. пл. 17,6—18,6° С, $\lambda_{\text{макс}}$ 229 (8900), 290 (14000) 320 (17000) нм , лит. т. кип. 118—119° С (3 мл рт. ст.), $n_D^{21} - 1,6523$ [10], 6,1 г продукта после отделения оксима разделяли на нейтральной окиси алюминия смесью дихлорэтана (10%) и петролейного эфира (90%) и получали 1,22 г 9-(5-фенил-2-гепсен-4-ин-1-ил)-9-нитрофлуорена. (III, $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}-$), т. пл. 103,5—104,5° С, $\lambda_{\text{макс}}$ 230 (34000), 237 (37000) и 272 нм (14100). ИК спектр: NO_2 (1540 и 1340 см^{-1}); транс $\text{CH}=\text{CH}$ (940 см^{-1}), — $\text{C}\equiv\text{C}-$ (2280 см^{-1}), элем. анализ 84,4% С; 3,52% N; 9,4% O; 4,8% H; вычисл. для $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{NO}_2$: 81,9% С; 3,99% N; 4,85% H; 9,10% O.

Выход продукта С-алкилирования составлял 22,0% теоретического.

Алкилирование (I) с бромистым бензолом (II, д). К суспензии 39 г (0,17 м) (I) в 100 мл этанола при температуре 60° С прибавляли 19 г (0,11 м) (IV-д). Реакционную смесь разбавляли водой, отфильтровывали образовавшийся осадок флуореноноксима. Водный слой экстрагировали повторно бензолом, бензолные фракции соединяли, высушивали на сульфате натрия. Вакуумной перегонкой из бензольного раствора было получено 5 г бензальдегида и 5,7 г дистилляционного остатка, который разделяли на окиси алюминия с бензолом. Было получено 2,9 г (14,8% теоретического) 9-бензил-9-нитрофлуорена (III, $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$), т. пл. 124—125° С (из этанола), ИК спектр: NO_2 (1540 и 1330 см^{-1}) флуорен (740 см^{-1}), $\lambda_{\text{макс}}$ 228

(24000), 236 (21600) и 272 (12000). Элем. анализ: 79,8% С; 4,40% N; 4,986 H; 11,3% O вычислен для $C_{20}H_{15}NO_2$ 79,6% С; 4,41% N; 4,98% H; 10,1% O.

Как и все продукты С-алкилирования, при нагревании выше точки плавления он разлагался с образованием флуоренона и окислов азота.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нильсен Т. Нитроновые кислоты и эфиры. В сб.: Химия нитро- и нитрозогрупп, 1. М., 1972.
2. Nenitzescu C. D., Isacescu D. A., Bull. Soc. Chi. Romania, 14, 53 (1932) С. А. 27, 864 (1933); Nenitzescu C. D., Isacescu, D. A., Ber., 63, 2484 (1930).
3. Мыттус Э., Плометс Т., Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 302, 82 (1972).
4. Anet F. A. L., Bavin P. M. G., Dewar M. J. S., Can. J. Chem., 35, 180 (1957).
5. Первеев Ф. Я., Голубовлев Л. Н., Ж. орг. химии, 3, 2218 (1967).
6. Akhtar M., Richards T. A., Weedon B. C. L., J. Chem. Soc., 1959, 933.
7. Celmer W. D., Solomons I. A., J. Amer. Chem. Soc., 75, 3430 (1953).
8. Toussaint J. A., Wencke H. H., J. Amer. Chem. Soc., 57, 668 (1935).
9. Wotiz J. H., J. Amer. Chem. Soc., 72, 1639 (1950).
10. Markau K., Maier W., Ber. 95, 889 (1962).

Поступила: 26/IX 1973 г.

9-NITROFLUOREENI NAATRIUMI SOOLA ALKÜLEERIMISEST

E. Möttus, T. Homets, U. Mäeorg, A. Lindsaar, E. Loodmaa

Resümee

9-nitrofluoreeni naatriumi soola alküleerimisel 96%-lises etanoolis mitmesuguste α , β -mitteküllastatud alküülbromiididega on saadud 8—23%-lise saagisega C-alküleerimisproduktid. O-alküleerimisele vastav nitroonester on isoleeritud 1-bromo-2-heptüüni korral. Teiste bromiidide korral on saadud nitroonestri disproportsioneerimisreaktsiooni produktid fluoreenoonoksiim ja aldehüüd. Aldehüüdi saagised on 47—54% teoreetilisest. Reaktsioon kulgeb pehmetes tingimustes ja ta on kasutatav konjugeeritud enüünsete aldehüüdide saamiseks vastavatest bromiididest.

ALKYLATION OF SODIUM SALT OF 9-NITROFLUORENE

E. Mõttus, T. Ilomets, U. Mäeorg, A. Lindsaar, E. Loodmaa

Summary

Alkylation reaction of sodium salt of 9-nitrofluorene with some α , β -unsaturated bromides in 96% ethanol has been studied.

C-alkylation products, 9-alkyl-9-nitrofluorenes, were obtained in 8–23% yield. In case of 1-bromo-2-heptyne the O-alkylating product, nitronic ester, was isolated in 7% yield. Other nitronic esters were not stable enough for isolating and corresponding aldehyde and fluorenone oxime were obtained. Conjugated enyne aldehydes could be synthesized in approximately 50% yield by this method.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИСАХАРИДОВ РОДА *SASA*. ВЫДЕЛЕНИЕ ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗЫ А И В ИЗ ЛИСТЬЕВ *SASA DESIOENSIS*

Т. Илометс, Г. Райдару, С. Сальм, Э. Мыттус, А. Вийра, Л. Кюппар

Кафедра органической химии

Из высушенных листьев *Sasa desioensis* изолировали нерастворимую в воде гемицеллюлозу А и растворимую в воде гемицеллюлозу В. Гемицеллюлозу В с помощью раствора Фелинга разделяли на две части: растворимый и нерастворимый медный комплекс. Из нерастворимого комплекса получали гемицеллюлозу В₁, из растворимого — гемицеллюлозу В₂. Обе гемицеллюлозы хроматографией на ДЭАЭ-целлюлозе разделяли на четыре основных компонента: нейтральную, слабокислую, кислотную и сильнокислотную фракцию. В₁ и В₂ отличались друг от друга относительным содержанием фракций. Основными составными частями нейтральной и слабокислотной фракций являлись ксилоза и арабиноза.

В последнее время большое внимание уделяется исследованию полисахаридов злаков (*Poacea*), особенно гемицеллюлозе, с точки зрения разрешения различных теоретических проблем химии полисахаридов, а также для выяснения возможностей практического использования указанного класса соединений.

Исследованию гемицеллюлоз различных видов бамбука рода Саза, таких как *Sasa albomarginata*, *S. kurilensis* и др., посвящен ряд работ японских авторов [1—13]. В работе [11] исследуются нейтральные и слабокислые компоненты гемицеллюлозных фракций *Sasa senanensis* (*Fr. et Sav.*). Компонент, осаждаемый в виде медного комплекса, состоит из *L*-арабинозы, *D*-ксилозы и *D*-глюкозы. Второй, слабокислотный компонент содержит еще *D*-галактозу и в небольшом количестве уроновые кислоты. На методы получения гемицеллюлозы из различных видов рода Саза взят ряд патентов [14—19].

Из багассы, получаемой при переработке сахарного тростника (*Saccharum officinarum*), выделена гемицеллюлозная фракция, свойства которой более детально изучены в [20—23].

Химии гемицеллюлозов, выделенных из риса (*Oryza sativa*), пшеницы (*Triticum*), овса (*Avena sativa*), ячменя (*Hordeum vulgare*), проса (*Panicum miliaceum*), ржи (*Secale cereale*), кукурузы (*Zea mays*) и др. злаков, посвящен целый ряд статей [24—26, 28, 29] и обзорная статья [27].

Из тропических злаков наиболее изученными являются *Panicum maximum*, *Heteropogon contortus*, *Dendrocalamus strictus* [30—33].

Из вышеуказанных работ следует, что гемицеллюлозы злаков состоят, главным образом, из остатков *D*-ксилопиранозы, которые связаны между собой 1,4- β -связями. К остатку ксилозы основной цепи в положении 3 присоединены боковые цепи *L*-арабинофуранозы. В положении 2 могут присоединяться боковые цепи *D*-глюкуроновой кислоты или в положении 4 — остатки *o*-метилглюкуроновой кислоты. Конечно, могут наблюдаться вариации данных структур. Например, в боковых цепях могут встречаться различные другие углеводы [11, 27], вышеуказанные структуры наиболее типичны [11, 27, 31].

Известны два основных метода выделения гемицеллюлозных фракций из растительных материалов. В одном случае гемицеллюлозы получают из голоцеллюлоз, т. е. исследуемый материал обрабатывается предварительно раствором хлорита [34]. По второму методу, т. н. методу прямой щелочной экстракции, растительный материал обрабатывается разбавленным раствором щелочи [34]. Как показывают исследования, под действием хлорита происходит деструкция молекул гемицеллюлозы, т. к. молекулярный вес уменьшается. При обработке щелочью такого не наблюдается [27], легко гидролизуемые звенья арабофуранозы, находящиеся в боковых цепях, остаются неизменными. Поэтому второй метод предпочтительнее при более точном исследовании структуры.

Целью настоящей работы являлось определение содержания и выяснение фракционного состава гемицеллюлозы из бамбука *Sasa desioensis*.

С целью сохранения молекулярной структуры гемицеллюлозной фракции при ее выделении использовался метод прямой щелочной экстракции.

С целью устранения окислительной деструкции щелочную экстракцию проводили 10%-ным водным раствором гидроокиси натрия, очищенного от кислорода воздуха, в атмосфере аргона.

Гемицеллюлоза А обычно отделяется подкислением щелочного экстракта уксусной кислотой, однако при этом она осаждается лишь частично [30]. Гемицеллюлоза В осаждается с помощью этилового спирта (1:3). Гемицеллюлоза С остается в растворе.

В настоящей работе применена методика, предложенная Уистлером [34], с тем только отличием, что после нейтрализа-

ции щелочного экстракта гемицеллюлозы А и В осаждали вместе с этиловым алкоголем. Осадок декантировали, центрифугировали, гемицеллюлозу В исчерпывающе экстрагировали теплой (40° С) водой и сушили по методике, предложенной Унстлером [35]. Полученная гемицеллюлоза В представляла собой почти белый пушистый порошок, хорошо растворимый в воде (см. табл. 1, 2).

Таблица 1

Содержание гемицеллюлозы и минеральных солей в разных частях растения Саза

	Гемицеллюлоза			Минеральные вещества, %
	А	В	А+В	
Листья	10,5	13,2	23,7	11,7
Стебли	36,0	1,1	37,8	7,57
Корни	12,2	1,8	14,0	4,50

Растения собраны в июле 1972 г. на острове Кунашир.

Таблица 2

Экстракция сушеных листьев (на 100 г листьев)

Растворитель	Содержание веществ в экстракте, г		
	выпадающие в осадок с EtOH	растворимые в EtOH	всего
Вода	2,0	15,6	17,6
Спирт	—	5,2	5,2
10% NaOH	23,7	23,1	46,8
	из них: гемиц. А—10,5 гемиц. В—13,2		
Всего	25,7	43,9	69,6

Полученную гемицеллюлозу В далее фракционировали переводом ее в медные комплексы. По литературным данным, с этой целью применяются растворы Фелинга, Бенедикта и раствор уксуснокислой меди и т. п. [11, 36, 37, 38]. В настоящей работе мы руководствовались методикой Джонса [38]. Осадок, выпавший при обработке гемицеллюлозы В раствором Фелинга, отделяли центрифугированием. Из полученного осадка по стандартной методике с применением диализа получена гемицеллюлоза В₁, которая высушена согласно принятой методике [35]. Центрифугат после отделения нерастворимого медного комплек-

са обрабатывался аналогично вышензложенному, в результате получалась фракция В₂. Обе гемицеллюлозы представляли собой пушистые, белые, хорошо растворимые в воде порошки (см. табл. 3).

Таблица 3

Фракционирование гемицеллюлозы В раствором Фелинга

Гемицеллюлоза В, %	Гемицеллюлоза В ₁ , %	Гемицеллюлоза В ₂ , %	Потери, %
100,0	58,8	23,1	13,6

Далее гемицеллюлозы В, В₁, В₂ разделяли хроматографией на ДЭАЭ-целлюлозе. Согласно литературным данным [11, 39], этот анионит пригоден для разделения нейтральных и кислых полисахаридов, т. к. первые практически не адсорбируются при рН 5—6. Указанные гемицеллюлозы, внесенные в колонку с ДЭАЭ-целлюлозой в ацетатной форме при рН 6, при элюировании сначала водой, а потом щелочью в повышающейся концентрации дали четыре основных фракции.

Относительное содержание нейтральных, слабокислых, кислых и очень кислых полисахаридов в гемицеллюлозах В, В₁ и В₂, согласно полученным хроматограммам, приведено в таблице 4.

Таблица 4

Относительное содержание фракций гемицеллюлоз В, В₁, В₂ (% %) по данным хроматографии на колонке с ДЭАЭ-целлюлозой в ацетатной форме. Проба нанесена при рН 5,6

Гемицеллюлоза	Фракция I	Фракция II	Фракция III	Фракция IV
Гемицеллюлоза В	21,1	33,2	6,95	39,9
Гемицеллюлоза В ₁	23,15	11,0	3,3	54,9
Гемицеллюлоза В ₂	33,6	16,9	4,6	41,2

Фракция I — нейтральная фракция, элюирована водой; фракция II — слабокислая фракция, элюирована 0,2 М ацетатом натрия; фракция III — кислая фракция, элюирована 0,2 М — 1,0 М ацетатом натрия; фракция IV — сильнокислая фракция, элюирована 0,5 М раствором NaOH.

Качественное определение хроматографией на бумаге состава моносахаридов, полученных кислотным гидролизом из нейтральных и слабокислых фракций, показало, что гемицеллюлозы В, В₁ и В₂ состоят, главным образом, из ксилозы и арабинозы, в меньшей степени из глюкозы и галактозы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sakai S., Saito G., Sugayama J., Kamasuka T., Takada S., Takano T., *J. Antibiotics, Ser. B*, **16**, 387 (1963).
2. Sakai S., Saito G., Sugayama J., Kamasuka T., Takano T., Takada S., *Gann* **55**, 197 (1964).
3. Nakahara W., Fukuoka F., Maeda Y., Aoki K., *Gann*, **55**, 283 (1964).
4. Sugayama J., Kamasuka T., Takada S., Takano T., Saito G., Sakai S., *J. Antibiotics, Ser. B*, **19**, 132 (1966).
5. Sugayama J., Sakai S., Kamasuka T., Takada S., Takano T., Saito G., *J. Antibiotics, Ser. A*, **19**, 143 (1966).
6. Suzuki Shigeo, Saito Takeshi, *Daigaku Kenkyu Nempo*, **14**, 13 (1967).
7. Yamafuji K., Murakami H., *Enzymologia*, **35**, 139 (1968).
8. Murakami H., Yamafuji K., *Sci Bull. Fac. Agric. Kyushu Univ.*, **23**, 103 (1968).
9. Kuroki O., *Jokohama Med. Bull.*, **19**, 9 (1967).
10. Iio M., Yamafuji K., *Sci Bull. Fac. Agric. Kyushu Univ.*, **23**, 113 (1968).
11. Suzuki S., Saito T., Uchiyama M., Akiya S., *Chem. and Pharm. Bull.*, **16**, 2032 (1968).
12. Mizuno Takashi, Shibata Futoshi, *Shizuoka daigaku nogakubu kenkyu hokoku*, **18**, 113 (1968).
13. Tanaka T., Fukuoka F., Nakahara W., *Gann*, **56**, 529 (1965).
14. Сакай Д., Сугаяма Д., Сайто Г., Такада С., Камасуга Т., Такано Т., *Яп. пат. кл. 30 А 31 № 22398*. РЖ хим. 1968.
15. Нокояма Коси. *Яп. пат. кл. 30 А 31 № 28548*. РЖ хим. 1967.
16. Такада С., Камасуга Т., Сайто Г., Такано Т., Сугаяма Д., Сакай Д., *Яп. пат. кл. 30 А 31 № 8589*. РЖ хим. 1968.
17. Сакай Д., Сугаяма Д., Такада А., Сайто Г., Камасуга Т., Такано Т., *Яп. пат. кл. 30 А 31 № 2918*. РЖ хим. 1968.
18. Kamasuka T., Sugayama Y., Takada S., Yamamoto T., Motoki K., Sakai S., *Jap. pat. cl. 30 A 31 Nr. 6913*. С. А. 1969.
19. Сакай С., Сугаяма Д., Сайто Г., Камасуга Т., Такада С., Такано Т., *США пат. кл. 260—209 № 3-418311*. РЖ хим. 1970.
20. Tanaka T., *Gann*, **58**, 1 (1967).
21. Tanaka T., *Gann*, **58**, 451 (1967).
22. Oka S., Okamura N., Kato S., Sato K., Tamari K., Matsuda K., Shida M., *Gann*, **59**, 35 (1968).
23. Kumano, N., *Sci repts. Res. Inst. Tohoku Univ.* **C 19**, 89 (1972).
24. Сакай С., Сайто Г., Камасуга Т., Такада С., Такано Т., *Яп. пат. кл. 30 А 31 № 24791*. РЖ хим. 1968.
25. Nakahara W., Tokuzen R., Fukuoka F., Whistler R. L., *Nature*, **216**, 374 (1967).
26. Tokuzen R., Nakahara W., *Arzneimittel-Forschung*, **21**, 269 (1971).
27. Дудкин М. С., *Усп. хим.*, **31**, 1479 (1962).
28. Дудкин М. С., Татаркина Г. В., Казанская И. С., *Химия древесины*, Изд. «Зинатне», Рига, **6**, 141, 1970.
29. Fraser C. G., Wilkie K. C. B., *Phytochemistry*, **10**, 199 (1971).
30. Blake J. D., Murphy P. T., Richards G. N., *Carbohydr. Res.*, **16**, 49 (1971).
31. Blake J. D., Richards G. N., *Aust. J. Chem.*, **23**, 2361 (1970).
32. Blake J. D., Richards G. N., *Carbohydr. Res.*, **17**, 253 (1971).
33. Negi J. S., Ingle T. R., Bose J. L., *Indian J. Chem.*, **8**, 44 (1970).
34. Уистлер Р. Л., Фезер М. С., в кн.: *Методы химии углеводов*. Изд. «Мир», 1967, 238.
35. Уистлер Р. Л., Марке Дж. В., там же, стр. 301.
36. Держвин М., в кн.: *Биохимические методы анализа растений*. Изд. «Ив. Лит». М., 1960, стр. 273.

37. Адамс Г. А., в кн.: Методы химии углеводов, стр. 301.
 38. Джонс Дж. К. Н., Студли Р. Ж., там же, стр. 268.
 39. Туркуна М. В., Соколова С. В., в кн.: Биохимические методы в физиологии растений, Изд. «Наука», М., 1971, 7.
 40. Писаренко Н. Ф., там же, стр. 35.
 41. Белл Д., в кн.: Биохимические методы анализа растений, Изд. «Ит Лит.», М., 1960, стр. 74.

Поступила: 10/1 1974 г.

PEREKOND SASA POLÜSAHHARIIDIDE UURIMINE, HEMITSSELLULOOSIDE A JA B ERALDAMINE SASA DESIOENSISE LEHTEDEST

T. Homets, G. Raidaru, S. Salm, E. Möttus, A. Viira, L. Küppar

Resümee

Käesolevas töös uuritakse Kunasiri saare bambusrohu *Sasa desioensis* lehtede hemitsellulooset sisaldust. Hemitselluloosne fraktsioon isoleeriti leelisreaktsiooni meetodil. Hemitselluloos B lahutati Fehlingi reaktiivi abil kaheks fraktsiooniks — hemitselluloos B₁ ja hemitselluloos B₂. Nii B kui ka B₁ ja B₂ koostist uuriti DEAE tselluloosioonvahetaja abil. Kõik nad lahutusid neljaks põhi-fraktsiooniks: neutraalseks, nõrgalt happeliseks, happeliseks ja tugevalt happeliseks. Neutraalse ja nõrgalt happelise fraktsiooni peamisteks koostisosadeks on ksüloos ja arabiinoo.

INVESTIGATION OF SASA POLYSACCHARIDES. ISOLATION OF HEMICELLULOSE A AND B FROM THE LEAVES OF THE BAMBOO GRASS *SASA DESIOENSIS*

T. Homets, G. Raidaru, S. Salm, E. Möttus, A. Viira, L. Küppar

Summary

The content of the hemicellulose A and B of the bamboo grass *Sasa desioensis* has been studied. By means of Fehling solution hemicellulose B has been fractionated into subfractions B₁ and B₂. Ion-exchange chromatography on DEAE cellulose demonstrated their multifractional character.

Arabinose and xylose have been found to be the main constituents of the neutral and slightly acidic fractions.

ВЫДЕЛЕНИЕ АЦЕТИЛХОЛИНЭСТЕРАЗЫ ИЗ ЯДА КОБРЫ (*NAJA NAJA OXIANA*) МЕТОДОМ АФФИННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Э. Сийгур, Т. Илометс, Т.-М. Сарапуу*, М. Лендла,
М. Ныммеотс

Кафедра органической химии

[N-(6-аминокапроил-6'-аминокапроил)-*l*-аминофенил] — триметиламмоний бромид гидробромид сочетали с ВгСN активированной сефарозой 4 В с целью приготовления аффинного сорбента для ацетилхолинэстеразы (АХЭ). АХЭ яда кобры очищали аффинной хроматографией на этом сорбенте 100 раз. Выделенный фермент оказался стабильным в течение недели при хранении в используемом для элюции буфером растворе (рН=7,0; +4°).

Очистка ферментов применяемыми до сих пор методами (например, ионообменная и гелевая хроматографии) является процессом трудоемким, состоящим из нескольких стадий и дающим обычно невысокий выход чистого фермента. В последние годы для извлечения ферментов из сложных смесей стали применять метод, известный под названием аффинной хроматографии. Метод использует в качестве сорбента нерастворимый лиганд фермента, и сорбция происходит за счет специфических сил средства, лежащих в основе биологической функции фермента. Этот метод позволяет извлекать ферменты избирательно и эффективно и с выходом, близким к количественному [1]. Методом аффинной хроматографии пользовались для очистки ацетилхолинэстеразы (АХЭ) головного мозга морской свинки [2], электрического органа угря [3, 4, 5] и т. д. Для выделения чистой АХЭ из яда змей этот метод применялся до сих пор только к яду *Bungarus fasciatus* [6].

Для очистки АХЭ из яда кобры мы применяли сорбент, синтезированный по методу Розенберри, Чанга и Чена [5] и имеющий

* Академия наук ЭССР, Институт кибернетики, г. Таллин.

в качестве лиганда [N-(6-аминокапроил-6'-аминокапроил-*l*-аминофенил)] —триметиламмоний бромид гидробромид:



Методика эксперимента

а) Очистка фермента аффинной хроматографией. 500 мг яда кобры разделяли хроматографией на КМ-сефадексе на 8 фракций [7]. Часть первой, АХЭ-активной фракции растворяли в фосфатном буфере (0,02 М; рН=7,0) и диализовали в течение 24 часов против буфера (при +4°). Диализованный раствор фермента вводили в колонку с сорбентом (1,5×20 см), уравновешенным этим же фосфатным буфером. После выпитывания диализованного раствора фермента в сорбент колонку оставляли на ночь для возникновения ферментингибиторного комплекса. Несвязанный белок вымывали с колонки фосфатным буфером (0,02 М; рН=7,0). Фермент, связанный с лигандом, элюировали в градиенте концентрации NaCl от 0 до 0,2 М.

б) Определение АХЭ-активности. Распределение АХЭ-активности в элюате локализовали методом Хестрина (в модификации Панюкова) [8]. В объединенных АХЭ-активных фракциях ферментативную активность оценивали количественно титрованием освобождающейся при гидролизе ацетилхолина уксусной кислоты 0,01 N раствором едкого кали. Титрование проводили на рН-стате «Radiometer» (титратор ТТТ1, титриграф SBR2с, автобюретка АВU1с). Условия определения: 25 °С, рН=7,5; 0,15 М NaCl; 3·10⁻³ М ацетилхолинхлорид.

Белок определяли по Лоури [9].

Для выяснения стабильности АХЭ в различных средах применяли буферные растворы с рН от 4,5 до 8,0 (ацетатный и фосфатный), концентрация которых в реакционной смеси составляла (5—8)·10⁻³ М. Буферные растворы готовились в соответствии с предписанием Лонга [10].

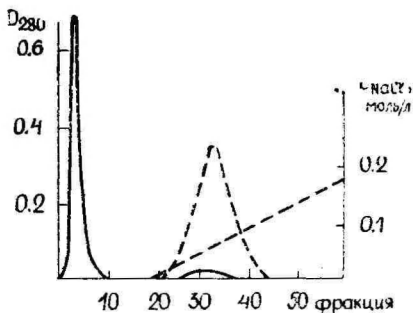


Рис. 1. Очистка АХЭ яда кобры аффинной хроматографией. 0,02 М фосфатный буфер; рН=7,0. [NaCl] 0→0,2 М. Сплошная линия — белок (D_{280}), пунктир — активность АХЭ.

При пропускании частично очищенной АХЭ-активной фракции яда через аффинный сорбент АХЭ выходило при концентрации NaCl около 0,075 M (рис. 1). Определение активности полученного фермента показало повышение удельной активности АХЭ в 100 раз. 1 мг нативного яда кобры гидролизует 0,21 ммоль ацетилхолина в час, 1 мг очищенного нами препарата — 21 ммоль в час. Полученная степень очистки позволяет предполагать, что нами получена почти (или совсем) чистая ацетилхолинэстераза яда кобры.

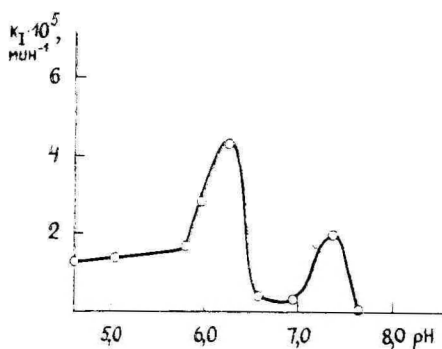


Рис. 2. Зависимость стабильности АХЭ цельного яда кобры от pH среды.

Выделенный фермент (0,0095 мг/мл) хранили в среде элюента (0,02 M фосфатный буфер, [NaCl] ~ 0,075 M), так как наши исследования в области сохранения активности АХЭ нативного яда кобры в широком интервале pH (4,5—8,0) обнаружили высокую стабильность фермента при различных ионных силах инкубационной среды (0,05; 0,15) (рис. 2).

Определение активности чистой АХЭ показало, что в течение первой недели при +4°С ее активность сохраняется на 100%, но после этого уменьшается со скоростью $k_1 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$. Это означает, что все измерения с выделенным ферментом следует проводить в течение недели после выделения фермента (при хранении в растворе).

ЛИТЕРАТУРА

1. Черкасоев И. А., Усп. химии, **41**, 1911 (1972).
2. Yamamura H. J., Reichard D. W., Gardner T. L., Morrisett J. D., Broomfield C. A., Biochim. Biophys. Acta **302**, 305 (1973).
3. Ashani Y., Wilson J. B., Biochim. Biophys. Acta, **276**, 317 (1972).
4. Schwyzer R., Frank J., Helv. Chim. Acta, **55**, 2678 (1972).
5. Rosenberry T. L., Chang H. W., Chen Y. T., J. Biol. Chem., **247**, 1555 (1972).
6. Kumar V., Elliott W. B., Eur. J. Biochem., **34**, 586 (1973).
7. Сийгур Э., Иломес Т., Тезисы симпозиума «Регуляция ферментных систем», Таллин, 1972, стр. 43.

8. Панюков А. И., *Вопр. мед. химии*, 12, 88 (1966).
9. Lowry O. H., Rosebrough N. J., Farr A. L., Randall R. J., *J. Biol. Chem.*, 193, 265 (1951).
10. Long C., *Biochemist's Handbook*, D. van Nostrand Company, Inc Princeton, N. Y., 1961.

Поступила: 26/II 1974 г.

ATSETÜÜLKOLIINESTERAASI ERALDAMINE KOBRA (*NAJA NAJA OXIANA*) MÜRGIST AFIINSUSKROMATOGRAAFILISEL MEETODIL

E. Siigur, T. Ilomets, T.-M. Sarapuu, M. Lendla, M. Nõmmeots

Resümee

Kobra (*Naja naja oxiana*) natiivne mürk lahutati CM-sefideksil reaks fraktsioonideks, milledest atsetüülkoliinesteraasse aktiivsusega fraktsioon kromatografeeriti spetsiaalsel afiinsuskromatograafilisel kandjal. Atsetüülkoliinesteraas jäi täielikult kandjale, kõik ülejäänud valgulised komponendid läbisid kolonni. Määrati kolonnist väljaelueeritud atsetüülkoliinesteraasi puhverdatud lahuse fermentatiivne aktiivsus ning samuti atsetüülkoliinesteraasi lahuse aktiivsuse püsivus +4°C juures.

ISOLATION OF ACETYLCHOLINESTERASE FROM COBRA (*NAJA NAJA OXIANA*) VENOM BY AFFINITY CHROMATOGRAPHY

E. Siigur, T. Ilomets, T.-M. Sarapuu, M. Lendla, M. Nõmmeots

Summary

Acetylcholinesterase from *Naja naja oxiana* venom has been isolated by affinity chromatography. Ion-exchange chromatography of the crude venom on CM-sephadex allowed most of the contaminating proteins to pass the column. All of the enzyme activity was retarded on the affinity adsorbent, which has been prepared by the method of Rosenberry et al. The stability of the activity of the acetylcholinesterase solution has been determined.

ХИМИЯ В ШКОЛАХ ЭСТОНИИ В 1803—1940 гг.

Х. Дезмант

Кафедра неорганической химии

Рассмотрены проблемы обучения химии в школах Эстонии с начала XIX века до 1940 г. На основе отчетов инспекторов и преподавателей показано, что уровень обучения естествознания был низким. Выяснено, что химия как самостоятельный предмет была впервые включена в учебные планы буржуазной Эстонии в 1934 году.

В воспитании всесторонне развитых и широко образованных строителей коммунизма большое значение придается обучению такой отрасли науки как основы химии. В настоящее время в общеобразовательных школах происходит сближение содержания обучения с наукой и производством. Успешно работают специализированные классы с химическим уклоном обучения, которых с каждым годом открывается все больше и больше. Основная цель таких классов — дать учащимся более глубокие теоретические и практические знания по химии.

Обучение на таком уровне возможно только благодаря результатам длительного развития обучения химии.

В начале XIX века (1803—1804 гг.) по всероссийскому уставу учебных заведений гимназии были четырехклассными. В Эстонии они были трехклассными. Курс химии проходил вместе с физикой, обучение начиналось в третьем классе во втором полугодии, в неделю было три урока. Программа давала только общие направления в изучении химии. Материал по курсу химии был очень ограничен. Для лучшего закрепления теории считалось необходимым совершать учебные экскурсии на производственные предприятия [1; 12—13].

По указу 1820 года в работе гимназий произошли изменения. Обучение продолжалось 5 лет, изменились также учебные планы и программы. Химия была исключена из программ, естествознание изучалось в двух младших классах по 2 часа в неделю.

Наряду с другими проблемами, ученики знакомились с основами минералогии [2]. Программа была значительно усложнена и многие ученики усваивали один курс за два года [3].

Вскоре реакционные круги поняли, что естествознание открывает многим учащимся глаза и способствует развитию материалистического мировоззрения. Борьба за естествознание в учебных планах длилась до конца XIX века. Впервые естествознание было исключено из школьных программ согласно Всероссийскому указу 1828 года, но на Тартуский учебный округ этот указ не распространялся.

Большие заслуги в составлении программы по естествознанию для эстонских школ имеет профессор минералогии Тартуского университета Моритц фон Энгельгардт. Он давал учителям методические указания по обучению минералогии, растительному и животному миру. М. фон Энгельгардт разработал систему уроков естествознания и программы для семиклассной гимназии [4].

Таблица

Классы	IV	V	VI	VII	Всего
Общее количество уроков естествознания	2	4	4	4	14
из них минералогия	2	—	—	—	2
ботаника	—	2	—	—	2
зоология	—	2	—	—	2
физика	—	—	4	—	4
химия	—	—	—	4	4

Программа по химии была очень подробной, в нее входило изучение неорганических простых и сложных веществ и некоторых основных законов химии (теория горения, окисление, химическое средство и т. д.). В гимназии должны были быть созданы возможности для проведения опытов. Обучение осложнялось тем обстоятельством, что отсутствовали соответствующие учебники, часто приходилось приспособлять для гимназии учебники высших школ.

В 1838 году был временно введен новый учебный план (утвержден в 1849 г.) [3], но курс химии в нем не предусматривался. В учебном плане 1861 года для семиклассной гимназии химия также отсутствовала. Программа по естествознанию оказалась очень неопределенной [5]. В основном работа проводилась по учебникам прибалтийских гимназий, изданных на немецком языке в Германии.

Гимназии были классические (15,5% составляли уроки математики—физики—естествознания), и необходимость в этих уроках или классах с реальным уклоном обучения росла. В некоторых

гимназиях (в Пярну, в Таллиннской Домской школе) ученики, у которых отсутствовали способности или желание, освобождались от изучения старых языков. Вместо этого они учили физику, химию и технологию [6, 7].

Из отчетов инспекторов [6] и преподавателей [8] выясняется, что уровень обучения естествознанию был низким. Упреки делались в адрес всей системы обучения, излишней описательности и вытекающих отсюда недостаточных знаний у учащихся. Уроки естествознания превращались в простое времяпровождение, хотя в классе царили живой интерес и внимательное отношение к предмету.

В 1871 году прекратилось преподавание естествознания в двух младших классах гимназий. Из-за отсутствия преподавателей такая тенденция наметилась и в других классах [7]. Так в Таллиннской Александровской гимназии естествознание преподавали А. А. Ильин (в 1875—1877 гг.) и О. И. Павлов (в 1887—1891 гг.), в промежутке уроки естествознания не проводились [9].

Учителями были в основном математики. Их знания по химии были недостаточными, а зачастую просто отсутствовал интерес к химии. Краткий курс химии, включенный в программу по физике, не был органически связан с основным курсом и выглядел просто жалким придатком, который не проходили, объясняя это отсутствием времени.

12 июня 1890 г. вышел официальный указ об исключении естествознания из учебных планов [10]. Элементы химических знаний остались в курсе физики и их проходили (если вообще проходили) по учебнику физики К. Д. Краевича [11]. Из 490 страниц учебника на химию отводилось 15. По программе рассматривались физические и химические явления, физические и химические свойства элементов кислорода, водорода, хлора, серы, азота, фосфора, углерода и их важнейших соединений; ряд металлов и важнейших химических понятий и законов [12, 13, 14].

Наконец, в 1901 году обучение естествознанию было в гимназиях введено вновь [10], однако при наличии соответствующих обстоятельств была дана возможность и не учить. Программа, утвержденная в этот период, содержала ограниченное количество элементов химических знаний (вопросы, связанные с проблемами воды, воздуха и земли), но в 1906 году она была дополнена рядом чисто практических проблем (простые и сложные вещества, металлы и неметаллы и т. д.). Программа считалась вспомогательным средством для учителя. Ею нельзя было пользоваться вслепую, нужно было работать творчески. По необходимости разрешались и расхождения с программой. Требовалось избегать перегрузки памяти учащихся излишними цифрами. Факты приводились лишь для объяснения общих явлений. Наиболее интересные разделы разрешалось изучать подробнее [15, 16].

Программа 1906 г. была шагом вперед в обучении естествознанию, и этот предмет стал в учебных планах гимназий полноправным предметом (программа 1906 года просуществовала до Великой Октябрьской социалистической революции).

С 15 мая 1872 года параллельно с гимназией существовала и реальная школа. В Эстонии реальные школы были созданы только в 1880-ые годы и основными из них стали Тартуская, Таллинская и Валгаская. В этих школах обучение велось по расписанию и программам, утвержденным всероссийским законом. Химию учили в шестом классе общего отделения в количестве четырех часов в неделю, на специализированных отделениях (механико-техническом, химико-техническом) прибавлялись еще уроки по химии и химической технологии. Программа была значительно обширней, чем в классических гимназиях. Она включала основной обзор важнейших элементов и их соединений; в конце курса 15—20 часов отводилось на органическую химию.

С 1889 года химия как самостоятельный предмет была исключена из программы [17], и краткий курс химии был объединен с курсом физики IV класса. Многие реальные училища продолжали самовольно преподавать химию как отдельный предмет.

В 1906—1907 гг. химия вновь получила право занять место в школьных программах и в учебный план IV класса были введены практикумы по химии [15]. По теоретическому уровню программа была значительно требовательнее предыдущих, она содержала атомно-молекулярную теорию, законы Гей-Люссака и Авогадро, понятие аллотропии, общую характеристику схожих групп химических элементов в зависимости от периодической системы и общую характеристику основных типов органических соединений. Прогрессом было требование проводить демонстрационные опыты и практические работы, а также решение химических задач в рамках общего курса. После уроков в небольших группах (не более 12—20 учеников) проводились занятия по качественному анализу [15].

Если учесть, что в реальных школах Эстонии преподавателями являлись лица, закончившие Тартуский или Петербургский университеты, или даже лица, имеющие научную степень [18], а также то, что школы были материально хорошо оснащены [19], можно утверждать, что выпускники получали знания достаточно высокого научного уровня. К сожалению, реальные училища не давали права продолжать образование в университете. Лишь с 29 августа 1915 года выпускникам реальных училищ разрешалось поступать в университет, если там имелись вакантные места, предварительно сдав выпускные экзамены по курсу гимназии.

Обобщив опыты предыдущего периода, было решено создать двухступенчатую среднюю школу: низшую ступень с общим планом обучения и высшую ступень с различным планом обуче-

ния [20]. Химия вместе с биологией, физикой, минералогией, гигиеной и уроками о вреде алкоголя составляла цикл естественных наук. Эти науки занимали во всех классах гуманитарного отделения 25 часов в неделю и в классах реального отделения — 28 часов в неделю.

Минимум-программа по химии была издана в журнале «Касватус» [21]. Каждая школа индивидуально конкретизировала ее, и уровень обучения в школах часто зависел от уровня образования учителя и от его отношения к данному предмету. Так, например, в Пярнуской реальной гимназии программа включала законы Гей-Люссака, Дальтона, Дюлонга, Пиш и Авогадро; химическую энергию, теорию электронов [22].

Проблемы обучения естествознанию и его задачи толковались на учительских съездах [23] и конференциях [24]. Обсуждались проблемы методики и учебных планов. Предложения П. Когермана об увеличении количества уроков до 5 (было 3) и о введении химии как самостоятельного предмета, к сожалению, не были приняты.

Для упорядочения методов, содержания и объема преподаваемого в школах материала Министерство просвещения издало в 1922 году временные учебные планы [25], по которым химии в 7-ом классе отводилась обширная программа. На реальном отделении предусматривался еще один час на органическую химию в 9-ом классе, однако построение материала (VII, IX кл.) оказалось неудобным для обучения и вызвало большое недовольство учителей.

Программы 1922 года широко обсуждались в течение всего следующего года. Выступали и за и против, давались советы исключить менее важный материал и включить более актуальный [26]. В новых программах, утвержденных в этом же году, были в некоторой степени учтены предложения, поступившие в ходе обсуждения программ [27, 28]. Но количество часов было столь ограниченным, что даже скромную программу, составленную с учетом элементарных требований, невозможно было пройти. Для сравнения приводилось количество часов, отведенных на уроки химии в реальных школах Германии — 13 часов в неделю, и Швеции — 9 часов в неделю [29].

Систему среднего образования усложняло наличие слишком большого количества типов гимназий [30]:

1) гуманитарные	— 189 классов
2) реальные	90 „
3) коммерческие	29 „
4) хозяйственные (для девочек)	29 „
5) педагогические	23 „
6) технические	8 „
7) сельскохозяйственные	8 „

8) классические	2	„
9) садоводческие	2	„
10) культурно-технические	2	„
11) строительно-технические	1	класс
12) социальные	3	класса

Так как преобладающими были гуманитарные и реальные гимназии, то программы составлялись с учетом их требований и возможностей, а гимназии других типов приспособляли их для себя. Наличие столь многих направлений плохо отражалось на знаниях выпускников. Это отмечают в меморандуме 1928 г. преподаватели Тартуского университета Х. Кахо, П. Когерман, Ю. Нуут, Г. Ряго и др. [31]. Недостатками студентов, поступавших на естественно-математический факультет, считались общий низкий уровень развития, отсутствие умения самостоятельно мыслить и работать, отсутствие трудовой дисциплины, малые знания и умения. Преподаватели приводят также причины, порождающие такое положение:

- 1) отсутствие селекции в средней школе, где определяющим были не талант и способности, а материальные факторы;
- 2) благодаря неодинаковому уровню обучения в начальных школах, средние школы вынуждены были ориентироваться на школы с самым низким уровнем обучения;
- 3) плохое материальное снабжение школ, устаревшие методы обучения;
- 4) неточные объем и содержание учебных планов;
- 5) перегрузка школьной программы специальными предметами [31].

Чтобы устранить указанные недостатки, предлагалось окончательно разработать все программы, сократить количество типов средних школ, селективировать желающих продолжать образование и организовать специализированные классы согласно направлению учебного плана — точные науки, биологические науки и гуманитарные науки. В эти классы предлагалось принимать выпускников 11-летней единой школы на основе конкурса. Целью этих классов являлось уравнивание знаний учащихся, пришедших из разнотипных школ, и подготовка их к работе в высшей школе [31].

При выработке этих положений преподаватели университета учитывали существующие в зарубежных государствах длительный предвуниверситетский период обучения, интенсивность обучения и хорошие результаты, полученные путем селекции. Эти предложения противоречили принципам системы образования в Эстонии, к тому же они повлекли бы за собой большие расходы. В результате — проект оказался неприемлемым.

В буржуазной Эстонии учебные планы и программы для начальных школ также часто менялись. В программах для сред-

них школ 1928 года отмечалось, что эти программы могут только тогда окончательно определиться, когда будут уточнены содержание и объем учебных планов начальных школ [32]. Изменения продолжались. Но уровень знаний учащихся оставался низким. Причиной считался большой объем материала, приходившийся на сравнительно малое количество уроков в неделю. Обоснованным был упрек учителям, пускавшимся в такие подробности, которых зачастую не проходили даже в университете [33].

Реформой 1934 года была создана средняя школа, базировавшаяся на 4-классной начальной школе. Обучение длилось в ней 5 лет. В 1937 году она была названа прогимназией. По этой же реформе была создана реальная школа, базировавшаяся на 4-классной начальной школе, и обучение в ней продолжалось 3 года [34].

Химия была включена в учебные планы как самостоятельный предмет и ее проходили в прогимназии в IV классе (в реальной школе во II классе) в размере двух уроков в неделю. Основной задачей в обучении химии стало разъяснение учащимся важнейших процессов, происходящих в повседневной жизни, знакомство их с составом, свойствами и применением важнейших химических веществ. Программа в целом была обширной и довольно систематизированной, охватывала наиболее существенные общие понятия, основные законы химии и конкретные элементы (к сожалению, в слишком большом объеме). Изучение теории должно было по возможности связываться с практическими работами. Летом, во время летних каникул готовились наглядные пособия из собранных камней и минералов.

В составлении постоянных учебных планов и программ принимали участие преподаватели естественно-математического, медицинского, ветеринарного и сельскохозяйственного факультетов, а также гуманитарных факультетов Тартуского университета [35 36].

По учебному плану, утвержденному в 1937 году, в прогимназии и в реальных классах гимназии химии отводилось 4 часа в неделю (в гуманитарных классах 3 часа) (в реальных классах Швеции 8 часов в неделю). Программа была дополнена некоторыми проблемами, и в построении материала была сделана перестановка. Хотя уже проектом программы 1925 года предусматривалось изучение периодической системы и закона Д. И. Менделеева, но эта тема не была включена ни в программу 1930 года, ни в другие программы периода буржуазной Эстонии.

При составлении новых программ по химии решающее слово оставалось за педагогом школы и учителями. При выборе методов обучения учитель должен был, исходя из объяснительной записки, придерживаться следующих требований:

- 1) метод обучения должен был давать ученику возможность активно участвовать в работе;
- 2) интенсивность работы на протяжении всего учебного года должна была быть одинаковой;
- 3) при прохождении нового материала следовало повторение основных наиболее важных моментов пройденного;
- 4) важную роль играет учебник, который нельзя заменить конспектом [37]. Упомянутые проблемы актуальны и в настоящее время. В какой мере эти идеи удалось реализовать в школах, плохо снабженных наглядными пособиями — вопрос особый, но попытки достигнуть положительных результатов имелись.

Из вышесказанного следует, что химия была впервые включена в учебные планы буржуазной Эстонии в 1934 году. До этого она включалась в курс естествознания и находилась там на положении придатка.

В советской школе химия стала с самого начала самостоятельным, полноправным предметом. Когда в 1940 году в Эстонии начали внедрять принципы советской школы, был использован в некоторой мере и тот опыт, который накопился в борьбе за обучение химии в дореволюционной и буржуазной Эстонии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Statuten der Lehr-Anstalten, welche den Universitäten untergeordnet sind. Dorpat, 1804.
2. Устав учебных заведений, подведомых Императорскому Дерптскому Университету. Дерпт, 1820.
3. Põld P., Eesti kooli ajalugu. Tartu, 1933. ЦГИА ЭССР, ф. 384, оп. 1, ед. хр. 383.
5. Zur Verständigung über die Reorganisation Gymnasien in den Ostseeprovinzen und das neu eingeführte Siebenclassensystem. Mitau, 1861.
6. Отчет члена совета, министра народного просвещения, тайного советника Могилянского, об осмотре осенью 1865 года учебных заведений Дерптского учебного округа (место и год издания неизвестны).
7. ЦГИА ЭССР, ф. 409, оп. 2, ед. хр. 70.
8. Klinge J., Der Unterricht der Naturwissenschaften in den Ostseeprovinzen. Dorpat und Fellin, 1879.
9. Хайнацкий О., Двадцатипятилетие Ревельской Александровской Гимназии (1872—1897). Ревель, 1895.
10. Федорова В. Н., Развитие методики естествознания в дореволюционной России. М., 1958.
11. Красевич К. Д., Сокращенный учебник физики. Изд. пятое. СПб., 1898.
12. Ежегодник программ и правил приема всех учебных заведений. 1895—1896 год. СПб., 1895.
13. Сборник постановлений и распоряжений по гимназиям и прогимназиям ведомства Министерства Народного Просвещения. СПб., 1874.
14. Правила и программы классических гимназий и прогимназий ведомства Министерства Народного Просвещения. М., 1892.
15. ЦГИА ЭССР, ф. 384, оп. 1, ед. хр. 1398.
16. ЦГИА ЭССР, ф. 405, оп. 1, ед. хр. 1586.
17. Парменов К. Я. Химия как учебный предмет в дореволюционной и советской школе. М., 1963.
18. ЦГИА ЭССР, ф. 384, оп. 1, ед. хр. 1356.

19. ЦГИА ЭССР, ф. 384, оп. 1, ед. хр. 1453.
20. Kents J., Uus ühtluskooli tunnikava. «Kasvatus», 1920, 13—16, 428—430.
21. Koolivalitsustele ja riigikoolide juhatajaile. «Kasvatus», 1920. Ametlik osa, 53—56.
22. ЦГИА ЭССР, ф. 409, оп. 4, ед. хр. 66.
23. Eesti Õpetajate V üleriiklik kongress. «Kasvatus», 1921, 13—14, 193—223.
24. «Kasvatus», 1922, 10.
25. ЦАОР ЭССР, ф. 1108, оп. 3, ед. хр. 596.
26. ЦАОР ЭССР, ф. 1108, оп. 3, ед. хр. 597.
27. Riigi Teataja, 1923, 83, 21950.
28. ЦАОР ЭССР, ф. 1108, оп. 3, ед. хр. 606.
29. ЦАОР ЭССР, ф. 1108, оп. 3, ед. хр. 599.
30. Kann N., Keskharidus. В сб.: «Eesti maa, rahvas, kultuur,» 1926, 970—977.
31. ЦАОР ЭССР, ф. 1108, оп. 3, ед. хр. 619.
32. Keskkooli õppekavad (gümnaasiumi humanitaar- ja reaalaru). Tartu, 1928.
33. Valt, Eev, Poissman. Meie keskkooli probleem. «Kasvatus», 1933, 3, 97—121.
34. Riigi Teataja, 1934, 47, 64.
35. ЦАОР ЭССР, ф. 1108, оп. 3, ед. хр. 646.
36. ЦАОР ЭССР, ф. 1108, оп. 3, ед. хр. 649.
37. Keskkooli ja gümnaasiumi 1938. a. õppekavade seletuskirjad. Tallinn, 1940.

Поступила: 8. II 1973 г.

KEEMIA EESTI KESKKOOLIS 1803—1940. A.

H. Deemant

Resümee

Käesolevas artiklis on käsitletud keemia kui õppeaine probleeme keskkoolis alates XIX sajandi algusest. Kui 1803.—1804. aasta seadustega õpetati programmikohaselt algteadmisi keemiast koos füüsikaga, siis hiljem lülitati keemiaalased probleemid loodusõpetuse kursusesse ning XIX sajandi lõpul jäeti loodusõpetus isegi õppeplaanist välja.

Kodanlikus Eestis saavutas keemia iseseisva õppeaine koha alates 1934. aastast.

CHEMISTRY AT ESTONIAN SECONDARY SCHOOL IN 1803—1940

H. Deemant

Summary

The analysis of study of chemistry at secondary schools since the beginning of the 19th century has been given in this paper. According to the law of 1803—1804 chemistry was studied together with physics. Afterwards chemistry was taught as a part of the natural sciences. Chemistry became an independent subject in bourgeois Estonia in 1934.

Ф. И. ГИЗЕ — ТАЛАНТЛИВЫЙ ПЕДАГОГ И УЧЕНЫЙ

Б. Я. Розен

Ленинград

Выдающийся русский химик первой четверти XIX века Фердинанд (Федор) Гизе¹ был приглашен в 1803 году в Харьковский университет адъюнктом профессора по кафедре химии, в 1805 году там же назначен экстраординарным профессором, а с 1811 года ординарным профессором по кафедре фармации и технической химии. В 1814 году приказом министерства просвещения он был переведен в Юрьевский университет в Тарту также на должность ординарного профессора химии и фармации, где остался до конца жизни.²

В начале XIX века немногочисленная дружина русских выдающихся химиков (акад. В.М. Севергин, акад. А. Шерер, проф. Д. И. Гриндель и др.) получила блестящее пополнение. В 1803 году в Харьковском университете начал читать курс химии Ф. И. Гизе. Его лекции отличались насыщенностью, глубиной мысли, четкостью и логичностью изложения.

Наряду с различными курсами по общей химии Ф. И. Гизе читал и различные специальные курсы. Так, в 1809 году он читал «О самопроизвольных изменениях, претерпеваемых животными и прозябаемыми телами³ на поверхности и во внутренности земли» и «некоторые части экономическо-технической химии». Год спустя он читает еще и «Фармацевтическую химию по собственному сочинению» [1].

¹ Ф. И. Гизе родился 2 января 1781 года в Германии, в городе Шаумбурге, близ Кюстрина. В метрической записи значится, как Иоганн Эмануэль Фердинанд. Фармацевт по образованию, он до переезда в Россию работал в лаборатории Шрадера в Берлине, на фабрике Динглера в Аугсбурге. В 1802 году работал помощником аптекаря в Императорской аптеке в Вене [2, 3].

² Ф. И. Гизе умер 10 мая 1821 года в Митаве по дороге за границу для лечения.

³ Так назывались в то время растения [Б. Р.].

С 1811 года, как указывает харьковский профессор С. Ф. Попов, [6] Ф. И. Гизе «по изложению начал всеобщей химии теоретически и практически на латинском языке» преподавал «химию фармацевтическую по собственной системе», а также «химию органических тел по собственной же системе»⁴.

Приезд Ф. И. Гизе в Россию совпал с бурным ростом промышленности, особенно металлургической и текстильной (суконной и полотняной), что, в свою очередь, требовало спешной подготовки грамотных техников и инженеров. В связи с этим среди молодежи повышается интерес к естественным наукам — к физике, геологии, химии. Возникает потребность в улучшении преподавания этих дисциплин и создании хороших учебников.

В России тогда преподавали химию, пользуясь почти исключительно учебниками и руководствами, написанными и составленными иностранными авторами — известными европейскими химиками: Г. Дэви, Г. Томсоном, Л. Тенаром, Я. Берцелиусом, Ф. Аккумом, К. Бертло.⁵

В 1801 году вышло в свет «Пробирное искусство или руководство к химическим испытаниям металлических руд и других ископаемых тел», составленное академиком В. М. Севергиным. По существу это было лишь учебное руководство по аналитической химии, так как в нем отсутствовали разделы, касающиеся многих понятий химии.

Первый русский учебник, более близкий к тогдашним курсам химии, которые читались в университетах страны, вышел в свет в 1808 году. Это было «Руководство к преподаванию химии» академика А. Шерера. Обладая рядом преимуществ по сравнению с учебниками, изданными в России ранее, оно также, к сожалению, не отражало тех значительных изменений, которые произошли в химических понятиях, благодаря накоплению большого экспериментального материала, как результата блестящих исследований Пруста, Дальтона, Гей-Люссака.

⁴ В библиотеке Тартуского университета сохранились некоторые материалы, принадлежавшие перу Ф. И. Гизе. Среди них есть рукопись, написанная на латинском языке — одна из лекций, которые он читал в Харьковском университете по органической химии [4].

⁵ Позднее ученик Ф. И. Гизе, Г. И. Гесс, написавший учебник «Основания чистой химии», который выдержал семь изданий, дал подробную характеристику ряду этих учебников. В докладной записке, поданной 7 октября 1831 года конференции Академии наук [5], он писал: Труд Тенара — материал расположен по искусственной системе — нарушена естественная связь отдельных вопросов. Поверхностно, безо всякой критики. — нет общего обзора состояния науки. Мало внимания уделено английским и немецким химикам — больше работам автора. О книге Гмелина — утомляет полнота, подробный указатель литературы, но данные расположены в беспорядке без всякого различия местами — 23 ссылок, одна правильна — остальные неверны.

Томсон талантливо излагает химию. Общее построение хорошо; хотя много словен. Но плохой экспериментатор. Анализы сплошь неверны.

Ф. И. Гизе, будучи сам человеком прогрессивным, прекрасно понимал, что для успешного усвоения студентами новых воззрений в химии и получения ими глубоких знаний по этому предмету недостаточно одних только лекций. Нужен обстоятельный учебник, который содержал бы в себе теорию и практику общей химии и отвечал бы требованиям быстро развивающейся науки.

И он энергично принимается за написание фундаментального руководства, которое должно было восполнить этот пробел. Замысел автора встречает поддержку не только у своего непосредственного начальства в университете, но и в верхах. Министерство просвещения охотно ассигнует на издание нового учебника солидную сумму [6].

По первоначальному плану учебник должен был состоять из четырех частей (томов), содержать в себе «теоретические и практические начала химии в систематическом порядке, согласно нынешнему, весьма усовершенствованному состоянию сей науки» [7].

Однако позднее Ф. И. Гизе решил написать пятый том, посвященный органической химии.⁶

«Творение сие... писал он в предисловии к своему учебнику в первом томе — предназначаю не только для руководства учащихся, но и учащихся, и для сих последних замечено, что им подробно изъяснить должно. Пользуясь во всей обширности многим в новейшие времена учиненным весьма важным в химии открытием, равно как и собственными моими опытами и критическим разбором опыта других, также принять в сию науку некоторые предметы, о коих прежде в ней едва было упоминаемо, и наконец расположивши все предметы в новом порядке, согласно с настоящим состоянием науки, я думаю, что сообщу сочинению моему многие преимущества пред всеми доселе в иностранных землях изданными и таким образом, сделаю его действительно оригинальным» [7].

Ф. И. Гизе выполнил свое обещание и создал действительно образцовое и фундаментальное пособие, которому не было тогда в России равных. Автор постарался по каждому разделу дать всю сумму знаний, сообщить все важнейшие сведения, начиная с общих понятий и кончая подробной характеристикой всех частных вопросов.⁷

Единственным, пожалуй, недостатком «Всеобщей химии для учащихся и учащихся» можно считать ее громоздкость. Общий объем ее превышал 2000 страниц, то есть 80 печатных листов, что несколько затрудняло пользование, особенно для студентов.

Первый том этого необычного для тех времен учебного руко-

⁶ В предисловии к четвертому тому [части] он писал: «необходимость заставила меня переменить план, изложенный в предисловии к первой части» [8].

⁷ Рукопись учебника была переведена с немецкого на русский проф. В. С. Комлишинским.

водства появился на прилавках книжных магазинов в 1813 году. Кроме краткого введения, он содержал еще пять разделов: 1) Общие понятия о телах, рассматриваемые физически и химически; 2) О действиях механических и химических; 3) О рассеянных везде в природе потенциях; 4) О газах и парах вообще и в особенности об атмосферном воздухе; 5) О простых ... неметаллических горючих веществах.

Во второй части, изданной в 1814 году, описаны общие физические свойства металлов, окисление металлов, общие свойства металлических окисей. Отдельные разделы посвящены методам разделения металлов, начиная с древних времен и до наших дней.

В том же году вышла в свет и третья часть (том) «Всеобщей химии», которая была посвящена металлоидам, их окисям, а также «землям» вообще.⁸ В этой части имелись разделы: о талталовой земле, иттриевой земле и др.

Под металлоидом Гизе понимает «металлическое основание щелочностей⁹ и земель». «Сне металлическое основание соединясь с кислотвором (т. е. кислородом — Б. Р.), образует щелочности и земли» [9]. Любопытно отметить, что начало появления в химической литературе понятия «металлоид» Гизе связывает с открытием английским ученым Дэви калия и натрия в 1807 г., выделившего из «щелочности» с помощью гальванического электричества «металлическое вещество, которое соединясь с кислотвором, производит опять щелочность» [9].

Четвертую часть своего учебника, вышедшую в свет в 1815 г., Гизе посвятил солям. Этот том так и назывался — «О солях» (о солях вообще и о солях в особенности расплывающихся).

Автор дал определение, привел номенклатуру, описал законы разложения, действие гальванического электричества, а также некоторые свойства: растворимость, выветривание и т. д. Все соли Гизе подразделяет на четыре класса: 1) со щелочным основанием (соли калия, натрия, аммония), 2) со щелочным основанием (соли кальция, бария, стронция и магния), 3) с земляным основанием (соли «земель»), 4) с металлическим основанием (соли металлов) [13]. В этом томе описаны соли всех известных в то время кислот и металлов — свыше 200.

Часть (том) пятая учебника Гизе посвящена органической химии или, как автор называет ее, «химии веществ орудных».¹⁰ Она содержит три основных раздела: 1) «О телах орудных».

⁸ Землями Гизе называет такие окислы металлоидов, которые не могут с кислотами производить «нейтральное состояние насыщения» [10] и достигать такого состояния, «в котором видна была щелочная реакция».

⁹ Главными свойствами «щелочностей» Гизе считает способность восстанавливать «опять синий цвет красок получивших от кислот красный» [11], а также производить с кислотами «состояние нейтралитета» [12].

¹⁰ Орудные — растительные и животные вещества.

2) «О различных прозябаемых и животных веществах в особенности» и 3) «О сложных веществах прозябаемых и животных».

Как и в других частях своего учебника автор и в пятой части с исключительной скрупулезностью описывает свойства огромного количества органических соединений и веществ, их нахождение и получение. Большое внимание уделяет Гизе и вопросам физиологии растений и животных. К тому же необходимо отметить, что это было первое учебное руководство, в котором с такой полнотой излагался материал по органической химии.

В учебнике Гизе нашли отражение и приемы аналитической химии — качественного и количественного анализа. Достаточное внимание уделяет автор также многим вопросам технической химии: изготовлению пороха, соды, уксуса, поташа, красок, производству стекла и металлов. «Всеобщая химия для учащихся и учащихся» была подлинной химической энциклопедией начала XIX века.

Большой популярностью пользовался и его «Учебник фармации» в четырех томах, выдержавших шесть изданий [14].

Блестящий педагог Гизе был и не менее блестящим и талантливым исследователем.¹¹ Поражает широта его научных интересов: метеориты [15], минеральные воды [16], глины, торф, каменный уголь [17], минералы [18], экстрактивные вещества [19], к тому же еще множество различных вопросов аналитической [20], технической [21] и органической химии [22].

В 1820 году Французская академия наук присудила двум французским фармацевтам Пеллетье и Кавенту крупную денежную премию (10 тыс. франков) за выделение из коры хинного дерева алкалоида хинина. Ф. У. Гизе разработал эффективный способ выделения этого алкалоида из хинной корки в кристаллах на несколько лет раньше [23]. Так в пятом томе «Всеобщей химии» (стр. 210) он писал: «Из спиртового раствора при слабом выпаривании некоторая часть цинхонина может сесть даже «хрустальями» (т. е. кристаллами — Б. Р.).

В списке его научных работ немаловажное место занимают исследования природных богатств Южной России. «Он с величайшей энергией посвятил себя местным исследованиям, и его имя обязаны с благодарностью вспомнить современные исследователи края», — так писал харьковский профессор Д. И. Багалей [24].

Научная деятельность Ф. И. Гизе была высоко отмечена тогдашней научной общественностью. Он был избран членом-корреспондентом Академии наук и Медико-хирургической академии в Петербурге, был членом Московского общества испытателей природы, Виленского врачебного общества и др.

¹¹ В ученых трактатах его современники называли его «ревностным и основательным исследователем».

Фердинанд Иванович Гизе отдал все свои силы процветанию русской химической науки, и можно лишь пожалеть, что так рано оборвалась его жизнь (он умер в возрасте 40 лет).

ЛИТЕРАТУРА

1. Материалы по истории отечественной химии. Изд. АН СССР, М., 1951, стр. 304.
2. Библиографический словарь профессоров и преподавателей Имп. Юрьевского, бывшего Дерптского университета. Юрьев, 1902, т. 1, стр. 241.
3. О с и п о в И. П., Из прошлого химической лаборатории Харьковского университета. В кн.: Материалы для истории развития химии в России. М., 1901.
4. З у б о в В. П., Неопубликованный очерк истории химии Ф. И. Гизе. — Труды Ин-та истории естествозн. и техн., т. 12, 1956, стр. 360—364.
5. Архив АН СССР, разр. V, оп. Г-15, № 8, л. 1—2.
6. П о п о в С. Ф., Кафедра химии, Физико-математический факультет Харьковского университета за первые 100 лет его существования. Изд. университета, Харьков, 1908.
7. Гизе Ф., Всеобщая химия для учащихся и учащихся, ч. 1, Харьков, 1813.
8. Гизе Ф., Всеобщая химия для учащихся и учащихся, ч. 4, Харьков, 1815.
9. Гизе Ф., Всеобщая химия для учащихся и учащихся, ч. 3, Харьков, 1814, стр. 1.
10. Гизе Ф., Всеобщая химия для учащихся и учащихся, ч. 3, Харьков, 1814, стр. 18.
11. Гизе Ф., Всеобщая химия для учащихся и учащихся, ч. 3, Харьков, 1814, стр. 12.
12. Гизе Ф., Всеобщая химия для учащихся и учащихся, ч. 3, Харьков, 1814, стр. 13.
13. Гизе Ф., Всеобщая химия для учащихся и учащихся, ч. 4, Харьков, 1815, стр. 2.
14. Giese F., Lehrbuch der Pharmacie. Riga, 1806—1811.
15. Giese F., Analyse der Charkower Meteorsteine. Gilberts Annalen, XXXI, 1809.
16. Гизе Ф., Физико-химические и врачебные испытания минеральных вод и некоторых глин, отысканных в Полтавской губернии. Харьков, 1806.
17. Giese F., Hauptzüge der Fortschritte welche die Naturforscher Russlands in der Kenntnisse vaterländischer Natur erzeugnisse getan haben. Charkow, 1807.
18. Giese F., Über die chemische Classification der Körper besonders d. Baryts, Strontians, Kalks und Talks. Gehlen Journ. II, 1804.
19. Giese F., Über Extractivstoffe. Scherer's Ann. IV, 1820.
20. Giese F., Über verschiedene Scheidungsarten des Silbers vom Kupfer. Scherer's Ann. IV, 1820.
21. Гизе Ф., О выгоднейшем способе добывать и очищать селитру. Харьков, 1811.
22. Giese F., Classification des substances vegetales et animales selon leur propriétés chimiques. Moscou, 1810.
23. Ч а р у х о в с к и й П. А., Военно-медицинский журнал, 1, ч. 13, 1829, стр. 64.
24. Багадей Д. П., Опыт истории Харьковского университета, т. 1, Харьков, 1893—1898, стр. 678—680.

Поступила: 08/VI 1973 г.

F. I. GIESE — ANDEKAS PEDAGOOG JA TEADLANE

B. J. Rosen

Resüme e

Artiklis on antud läbilõikeline ülevaade tuntud vene keemiku F. I. Giese (1781—1821) teaduslikust ja pedagoogilisest tegevusest. F. I. Giese oli möödunud sajandi esimestel aastakümnetel professor Harkovi ja Tartu ülikoolis.

F. I. GIESE — OUTSTANDING TEACHER AND SCIENTIST

B. J. Rosen

S u m m a r y

A short review of the activity of well-known Russian chemist F. I. Giese (1781—1821), as a university teacher and a scientist is given. F. I. Giese was a professor in Kharkov and Tartu Universities in the beginning of the XIX century.

SISUKORD — ОГЛАВЛЕНИЕ

J. Tamm, Ю. Тамм, В. Паст. Изучение состояния поверхности никелевых электродов в сернокислом растворе	3
L. Tamm, J. Tamm, V. Past. Nikkelelektroodide pinnaleku uurimine väävelhappe lahuses. <i>Resümee</i>	10
L. Tamm, J. Tamm, V. Past. A Study of the Surface State of Nickel Electrodes in Sulphuric Acid Solution. <i>Summary</i>	11
J. Tamm, Ю. Тамм, В. Паст. Изучение влияния концентрации кислоты на кинетику катодного выделения водорода на никеле	12
L. Tamm, J. Tamm, V. Past. Happe kontsentratsiooni mõju uurimine vesiniku katoodse eraldumise kineetikale niklil. <i>Resümee</i>	16
L. Tamm, J. Tamm, V. Past. A Study of the Influence of Acid Concentration on the Kinetics of Cathodic Hydrogen Evolution on Nickel. <i>Summary</i>	17
T. Сильк, Ю. Тамм, В. Паст. К изучению перенапряжения водорода при высоких плотностях тока на никеле в щелочных растворах. II.	18
T. Silk, J. Tamm, V. Past. Vesiniku ülepinge mõõtmistest niklil leeliselistes lahustes suurte voolutihedustel. II. <i>Resümee</i>	23
T. Silk, J. Tamm, V. Past. A Study of Hydrogen Overvoltage at High Current Densities on Nickel in Alkaline Solutions. <i>Summary</i>	24
T. Сильк, Ю. Тамм, В. Паст. О медленном установлении стационарного состояния на катодно поляризованных никелевых электродах в щелочных растворах	25
T. Silk, J. Tamm, V. Past. Statsionaarse oleku aeglasest püstitumisest katoodselt polariseeritava il nikkelelektroodidel leeliselistes lahustes. <i>Resümee</i>	30
T. Silk, J. Tamm, V. Past. On the Slow Set up of the Steady State of the Cathodically Polarized Nickel Electrodes in Alkaline Solutions. <i>Summary</i>	30
T. Сильк, К. Бергманн, Ю. Тамм, В. Паст. Об изучении сорбции водорода на никелевых электродах в 0,5 N растворе KOH	31
T. Silk, K. Bergmann, J. Tamm, V. Past. Vesiniku sorptsiooni uurimisest nikkelelektroodidel 0,5 N KOH lahuses. <i>Resümee</i>	37
T. Silk, K. Bergmann, J. Tamm, V. Past. On the Study of Hydrogen Sorption on Nickel Electrodes in 0,5 N KOH. <i>Summary</i>	37
T. Сильк, Ю. Тамм, В. Паст. О накоплении электрохимически активного вещества при катодной поляризации никеля в щелочных растворах	33
T. Silk, J. Tamm, V. Past. Elektrokeemiliselt aktiivse aine kogunemisest nikli katoodse polarisatsioonil leeliselistes lahustes. <i>Resümee</i>	45
T. Silk, J. Tamm, V. Past. On the Accumulation of Electrochemically Active Substances at the Cathodic Polarization of Nickel in Alkaline Solutions. <i>Summary</i>	45

Т. Тенно, У. Пальм. К закономерностям катодного выделения водорода на висмуте при низких плотностях тока.	46
T. Tenno, U. Palm. Vesiniku katoode eraldumise seaduspärasustest vismutil madalatel voolutihedustel. <i>Resümees</i>	50
T. Tenno, U. Palm. Kinetics of Hydrogen Evolution on Bismuth at Low Current Densities. <i>Summary</i>	50
У. Пальм. Расчет наклона поляризационных кривых выделения водорода на висмуте	51
U. Palm. Polarisatsioonikõvera tõusu arvutamisest vesiniku katoodel eraldumisel vismutil. <i>Resümees</i>	58
U. Palm. Calculation of the Slope of Polarization Curves of Hydrogen Evolution on Bismuth. <i>Summary</i>	58
М. Вяртнуу, Э. Петъярв, У. Пальм. Изучение адсорбции катионов калия на висмуте методом смешанного электролита с постоянной ионной силой	60
M. Väärtnõu, E. Petjärv, U. Palm. Kaalium-ioonide adsorptsiooni uurimine konstantse ioonse jõuga elektrolüüdisegust <i>Resümees</i>	69
M. Väärtnõu, E. Petyärv, U. Palm. Study of Adsorption of Potassium Ions on Bismuth from Constant Ionic Strength Solutions. <i>Summary</i>	70
М. Сальве, У. Пальм. О границах идеальной поляризуемости висмута в водной среде	71
M. Salve, U. Palm. Vismutelektroodi ideaalse polariseeritavuse piirid vesilahustes. <i>Resümees</i>	75
M. Salve, U. Palm. Ideal Polarizability of Bismuth Electrode in Aqueous Solutions. <i>Summary</i>	76
А. Алумаа, У. Пальм. Сравнительное изучение адсорбции соединений бензолного и нафталинового рядов.	77
A. Alumaa, U. Palm. Benseeni- ja naftaliinirea ühendite adsorptsiooni võrdlev uurimine. <i>Resümees</i>	84
A. Alumaa, U. Palm. Comparative Study of Adsorption of Benzene and Napthalene Derivatives. <i>Summary</i>	85
А. Алумаа, У. Пальм. Адсорбция кумарина и модель трех параллельных конденсаторов	86
A. Alumaa, U. Palm. Kumariini adsorptsioon ja kolme paralleelse kondensaatori mudel. <i>Resümees</i>	91
A. Alumaa, U. Palm. Adsorption of Coumarin and Three Parallel Capacitors Model. <i>Summary</i>	92
Ю. Кукк, В. Паст. Изучение внедрения щелочных и щелочноземельных металлов в оловянный электрод	93
J. Kukk, V. Past. Leelis- ja leelismuldmetallide sissetungumine tinaelektroodi. <i>Resümees</i>	101
Y. Kukk, V. Past. Embedding of Alkali and Alkaline Earth Metals into Tin Electrode. <i>Summary</i>	102
Х. Кейс, В. Паст. Изучение электровосстановления кислорода на серебре.	103
H. Keis, V. Past. Hapniku elektrokeemilise taandamise uurimine hõbedal. <i>Resümees</i>	110
H. Keis, V. Past. Investigation of Electrochemical reduction of Oxygen at Silver. <i>Summary</i>	110
И. Раудсепп. Дистанционный электротермометр для электрохимического анализатора растворенного кислорода	112
J. Raudsepp. Distantselektrotermomeeter elektrokeemilisele hapnikuanalüsaatorile. <i>Resümees</i>	114
J. Raudsepp. Der Distanzelektrothermometer für den elektrochemischen Sauerstoffanalysator. <i>Zusammenfassung</i>	115

T. Какум, П. Тоомик, А. Тюр, В. Лоодмаа. Термически восстановленный окисносеребряный электрод	116
T. K a k u m, P. T o o m i k, A. T ü ü r, V. L o o d m a a. Termiliselt teel osaliselt redutseeritud hõbeoksiid-elektrood	119
T. K a k u m, P. T o o m i k, A. T ü ü r, V. L o o d m a a. Thermally Incompletely Reduced Silver Oxide Electrode. <i>Summary</i>	119
A. Кооритс. Микроэлектрофоретическое исследование взвешенных частиц в воде	120
A. K o o r i t s. Vees hõjuvate osakeste mikroelektroforeetilise uurimine. <i>Resümee</i>	124
A. K o o r i t s. Anwendung der Mikroelektrophorese zur Untersuchung von Kaolin-suspensionen im Wasser. <i>Zusammenfassung</i>	125
X. Лаанпере. Влияние процесса комплексообразования на выходные кривые	126
H. L a a n p e r e. Kompleksimoodustamise mõju väljumiskõveratele. <i>Resümee</i>	129
H. L a a n p e r e. Über den Einfluß von Komplexbildern auf die Elutionskurven. <i>Zusammenfassung</i>	129
M. Риканд, X. Вахеметс, Л. Суйт. Обмен ионов железа(III), меди(II) и водорода на катионите КБ-4-На	130
M. R i k a n d, H. V a h e m e t s, L. S u i t. Raud(III)-, vask(II)- ja vesinikioonide vahetusest kationiidil КБ-4-На. <i>Resümee</i>	138
M. R i k a n d, H. V a h e m e t s, L. S u i t. Exchange of Iron(III), Copper(II) and H ⁺ on the Cation Exchanger КБ-4-На. <i>Summary</i>	138
И. Кильк, М.-Л. Аллсалу. Люминесцентное определение микроколичества марганца в соединениях щелочноземельных металлов	139
I. K i l k, M.-L. A l l s a l u. Mangaani mikrohulkade määramine leelismuldmetallsoolades luminescentsmeetodil. <i>Resümee</i>	144
I. K i l k, M.-L. A l l s a l u. A Luminescent Determination of Microamounts of Manganese in the Compounds of Alkaline Earth Metals. <i>Summary</i>	145
И. Кильк, М.-Л. Аллсалу, Л. Паама, Н. Вихм. Люминесцентное определение марганца в зубах	146
I. K i l k, M.-L. A l l s a l u, L. P a a m a, N. V i h m. Mangaani mikrohulkade määramine hammastes luminescentsmeetodil. <i>Resümee</i>	153
I. K i l k, M.-L. A l l s a l u, L. P a a m a, N. V i h m. Determination of Manganese in Teeth by Luminescent Method. <i>Summary</i>	153
X. Кокк, Л. Пунг, М. Пирнипуу. Определение микроколичеств серебра в монокристаллах галогенидов щелочных металлов	154
H. K o k k, L. P u n g, M. P i r n i p u u. Hõbeda mikrohulkade määramine leelismetallide halogeniidide monokristallides. <i>Resümee</i>	157
H. K o k k, L. P u n g, M. P i r n i p u u. Determination of Silver in the Monocrystals of Halogens of Alkali Metals. <i>Summary</i>	158
X. Кокк, Ю. Аннист. Динамический метод получения смесей тумана серной кислоты с воздухом	159
H. K o k k, J. A n n i s t. Väävelhappe udu ja õhu segude saamise dünaamiline meetod. <i>Resümee</i>	162
H. K o k k, J. A n n i s t. The Dynamic Method for Preparing Mixtures of Air and Sulfuric Acid Fog. <i>Summary</i>	163
В. Пяллин, А. Ляэне. Каталитическое влияние аминов на синтез диметилдибромомгнетилена	164
V. P ä l l i n, A. L ä ä n e. Aminiide katalüütiline mõju dimagneesiumdibroomatsetüleeni sünteesile. <i>Resümee</i>	170
V. P ä l l i n, A. L ä ä n e. Catalytic Action of Amines on the Synthesis of Ethylenebisbromomagnesium. <i>Summary</i>	170

Ю. Лангель, Я. Ярв, А. Аавиксаар. Спектрофотометрическое определение концентрации фосфорорганических тиоэфиров	172
U. Langel, J. Järv, A. Aaviksaar. Fosfororgaaniliste tioestrite kontsentratsiooni spektrofotomeetriline määramine. Resümee	178
U. Langel, J. Järv, A. Aaviksaar. Spectrophotometric Determination of the Concentration of Organophosphorus Thioesters. Summary	178
Э. Сийгур, Т. Илометс, П. Сикк, Р. Раба, М. Ныммеотс. Исследование яда кобры методами ионофореза и ионообменной хроматографии.	179
E. Siigur, T. Ilomets, P. Sikk, R. Raba, M. Nõmmeots. Kobra mürgi uurimine ioniforeetilisel ja ioonvahetuskromatograafilisel meetodil. Resümee	182
E. Siigur, T. Ilomets, P. Sikk, R. Raba, M. Nõmmeots. Investigation of Cobra (<i>Naja Naja Oxiana</i>) Venom by Ionophoresis and Ion-Exchange Chromatography. Summary	183
Э. Мыттус, Т. Илометс, У. Мяэорг, А. Линдсаар, Э. Лоодмаа. Об алкилировании натриевой соли 9-нитрофлуорена	184
E. Mõttus, T. Ilomets, U. Mäeorg, A. Lindsaar, E. Loodmaa. 9-Nitrofluoreeni naatriumi soola alküleerimisest. Resümee	190
E. Mõttus, T. Ilomets, U. Mäeorg, A. Lindsaar, E. Loodmaa. Alkylation of Sodium Salt of 9-Nitrofluorene. Summary	191
Т. Илометс, Г. Райдару, С. Сальм, Э. Мыттус, А. Виира, Л. Кюппар. Исследование полисахаридов рода <i>Sasa</i> . Выделение гемцеллюлозы А и В из листьев <i>Sasa Desioensis</i>	192
T. Ilomets, G. Raidaru, S. Salm, E. Mõttus, A. Viira, L. Küppar. Perekond <i>Sasa</i> polüsahhariidide uurimine. Hemitsellulooside A ja B eraldamine <i>Sasa Desioensis</i> lehtedest. Resümee	197
T. Ilomets, G. Raidaru, S. Salm, E. Mõttus, A. Viira, L. Küppar. Investigation of <i>Sasa</i> Polysaccharides. Isolation of Hemicellulose A and B from the Leaves of the Bamboo Grass <i>Sasa Desioensis</i> . Summary	197
Э. Сийгур, Т. Илометс, Т.-М. Саралуу, М. Лендла, М. Ныммеотс. Выделение ацетилхолинэстеразы из яда кобры (<i>Naja Naja Oxiana</i>) методом аффинной хроматографии	198
E. Siigur, T. Ilomets, T.-M. Saraluu, M. Lendla, M. Nõmmeots. Atsetüülkoliinesteraasi eraldamine kobra (<i>Naja Naja Oxiana</i>) mürgist afiinsuskromatograafilisel meetodil. Resümee	201
E. Siigur, T. Ilomets, T.-M. Saraluu, M. Lendla, M. Nõmmeots. Isolation of Acetylcholinesterase from Cobra (<i>Naja Naja Oxiana</i>) Venom by Affinity Chromatography. Summary	201
Х. Деэмант. Химия в школах Эстонии в 1803—1940 гг.	202
H. Deemant. Keemia Eesti keskkoolis 1803—1940. a. Resümee	210
H. Deemant. Chemistry at Estonian Secondary School in 1803—1940. Summary	210
Б. Я. Розен. Ф. И. Гизе — талантливый педагог и ученый	211
B. J. Rosen. F. I. Giese — Andekas pedagoog ja teadlane. Resümee	217
B. J. Rosen. F. I. Giese — Outstanding Teacher and Scientist. Summary	217

ТРУДЫ ПО ХИМИИ

IX

На русском языке, резюме на эстонском, английском и немецком языках.

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

Ответственный редактор У. Пальм

Корректоры Ю. Сарв, Н. Чикалова, О. Иугт,
Г. Ноппель.

Сдано в набор 6. II 1974. Подписано к печати
25.VI 1974 г. Печатная бумага № 1. 60×90¹/₁₆.
Бумажная фабрика «Кохвида». Печ. листов 14.
Учетно-издат. листов 10,96. Тираж 500 экз.
МВ 00454. Заказ № 798.

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

Цена 1 руб. 10 коп.